

UNIVERSIDADE DA CORUÑA
FACULTADE DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA



**CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE MATERIAIS
CON ALTA PERMITIVIDADE E ORDE DE CARGA**

Ada Castro Couceiro

A Coruña, Xuño 2006

*Memoria presentada na Facultade de Ciencias
da Universidade da Coruña por D. **Ada
Castro Couceiro** para obter o Grao de Doutor
en Química pola Universidade da Coruña*

Xuño, 2006



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n
15071 A Coruña
Teléfono 34-81-167000
Fax 34-81-167065

D. **JESÚS JOSÉ FERNÁNDEZ SÁNCHEZ**, Profesor Titular de Universidade e Director do Departamento de Química Fundamental da Universidade da Coruña,

CERTIFICA:

Que a presente memoria titulada “**CARACTERIZACIÓN DIELÉCTRICA DE MATERIAIS CON ALTA PERMITIVIDADE E ORDE DE CARGA**”, foi realizada pola Graduada en Química Dna. ADA CASTRO COUCEIRO baixo a dirección da Profesora Dra. Dna. MARÍA ANTONIA SEÑARÍS RODRÍGUEZ na Área de Química Inorgánica dependente do Departamento de Química Fundamental e constitúe a súa Tese Doutoral.

Para que así conste, expide e firma a presente certificación
En A Coruña, a 23 de febreiro de dous mil seis.

Jesús José Fernández Sánchez



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n
15071 A Coruña
Teléfono 34-81-167000
Fax 34-81-167065

Dna. **MARÍA ANTONIA SEÑARÍS RODRÍGUEZ**, Profesora Titular de Universidade da Área de Química Inorgánica da Facultade de Ciencias da Universidade da Coruña,

CERTIFICA:

Que a presente memoria titulada “**CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE MATERIAIS CON ALTA PERMITIVIDADE E ORDE DE CARGA**”, foi realizada baixo a súa dirección pola Graduada en Química Dna. **ADA CASTRO COUCEIRO** na Área de Química Inorgánica dependente do Departamento de Química Fundamental e, unha vez concluída, autoriza a súa presentación para optar ó Grado de Doutor en Química.

Para que así conste, expide e firma a presente certificación
En A Coruña, a 23 de febreiro de dous mil seis.

María Antonia Señaris Rodríguez

O traballo de investigación que aquí se presenta foi financiado polo Ministerio de Ciencia y Tecnología (proxecto FEDER-MAT 2001-3749-CO2) e o Ministerio de Educación y Ciencia (proxecto FEDER-MAT 2004-05130-CO2). Ademais a Graduada en Química Dna. Ada Castro Couceiro disfrutou durante a realización deste traballo dunha bolsa predoutoral concedida pola Xunta de Galicia.

Ó meu avó

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1. 1. <i>Antecedentes, motivación e obxectivos do traballo</i>	3
1. 2. <i>Materiais dieléctricos</i>	9
<i>Conceptos básicos</i>	9
<i>Materiais dieléctricos actuais</i>	18
<i>Búsqueda de novos materiais con altas constantes dieléctricas</i>	25
1. 3. <i>Espectroscopía de Impedancias</i>	33
2. INSTRUMENTAL E MÉTODOS	45
2. 1. <i>Síntese de materiais</i>	47
2. 2. <i>Caracterización estrutural</i>	49
2. 3. <i>Caracterización microestrutural</i>	50
2. 4. <i>Medida da resistividade eléctrica d.c.</i>	51
2. 5. <i>Caracterización dieléctrica</i>	52
3. COMPOSTO $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$	55
3. 1. <i>Introdución</i>	57
3. 2. <i>Revisión bibliográfica</i>	57
3. 3. <i>Síntese das mostras</i>	60
3. 4. <i>Caracterización estrutural</i>	61
3. 5. <i>Caracterización morfolóxica</i>	63

3. 6. <i>Propiedades dieléctricas</i>	64
3.6.1. <i>Comportamento dieléctrico da mostra con $\phi = 1\mu\text{m}$</i>	65
3.6.2. <i>Influencia do tamaño de partícula</i>	68
3.6.3. <i>Influencia do tipo de contactos</i>	70
3.6.4. <i>Influencia do grosor da pastilla</i>	72
3.6.5. <i>Espectroscopía de Impedancias</i>	74
3.6.6. <i>Efecto Maxwell-Wagner</i>	78
3. 7. <i>Caracterización microestrutural</i>	85
3. 8. <i>Conclusiones</i>	90
4. COMPOSTOS $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($x=0.3, 0.5$)	93
4. 1. <i>Introdución</i>	95
4. 2. <i>Revisión bibliográfica</i>	95
4. 3. <i>Síntese das mostrás</i>	96
4. 4. <i>Caracterización estrutural</i>	96
4. 5. <i>Resistividade d.c.</i>	98
4. 6. <i>Propiedades dieléctricas</i>	99
4.6.1. <i>Influencia da dopaxe con cobre</i>	101
4.6.2. <i>Espectroscopía de Impedancias</i>	103
4. 7. <i>Conclusiones</i>	108
5. COMPOSTOS $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$ ($x=0, 0.25, 0.33, 0.50$)	109
5. 1. <i>Introdución</i>	111
5. 2. <i>Revisión bibliográfica</i>	111

5. 3. Síntese das mostras	113
5. 4. Caracterización estrutural	114
5. 5. Caracterización morfolóxica	115
5. 6. Resistividade d.c.	115
5. 7. Propiedades dieléctricas	116
5.7.1. Influencia do tipo de contactos	121
5.7.2. Espectroscopía de Impedancias	122
5.7.3. Influencia da orde de carga	129
5. 8. Conclusións	132
6. COMPOSTOS $\text{La}_{0.5-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.50$)	133
6. 1. Introducción	135
6. 2. Revisión bibliográfica	135
6. 3. Síntese das mostras	136
6. 4. Caracterización estrutural	137
6. 5. Resistividade d.c.	138
6. 6. Propiedades dieléctricas	139
6.6.1. Espectroscopía de Impedancias	142
6.6.2. Influencia do recubrimento con TiO_2	147
6. 7. Conclusións	151
7. COMPOSTOS M_2OBO_3 ($M= \text{Fe}, \text{Mn}$)	153
7. 1. Introducción	155
7. 2. Revisión bibliográfica	155

7. 3. Síntese das mostrás	158
7. 4. Caracterización estrutural	158
7. 5. Propiedades dieléctricas	161
7.5.1. Espectroscopía de Impedancias	164
7.5.2. Influencia da resistividade eléctrica dos materiais	166
7.5.3. Efecto Maxwell-Wagner no $Fe_2O_3BO_3$	167
7. 6. Conclusións	168
8. RESUMO E CONCLUSIÓNS	171
9. RESUMEN Y CONCLUSIONES	181
PUBLICACIÓNS	191
AGRADECEMENTOS	195

ABREVIATURAS EMPREGADAS NO TEXTO

ϵ'_r : Constante dieléctrica relativa, parte real da permitividade dieléctrica.

ϵ''_r : Parte imaxinaria da permitividade dieléctrica.

$\tan\alpha$: Tanxente de perdas.

CO: Orde de carga, do inglés “charge ordering”.

OO: Orde orbital, do inglés “orbital ordering”.

SO: Orde de espín, do inglés “spin ordering”.

FM: Ferromagnético.

AFM: Antiferromagnético.

IS: Espectroscopía de Impedancias, do inglés “Impedance Spectroscopy”.

Z: Impedancia.

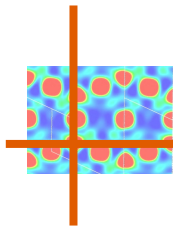
R: Resistencia.

C: Capacidade.

RC: Circuito eléctrico composto por unha R e unha C conectadas en paralelo.

DE: Circuito eléctrico denominado “de elementos distribuídos”.

XRD: Difracción de Raios X, do inglés “X-Ray Diffraction”.



1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes, motivación e obxectivos do traballo:

Este traballo realizouse dentro do grupo de Química do Estado Sólido pertencente ó Departamento de Química Fundamental da Universidade da Coruña en colaboración co grupo de Magnetismo de Sólidos do Departamento de Física Aplicada da Universidade de Santiago de Compostela.

A liña de investigación principal destes grupos céntrase no estudo de materiais con estrutura perovskita e relacionadas. O estudo deste tipo de óxidos mixtos de metais de transición disfrutou sempre dun gran interese por parte da comunidade científica debido á relación que existe entre a súa natureza química, estrutura cristalina e propiedades físicas. Este interese viuse especialmente impulsado dende o descubrimento da supercondutividade de alta temperatura en óxidos mixtos de cobre¹ e nestes últimos anos tras a obtención de grandes valores de magnetorresistencia negativa en perovskitas de manganeso con valencia mixta².

Estes óxidos de manganeso con valencia mixta ($\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, Ln=La, terra rara; A= catión divalente) non son compostos novos senón que se coñecen dende os anos cincuenta, dende que os traballos de Jonker e Van Santen³ e Wollan e Koehler⁴ puxeran de manifesto a riqueza de fases cristalográficas, electrónicas e magnéticas que presentaban. Ademais, científicos tan ilustres como Zener⁵, Goodenough⁶ e de Gennes⁷, entre outros, desenrolaron distintos modelos para explicar as súas propiedades, que siguen sendo obxecto de interese por parte da comunidade científica internacional.

A gran cantidade de estudos realizados sobre manganitas de diferente composición tivo importantes repercusións tanto dende o punto de vista da ciencia fundamental como aplicada. Ademais, abriu o paso ó descubrimento e a unha mellor comprensión doutras propiedades igualmente fascinantes que presentan estes óxidos, entre elas o fenómeno de orde de carga (CO)⁸.

¹ J. G. Bednorz, K. A. Muller, *Zeitschrift für Physik*, 64, 189 (1986).

² R. von Helmut, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultzy, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 2331 (1993).

³ G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Physica*, 16, 337 (1950).

⁴ E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.*, 100, 545 (1955).

⁵ C. Zener, *Phys. Rev.*, 82, 403 (1951).

⁶ J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, N. Menyuk, *Phys. Rev.*, 124, 373 (1961).

⁷ P. G. De Gennes, *Phys. Rev.*, 118, 141 (1960).

⁸ C. N. R. Rao, A. V. Cheetham, *Science*, 276, 911 (1997).

Este fenómeno de orde de carga prodúcese xeralmente en óxidos de metais de transición de valencia mixta, cando catións de carga diferente se ordenan en lugares específicos da rede cristalina⁹. O fenómeno ten lugar por debaixo dunha temperatura determinada que se denomina temperatura de orde de carga T_{CO} , cando a transferencia electrónica entre os catións deixa de estar favorecida. Como consecuencia desta localización de carga prodúcese tamén un aumento da resistividade eléctrica que en moitos casos vén acompañada dun cambio na simetría do cristal.

A primeira evidencia de CO en manganitas de terras raras foi observada por Wollan e Koehler⁴ mediante estudos de difracción de neutróns posteriormente revisados por Jirak et al¹⁰. O diagrama de fases do exemplo máis representativo do fenómeno en manganitas, o $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, mostra situacións ben diferenciadas a determinadas concentracións ($x=0.125, 0.375, 0.5, 0.625$ e 0.875)¹¹ de portadores de carga. Para altos graos de dopaxe $x \geq 0.5$ as cargas localízanse e os catións Mn^{+3}/Mn^{+4} ordénanse en forma de filas¹².

Pese á gran expectación que recentemente despertou o proceso de orde de carga convén recordar que non é un fenómeno novo en óxidos nen exclusivo das manganitas. Por exemplo, é o causante da transición Verwey na magnetita Fe_3O_4 , exemplo máis tradicional do fenómeno¹³, e prodúcese tamén noutro tipo de óxidos¹⁴ como por exemplo distintos tipos de oxiboratos¹⁵ e óxidos de cobre supercondutores¹⁶. Orde de carga deste tipo tamén se observa en óxidos mixtos doutros elementos de transición con estrutura perovskita ou relacionadas como $La_{1-x}Sr_xFeO_3$, $La_{2-x}Sr_xNiO_4$, $La_{1.875}Sr_{0.125}CuO_4$, $Ln_{1-x}A_xCoO_{3-\delta}$ ($Ln = La$, catión de terra rara, $A =$ catión divalente)¹⁷.

⁹ C. N. R. Rao, B. Raveau, "Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides", World Scientific Singapore (1998).

¹⁰ Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mater.*, 53, 153 (1985).

¹¹ P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3336 (1995).

¹² J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 100, 564 (1955).

¹³ E. J. Verwey, *Nature*, 144, 327 (1939).

¹⁴ M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.*, 70, 1039 (1998).

¹⁵ J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodríguez-Martínez, J. M. Greneche, R. J. Cernik, J. F. Clarke, D. A. Perkins, *Nature*, 396, 655 (1998).

¹⁶ J. M. Tanquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, S. Uchida, *Nature*, 375, 561 (1995).

¹⁷ T. Vogt, P. M. Woodward, P. Karen, B. A. Hunter, P. Henning, A. R. Moodenbaugh, *Phys. Rev. B*, 84, 2969 (2000).

Os óxidos de metais de transición poden presentar asociado a este fenómeno de CO outros fenómenos como a orde orbital (OO) ou de espín (SO)¹⁸. A orde orbital está asociada á distorsión Jahn-Teller. En función de cómo se ordenen os orbitais pode favorecerse ou desfavorecerse a interacción de dobre-intercambio ou superintercambio nunha dirección determinada. A OO acóplase asimesmo á SO, que contempla a aliñación dos espíns dos electróns dun modo determinado. Se os espíns se aliñan de forma paralela dan lugar a ferromagnetismo (FM), mentres que se o fan de xeito antiparalelo dan lugar a antiferromagnetismo (AFM).

O proceso de orde de carga está por outra banda asociado a unha serie de novas propiedades sensibles a factores electrónicos e xeométricos. Por exemplo, a aplicación dun campo magnético suficientemente intenso pode provocar unha transición de primeira orde dun estado con CO a outro FM-metálico e unha diminución da resistividade de varias ordes de magnitude. A transición de fase pode verificarse na totalidade da mostra ou producirse de forma que non afecte a toda a mostra, tendo un carácter máis local. Ademais, nalgúns materiais que presentan orde de carga, como o $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, atopouse que existe segregación de fases e que neles coexisten rexións metálicas e aillantes¹⁴. Este fenómeno non é novo, senón que xa se detectara noutros materiais. Por exemplo, no noso grupo de investigación realizáronse diversos estudos sobre segregación de fases en cobaltitas¹⁹.

No transcurso destes estudos en torno a materiais con magnetorresistencia e orde de carga no noso grupo de investigación realizamos as primeiras medidas de capacidade e constante dieléctrica en compostos con estas propiedades, en concreto na manganita $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, que presenta unha transición de CO arredor de 225 K. Sorprendentemente, atopouse para $T < T_{\text{CO}}$ un comportamento capacitivo de valores moi altos ($\sim 10^4$), probablemente asociados á formación de dipolos eléctricos de gran momento dipolar, e un aumento da constante dieléctrica de varias ordes de magnitude²⁰. Deste xeito, ós fenómenos asociados ó estado de orde de carga habería que engadir o interesante comportamento capacitivo que poden presentar estes materiais.

¹⁸ C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. B.*, 104, 5877 (2000).

¹⁹ G. Baio, G. Barucca, R. Caciuffo, D. Rinaldi, J. Mira, J. Rivas, M. A. Señaris-Rodríguez, *J. Phys. Cond. Matter.*, 12, 1 (2000).

²⁰ F. Rivadulla, M. A. López Quintela, L. E. Hueso, C. Jardón, A. Fondado, J. Rivas, M. T. Causa, R. D. Sánchez, *Solid State Commun.*, 110, 179 (1999).

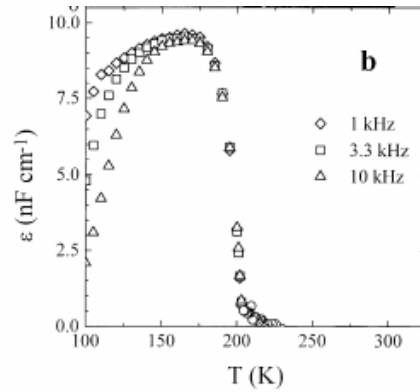


Fig. 1.1: Variación da constante dieléctrica coa temperatura da manganita $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (figura tomada da referencia 20).

A confirmación da relación entre o fenómeno de CO e o aumento das propiedades dieléctricas sería dobremente atractiva:

- Por unha banda, podería contribuir á mellora das prestacións de dispositivos baseados en materiais dieléctricos, entre os que destacan os condensadores de alta constante dieléctrica, moi importantes na vida diaria e esenciais para moitas das compoñentes electrónicas fabricadas hoxe en día.
- Por outra parte, fronte ós materiais ferroeléctricos convencionais, que deben as súas propiedades dieléctricas a fenómenos estruturais, aparecerían novos materiais que desenrolan ditas propiedades debido a fenómenos electrónicos.

Neste contexto iniciouse o presente traballo de investigación co obxectivo fundamental de analizar a potencialidade do fenómeno de CO que se produce nalgúns óxidos mixtos para a obtención de materiais con alta constante dieléctrica a *temperatura ambiente*, profundizando na posible relación entre o fenómeno electrónico e o seu comportamento dieléctrico.

Con tal propósito, e como se verá nos seguintes capítulos escolléronse distintos compostos ou series de compostos con CO a temperatura próxima á ambiente ou superior:

- a) $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$
- b) $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($x= 0.3, 0.5$)
- c) $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$ ($x= 0, 0.25, 0.33, 0.50$)
- d) $\text{La}_{0.5-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ ($x= 0, 0.125, 0.25, 0.50$)
- e) M_2OBO_3 (M= Mn, Fe)

A realización deste traballo implicou abordar os seguintes aspectos:

- 1) Síntese das mostras, para o que se empregaron distintas técnicas de química suave.
- 2) Caracterización das mostras obtidas en canto ás súas propiedades estruturais, microestruturais e morfolóxicas que poidan ser de relevancia para a comprensión das súas propiedades dieléctricas.
- 3) Estudio de resistividade d.c. para poñer de manifesto a existencia ou ausencia do fenómeno de CO.
- 4) Estudio das propiedades dieléctricas mediante realización de medidas da capacidade e resistencia a.c. dos materiais en función da frecuencia e temperatura e análise dos resultados obtidos mediante a técnica de espectroscopía de impedancias.

O estudo de propiedades dieléctricas supuxo o inicio dunha nova liña de investigación para o noso grupo, que en principio non tiña moita experiencia previa neste campo. Debido a isto para ir desenrolando este traballo foi preciso un gran esforzo en moitos aspectos: optimización do equipo de medida, familiarización con novas técnicas de caracterización como a espectroscopía de impedancias, axuste dos datos experimentais mediante programas informáticos, análise e interpretación de resultados, etc.

As series de compostos elexidas estaban en maior ou menor medida caracterizadas na bibliografía dende o punto de vista estrutural, magnético e eléctrico, tal e como se recollerá na pequena revisión bibliográfica que se realizará para cada unha delas ó inicio de cada capítulo. Sen embargo, non existía ningún estudio previo das súas propiedades dieléctricas.

Hai que destacar tamén que durante as primeiras etapas da nosa investigación publicouse a medida dunha constante dieléctrica xigante²¹ atopada para o composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Este feito, totalmente independente nun principio ó traballo que estabamos realizando, despertou un enorme interese en diferentes grupos de investigación.

²¹ M. A. Subramanian, D. Li, N. Duang, B. A. Reisner, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.*, 151, 523 (2000).

Deste xeito durante a realización deste traballo a búsqueda de novos materiais dieléctricos diferentes ós ferroeléctricos clásicos disfrutou dunha gran atención por parte da comunidade científica. Este interese, que comentaremos en máis profundidade no seguinte punto desta Introducción (páxina 25, apartado *Constantes dieléctricas xigantes: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$*), viuse tamén reflectido no crecemento exponencial nos últimos anos do número de publicacións sobre o tema.

1.2. Materiais dieléctricos:

O campo dos materiais dieléctricos sufriu nos últimos anos unha auténtica revolución, sobre todo no ámbito das comunicacións sen cable e do acceso á información. Un dos exemplos máis claros deste fenómeno é o notable aumento do número de usuarios da telefonía móbil, para a que é precisa a existencia de estacións base que amplifican o sinal e o transmiten á seguinte estación empregando resonadores e filtros constituídos por cerámicas dieléctricas. Como no caso de tódalas melloras tecnolóxicas, na base destes avances nas comunicacións sen cables están os progresos en ciencias dos materiais. A tecnoloxía demanda materiais con funcións cada vez máis especializadas, así como dispositivos cada vez máis pequenos e lixeiros que integren un número crecente de compoñentes.

Os materiais ferroeléctricos, que son os máis tradicionalmente empregados como dieléctricos, non satisfacen tódalas necesidades que demanda esta tecnoloxía cada vez máis esixente. Neste contexto representa un gran reto para a química de materiais o deseño de novos dieléctricos que presenten a inusual combinación de alta constante dieléctrica, baixo factor de perdas e baixa dependencia destes parámetros coa temperatura. Por outra banda, a necesidade dunha produción en masa deste tipo de sistemas esixe procesos de fabricación fiables e reproducibles.

Ó enorme interese tecnolóxico do que disfrutan estes materiais no ámbito da industria eléctrica e electrónica súmase o interese científico, xa que moitas das características nas que se basean as súas propiedades non se coñecen aínda hoxe en día con exactitude.

1.2.1. Conceptos básicos²²:

Os materiais dieléctricos son aillantes eléctricos que se empregan principalmente en condensadores. Debido a que presentan unha elevada resistencia ó paso da corrente, a aplicación dunha diferenza de potencial a través dun material dieléctrico conduce a unha polarización de carga no mesmo sen que normalmente exista migración de ións ou electróns. Exceptuando os materiais ferroeléctricos, que conservan unha gran

²² J. M. Albella Martín, J. M. Martínez Duart, “*Física de dieléctrico*”, Marcombo, Boixareu Editores, Barcelona (1984).

polarización residual unha vez eliminado o campo eléctrico, a polarización desaparece cando se elimina a diferenza de potencial.

Para ter aplicacións prácticas os materiais dieléctricos teñen que presentar as seguintes propiedades:

- Ter unha alta forza dieléctrica:
Teñen que ser capaces de soportar altas voltaxes sen sufrir degradacións nen volverse electricamente condutores, fenómeno denominado ruptura dieléctrica.
- Ter baixas perdas dieléctricas:
Nun campo de corrente alterna a perda de enerxía eléctrica en forma de calor debe ser mínima.

Constante dieléctrica:

Ó aplicar un campo eléctrico externo E a través dun material dieléctrico este responderá reducindo o campo mediante un determinado desprazamento eléctrico D (tamén denominado densidade de carga superficial):

$$D = \varepsilon E$$

sendo ε a permitividade dieléctrica do material.

Este desprazamento eléctrico depende da polarización do material P do seguinte xeito:

$$D = \varepsilon_0 E + P$$

sendo ε_0 a permitividade dieléctrica do *vacío*, $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$.

A polarización representa polo tanto o aumento da densidade de carga por enriba da correspondente ó *vacío* debido á presenza do dieléctrico. Tendo en conta que a proporcionalidade entre a polarización e o campo eléctrico vén dada pola susceptibilidade eléctrica do material χ_e segundo a expresión:

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E$$

Se reorganizamos estas expresións obtemos:

$$\varepsilon E = \varepsilon_0 E + \varepsilon_0 \chi_e E = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) E$$

A permitividade dieléctrica relativa ε_r do material ou constante dieléctrica defínese como a relación entre a constante dieléctrica do mesmo respecto á do *vacío*:

$$\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0 = 1 + \chi_e$$

A magnitude de ε_r vai depender do grao de polarización ou desprazamento de carga que teña lugar no material.

Condensador de placas paralelas:

As propiedades dieléctricas determínanse normalmente en función do comportamento do material nun condensador de placas paralelas. Este consiste nun par de placas condutoras paralelas entre si e separadas unha distancia d que é pequena en comparación coa supercie A das mesmas. Na figura 1.2 represéntase un esquema dun condensador deste tipo.

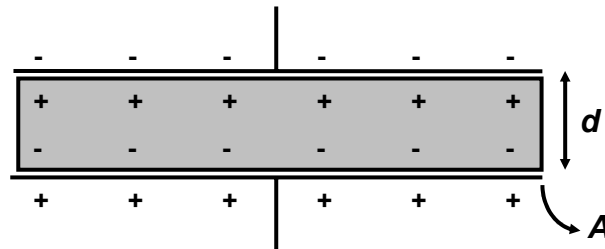


Fig. 1.2: Esquema dun condensador de placas paralelas de área A separadas unha distancia d .

Supoñendo *vacío* entre as placas, a capacidade de almacenamento de carga do condensador C_0 defínese como:

$$C_0 = \varepsilon_0 A / d$$

sendo ε_0 a permitividade do *vacío*. Como ε_0 é unha constante, a capacidade depende só das dimensións do condensador. Ó aplicar unha diferenza de

potencial V entre as placas a cantidade de carga almacenada nelas vén dada por:

$$Q_0 = C_0 V$$

Se agora supoñemos un material dieléctrico entre as placas do condensador e aplicamos a mesma diferenza de potencial a capacidade aumenta a C_1 e a cantidade de carga almacenada a Q_1 :

$$C_1 = \varepsilon A/d$$

$$Q_1 = C_1 V$$

sendo ε a permitividade dieléctrica do material.

A constante dieléctrica ou permitividade relativa ε_r do dieléctrico relaciónase coa súa capacidade segundo:

$$\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0 = C_1/C_0$$

Cando avaliamos as propiedades dieléctricas dun material a constante dieléctrica ε_r é a cantidade que se emprega para cuantificar a resposta do material ó campo eléctrico aplicado. Para o aire $\varepsilon_r \approx 1$ e para a maioría dos sólidos $\varepsilon_r \sim 5-10$.

Polarización:

A polarización P do material dieléctrico depende do campo eléctrico local E' e pode expresarse matematicamente como:

$$P = \alpha E'$$

sendo α a polarizabilidade total. Este fenómeno de polarización determina a aptitude do dieléctrico para aumentar a capacidade de almacenamento de carga dos condensadores e a súa eficacia exprésase en termos da constante dieléctrica. Debido a que existen catro mecanismos de polarización fundamentais, α ten catro posibles compoñentes.

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s$$

- A polarización electrónica α_e está causada polo lixeiro desprazamento da nube electrónica dun átomo (cargada negativamente) respecto o seu núcleo (cargado positivamente) cando o campo eléctrico está presente. A polarización electrónica ten lugar en tódolos sólidos e nalgúns, como o diamante, representa a única contribución á polarización total.
- A polarización iónica α_i só ocorre en materiais iónicos e é consecuencia do lixeiro desprazamento das posicións de equilibrio dos anións e catións nun sólido. Nos cristais iónicos representa a principal fonte de polarización.
- A polarización dipolar α_d existe en materiais que presentan dipolos eléctricos permanentes. Estes dipolos poden cambiar a súa orientación e tender a aliñarse entre eles mediante a aplicación dun campo eléctrico. Normalmente o efecto depende en gran medida da temperatura, xa que os dipolos poden estar “conxelados” a temperaturas baixas.
- A polarización de carga espacial α_s aparece en materiais que non son dieléctricos perfectos, senón que presentan certa migración de carga a longo alcance. No NaCl, por exemplo, os catións Na^+ migran preferentemente hacia o electrodo negativo a través de defectos do cristal como vacantes catiónicas. A consecuencia disto, unha dobre capa eléctrica créase na interfase electrodo-NaCl. Estes materiais poden dar lugar a constantes dieléctricas aparentes da orde de 10^6 ou 10^7 (correspondentes a capacidades de dobre capa da orde de 10^{-6} F) pero ditos valores non teñen significado dende un punto de vista dieléctrico convencional. Cando se aprecian efectos como este, o material considérase preferiblemente condutor ou electrolito sólido en vez de dieléctrico. Por outra banda, as fronteiras de gran ou fronteiras entre distintas fases poden estar cargadas, presentando dipolos que poden orientarse baixo o efecto dun campo eléctrico externo e contribuír á polarización do material.

Non tódolos materiais presentan tódolos tipos de polarización. As catro contribucións á polarización e polo tanto á constante dieléctrica poden ser separadas realizando medidas nun campo eléctrico alterno nun gran rango de frecuencias. Na rexión das audiodfrecuencias ($\sim 10^3$ Hz) tódolos tipos de polarización contribúen á polarización total. Na rexión das radiofrecuencias ($\sim 10^8$ Hz), na maioría dos materiais condutores iónicos os efectos de carga espacial non teñen tempo a aparecer, están relaxados. Na rexión das

microondas ($\sim 10^9$ Hz) estarían relaxados tamén os dipolos por non ter tempo a reorientarse entre eles. A frecuencias aínda superiores ($\sim 10^{12}$ Hz) non terían lugar polarizacións de tipo iónico, polo que a única contribución sería a electrónica, que non relaxa ata frecuencias da orde dos raios X. A constante dieléctrica obtida a estas frecuencias denomínase ϵ_∞ .

Na figura 1.3 represéntanse os diferentes fenómenos de polarización presentes nun dieléctrico ó longo deste amplo intervalo de frecuencias.

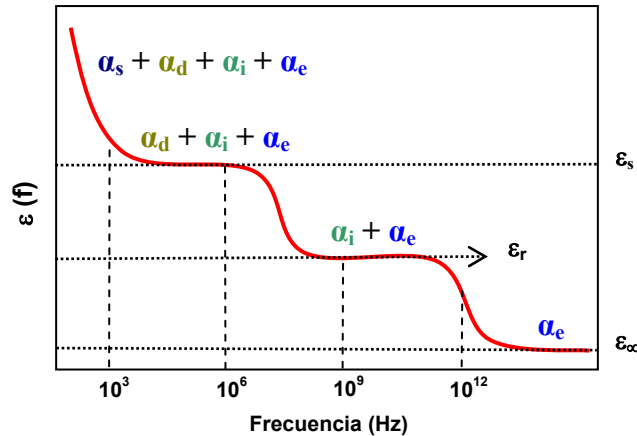


Fig. 1.3: Contribucións á constante dieléctrica nos distintos rangos de frecuencias.

A maioría dos materiais dieléctricos que se empregan na actualidade non presentan polarización dipolar α_d nen de carga espacial α_s . Só as polarizacións iónica α_i e electrónica α_e contribúen á súa permitividade ϵ_r . Ó valor da permitividade ϵ_∞ contribúe unicamente a polarización electrónica.

As contribucións á polarización debidas ós mecanismos electrónicos, iónico e dipolar poden ser calculadas de forma máis ou menos sinxela para a maioría dos sistemas. Sen embargo, a polarización de carga espacial ou interfacial presenta un tratamento moito máis complexo e non existe unha forma xeral de determinar con exactitude a súa contribución á polarización total. Isto non significa que a polarización interfacial non teña importancia técnica. De feito, moitos condensadores reais deben as súas prestacións a ditos mecanismos de polarización interfacial, pero tamén é certo que estes

afectan moi negativamente ás propiedades dieléctricas doutros dispositivos electrónicos²³.

*Permitividade dieléctrica complexa*²⁴:

Ó aplicar unha voltaxe continua a un condensador de placas paralelas separadas por unha distancia moi pequena e en *vacío*, a carga eléctrica acumúlase nas placas de forma instantánea. Cando se introduce un dieléctrico entre as placas créase unha carga adicional que é dependente do tempo e está gobernada pola polarización do dieléctrico. Se o campo eléctrico aplicado é periódico e de non moi alta frecuencia a carga sobre as placas variará de forma periódica. Nun dieléctrico ideal a diferenza de fase entre o campo e a corrente a.c. sería de exactamente 90° (figura 1.4.a.). Sen embargo, nos dieléctricos reais a fase está lixeiramente retrasada en relación ó campo (figura 1.4.b.). Este fenómeno da lugar a unha disipación de enerxía en forma de calor que recibe o nome de perdas dieléctricas.



Fig. 1.4: Diferenza de fase entre i e V :
a) nun dieléctrico ideal (90°). **b)** nun dieléctrico real ($90-\alpha$).

Nestas condicións é útil representar a permitividade dieléctrica como un número complexo:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

donde ε' é a parte real e equivale á constante dieléctrica medida, e ε'' é o factor de perdas e é unha medida da condutividade ou das perdas dieléctricas do material. A relación $\varepsilon''/\varepsilon'$ é a $\tan \alpha$ e denomínase tanxente de perdas.

²³ Prof. Dr. Helmut Föll, páxina web www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/index.html

²⁴ A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley, Nueva York (1988).

A representación xeométrica da permitividade dieléctrica complexa móstrase na figura 1.5.

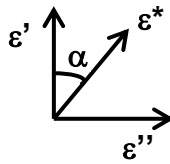


Fig. 1.5: Permitividade dieléctrica complexa.

Relaxación dieléctrica²³:

Ó aplicar un campo eléctrico a un determinado material os mecanismos de polarización actúan de modo que se acadan un estado de equilibrio cun determinado momento dipolar. Se posteriormente o campo eléctrico se anula os dipolos deberán acadar un novo estado de equilibrio, desordenándose ó azar de xeito que o material pasa a presentar un momento dipolar nulo. Este proceso dinámico recibe o nome de relaxación dieléctrica.

A relaxación dieléctrica non ten lugar de forma instantánea. Un dipolo específico presentará unha orientación determinada no momento no que se elimine o campo, e cambiará de orientación unicamente por interacción con outros dipolos (ou nun sólido, con fonóns). Polo tanto, o proceso de relaxación precisará dun tempo característico antes de que o momento dipolar se anule por completo. Este tempo denomínase tempo de relaxación τ do sistema.

Noutras palabras, cando o tempo de relaxación é moito máis rápido que a frecuencia do campo aplicado os dipolos son perfectamente capaces de seguir o campo e a polarización ocorre de forma espontánea. Pero se o tempo de relaxación é moito máis lento que a frecuencia do campo aplicado os dipolos non son capaces de seguir o campo e a polarización non se produce. Normalmente o tempo de relaxación e a frecuencia do campo son similares, producíndose unha determinada diferenza de fase entre o campo e a corrente a.c. que se xenera e ocasionando as denominadas perdas dieléctricas.

Se como exemplo consideramos un conxunto de moléculas polares que non interaccionan eléctricamente entre elas e xiran libremente, estas presentarían un tempo de relaxación único. O tipo de relaxación á que darían lugar denomínase relaxación tipo Debye. Para un sistema deste tipo, a variación de ϵ' e ϵ'' coa frecuencia represéntase na figura 1.6.

A constante dieléctrica ϵ' presenta a baixas frecuencias un valor constante ϵ'_s . A partir dunha determinada frecuencia diminúe bruscamente ata un valor ϵ'_∞ . Nesa frecuencia característica o factor de perdas ϵ'' presenta un máximo que se coñece como pico Debye.

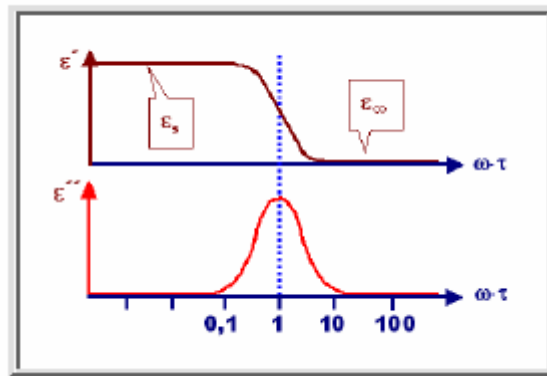


Fig. 1.6: Dependencia de ϵ' e ϵ'' coa frecuencia nun proceso tipo Debye. (Figura tomada da referencia 23).

A representación de ϵ'' fronte a ϵ' denomínase diagrama de Argand ou diagrama de Cole-Cole, que para unha relaxación tipo Debye presenta unha forma semicircular.

Sen embargo, nun sistema dieléctrico real, os diagramas de Cole-Cole non son exactamente semicirculares, senón que aparecen distorsionados. Do mesmo xeito, o pico característico do factor de perdas dieléctricas presenta unha forma máis ancha e asimétrica.

Estas distorsións poden considerarse o resultado da suma de múltiples picos Debye individuais que aparecerían a diferentes frecuencias. Cada pico Debye caracterizábase por un único tempo de relaxación, así que nos

sistemas dieléctricos reais aparece o concepto de distribución de tempos de relaxación.

Estes fenómenos foron estudados principalmente por Jonscher²⁵, que formulou a denominada “Lei da Resposta Dieléctrica Universal”. As diversas ecuacións derivadas desta lei axústanse considerablemente ben á resposta experimental dos dieléctricos non ideais, por exemplo, sistemas que presentan certa condutividade debida a portadores libres. Nestes casos os fenómenos de polarización individuais, como o salto de ions en condutores ou a reorientación de dipolos en dieléctricos, non teñen lugar de forma independente senón que se producen de forma cooperativa. Isto significa que se un dipolo nun cristal se reorienta, isto debe influír nos dipolos veciños do cristal.

1.2.2. Materiais dieléctricos actuais:

Materiais ferroeléctricos^{26, 27}:

Un material ferroeléctrico defínese como un dieléctrico susceptible de presentar unha polarización espontánea que pode ser cambiada de orientación mediante a aplicación dun campo eléctrico.

Os materiais ferroeléctricos diferéncianse dos dieléctricos convencionais por dúas características fundamentais:

- Presentan permitividades dieléctricas extremadamente altas.
- Manteñen certa polarización eléctrica residual incluso en ausencia de campo eléctrico.

Estes materiais presentan un ciclo de histérese na relación entre a polarización e o campo eléctrico. Ó aumentar o campo E aplicado ó dieléctrico, a polarización P aumenta de forma proporcional ata alcanzar unha polarización de saturación P_s . Alcanzado este valor, ó diminuír o campo eléctrico, a polarización non diminúe ó mesmo ritmo e ó eliminalo por completo existe unha polarización remanente P_r . Para anular totalmente a

²⁵ A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Press, London (1983).

²⁶ F. Galasso, *Perovskites and HTSC materials*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (1990).

²⁷ G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [4], 797 (1999).

polarización é preciso aplicar un campo eléctrico de sentido contrario que recibe o nome de campo coercitivo E_c (figura 1.7).

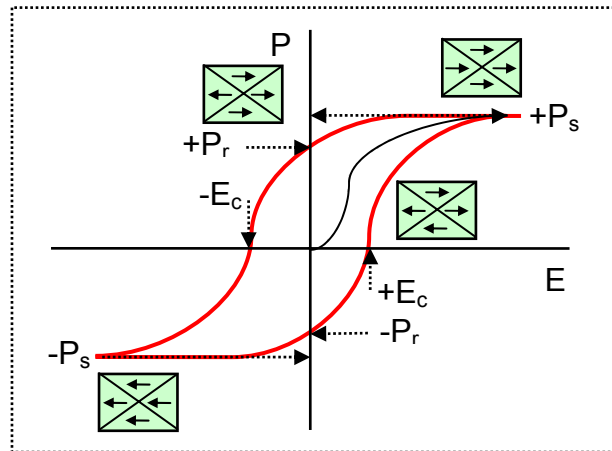


Fig. 1.7: Curva de histérese característica dun material ferroeléctrico.

Na figura esquematízase tamén a idea do que sucede coa polarización do material supoñendo a existencia de dominios. Cando o material se atopa despolarizado, a polarización de cada un dos dominios é arbitraria e a polarización total nula. Ó alcanzar o valor de polarización de saturación a polarización de tódolos dominios está orientada co campo. Na situación de polarización remanente parte dos dominios desorientáronse debido á anulación do campo, pero outra parte sigue orientada dando lugar a unha polarización parcial.

Xeralmente a orixe da ferroelectricidade está asociada a unha transición estrutural do material dende unha fase de maior simetría a alta temperatura a unha fase de menor simetría e non centrosimétrica a baixa temperatura. A continuación exporemos o exemplo paradigmático do BaTiO_3 , que foi o primeiro material cerámico no que se descubriu este comportamento e que foi descrito nos anos corenta por von Hippel e colaboradores²⁸.

²⁸ A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chelsey, L. Tisza, *Ind. Eng. Chem.*, 38 [11], 1097 (1946).

Exemplo de material ferroeléctrico: BaTiO₃

O BaTiO₃ presenta unha estrutura cristalina tipo perovskita. Nesta estrutura os octaedros [TiO₆] comparten tódolos vértices e forman unha rede tridimensional. Os ions bario ocupan as cavidades da rede, con número de coordinación 12.

Esta estrutura cúbica ideal con simetría Pm3m é estable a temperaturas superiores ós 120°C e non presenta momento dipolar neto. A temperaturas inferiores o composto sofre unha distorsión estrutural pasando a presentar simetría P4mm. Neste caso os octaedros [TiO₆] deixan de ser regulares porque o titanio se despraza da súa posición central na dirección dun dos osíxenos apicais. Isto da lugar a unha polarización espontánea. Ó producirse esta distorsión en toda a rede de octaedros [TiO₆] o sólido pasa a presentar unha polarización neta. Este proceso esquematízase na figura 1.8.

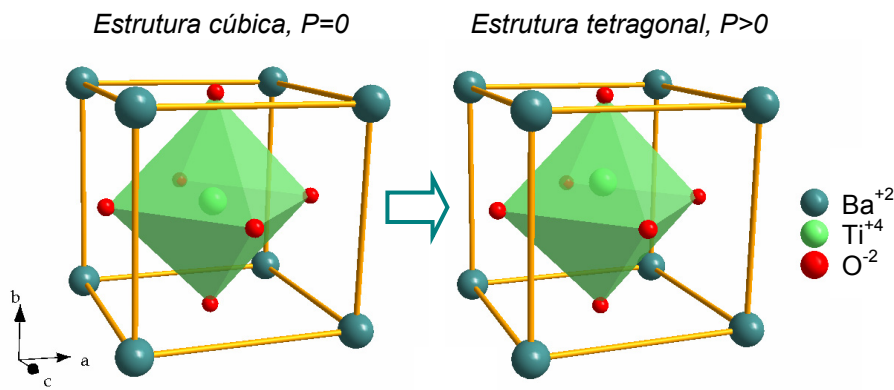


Fig. 1.8: Transición estrutural do BaTiO₃ que da lugar á aparición dunha polarización espontánea.

Os octaedros individuais sempre se atopan polarizados, e ó aplicar un campo eléctrico os dipolos individuais alíñanse entre eles e co campo. Cando a polarización de tódolos dipolos se completa alcázase a polarización de saturación. Do valor da magnitude P_s estimouse que o desprazamento do titanio con respecto ó centro dos octaedros é de $\sim 0.1 \text{ \AA}$, dato que se confirmou mediante cristalografía de raios X. Esta distancia é moi pequena se se compara coa distancia de enlace Ti-O, que é de 1.95 \AA ,

pero suficientemente importante para dar lugar a un gran momento dipolar resultante.

No BaTiO_3 en ausencia de campo a aliñación dos dipolos asociados a cada octaedro $[\text{TiO}_6]$ nunha determinada dirección cristalográfica da lugar a dominios de tamaño variable pero que normalmente rondan as decenas ou centos de angstroms. A polarización neta é o vector resultante da polarización de tódolos dominios individuais.

Na figura 1.9 móstrase a variación coa temperatura da capacidade e constante dieléctrica do BaTiO_3 . A curva presenta un máximo á temperatura á que o material experimenta a transición estrutural mencionada previamente.

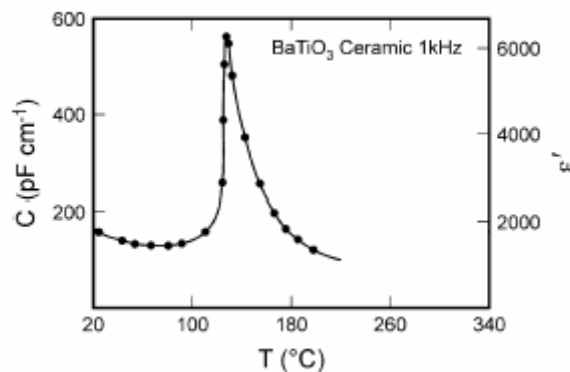


Fig. 1.9: Dependencia da capacidade e a constante dieléctrica coa temperatura para o BaTiO_3 (figura tomada da referencia 29).

Normalmente o estado ferroeléctrico ten lugar a baixa temperatura xa que ó aumentar a temperatura aumenta a mobilidade dos ions, anúlase a distorsión dos octaedros e destrúese a estrutura de dominios. A temperatura á que estes fenómenos empezan a producirse é a denominada temperatura de Curie T_C , e para o BaTiO_3 é de $120\text{ }^\circ\text{C}$. A temperaturas superiores o material é paraeléctrico (non ferroeléctrico). Por encima da T_C a constante dieléctrica segue a lei de Curie-Weiss:

²⁹ A. R. West, T. B. Adams, F. D. Morrison, D. C. Sinclair, *J. Eur. Cer. Soc.*, 24, 1439 (2004).

$$\epsilon' = C / T - T_C$$

onde C é a constante de Curie-Weiss.

A forma da curva da figura 1.9 é característica dos materiais ferroeléctricos, presentando un máximo en forma de pico á T_C e evidenciando a forte dependencia do valor da constante dieléctrica coa temperatura. Para aplicacións prácticas é preciso maximizar e estabilizar ϵ' , así como desprazar a temperatura de Curie ata temperaturas próximas á ambiente.

En función do efecto desexado, a matriz de BaTiO_3 pode doparse con diferentes compostos. Por exemplo, a dopaxe con SrTiO_3 , CaZrO_3 , PbTiO_3 , BaSnO_3 despraza a T_C a valores superiores ou inferiores. Por outra banda, pequenas cantidades de $\text{Bi}_2(\text{SnO}_2)_3$, MgZrO_3 , CaTiO_3 , NiSnO_3 suavizan o pico na T_C , dando lugar a constantes dieléctricas menos dependentes da temperatura.

Con materiais derivados do BaTiO_3 poden alcanzarse valores de constantes dieléctricas da orde de 3000 e tanxentes de perdas inferiores ó 1%.

Outros materiais ferroeléctricos:

Para que un cristal sexa ferroeléctrico e presente polarización espontánea é condición necesaria que o seu grupo espacial sexa non-centrosimétrico.

Cóñécense un gran número de óxidos que presentan estrutura tipo perovskita distorsionada e que conteñen catións que se atopan cómodos nun entorno octaédrico distorsionado (Ti, Nb, Ta), e que dan lugar a polarización espontánea e momento dipolar. Entre estes materiais destacan niobatos (KNbO_3), tantalatos (NaTaO_3 , RbTaO_3), circonatos (PbZrO_3), etc.

De calquer xeito non tódalas perovskitas son ferroeléctricas (por exemplo o CaTiO_3 non o é) e tamén existen materiais ferroeléctricos con estruturas diferentes á perovskita. Por exemplo, outros óxidos ferroeléctricos conteñen catións que enlazan asimétricamente, xa que poseen pares electrónicos non compartidos nos seus orbitais de valencia (Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}). A constante dieléctrica destes óxidos é especialmente alta a temperaturas próximas a T_C .

Aplicacións dos materiais ferroeléctricos:

A aplicación principal deste tipo de materiais é o seu uso como condensadores de alta constante dieléctrica, pois permiten ter altas capacidades eléctricas en pequenos tamaños. Na actualidade existen materiais, xeralmente en forma de disolucións sólidas, que teñen constantes dieléctricas relativas da orde de 20000 nunha ampla rexión de temperatura en torno á temperatura ambiente.

Baseándose nas propiedades de inversión de polarización poden fabricarse memorias de almacenamento de información. Actualmente trabállase na preparación de ferroeléctricos en forma de lámina delgada para aumentar a súa capacidade e poder ser incorporados en circuitos integrados de microelectrónica. Unha das principais ventaxas das memorias ferroeléctricas, ademais da súa densidade de información, é que non se borran aínda que desapareza a tensión de alimentación do circuíto.

As aplicacións máis comúns dos ferroeléctricos derivan dun fenómeno moi relacionado: a piezoelectricidade. Os materiais piezoeléctricos dan unha resposta eléctrica á aplicación dunha enerxía mecánica. Polo contrario, os sinais eléctricos poden facer deles xeneradores de presión. Esta habilidade para converter enerxía eléctrica en enerxía mecánica e viceversa é un bo exemplo de transductor, que en xeral é un dispositivo para converter unha forma de enerxía noutra.

De calquer xeito, non todo son ventaxas. O problema principal dos materiais ferroeléctricos é a forte dependencia da súa constante dieléctrica coa temperatura e as altas perdas que presentan na rexión das microondas.

Relaxores^{26,30}:

Estes materiais distínguense dos ferroeléctricos convencionais en dous puntos fundamentais:

- Presentar constantes dieléctricas aínda máis altas.
- En lugar de presentar un pico moi ben definido en T_C , a representación da constante dieléctrica fronte á temperatura da lugar a un pico moi ancho.

³⁰ G. A. Samara, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 15, R367 (2003).

O primeiro material deste tipo estudado foi o $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. As variacións que presenta respecto ó comportamento dos ferroeléctricos atribúense a inhomoxeneidades ou desordes composiciónais.

Unha característica destes materiais é que a temperatura á que aparece o máximo da constante dieléctrica (T_m) aumenta ó aumentar a frecuencia. As perdas dieléctricas tamén varían coa frecuencia.

As ventaxas que presentan fronte ós dieléctricos son as altas constantes dieléctricas (>30000) e as baixas temperaturas de síntese. Ademais, a constante dieléctrica non varía tanto coa temperatura.

Como no caso dos ferroeléctricos clásicos, foron empregados moitos aditivos co fin de mellorar as propiedades destes materiais para optimizar a súa resposta dieléctrica, especialmente para poder ser empregados en dispositivos de condensadores multicapa.

*Dieléctricos de microondas*³¹:

Determinados sistemas de comunicación, como a televisión de ultra alta frecuencia (470-870 MHz), a televisión por satélite (4 GHz) ou os teléfonos móbiles (900-1800 MHz), operan na rexión das microondas.

Todos estes sistemas dependen dun filtro que selecciona un estreito rango de frecuencias e bloquea o paso doutros. Os materiais ferroeléctricos presentan altas perdas dieléctricas na rexión das microondas, polo que non son adecuados para a construción deste tipo de filtros.

Existe polo tanto a necesidade de desenrolar novos dieléctricos adecuados para a súa utilización nestes dispositivos. Estes materiais deben presentar unha constante dieléctrica o máis alta posible xa que este factor será o que permita a miniaturización das compoñentes. Tamén debe presentar baixas perdas na rexión das microondas para optimizar a intensidade do sinal. Por último as propiedades dieléctricas deberán presentar unha gran estabilidade coa temperatura. Tendo en conta estes requerimentos podemos intentar racionalizar o deseño destes materiais para obter as propiedades desexadas³²:

³¹ R. J. Cava, *J. Mater. Chem.*, 11, 54 (2001).

³² Prof. Dr. Rick Ubic's, páxina web www.qmul.ac.uk.

- Para a obtención dunha alta constante dieléctrica ϵ_r os materiais deben presentar unha alta densidade electrónica, serán sólidos de estrutura densa con catións polarizables.
- A polarización iónica presenta grandes perdas na rexión do microondas, así que os mecanismos de polarización iónica deben ser minimizados.
- Nas perovskitas a dependencia coa temperatura das propiedades dieléctricas está relacionada coa distorsión dos octaedros e é polo tanto difícil de eliminar. Estructuras con factores de tolerancia por debaixo do 1 presentan menor dependencia coa temperatura.

Neste campo existen estudos sobre unha gran cantidade de materiais con diferentes tipos de estruturas cristaliñas (perovskitas e derivados, bronzes, pirocloros...). Maioritariamente os dieléctricos de microondas basean o seu funcionamento no alto grao de orde atómica das súas estruturas. As constantes dieléctricas son moi inferiores ás dos ferroeléctricos, poucas veces superan o valor de 40. En calquera caso, as tanxentes de perdas son sempre inferiores a 0.001.

De momento o material máis empregado na actualidade en microelectrónica como dieléctrico para microondas é o SiO_2 , que presenta unha constante dieléctrica de tan só 4. Dende un punto de vista comercial, o material con máis posibilidades de sustituílo é o Ta_2O_5 , que presenta unha constante dieléctrica de 25. Xa se realizaron estudos para a optimización deste material, atopándose que a substitución dun 8% de tántalo por titanio supón un aumento da constante dieléctrica ata 150. Ademais a dopaxe deste sistema con Al_2O_3 dota ó sistema dunha enorme estabilidade térmica.

1.2.3. Búsqueda de novos materiais con altas constantes dieléctricas:

Constantes dieléctricas "xigantes": $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

A inicios do ano 2000 Subramanian e colaboradores^{33,34} describiron por primeira vez o comportamento da perovskita dobre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, na que se atopou unha enorme constante dieléctrica $\epsilon'_r \sim 10^4$ que ademais era independente da temperatura para $T > 100$ K. As constantes dieléctricas

³³ M. A. Subramanian, D. Li, N. Duang, B. A. Reisner, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.*, 151, 523 (2000).

³⁴ A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S. M. Shapiro, *Solid State Commun.*, 115, 217 (2000).

superiores a 1000 estiveran sempre asociadas ós materiais ferroeléctricos ou relaxores, pero estas mostraran sempre unha forte dependencia coa temperatura.

Estes valores tan altos de ϵ'_r non foran observados ata ese momento en ningún outro material, así que deu lugar a que se comenzase a falar de constantes dieléctricas “xigantes”.

Na figura 1.10 móstranse as gráficas publicadas por Ramirez e colaboradores³⁴ nas que se representa a variación de ϵ'_r (expresada como ϵ) e $\tan \alpha$ (expresada como $\tan \delta$) coa temperatura para o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

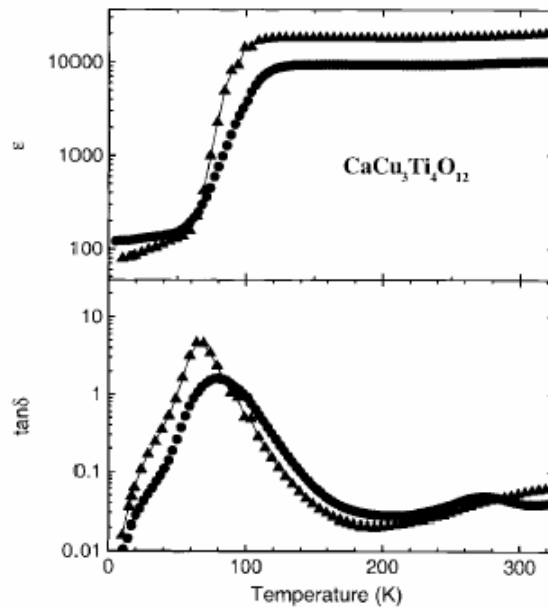


Fig. 1.10: Dependencia coa temperatura da constante dieléctrica e do factor de perdas para dúas mostras de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ medidas a unha frecuencia de 1 kHz (figura tomada da referencia 34).

Pode observarse como no rango de temperaturas de 100 a 380 K o valor da constante dieléctrica é de aproximadamente 10^4 e apenas varía. Ó enfriar

por debaixo dos 100 K a constante experimenta sen embargo un notable descenso, pasando a presentar valores de 100. Esta caída na $\epsilon'_r(T)$ está acompañada por un pico ancho da tanxente de perdas $\tan \alpha$. Os autores observaron tamén como a frecuencia de medida afectaba á temperatura á que se producía o descenso de ϵ'_r , variando progresivamente de 100 a 300 K ó aumentar a frecuencia de 10 a 10^6 Hz.

Ramirez e colaboradores³⁴ descartaran a posibilidade de que tivese lugar unha transición ferroeléctrica, a estrutura permanecía cúbica e centrada incluso por debaixo dos 35 K. Tamén estudaron outro gran número de compostos isoestruturais tipo $ACu_3Ti_4O_{12}$ (A= catión divalente), $A_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ (A= catión trivalente) e $ACu_3Ti_3FeO_{12}$. Ningún composto presentaba valores tan altos de ϵ'_r , pero cabe destacar que a maioría dos compostos tipo $A_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ presentaban constantes dieléctricas superiores a 1000.

En vista destes resultados os autores supuxeron que a explicación dos altos valores de ϵ'_r observados nestes materiais policristalinos podían estar máis relacionados coa microestrutura do composto que coa súa estrutura. Pensaron na posibilidade de que o espectacular aumento do valor da constante dieléctrica estivese relacionado con mecanismos tipo condensador de barreiras internas (do inglés IBLC "internal layer barrier capacitor"), aínda que normalmente o procesado deste tipo de dispositivos é longo e complexo.

Neste contexto a obtención de monocristais podía aclarar estas cuestións. Sen embargo, cando se poideron medir as propiedades dieléctricas dos monocristais³³, estas eran moi similares ás dos materiais policristalinos, polo que a orixe do fenómeno parecía ser intrínseca. Pero por outra banda, observouse que estes cristais mostraban unha gran tendencia a presentar maclas, e é ben sabido que a composición nas fronteiras das maclas pode ser moi diferente á esperada nunha rede periódica perfecta. As fronteiras de macla poderían novamente dar lugar a un condensador de barreiras internas, polo que a orixe da propiedade seguía sendo un tema aberto.

Estes traballos despertaron o interese da comunidade científica especializada e deron lugar a unha gran discusión en torno a se a orixe do fenómeno observado era intrínseca ou extrínseca.

Algúns autores especularon sobre unha orixe intrínseca baseada en peculiaridades da estrutura e microestrutura deste material. O comportamento foi asociado por exemplo á existencia de modos

relaxacionais altamente polarizables³⁴ ou á relaxación de flutuacións dipolares en nanodominios³⁵. Sen embargo, en pouco tempo as explicacións baseadas en mecanismos extrínsecos empezaron a gañar terreo.

Sinclair e colaboradores³⁶ presentaron uns primeiros estudos empregando a técnica de espectroscopía de impedancias sobre mostras cerámicas deste composto e demostraron que estas eran electricamente heteroxéneas, consistindo en grans semicondutores e fronteiras de gran máis aillantes. Deste xeito parecía confirmarse que o comportamento do material se debía á formación dun condensador de barreiras internas constituído por rexións de diferentes condutividades.

Posteriormente Lunkenheimer et al^{37,38} presentaron diversos estudos sobre esta e outras mostras realizando experimentos nos que modificaban factores como o tipo de contactos ou o grosor da pastilla empregada nas medidas. Os resultados confirmaron a importante contribución dos fenómenos extrínsecos ó comportamento dieléctrico observado. Na figura 1.11 móstrase como exemplo unha gráfica tomada dun destes traballos³⁸ na que se observa a influencia da natureza dos contactos no valor da constante dieléctrica medida.

Segundo estes autores o comportamento observado produciríase pola formación de barreiras Schottky nas fronteiras electrodo-mostra. Estas capas de baixa condutividade conectadas en serie coa mostra compórtanse como unha gran capacitancia conectada en paralelo cunha resistencia, dando lugar a valores anormalmente altos de ϵ_r . A altas frecuencias prodúcese un proceso de relaxación xa que diminúe a resistencia dos contactos e pasa a detectarse a resposta intrínseca. Para apoiar esta proposta determinaron os circuitos equivalentes que explicaban os resultados observados. Ditos circuitos equivalentes axustaban considerablemente ben os datos experimentais. Estes autores atribuíron o comportamento desta mostra a procesos de polarización debidos ó electrodo.

³⁵ C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, A. P. Ramirez, *Science*, 293, 673 (2001).

³⁶ D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, A. R. West, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 12, 2153 (2002).

³⁷ P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, A. Loidl, *Phys. Rev. B*, 66, 052105 (2002).

³⁸ P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinhaus, A. Lloidl, *Phys. Rev. B.*, 70, 172102 (2004).

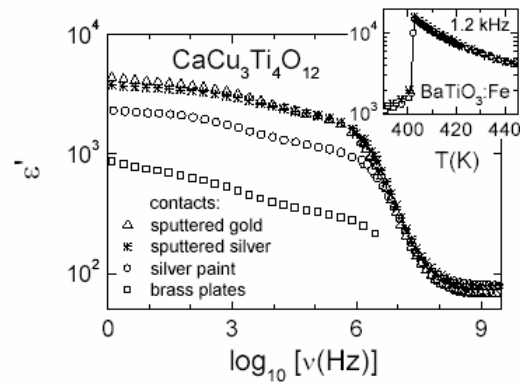


Fig. 1.11: Dependencia coa frecuencia da ε'' empregando diferentes tipos de contactos: ouro e prata electro-depositados, pintura de prata e placas de latón (figura tomada da referencia 38).

A aceptación de que as propiedades dieléctricas do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ estaban dominadas por efectos extrínsecos non diminuíu en absoluto o interese no mesmo.

Diversos estudos analizaron por exemplo a influencia da dopaxe con diferentes metais (níquel, ferro, cobalto, circonio...) na constante dieléctrica do material e na súa tanxente de perdas. Deste xeito atopouse que a dopaxe con 2% de cobalto aumenta a constante dieléctrica do material³⁹ ou que a dopaxe con lantano⁴⁰ ou circonio⁴¹ diminúe a súa tanxente de perdas.

Sen embargo a maior parte dos traballos estanse centrando en profundizar neses elementos non intrínsecos que actúan como barreiras aillantes nunha matriz máis condutora e dan lugar a un condensador de barreiras internas de enorme constante dieléctrica. Na actualidade segue a existir unha importante discusión acerca da natureza de ditos elementos⁴²⁻⁴⁵. Segundo

³⁹ G. Chiodelli, V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, C. B. Azzoni, M. C. Mozzati, P. Lupotto, *Solid State Commun.*, 132, 241 (2004).

⁴⁰ L. Feng, X. Tang, Y. Yan, X. Chen, Z. Jiao, G. Cao, *cond-mat/0511683*

⁴¹ E. A. Patterson, S. Kwon, Ch. Huang, D. P. Cann, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 182911 (2005).

⁴² J. Li, M. A. Subramanian, H. D. Rosenfeld, C. Y. Jones, B. H. Toby, A. W. Sleight, *Chem. Mater.*, 16, 5223 (2004).

⁴³ J. Li, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *Solid State Commun.*, 135, 260 (2005).

diferentes estudos de microscopía electrónica ditas barreiras poden estar constituídas por fronteiras de macla, dislocacións ou outro tipo de defectos planares, desorde catiónica... Novamente existe moita controversia e o mecanismo exacto de cómo o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ constitúe un condensador de barreiras internas segue todavía sen esclarecer e dando lugar a un notable esforzo por parte de numerosos grupos de investigación.

¿Poden existir constantes dieléctricas “xigantes”?

Neste contexto a búsqueda de novos materiais con altas constantes dieléctricas continúa sendo unha cuestión que acapara un gran interese científico e tecnolóxico, tal e como estamos a comentar.

Cabe preguntarnos se é posible a existencia de materiais con constantes dieléctricas xigantes intrínsecas que sexan ademais independentes da temperatura. Parece claro que unicamente un mecanismo electrónico podería dar lugar a constantes dieléctricas destas características.

Poden distinguirse tres casos³⁷:

- Sistemas baseados en ondas de densidade de carga.
Este tipo de sistemas dan lugar a constantes dieléctricas moi altas na rexión das audio e radiofrecuencias e presentan ademais un comportamento tipo relaxor. Un destes sistemas é o bronce $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ no que se atopou unha constante dieléctrica moi alta⁴⁶ que foi explicada posteriormente en termos teóricos⁴⁷.
- Materiais cercanos a unha transición metal-aillante:
Predise que sistemas próximos a este tipo de transición poderían dar lugar a constantes dieléctricas diverxentes. Sen embargo, ata o momento só existen nesta dirección estudos en mostras de silicio dopadas⁴⁸ que dan lugar a constantes dieléctricas da orde de 1000.
- Sistemas que presenten “ferroelectricidade electrónica”:

⁴⁴ T-T. Fang, C. P. Liu., *Chem. Mater.*, 17, 5167 (2005).

⁴⁵ T-T. Fang, H-K. Shiau., *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [11], 2072 (2004).

⁴⁶ R. J. Cava, R. M. Fleming, P. Littlewood, E. A. Rietman, L. F. Schneemeyer, R. G. Dunn, *Phys. Rev. B.*, 30, 3228 (1984).

⁴⁷ P. B. Littlewood, *Phys. Rev. B.*, 36, 3108 (1987).

⁴⁸ C. Aebischer, D. Baeriswyl, R. M. Noack, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 468 (2001).

Segundo o modelo Falicov-Kimball⁴⁹ este fenómeno podería darse en sistemas cunha forte interacción coulómica entre electróns localizados e itinerantes nos que a densidade de carga rompe a simetría de inversión da rede cristalina dando lugar a ferroelectricidade electrónica.

Búsqueda de constantes dieléctricas xigantes en materiais con orde de carga:

Tal e como se mencionou na primeira parte da introdución deste traballo, existen algunhas evidencias de que o estado de orde de carga pode dar lugar á formación de dipolos eléctricos de gran momento dipolar. Deste xeito explicaríase o aumento da constante dieléctrica do $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ por debaixo da $T_{\text{CO}} \sim 225$ ^{50,51}.

Ademais destas primeiras evidencias experimentais, existen predicións teóricas que apoian esta idea. De feito, Efremov e colaboradores⁵² definiron moi recentemente un novo estado ferroeléctrico que consiste nun estado intermedio entre o estado de orde de carga e os denominados polaróns de Zener. Este novo estado daría lugar a unha fase na que se rompe a simetría de inversión do material, provocando un aumento considerable dos momentos dipolares eléctricos e polo tanto da polarización neta do sistema. Nestes estudos propónse tamén que este estado pode darse en manganitas con orde de carga, aínda que xa se advirte que a relativa condutividade destes materiais pode dificultar a súa observación.

Neste traballo estudiaremos polo tanto as propiedades dieléctricas desenroladas por diversos materiais que presenten o fenómeno de orde de carga.

⁴⁹ T. Portengen, Th. Östreich, L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 3384 (1996).

⁵⁰ F. Rivadulla, M. A. López Quintela, L. E. Hueso, C. Jardón, A. Fondado, J. Rivas, M. T. Causa, R. D. Sánchez, *Solid State Commun.*, 110, 179 (1999).

⁵¹ C. Jardón, F. Rivadulla, L. E. Hueso, A. Fondado, J. Rivas, M. A. López Quintela, R. Zysler, M. T. Causa, P. Sande, *J. Magn. Magn. Mater.*, 196, 475 (1999).

⁵² D. V. Efremov, J. Van den Brink, D. I. Khomskii, *Nature Mater.*, 3, 853 (2004).

1.3. Espectroscopía de Impedancias⁵³:

Os materiais electrocerámicos poden clasificarse en dúas categorías en función de que sexan electricamente homoxéneos ou heteroxéneos.

O procesado destes dous tipos de materiais para optimizar as súas propiedades é polo tanto moi diferente. Para materiais electricamente homoxéneos como condutores iónicos ou dieléctricos de microondas precísanse mostras cerámicas de alta densidade nas que as fronteiras de gran non influan nas propiedades eléctricas. Polo contrario, outros materiais como varistores ou condensadores multicapa presentan propiedades controladas fundamentalmente pola química e a estrutura das rexións interfaciais nas fronteiras e superficies de gran, e o que é importante neles é realizar os tratamentos post-sinterizado adecuados para acadar unha segregación de defectos adecuada, un determinado grao de oxidación/redución nos bordes de gran e superficie, etc.

Para a caracterización deste segundo tipo de materiais heteroxéneos, mentres que a microestrutura cristalina pode ser observada directamente mediante microscopía electrónica, a microestrutura eléctrica pode ser determinada só indirectamente mediante técnicas como a espectroscopía de impedancias (IS). Nalgúns casos as microestruturas cristalinas e eléctricas coinciden, pero noutros non. Por exemplo, a microestrutura característica das fronteiras de gran que pode ser observada por microscopía electrónica non ten por que ter ningunha influencia na súa microestrutura eléctrica. Do mesmo xeito, as superficies dos grans poden presentar pequenas variacións en composición imposibles de detectar por microscopía pero que sexan responsables das propiedades características de dispositivos como varistores ou condensadores multicapa.

No caso que nos vai interesar, que é o estudio de materiais con alta constante dieléctrica, esta propiedade pode deberse a efectos intrínsecos (como no caso dos materiais ferroeléctricos) ou poden alternativamente estar asociadas a efectos como por exemplo fronteiras de gran, fronteiras de maclas ou efectos dos contactos electrodo-mostra.

Un dos problemas experimentais para caracterizar este tipo de materiais reside na necesidade dunha técnica experimental que permita distinguir entre a resposta intrínseca do material e a resposta dos fenómenos

⁵³ A. R. West, T. B. Adams, F. D. Morrison, D. C. Sinclair, *J. Eur. Cer. Soc.*, 24, 1439 (2004).

extrínsecos tipo fronteiras ou contactos. Esta técnica, que está empezando a ser utilizada máis frecuentemente para a caracterización deste tipo de sistemas heteroxéneos e que permitiu establecer por exemplo a microestrutura eléctrica do tan controvertido composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, é a espectroscopía de impedancias (IS).

A espectroscopía de impedancias permite estudar os diferentes procesos que teñen lugar ó longo do rango de frecuencias⁵⁴. Algúns destes procesos móstranse na figura 1.12.



Fig. 1.12: Exemplos de procesos que teñen lugar ó longo do espectro de frecuencias.

A maioría destes procesos dependen da temperatura. Deste xeito pode accederse ás diferentes rexións do mesmo variando a temperatura. En particular, os efectos de baixa frecuencia (elevados τ) están accesibles a altas temperaturas, xa que a velocidade das reaccións aumenta o suficiente para que as frecuencias de relaxación caian dentro do rango de medida. Do mesmo xeito, os fenómenos que teñen lugar a altas frecuencias (baixos τ) serán accesibles reducindo a temperatura e diminuíndo a velocidade dos mesmos.

1.3.1. Fundamentos⁵⁵:

A espectroscopía de impedancias é un método relativamente novo e de gran interese para a caracterización de moitas das propiedades eléctricas dos materiais e sobre todo das rexións interfaciais entre os mesmos e os electrodos. Pode ser empregado para estudar a dinámica de enlace ou de cargas móbiles no “bulk” ou nas rexións interfaciais de calquera tipo de

⁵⁴ J. T. S. Irvine, D. Sinclair, A. R. West, *Advanced Materials*, 2 [3], 132 (1990).

⁵⁵ J. R. Macdonald, “*Impedance Spectroscopy*”, John Wiley & Sons (1987).

material sólido ou líquido: iónico, semiconductor, condutor mixto iónico-electrónico, e aillantes (dieléctricos).

As medidas eléctricas para avaliar o comportamento electroquímico dos materiais fanse normalmente en celas que teñen dous electrodos idénticos aplicados ás caras da mostra (que pode presentar forma cilíndrica ou paralelepípeda). Xeralmente aplícase un estímulo eléctrico (unha voltaxe ou corrente coñecida) ós electrodos e obsérvase a resposta (a corrente ou voltaxe resultante).

Durante a estimulación eléctrica da cela teñen lugar unha multitude de procesos microscópicos fundamentais que dan lugar á resposta eléctrica xeral. Estes fenómenos inclúen o transporte de electróns a través de condutores electrónicos, transferencia de electróns nas rexións interfaciais, transferencia de ións orixinados en posibles reaccións redox e fluxo de átomos cargados ou aglomerados dos mesmos a defectos do material. A corrente de partículas cargadas depende da resistencia do material e dos electrodos e da velocidade das reaccións nas rexións interfaciais. O fluxo pode estar impedido por anomalías típicas da estrutura de bandas das fronteiras de gran (particularmente se nesas rexións están presentes fases secundarias) e por diversos defectos no “bulk” dos materiais.

Existen tres tipos diferentes de medida dos estímulos eléctricos empregados en IS:

- Medida da variación da corrente no dominio de tempos empregando unha voltaxe constante.
- Medida da variación da corrente no dominio de tempos empregando un sinal de frecuencia que varía co tempo.
- Medida directa da impedancia no dominio de frecuencias aplicando unha voltaxe de frecuencia única.

Calquera propiedade que afecte á condutividade dun sistema material-electrodo pode ser estudada mediante IS. Os parámetros derivados dun espectro de IS pertencen normalmente a dúas categorías:

- Os que corresponden a propiedades do “bulk” do material, como condutividade, constante dieléctrica intrínseca, mobilidade de cargas no mesmo...
- Os que corresponden á rexión interfacial electrodo-material, como capacidade de dita rexión interfacial, coeficiente de difusión de especies na mesma...

En xeral, a impedancia Z depende da frecuencia. En IS obtéñense normalmente medidas de Z en función da frecuencia angular (ω) nun amplo rango de frecuencias. En función de ditos espectros $Z(\omega)$ vs. ω obtéñese información sobre as propiedades eléctricas do sistema material-electrodo.

A impedancia Z é por definición unha magnitude complexa e polo tanto só é real $Z(\omega)=Z'(\omega)$ cando $\theta=0$, é dicir, para un comportamento puramente aillante. Neste caso, a impedancia é completamente independente da frecuencia e $Z'=R$ (típica resistencia lineal). Cando Z' varía en función da frecuencia, Z'' (e θ) deben variar tamén coa frecuencia.

A espectroscopía de impedancias pode ser empregada tamén para a análise das outras funcións relacionadas coa impedancia: Y (admitancia), M (módulo) e ε (constante dieléctrica). A medida e uso da función complexa $\varepsilon(\omega)$ resulta particularmente apropiada para o estudo de materiais dieléctricos, especialmente aqueles que presenten condutividade moi baixa. Escoller a representación máis adecuada resulta de gran axuda á hora de interpretar a resposta eléctrica do material estudado.

Unha vez tomados os datos de impedancia para un material, estes deben ser analizados mediante o uso dun modelo matemático. Trátase de reproducir os datos tomados experimentalmente $Z_{\text{exp}}(\omega)$ cun modelo físico teórico. Deste xeito, determinarase un circuíto eléctrico ideal que reproduza coa maior exactitude a resposta eléctrica do noso material experimental. Este circuíto denominarase circuíto equivalente e permitirá obter uns valores $Z_{\text{eq}}(\omega)$ que serán comparados cos valores experimentais $Z_{\text{exp}}(\omega)$ mediante un método matemático baseado nun axuste mediante mínimos cadrados. Este proceso que resume os pasos a seguir na caracterización dun sistema mediante IS pode esquematizarse segundo o diagrama de fluxo que se presenta na figura 1.13.

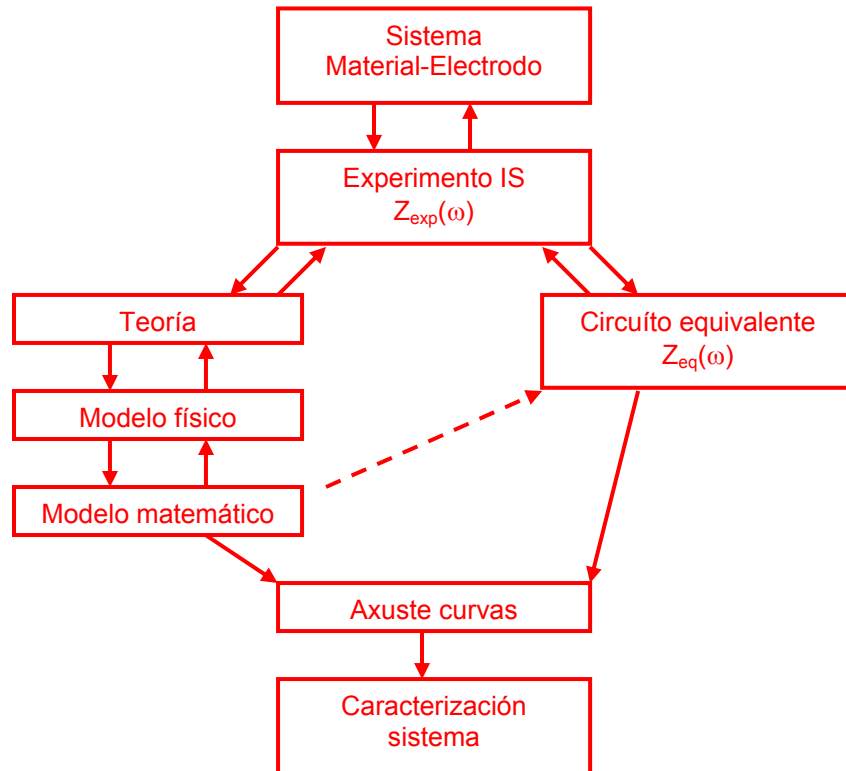


Fig.1.13: Diagrama de flujo do proceso de caracterización dun sistema mediante IS.

1.3.2. Circuitos equivalentes:

Compoñentes eléctricas dos circuitos equivalentes:

Os datos experimentais $Z_{\text{exp}}(\omega)$ aproxímanse ós datos $Z_{\text{eq}}(\omega)$ dun circuito equivalente composto de resistencias ideais (R), capacitancias (C), quizáis inductancias (L) e posiblemente un ou varios circuitos de elementos distribuídos (DE). Xeralmente, nun circuito DE unha resistencia estará relacionada coa condutividade dalgún dos elementos do sistema estudado

e unha capacitancia ou inductancia estará asociada a rexións nas que se produza polarización de carga espacial. A interpretación física dos elementos distribuídos nun circuito equivalente é algo máis complexa, pero resulta esencial para a comprensión e interpretación da maioría dos espectros de impedancias. A necesidade de incluír un elemento deste tipo no circuito equivalente correspondente a un material dado reside en que frecuentemente as propiedades microscópicas do material están por si mesmas "distribuídas". Isto significa que calquera propiedade do material (como por exemplo a resistencia) non presenta no mesmo un valor único, senón que debido ás inhomoxeneidades propias da natureza do mesmo (impurezas, defectos estruturais, variacións en composición e estequiometría...), presenta diferentes valores que varían en torno a unha media.

Circuitos RC simples:

Calquera sistema material-electrodo nunha cela de medida presenta unha capacidade xeométrica C e unha resistencia asociada ó material R en paralelo coa mesma. Este conxunto de elementos denomínase circuito RC e dan lugar a unha constante de tempo $\tau=R \cdot C$, que é o tempo de relaxación dieléctrica do material.

Na figura 1.14 móstrase un circuito RC e o diagrama de impedancia complexa (representación de Z'' vs. Z') ó que da lugar. Supoñendo o circuito R1C1 da figura e atendendo ó diagrama de impedancias, a curva corta o eixo real na orixe e no punto $(R1, 0)$. Tendo en conta que para este circuito a curva é un semicírculo perfecto, o punto máximo da mesma ten coordenadas $(R1/2, R1/2)$ e correspóndese cunha frecuencia de medida ω'_1 . A frecuencia angular aumenta no sentido da frecha.

A constante de tempo τ é frecuentemente tan pequena ($<10^{-7}$ s) que para a frecuencia angular aplicada máis alta, ω_{\max} , cúmprese a condición $\omega_{\max} \tau \ll 1$ e pouco ou nada pode verse da curva do diagrama de impedancias. Nestas circunstancias poderíamos de calquera xeito diminuír a temperatura, o que aumentaría τ e traería de novo a curva ó rango de medida. No punto máximo da curva cúmprese $\omega \tau = 1$, polo que tan só se obtén completa cando $\omega_{\max} \tau \gg 1$.

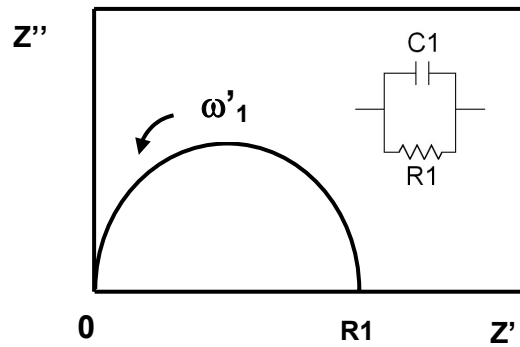


Fig. 1.14: Circuito RC xunto co seu correspondente diagrama de impedancia complexa.

No caso de existir outras resistencias ademais das do “bulk” do material, sempre que estas presenten constantes de tempo claramente diferentes $R1C1 \ll R2C2$ poden aparecer novos semicírculos (figura 1.15).

Circuitos DE:

A resistencia do “bulk” do material non ten por que estar distribuída de forma apreciable, especialmente para monocristais, pero cando si o está (mostras inhomoxéneas, policristaliñas, impuras...) no diagrama de impedancias obtense un semicírculo parcial que non ten o centro no eixo real, senón por debaixo do mesmo. Neste caso o proceso tampouco está asociado a unha única constante de tempo, senón a múltiples constantes distribuídas en torno a unha media.

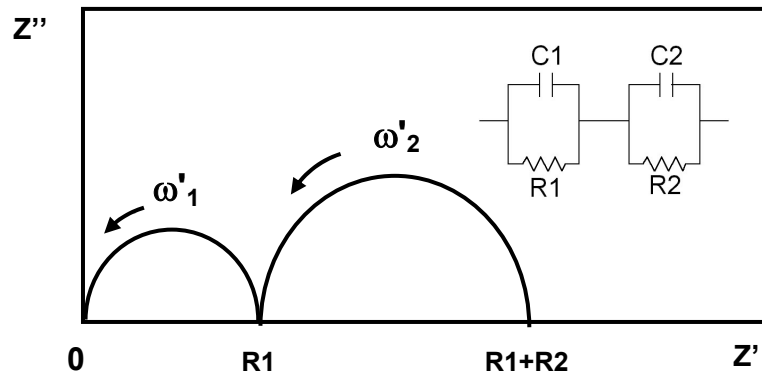


Fig. 1.15: Circuito RCRC xunto co seu correspondente diagrama de impedancia complexa.

Existen moitos tipos (e moi complicados) de conxuntos de elementos distribuídos (DE). Un dos máis simples e máis frecuentemente empregado na actualidade para a caracterización de materiais consiste nunha resistencia que varía coa frecuencia. Á hora de escoller un circuito equivalente este elemento soe estar acompañado doutra resistencia en paralelo independente da frecuencia e dunha capacitancia (figura 1.16).

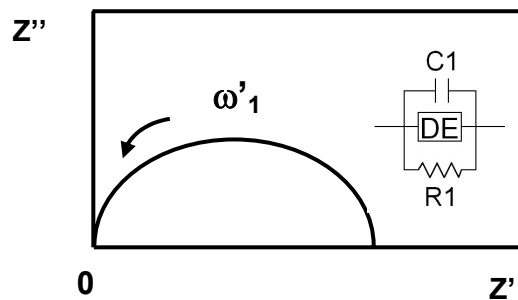


Fig. 1.16: Circuito DERC xunto co seu correspondente diagrama de impedancia complexa.

1.3.3. Perturbacións dos diagramas de impedancia complexa:

No caso máis sinxelo, á hora de analizar os datos experimentais obtidos a partir dun determinado material, obteríase como diagrama Z'' vs Z' un arco semicircular que alcanzaría na rexión de altas frecuencias o centro de coordenadas. Isto permitiríanos estimar directamente os valores de resistencia, capacidade e tempos de relaxación dieléctrica asociados ó “bulk” do material.

Sen embargo na práctica, os datos experimentais case nunca conducen a un arco desas características, co seu centro no eixo real do plano complexo.

Existen tres tipos de perturbacións comúns:

- *O arco non corta a orixe de coordenadas.*

Qualitativamente, isto soe indicar que non se está obtendo a resposta asociada ó “bulk” do material. Existe como mínimo outro arco que aparecería a frecuencias máis altas e ó que non estamos tendo acceso no rango de frecuencias medido. A resistencia e capacidade obtidas corresponden a outros fenómenos existentes no sistema electrodo-mostra.

- *O arco pasa a través da orixe de coordenadas, pero o seu centro atópase por debaixo do eixo real.*

Tal e como se explicou anteriormente, este achatamento do arco pon de manifesto a existencia de propiedades distribuídas no material. O tempo de relaxación asociado á relaxación dieléctrica do mesmo non presenta un valor único, varía en torno a unha media. O grao de achatamento do arco semicircular está relacionado co ancho da distribución dos tempos de relaxación, e é un parámetro importante na caracterización de materiais dieléctricos. Neste caso, que é o máis común, a resistencia e a capacidade correspondentes ó “bulk” do material non poden lerse directamente do diagrama. Para obtelas, será preciso axustar os datos ó correspondente circuito equivalente DE.

- *O arco pode estar distorsionado, non presentar forma semicircular.* Esta perturbación indica normalmete o solapamento de diferentes arcos. Prodúcese cando as constantes de tempo correspondentes

ós mesmos non se diferencian o suficiente. Este fenómeno dificulta bastante a caracterización do material e dos outros fenómenos que están a producirse no sistema. Será preciso un estudio moi coidadoso dos resultados que ofrezca o circuíto equivalente.

1.3.4. Caracterización do sistema:

Un dos aspectos máis atractivos da espectroscopía de impedancias como ferramenta para o estudo de propiedades eléctricas de materiais é a conexión que existe entre o comportamento dun sistema real e o dun circuíto ideal.

Para completar a caracterización do sistema electrodo-mostra é preciso comparar os axustes dos datos experimentais cos do circuíto equivalente, que é representativo dos procesos físicos que teñen lugar.

Neste aspecto, as ordes de magnitude das capacidades obtidas serán de gran axuda para identificar os distintos procesos que están tendo lugar no noso sistema. Na táboa 1 móstrase a relación entre os valores da capacidade e os posibles fenómenos responsables dos mesmos:

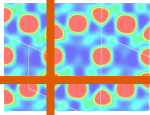
Capacidade (F)	Fenómeno responsable
10^{-12}	“bulk” do material
10^{-11}	Fase secundaria minoritaria
10^{-11} - 10^{-8}	Fronteiras de gran
10^{-10} - 10^{-9}	Ferroelectricidade do “bulk”
10^{-9} - 10^{-7}	Fenómenos de superficie
10^{-7} - 10^{-5}	Interfase electrodo-mostra
10^{-4}	Reaccións electroquímicas

Táboa 1.1: Valores da capacidade e posible interpretación.

Na actualidade existen diferentes programas informáticos que permiten realizar axustes dos datos experimentais a unha gran variedade de circuítos equivalentes. Neste contexto, unha das principais dificultades do método é o

feito de que normalmente os datos poden ser axustados a diferentes tipos de circuitos equivalentes, o que da lugar a ambigüedades na interpretación. Para superar esta dificultade, hai que ter en conta que o obxectivo principal é definir e discutir as analogías entre os elementos do circuito ideal e os posibles procesos que teñen lugar no sistema. Polo tanto, os resultados do axuste deben poder asociarse a un modelo sinxelo de procesos físicos. En outras palabras, de pouco serve escoller un circuito máis complexo, que posiblemente axuste incluso mellor os datos, se non pode propoñerse un modelo físico co que relacionalo. Aquí é onde o investigador ten que ter sentido crítico e buscar o equilibrio entre os datos experimentais obtidos, un axuste razoablemente bo e un determinado significado físico.

Por último, resaltar que esta técnica vai ser unha ferramenta fundamental no traballo que aquí se presenta.



2. INSTRUMENTAL E MÉTODOS



2.1. Síntese de materiais:

Os métodos de obtención deste tipo de materiais poden agruparse en dúas categorías:

- Método cerámico
- Métodos de química suave

As diferencias fundamentais entre estes dous tipos de métodos residen na temperatura e duración dos tratamentos térmicos. O método cerámico require temperaturas de síntese máis altas e longos tempos de tratamento, o que se traduce nun maior tamaño de gran das mostras resultantes. A utilización de métodos de química suave permite empregar temperaturas de síntese máis baixas e tempos de tratamento máis curtos, e polo tanto obter produtos de menor tamaño de partícula.

O método cerámico constitúe o proceso máis antigo e común de preparación de sólidos inorgánicos policristalinos. Trátase dunha reacción en estado sólido entre os reactivos. En primeiro lugar hai que pesar os reactivos en cantidades estequiométricas. Estes poden ser por exemplo óxidos, carbonatos ou nitratos que conteñan os catións metálicos necesarios para a síntese do material. Para que a reacción teña lugar no menor tempo posible requírese unha máxima superficie de contacto entre as partículas reactantes, por eso os reactivos deben moerse e homoxeneizarse o mellor posible e posteriormente ser empastillados. A continuación realízanse tratamentos térmicos a temperaturas elevadas, en moitos casos superiores ós 1200°C, sen acadar a temperatura de fusión do material, e durante tempos longos, ata conseguir que se forme a fase desexada.

O concepto de “química suave” foi introducido por primeira vez na comunidade científica por Rouxel e Livage, a mediados dos anos setenta⁵⁶. Nos métodos de química suave, prepáranse en primeiro lugar materiais precursores dos produtos finais a partir dunha disolución que conteña os ións correspondentes homoxeneamente distribuídos. Deste xeito, favorécese previamente a mestura das compoñentes a escala atómica posibilitando que a posterior nucleación e crecemento da fase teña lugar a temperaturas inferiores. Posteriormente sométense os precursores a

⁵⁶ Aaron Wold, Kirby Dwight. “*Solid State Chemistry*”, Capítulo 6, Chapman and Hall (1993).

diversos tratamentos térmicos que se caracterizan por empregar temperaturas de síntese relativamente baixas e tempos de tratamento curtos.

Dentro desta categoría atopamos distintos métodos, pero no desenrolo deste traballo empregamos unicamente dous deles: a técnica de Pechini e o método de descomposición de nitratos. A continuación referirémonos ós seus fundamentos.

Os detalles concretos da síntese dos distintos compostos deste traballo describiranse individualmente nos capítulos dedicados a cada un deles (véxase capítulo 4 páxina 60, cap. 5 páx. 96, cap. 6 páx. 113, cap. 7 páx. 136 e cap. 8 páx. 158).

- Técnica de Pechini⁵⁷:

Esta técnica pertence a un grupo de métodos de química suave denominados sol-xel. Nos métodos sol-xel aprovéitase a capacidade dalgúns compostos de coordinar catións e formar xeles en disolución acuosa. Estes métodos consisten en disolver as sales ou óxidos dos catións metálicos necesarios nun disolvente apropiado para posteriormente complexalos cun ácido orgánico que actúa como ligando. Posteriormente teñen lugar unha serie de reaccións químicas de hidrólise, condensación e polimerización que producirán un xel que contén os catións distribuídos de xeito homoxéneo. Por último procédese á descomposición térmica do mesmo que dará lugar a un po moi fino e reactivo que constitúe o material precursor.

No caso do método de Pechini, ademais do ácido orgánico engádese á disolución un polialcohol que dará lugar a unha policondensación e á formación de moléculas orgánicas moi longas que levan coordinados ós catións metálicos. No noso caso como ácido orgánico empregamos ácido cítrico e como polialcohol etilenglicol. Ó quentar a disolución fórmase un residuo moi viscoso que conserva a composición catiónica da disolución inicial. Ó seguir aumentando a temperatura obtense unha masa solidificada das mesmas características que se descompón dando lugar ó material precursor.

En xeral, os métodos sol-xel presentan a ventaxa de permitir un maior control do tamaño de partícula debido á maior reactividade dos precursores.

⁵⁷ Licci F., Besagni T., Rinaldi L., *European Patent Appl. No. 85860253-2* (1985).

Esto débese a que o material precursor está formado por fases moi finamente divididas, dun tamaño de varios centos de Å, nas que a estequiometría e homoxeneidade da disolución de partida se manteñen perfectamente. Deste xeito os procesos de difusión transcórron a través de tan so 10-50 celas unidade (no método cerámico os recorridos eran da orde de 10000 celas unidade).

- Método de descomposición de nitratos:

Consiste en disolver en ácido nítrico (~30%) os reactivos de partida, que poden ser óxidos ou carbonatos dos metais necesarios. A posterior evaporación da disolución dá lugar a unha mestura de nitratos que descompón ó alcanzar unha temperatura de aproximadamente 500°C. Obtense un precursor formado por unha mestura homoxénea de óxidos finamente divididos que presentan unha reactividade moi superior á dos compostos de partida. Ó someter este precursor a posteriores tratamentos térmicos obtense facilmente o produto final.

É un método sinxelo e rápido co que se consegue que as posibles fases secundarias non aparezan con tanta frecuencia e que as temperaturas e tempos de tratamento sexan máis baixas e curtos, respectivamente. A utilización deste método permite obter tamaños de gran inferiores ós obtidos polo método cerámico pero en xeral superiores ós que se obteñen polos métodos sol-xel.

2.2. Caracterización estrutural:

A formación e evolución das fases cristalinas durante as distintas etapas da síntese, así como a caracterización estrutural dos produtos obtidos, realizouse a temperatura ambiente mediante a técnica de difracción de raios X de po cristalino (XRD).

Na maioría dos casos o equipo empregado foi o difractómetro Siemens D-5000 con radiación $\text{Cu}(K_{\alpha}) = 1.5418 \text{ \AA}$ equipado cun monocromador de grafito existente na Unidade de Análise Estrutural dos Servizos de Apoio á Investigación da Universidade da Coruña.

Este difractómetro foi controlado dende un ordenador equipado co software de tratamento DiffractPlus.

Para a mostra Fe_2OBO_3 a difracción de raios X foi obtida cun difractómetro PANalytical X'Pert PRO Alpha1 con radiación de $\text{Co}(K_\alpha)= 1.7890 \text{ \AA}$. Foi empregada radiación de cobalto para evitar a fluorescencia dos catións de ferro. O equipo pertence ó grupo de Química do Estado Sólido dirixido por Matt. Rosseinsky, pertencente ó Departamento de Química da Universidade de Liverpool (UK).

As condicións de medida foron: 40 kV, 30 mA, cun intervalo angular de medida de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Para o seguimento inicial da evolución das mostras empregouse unha velocidade de barrido de $1^\circ/\text{min}$ (paso= 0.050° , tempo de paso= 3s). Para o refinamento dos difractogramas tralo tratamento final das mostras empregouse unha velocidade de varrido máis lenta, de $0.09^\circ/\text{min}$ (paso= 0.015° , tempo de paso= 10s) e nalgúns casos maiores intervalos angulares de medida.

Os parámetros reticulares e estruturais refináronse mediante o método de Rietveld utilizando o programa Rietica⁵⁸ que está baseado nun programa de D. B. Wiles e R. A. Young (Programa DBW3.2, Physics and Engineering Experimental Station, Atlanta, Georgia 30332, USA). A forma de perfil empregada foi a función Pseudo-Voigt asimétrica, que é unha combinación lineal dunha función gaussiana e outra lorentziana.

2.3. Caracterización microestrutural:

Microscopía Electrónica de Varrido:

Para a observación da morfoloxía, homoxeneidade e tamaño de partícula dos materiais policristalinos utilizouse un microscopio electrónico de varrido (SEM) Jeol 6400 existente na Unidade de Microscopía dos Servicios de Apoio á Investigación da Universidade da Coruña. Dito microscopio está equipado cun espectómetro de dispersión de raios X (EDS) que permitiu realizar un estudo semicuantitativo da composición das mostras.

As mostras pouco condutoras foron preparadas para a observación metalizándoas cunha fina capa de ouro (20 nm) mediante o uso dun equipo de pulverización catódica da casa BALTEC, modelo SCD-004.

⁵⁸ C.J. Howard, H. Hunter, B.A. Rietica, "A Computer Program for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns" Australian Nuclear Science and Technology Organization Lucas Heights Research Laboratories.

Microscopía Electrónica de Transmisión e Difracción de Electróns:

Estes estudos realizáronse tan so nalgunhas mostras nas que consideramos que este aspecto non estaba o suficientemente tratado na bibliografía e era importante para o noso traballo.

Estes estudos realizáronse nun microscopio electrónico de transmisión JEOL de 200 kV, modelo JEM-2010 HT pertencente á Unidade de Microscopía dos Servicios de Apoio á Investigación da Universidade da Coruña. O equipo ten un filamento de LaB₆ e traballa a un potencial de aceleración 200 kV. Está equipado ademais cun brazo analítico de dobre inclinación e cun espectómetro de dispersión de raios X (EDS).

As mostras foron preparadas para o seu estudio moendo unha cantidade moi pequena das mesmas e dispersándoa en 2-propanol con axuda de ultrasóns. Varias gotas da suspensión foron posteriormente depositadas sobre unha reixa de cobre recuberta con formvar e sombreada con grafito.

Para interpretar as imaxes de alta resolución obtidas realizáronse simulacións empregando o programa JEMS⁵⁹.

Os parámetros fundamentais do microscopio que se tiveron en conta á hora de obter e simular as imaxes foron:

- Coeficiente de aberración esférica: $C_s = 0.5$ mm
- Coeficiente de aberración cromática: $C_c = 1.2$ mm
- Dispersión do foco: 43 nm

Os valores dos parámetros de cela e posicións atómicas precisos para realizar as simulacións tomáronse dos datos obtidos mediante o refinamento Rietveld dos difractogramas de raios X.

2.4. Medida da resistividade eléctrica d.c.:

As medidas de resistividade eléctrica d.c. realizadas sobre algunhas das mostras leváronse a cabo no laboratorio de Magnetismo do departamento de Física Aplicada da Universidade de Santiago de Compostela.

⁵⁹ P. Stadelmann, JEMS ems java version (2001).

O equipo empregado permite medir a resistencia dos materiais no rango de temperaturas $77 \leq T(K) \leq 350$. A intensidade de corrente empregada dependerá da resistencia concreta de cada material, sendo na maioría dos casos de 0.1 mA.

Para a realización das medidas utilizouse o método estándar das catro puntas. O seu fundamento é o seguinte: mediante dúas puntas externas faise pasar unha corrente a través da mostra. Mediante dúas puntas internas mídese o potencial xenerado pola mostra ó pasar a corrente.

A ventaxa deste método é que a alta impedancia do voltímetro provén da mostra e non dos contactos, o que permite eliminar erros nas medidas.

Para obter datos que non dependen da xeometría da mostra empregamos a resistividade (ρ), que está relacionada coa R mediante a expresión:

$$\rho = R A / l$$

donde l é a distancia entre os dous puntos entre os que se mide a voltaxe e A é a área da sección perpendicular á dirección da corrente.

2.5. Caracterización dieléctrica:

O equipo empregado para realizar a caracterización dieléctrica das mostras pertence ó grupo de Magnetismo do departamento de Física Aplicada da Universidade de Santiago de Compostela.

O equipo, que se esquematiza na figura 2.1, consta dun condensador de caras plano-paralelas acoplado a un medidor LCR de precisión Agilent 4284A coa opción de rango de tensión e corrente ampliados. Este equipo é capaz de medir no rango de frecuencias entre 20 Hz e 1 MHz dende 110 K ata 350 K. O condensador está montado nunha caixa de aluminio enfriada con nitróxeno líquido, que incorpora calefactores e termopares para axustar a temperatura mediante un controlador deseñado a tal efecto.

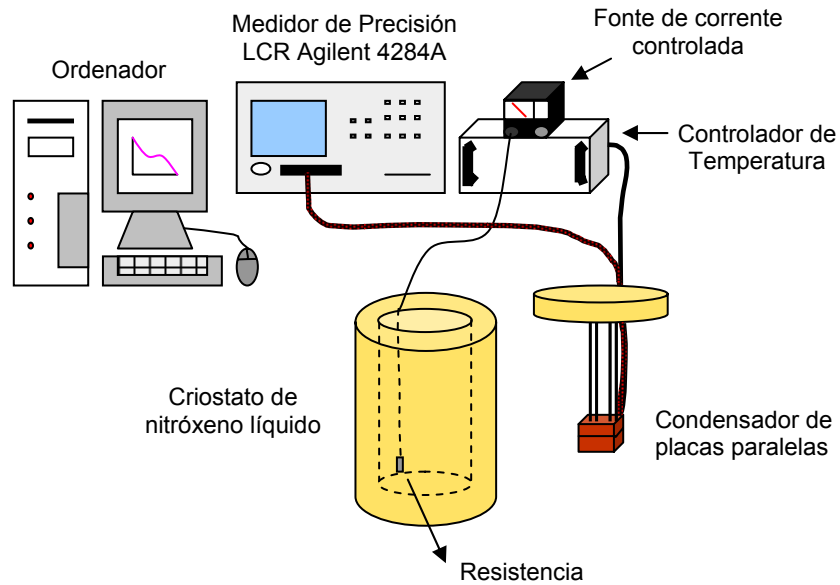


Fig. 2.1: Esquema do equipo de medidas dieléctricas.

Para comprobar o correcto funcionamento do equipo experimental mediuse unha mostra comercial de SrTiO_3 , obténdose valores análogos ós atopados na bibliografía⁶⁰.

Para realizar estes estudos as mostras preparáronse en forma de pastilla con caras planas e paralelas que se cortaron en forma de paralelepípedo de área A e grosor d . Sobre ambas caras depositáronse a alto *vacío* sendas capas de ouro para asegurar un bo contacto co equipo de medida. Nalgúns casos, como comentaremos nos seguintes capítulos, tamén se empregaron outro tipo de contactos como prata ou pintura de prata.

O equipo permite obter para cada temperatura valores de capacidade C e resistencia R ó longo do rango de frecuencias f . Estes datos foron tratados matematicamente para obter os correspondentes valores de ϵ' , ϵ'' e $\tan \alpha$ en función da frecuencia segundo as seguintes ecuacións:

⁶⁰ R. Viana, P. Lunkenheiner, J. Hemberger, R. Böhmer, A. Loidl. *Phys. Rev. B.*, 50, 601 (1994).

$$\varepsilon' = \frac{C d}{\varepsilon_0 A} \quad \varepsilon'' = \frac{1}{R \varepsilon_0 \omega} \frac{d}{A} \quad \tan \alpha = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

sendo ε_0 a permitividade dieléctrica do *vacío* e $\omega = 2\pi f$.

Para obter os diagramas de impedancia complexa a partir das medidas dieléctricas determináronse Z' e Z'' , que veñen dadas polas expresións:

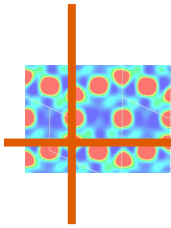
$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad Z'' = R \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}$$

Os diagramas de impedancia complexa obtidos axustáronse co fin de obter o circuíto equivalente utilizando o programa LEVMW⁶¹. Os elementos empregados á hora de obter os circuítos equivalentes foron resistencias (R), capacitancias (C) e circuítos de elementos distribuídos (DE). Como circuíto DE empregouse o DE2 proposto polo programa LEVMW e que representa unha impedancia que varía coa frecuencia segundo a seguinte expresión:

$$DE2 = \frac{1}{T(i\omega)^\psi}$$

Deste xeito, o elemento DE correspóndese cunha impedancia que depende da frecuencia e presenta un ángulo de fase no plano complexo. O expoñente ψ determina este ángulo.

⁶¹ J. Ross Macdonald, LEVM version 8.0 Complex Nonlinear Squares Fitting Program (2003).



3. Composto $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

3.1. Introducción:

O noso interese no composto CaMn₇O₁₂ deriva do feito de que segundo a información bibliográfica pode describirse como unha perovskita dobre que presenta o fenómeno de orde de carga cunha temperatura de transición extraordinariamente alta: T_{CO}= 440 K. É polo tanto un composto ideal para comezar a nosa búsqueda de altas constantes dieléctricas asociadas ó fenómeno electrónico de orde de carga.

Presentamos a continuación os aspectos máis destacados do exhaustivo estudio que realizamos sobre este material. Empezaremos facendo un breve repaso bibliográfico das propiedades coñecidas deste composto para a continuación referirnos a como foi sintetizado e caracterizado no noso caso. Unha vez neste punto, centraremos no estudio das súas propiedades dieléctricas, análise mediante espectroscopía de impedancias e discusión e interpretación de resultados.

3.2. Revisión bibliográfica:

O óxido CaMn₇O₁₂ foi preparado por primeira vez baixo condicións de altas presións e altas temperaturas por Bochu e colaboradores⁶², aínda que posteriormente mostras policristalinas deste material poideron ser obtidas a presión ambiental e temperaturas máis moderadas mediante o método cerámico^{63,64} ou de coprecipitación de hidróxidos⁶⁵.

Bochu e colaboradores realizaron tamén por primeira vez un estudio detallado da estrutura mediante difracción de neutróns e refinamento polo método de Rietveld⁶⁴.

Dende o punto de vista estrutural o composto CaMn₇O₁₂ pertence á familia de perovskitas complexas de fórmula xeral (A A'₃)B₄O₁₂. Se a fórmula do composto se escribe da forma (CaMn⁺³)₃(Mn⁺³Mn⁺⁴)₄O₁₂ vese de forma máis clara a súa relación coa estrutura perovskita de fórmula ABO₃. As posicións A están polo tanto ocupadas por dous ions distintos que ademais presentan

⁶² B. Bochu, J. Chenavas, C. Joubert e M. Marezio, *J. Solid State Chem.*, 11, 88 (1974).

⁶³ H. S. Horowitz e J.M. Longo, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1359 (1978).

⁶⁴ B. Bochu, J. L. Buevoz, J. Chenavas, A. Collomb, C. Joubert e M. Marezio, *Solid State Commun.*, 36, 133 (1980).

⁶⁵ I. O. Troyanchuk e A. N. Chobot, *Crystallogr. Rep.*, 42 [6], 983 (1997).

orde catiónica perfecta de longo alcance en proporción 1:3 e as posicións B por ions manganeso.

O pequeno tamaño dos catións A e A' induce un xiro moi considerable dos octaedros $[MnO_6]$ que forman unha rede tridimensional compartindo tódolos vértices. Ademais, un cuarto das posicións A sufren unha distorsión icosaédrica para acoller ós catións Ca^{+2} , e os tres cuartos restantes dan lugar a prismas rómbicos que acomodan os catións Jahn-Teller Mn^{+3} .

Pola súa banda, para $T > 440$ K os ions das posicións B (Mn^{+3} e Mn^{+4}) ocupan ó azar as posicións B.

Estes feitos dan lugar a unha superestrutura complexa de perovskita con simetría cúbica de arista $a \sim 2a_0$ (sendo a_0 a arista tipo na perovskita ideal $a_0 \sim 3.7$ Å) pertencente ó grupo espacial $Im\bar{3}$ e con dúas fórmulas por cela unidade ($Z=2$). Na figura 3.1 móstrase esta estrutura cúbica correspondente a esta fase de alta temperatura.

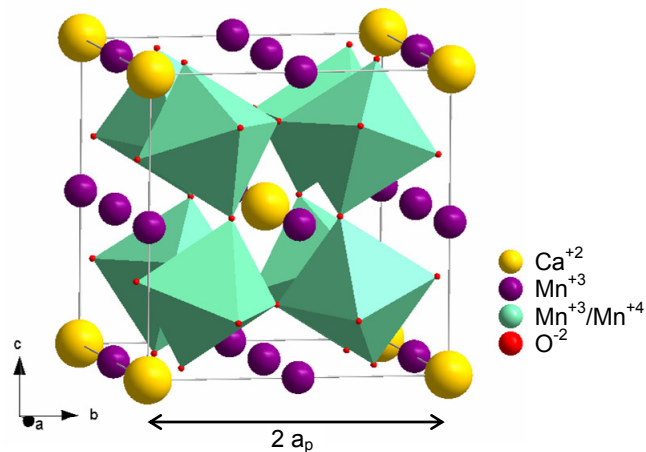


Fig. 3.1: Estrutura cúbica que presenta o $CaMn_7O_{12}$ a $T > 440$ K.

Estudios de difracción de raios X en función da temperatura puxeron de manifesto que este composto sofre unha transición de fase estrutural a $T \sim 440$ K, pasando de presentar unha estrutura de simetría cúbica ($Im\bar{3}$) e carga deslocalizada a presentar unha estrutura de simetría trigonal ($R\bar{3}$)

con orde de carga e orde orbital⁶⁵. Deste xeito a $T < 440$ K as posicións octaédricas B están ocupadas de forma ordenada e diferenciada polos catións Mn^{+3} e Mn^{+4} .

Tres cuartos destas posicións B están polo tanto ocupadas por catións Jahn-Teller Mn^{+3} , coordinados por octaedros de osíxenos que se contraen apicalmente para estabilizar a estrutura, mentres que os octaedros de osíxeno en torno ó Mn^{+4} apenas se distorsionan. Como consecuencia neste caso a cela unidade é oito veces a da perovskita ideal e presenta os parámetros de cela $a_{\text{hex}}=10.464$ e $c_{\text{hex}}=6.343$ Å. A figura 3.2 mostra esta superestructura correspondente á fase con orde de carga.

Este óxido mixto representou o primeiro exemplo de valencia mixta Mn^{+3}/Mn^{+4} no sistema Ca-Mn-O, e o primeiro tamén no que a orde catiónica se establece en ambas posicións da estrutura perovskita⁶⁴. Os catións Mn ocupan tres posicións cristalográficamente independentes, e dúas delas presentan dúas distorsións Jahn-Teller diferentes.

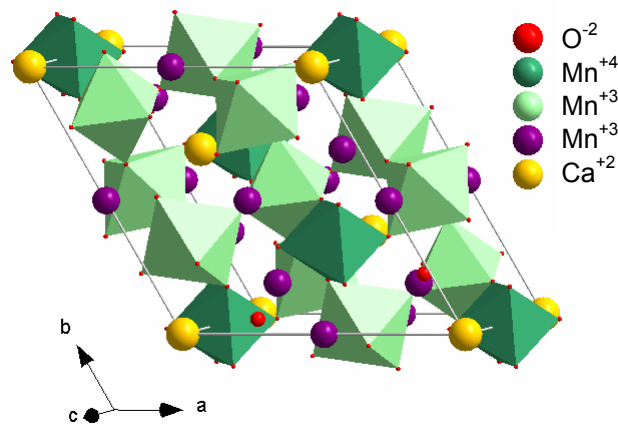


Fig. 3.2: Estrutura trigonal que presenta o $CaMn_7O_{12}$ a $T < 440$ K.

A temperatura de transición é relativamente alta para tratarse dunha manganita. Estudos de difracción de neutróns e radiación sincrotrón⁶⁶ mostran que as dúas fases cristalográficas cúbica e trigonal coexisten no material entre 409 e 448 K. A fracción de volume de fase de carga

⁶⁶ R. Przenioslo, Wouter van Beek, I. Sosnowska, *J. Phys.: Condens. Mater.*, 14, 5747 (2002).

deslocalizada aumenta coa temperatura ata alcanzar o 100% a aproximadamente 460 K. Ambas fases teñen dominios de cómo mínimo 150 nm na rexión de coexistencia.

A transición de fase cúbica a trigonal está acompañada por un salto dunha orde de magnitude na resistividade do composto⁶⁵. Antes da temperatura de transición, a dependencia coa temperatura do logaritmo da resistividade é practicamente lineal. Por encima da temperatura de transición a resistividade diminúe do mesmo xeito que na maioría dos dieléctricos ou semicondutores. En calquera caso a resistividade da fase cúbica é dúas ordes de magnitude maior que os valores típicos dos óxidos metálicos (~0.03 Ωcm).

En canto ás propiedades magnéticas, o composto presenta orde magnética de longo alcance por debaixo dos 86 K. Entre os 50 e os 86 K existen dúas fases magnéticas diferentes: unha ferrimagnética e outra modulada. Por debaixo dos 50 K ambas fases magnéticas son moduladas⁶⁷.

Dende o punto de vista dieléctrico non había ningunha caracterización previa á realización dos nosos estudos.

3.3. Síntese das mostras:

Para preparar o composto CaMn₇O₁₂ empregamos a técnica de Pechini. Partiuse de cantidades estequiométricas de CaCO₃ (>99%, Fluka) e Mn(NO₃)₂·5.3 H₂O (98%, Aldrich) que se disolveron en ácido cítrico 1 M. A continuación engadiuse un volume equivalente de etilenglicol. A disolución obtida diluíuse en auga e someteuse a unha evaporación lenta a 200 °C ata a formación dunha resina que se descompuxo a 400 °C. As cinzas resultantes sometéronse a un pretratamento térmico a 800 °C durante 48 horas, e despois a distintos tratamentos térmicos acumulativos (850°C/48 h e 900°C/48 h) realizándose moendas intermedias tras cada un deles.

Unha vez obtida a fase desexada preparáronse mostras con diferente tamaño de gran. Con ese fin diferentes fraccións prensadas en forma de discos da mostra inicial foron sometidas a tratamentos térmicos a temperaturas cada vez máis altas e durante tempos máis longos, tal e como

⁶⁷ R. Przenioslo, I. Sosnowska, D. Hohlwein, T. Hauß, I. O. Troyanchuk, *Solid State Commun.*, 111, 687 (1999).

se indica na táboa 3.1. A temperatura máxima de quecemento, limitada pola temperatura de fusión do composto CaMn₇O₁₂, foi de 975 °C.

Os tamaños de partícula (ϕ) que se mostran na táboa foron obtidos mediante microscopía electrónica de varrido, tal e como se indicará posteriormente no apartado 3.5.

Mostra	Tratamentos térmicos		ϕ (μm)	
CMO1	925°C/ 24+24h		0.4	
CMO2	925°C/ 24+24h	950°C/ 24+24h	0.5	
CMO3	925°C/ 24+24h	950°C/ 24+24+24h	0.6	
CMO4	925°C/ 24+24h	950°C/ 24+24h	975°C/ 24+24h	1

Táboa 3.1: Tratamentos térmicos empregados para a obtención das diferentes mostras. ϕ refírese ó diámetro das partículas de cada mostra.

3.4. Caracterización estrutural:

Os resultados de difracción de raios X para as diferentes mostras de CaMn₇O₁₂, indican que a fase maioritaria é a desexada. Sen embargo, ésta vai acompañada de pequenas cantidades de Mn₂O₃ e Mn₃O₄ que aparecen como fases secundarias (figura 3.3). A análise dos difractogramas mediante o método de Rietveld permitiu refinar os parámetros reticulares ($a_{\text{hex}} \sim 10.457 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} \sim 6.342 \text{ \AA}$) e cuantificar as impurezas, obténdose que estas representan en tódolos casos cantidades inferiores ó 2%. Estes resultados concordan cos doutros autores⁶⁶, que prepararon o material mediante outros métodos e que tamén atopan grandes problemas para obter a fase pura.

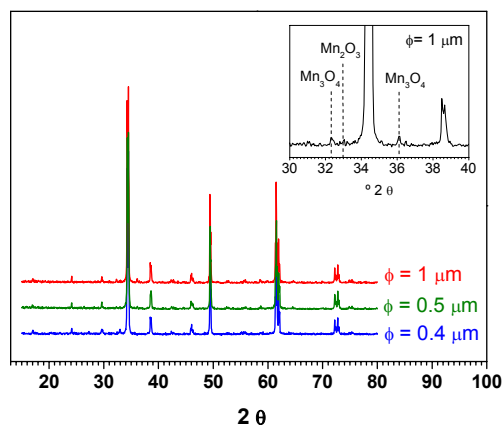


Fig. 3.3: Difractogramas correspondentes a algunhas das diferentes mostras obtidas. ϕ refírese ó tamaño de gran das partículas de cada mostra. Detalle: Rexión na que aparecen as impurezas de Mn_3O_4 e Mn_2O_3 .

Na táboa 3.2 poden verse os valores dos parámetros de cela e índices de discrepancia obtidos no refinamento Rietveld para cada unha das diferentes mostras. Os valores dos parámetros de cela concordan cos descritos na bibliografía.

$CaMn_7O_{12}$	$\phi \sim 0.4 \mu m$	$\phi \sim 0.5 \mu m$	$\phi \sim 0.6 \mu m$	$\phi \sim 1 \mu m$
a (Å)	10.4579 (2)	10.4579 (2)	10.4575(1)	10.4575(1)
c (Å)	6.3422 (1)	6.3425 (1)	6.3419(2)	6.3220(4)
R_{wp}	11.67	12.83	11.67	11.66
R_{exp}	9.89	10.50	10.52	10.44
G.O.F.	1.39	1.49	1.23	1.25

Táboa 3.2: Parámetros de cela e índices de discrepancia obtidos tras o axuste das estruturas.

Na figura 3.4 móstrase como exemplo o difractograma refinado da mostra con diámetro de partícula igual a $1 \mu m$. Ademais, a táboa 3.3 mostra as posicións atómicas obtidas tras o refinamento para a fase $CaMn_7O_{12}$.

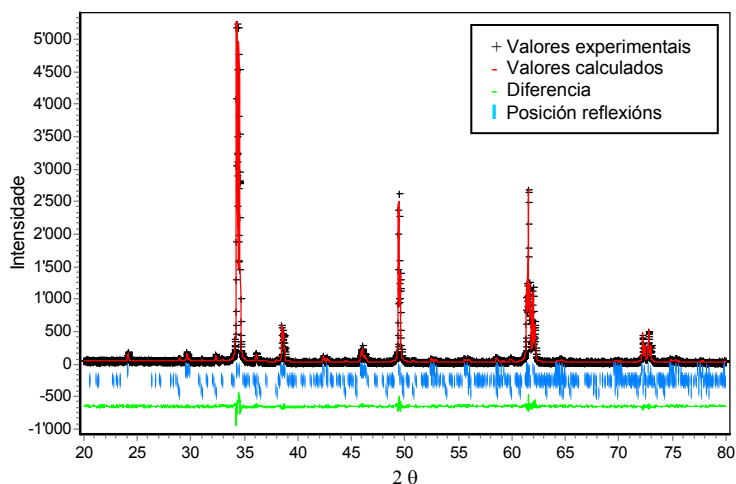


Fig. 3.4: Difractograma refinado correspondiente a muestra CaMn₇O₁₂ ($\phi \sim 1\mu\text{m}$).

Átomo	x	y	z
Ca ⁺²	0.0000	0.0000	0.0000
Mn ⁺³ (posición A)	0.5000	0.0000	0.0000
Mn ⁺³ (posición B)	0.5000	0.5000	0.5000
Mn ⁺⁴	0.0000	0.0000	0.5000
O ⁻²	0.2223(5)	0.2721(4)	0.0793(6)
O ⁻²	0.3407(5)	0.5207(7)	0.3400(9)

Táboa 3.3: Posicións atómicas obtidas tras o refinamento Rietveld para a fase maioritaria CaMn₇O₁₂ da mostra con $\phi \sim 1\mu\text{m}$.

3.5. Caracterización morfolóxica:

En canto á morfoloxía das mostrás preparadas, os resultados de microscopía electrónica de varrido revelan que estas son homoxéneas e están formadas por partículas pseudo-esféricas. Como era de esperar o tamaño de partícula aumenta en función da temperatura de síntese. Tal e como se mostrou na táboa 3.1 segundo os tratamentos térmicos utilizados obtivéronse mostrás con diámetro de partícula aproximado de 0.4, 0.5, 0.6 e 1 μm . Algunhas destas micrografía móstranse na figura 3.5.

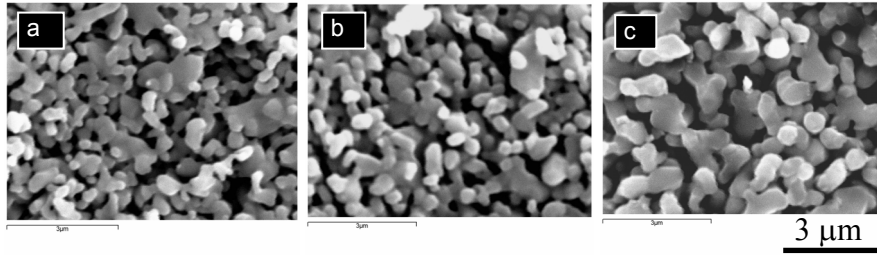


Fig. 3.5: Exemplos de micrografías da mostra CaMn₇O₁₂ con diferente tamaño de partícula: (a) ~0.4 μm; (b) ~0.5 μm; (c) ~1 μm.

3.6. Propiedades dieléctricas:

Para a medida da súa permitividade dieléctrica complexa as mostras preparáronse en forma de pastilla con caras planas e paralelas (área típica ~0.12 cm²).

Para tratar de separar as contribucións intrínsecas das extrínsecas ó comportamento dieléctrico do composto leváronse a cabo distintos tipos de estudos en función dos seguintes parámetros extrínsecos á natureza do material:

- Tamaño de partícula
- Tipo de contactos
- Grosor da pastilla

Os estudos sobre a influencia do tamaño de gran realizáronse coas mostras CMO1, CMO2 e CMO4 empregando os típicos contactos de ouro. Para determinar a influencia dos contactos utilizouse a mostra CMO3. Para este fin a mostra foi recuberta ademais de con ouro, con prata electrodepositada e con pintura de prata. Esta mostra tamén se utilizou para preparar dúas pastillas de diferente grosor (0.65 e 1.1 mm) e estudar a influencia do mesmo nas propiedades dieléctricas do material.

En primeiro lugar exporemos os resultados obtidos para a mostra con maior diámetro de partícula ~1 μm para despois comparar entre si os resultados para as mostras con diferente tamaño de gran. Posteriormente falaremos da

influencia do grosor da pastilla. Todos estes datos serán obxecto de estudio mediante IS.

3.6.1. Comportamento dieléctrico da mostra CaMn₇O₁₂ ($\phi = 1\mu\text{m}$):

A figura 3.6 mostra os valores da parte real da constante dieléctrica ϵ'_r deste material, obtidos en función da temperatura. Nesta gráfica pode observarse como o valor de ϵ'_r , que é da orde de 30-50 a baixas temperaturas, crece de forma espectacularmente pronunciada a partir dunha temperatura determinada, alcanzando valores moi altos ($\epsilon'_r \gg 10^4$) a temperatura ambiente. Estes valores extraordinariamente elevados da constante dieléctrica obtidos para esta mostra son varias ordes de magnitude superiores ós acadados por dieléctricos comerciais.

Debido a esta enorme variación do valor de ϵ'_r , para facilitar a visualización dos resultados empregamos a escala logarítmica. Esta escala será tamén a empregada na maioría dos casos para representar a frecuencia de medida e as variacións de ϵ''_r e $\tan \alpha$.

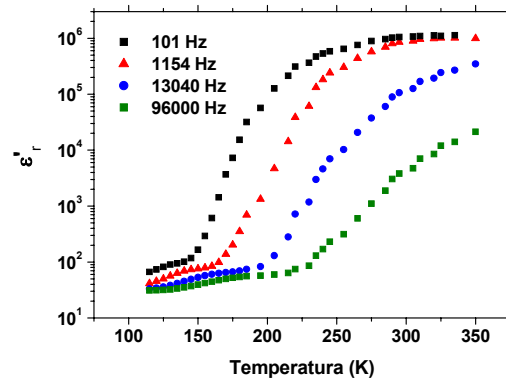


Fig. 3.6: Parte real da permitividade dieléctrica do CaMn₇O₁₂ ($\phi \sim 1\mu\text{m}$) en función da temperatura.

A medida que aumenta a frecuencia, o incremento de ϵ'_r coa temperatura é menor e máis lento, de modo que a unha temperatura dada a constante dieléctrica medida utilizando frecuencias máis baixas é, en xeral, maior que se se utilizan frecuencias máis altas. Ademais, obsérvase que a

temperatura á cal ten lugar o incremento de ϵ'_r é maior a medida que aumenta a frecuencia.

Cabe sinalar que estes resultados son moi similares ós atopados na bibliografía para o CaCu₃Ti₄O₁₂, composto que tal e como mencionamos na introdución puxo de actualidade o tema das constantes dieléctricas “xigantes”⁶⁸.

Na figura 3.7 móstrase o comportamento de ϵ'_r en función da frecuencia. Para as temperaturas máis altas pode verse como a constante dieléctrica se mantén en valores moi altos e constantes durante un certo rango de frecuencias dando lugar a unha meseta, e posteriormente descende de forma acusada a medida que aumenta a frecuencia. Dita meseta esténdese ata frecuencias maiores a medida que aumenta a temperatura de modo que a 350 K o valor tan alto de $\epsilon'_r \sim 10^6$ se mantén ata frecuencias de 10^4 Hz. Para as temperaturas máis baixas a constante dieléctrica descende en todo o rango de frecuencias, aínda que o descenso acusado se produce ás frecuencias máis baixas.

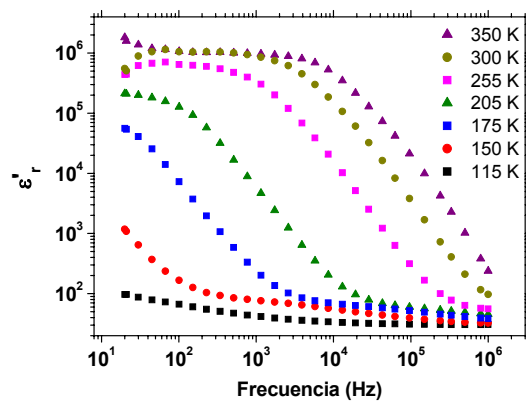


Fig. 3.7: Parte real da permitividade dieléctrica do CaMn₇O₁₂ ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$) en función da frecuencia a distintas temperaturas.

⁶⁸ Subramanian M. A., Li D., Duan N., Reisner B. A., Sheight A. W., *J. Solid State Chem.*, 151, 323 (2000).

En canto á parte imaxinaria da permitividade dieléctrica ε''_r , esta presenta valores moi altos que diminúen linealmente coa frecuencia, tal e como se observa na figura 3.8.

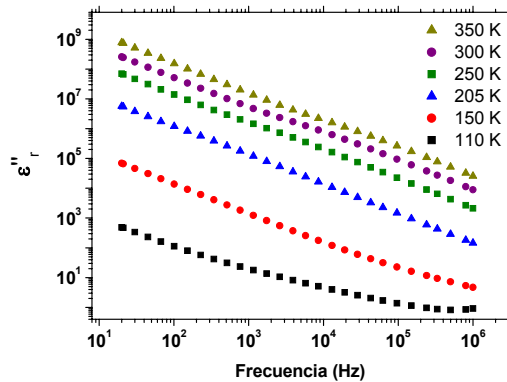


Fig. 3.8: Parte imaxinaria da permitividade dieléctrica do CaMn₇O₁₂ ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$) en función da frecuencia a distintas temperaturas.

A tanxente de perdas $\tan \alpha = \varepsilon''_r / \varepsilon'_r$, outro parámetro de gran interese no comportamento dieléctrico, é relativamente elevada neste material (figura 3.9), presentando valores entre 0.03 e 400 dependendo da temperatura e da frecuencia.

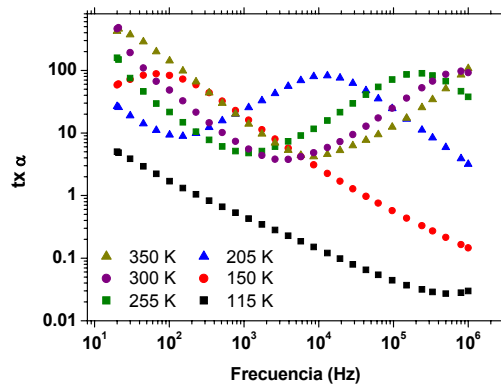


Fig. 3.9. Tanxente de perdas do CaMn₇O₁₂ ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$) en función da frecuencia a diferentes temperaturas.

A condutividade total desta mostra obtida a partir de medidas de condutividade a.c. móstrase na figura 3.10. Como se pode ver o material non é completamente aillante e a súa condutividade aumenta ó aumentar a temperatura. Os valores de σ_{ac} para cada temperatura mantéñense constantes ata unha frecuencia de aproximadamente 10^3 Hz, producíndose a continuación un aumento que é máis pronunciado a medida que aumenta a temperatura.

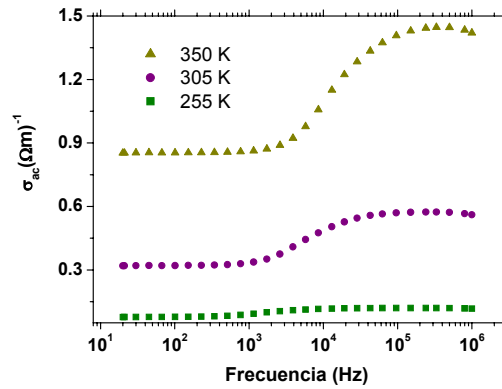


Fig. 3.10: Variación da condutividade ac en función da frecuencia para o CaMn₇O₁₂ ($\phi \sim 1 \mu m$) a diferentes temperaturas.

3.6.2. *Influencia do tamaño de partícula:*

Se agora comparamos o comportamento das mostras de distinto tamaño de gran, obtemos os resultados que se mostran a continuación.

En canto ó valor da constante dieléctrica, esta diminúe varias ordes de magnitude a medida que diminúe o tamaño de partícula, tal e como se observa nas figuras 3.11 e 3.12, nas que representamos a súa variación coa temperatura e coa frecuencia. Ademais, a extensión da meseta no dominio de frecuencias diminúe tamén ó diminuír o tamaño de gran destas mostras policristalinas. De calquer xeito, a baixas temperaturas e altas frecuencias o valor de ϵ'_r para estas mostras tende a converxer a un valor similar de ~ 30 .

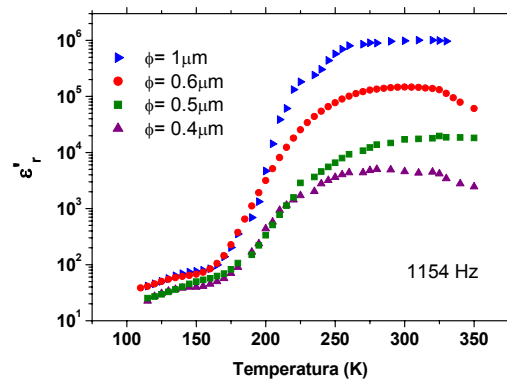


Fig. 3.11: Variación da constante dieléctrica do CaMn₇O₁₂ en función da temperatura para mostrás con diferentes tamaños de partícula.

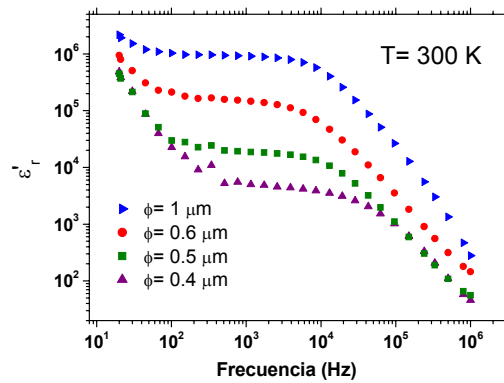


Fig. 3.12: Variación da constante dieléctrica do CaMn₇O₁₂ en función da frecuencia para mostrás con diferentes tamaños de partícula.

En canto á tanxente de perdas, vemos como estas aumentan a medida que diminúe o tamaño de gran (figura 3.13).

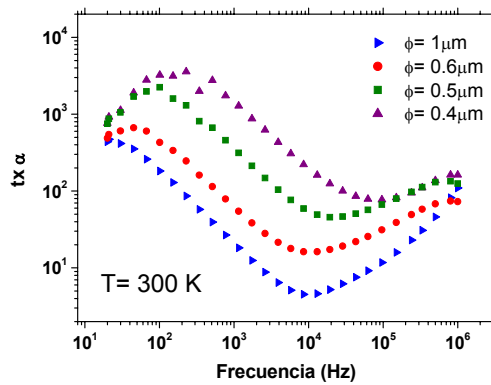


Fig. 3.13: Variación da tanxente de perdas en función da frecuencia para as mostras CaMn₇O₁₂ con diferentes tamaños de partícula.

3.6.3. Influencia do tipo de contactos:

Os resultados mostrados ata o momento corresponden a mostras medidas utilizando contactos de ouro electrodepositados.

Para determinar a influencia do tipo de contactos nos valores da constante dieléctrica e tanxente de perdas desta mostra realizáronse ademais medidas con contactos de prata electrodepositados, e pintura de prata.

Na figura 3.14 pode verse como os valores da constante dieléctrica diminúen unha orde de magnitude ó empregar contactos de pintura de prata, e case dúas ordes de magnitude cos contactos de prata electrodepositados.

O feito de que as medidas con diferentes contactos conduzan a variacións nos resultados xa supón unha evidencia de que existen factores extrínsecos ó material que están contribuíndo ós valores de permitividade dieléctrica medidos.

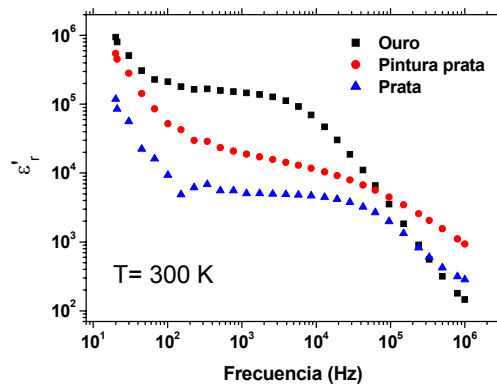


Fig. 3.14: Influencia do tipo de contactos na dependencia da ϵ'_1 coa frecuencia para a mostra CaMn₇O₁₂ ($\phi \sim 0.6 \mu\text{m}$).

O comportamento presenta diferencas moito máis acusadas na rexión de baixas e medias frecuencias. Para as frecuencias máis altas o comportamento é máis semellante.

Na figura 3.15 móstrase a dependencia coa frecuencia da tanxente de perdas. Neste caso os dous tipo de contactos de prata presentan factores de perdas semellantes en todo o rango de frecuencias. Sen embargo ata frecuencias de 10^4 Hz a mostra con contactos de ouro presenta valores inferiores da tanxente de perdas, para pasar a presentar valores superiores a frecuencias máis altas.

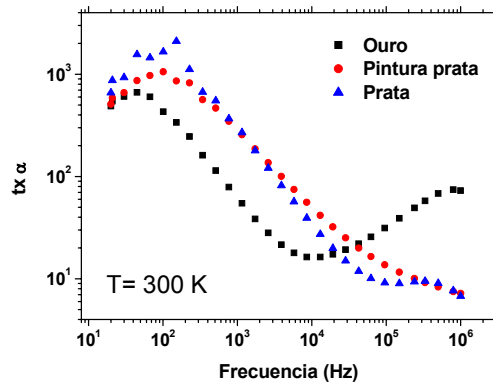


Fig. 3.15: Influencia do tipo de contactos na tanxente de perdas para a mostra CaMn₇O₁₂ ($\phi \sim 0.6 \mu\text{m}$).

3.6.4. Influencia do grosor da pastilla:

Na figura 3.16 móstrase a variación da constante dieléctrica coa frecuencia para dúas pastillas da mostra con $\phi \sim 0.6 \mu\text{m}$ que só se diferencian no seu espesor (1.10 e 0.65 mm). Móstranse os resultados obtidos a tres temperaturas diferentes.

As diferencias máis acusadas atópanse a 300 K, onde a diferenza entre os valores da ϵ'_r na meseta pasan de ser superiores a 10^5 para a mostra máis grossa a pouco máis de 1000 para a máis delgada. Só ás frecuencias máis altas tenden a acercarse os valores.

Este feito de que o comportamento se iguale a altas frecuencias vese con claridade a 200 K. A esta temperatura as dúas mostras presentan valores de ϵ'_r diferentes para frecuencias inferiores ós 1000 Hz, pero a frecuencias máis altas pode observarse como as curvas coinciden.

Por último, para as temperaturas máis baixas a dependencia de ϵ'_r coa frecuencia é xa practicamente independente do grosor da pastilla.

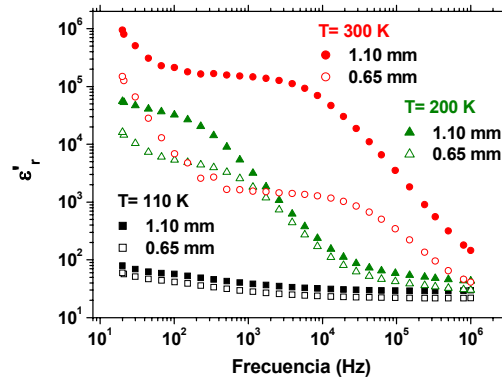


Fig. 3.16: Influencia do grosor da pastilla na dependencia da ϵ'_r coa frecuencia a diferentes temperaturas para a mostra CaMn₇O₁₂ ($\phi \sim 0.6 \mu\text{m}$).

Se analizamos agora as curvas da tanxente de perdas, volvemos a observar as mesmas tendencias. A maiores temperaturas e baixas frecuencias increméntanse as diferencias. Sen embargo, a baixas temperaturas ou temperaturas intermedias pero frecuencias máis altas as curvas coinciden totalmente, tal e como pode observarse na figura 3.17.

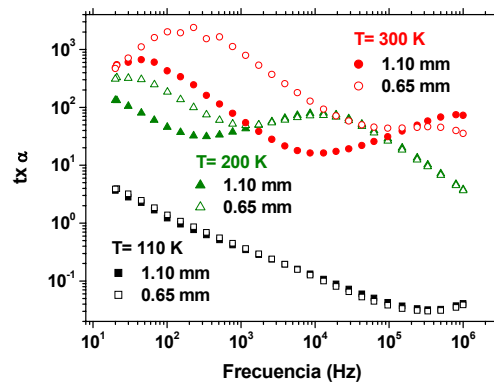


Fig. 3.17: Influencia do grosor da pastilla na dependencia da $\tan \alpha$ coa frecuencia a diferentes temperaturas para a mostra CaMn₇O₁₂ ($\phi \sim 0.6 \mu\text{m}$).

3.6.5. *Espectroscopía de Impedancias:*

Para tratar de separar as contribucións intrínseca e extrínseca recorreuse á análise dos diagramas de impedancia complexa, obtidos ó representar Z'' fronte a Z' . Tal e como se explicou na introdución deste traballo, no caso dunha sustancia dieléctrica nestas gráficas obtéñense arcos semicirculares que, se interceptan a orixe, son debidos á resposta intrínseca do material e que de non facelo, porían de manifesto a existencia de factores extrínsecos como fronteiras de gran ou electrodos que contribúen á resposta dieléctrica do mesmo^{69,70}.

Na figura 3.18 móstranse, a modo de exemplo, os diagramas de impedancia complexa que se obteñen para o material de $\phi = 1\mu\text{m}$ a tres temperaturas distintas. O estudio de ditos diagramas pode completarse coa obtención do circuíto equivalente que mellor simule dita resposta dieléctrica. Cada un dos diagramas que se presentan é representativo do que acontece nun determinado rango de temperaturas.

- Intervalo $110 \leq T \leq 150$: A baixas temperaturas obtense un único arco que intercepta a orixe de coordenadas, polo que é asimilable á resposta intrínseca do material. Dito arco pode axustarse a un circuíto equivalente que contén tres elementos conectados en paralelo: unha resistencia (R) que é independante da frecuencia, unha capacitancia (C), e un elemento distribuído (DE) que depende da frecuencia.

- Intervalo $150 \leq T \leq 250$: Para temperaturas superiores a 150 K obsérvase a aparición dun segundo semicírculo na rexión de baixas frecuencias. O semicírculo de altas frecuencias corresponde á resposta intrínseca do material, pero o novo arco pon de manifesto a existencia de efectos extrínsecos contribuindo á resposta dieléctrica. O circuíto equivalente correspondente a este diagrama consiste en dous elementos RC conectados en serie a un terceiro elemento consistente nunha R, unha C e un DE conectados en paralelo.

- $T \geq 250$: Cando a temperatura supera os 250 K aparece un único arco asimétrico que neste caso non intercepta a orixe, polo que para estas temperaturas estaríamos vendo fundamentalmente a resposta dieléctrica debida a factores extrínsecos. Este arco pode axustarse a dous elementos RC conectados en serie a outra R.

⁶⁹ D. C. Sinclair; T. B. Adams, F. D. Morrison, A. R. West, Appl. Phys. Lett., 80 (12), 2153 (2002).

⁷⁰ Ross Macdonald, J., "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1987.

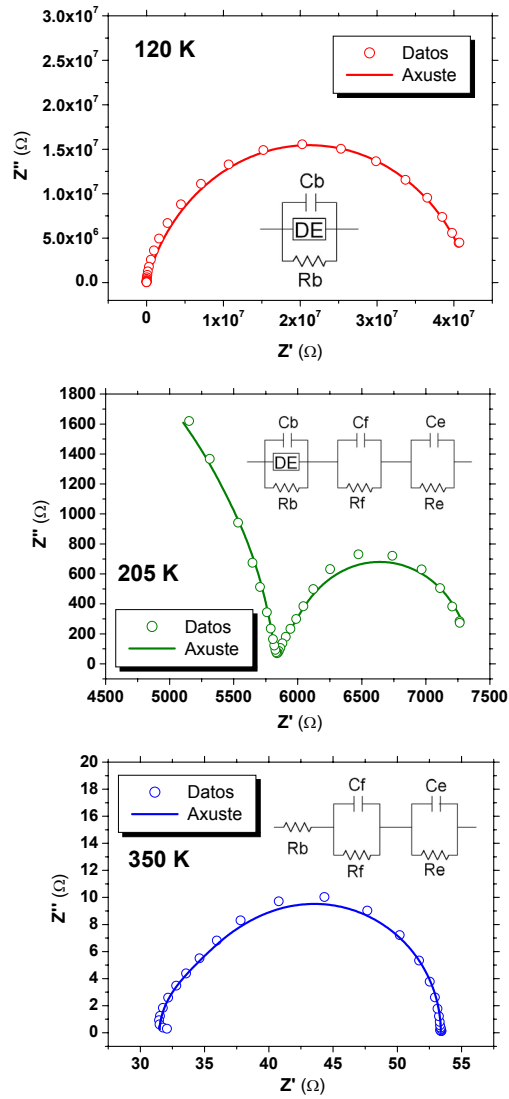


Fig. 3.18: Diagramas de impedancia complexa da mostra $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ ($\phi = 1\mu\text{m}$) representativos dos intervalos de temperatura mencionados e circuitos equivalentes correspondentes.

Se agora volvemos a analizar a curva de ε'_r vs T e a dividimos nestes mesmos intervalos (figura 3.19) observamos a seguinte evolución no valor da constante dieléctrica:

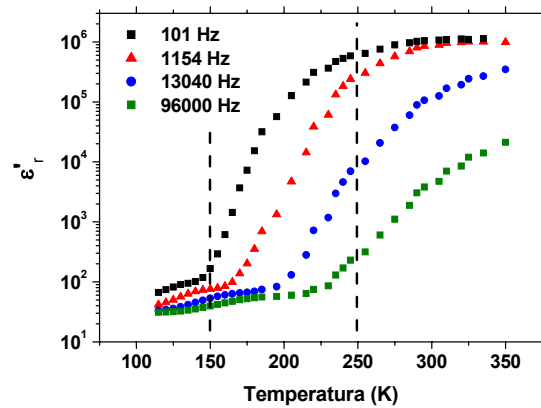


Fig. 3.19: Evolución da constante dieléctrica coa temperatura en cada un dos tres rangos de temperatura diferenciados por IS.

- A $T \leq 150$ K a ε'_r presenta os valores máis baixos, inferiores a 100 en todo o rango de frecuencias. Este sería o rango de temperaturas nos que a resposta é intrínseca ó material.
- No intervalo $150 \leq T \leq 250$ os estudos de IS mostraban unha resposta debida a fenómenos intrínsecos ou extrínsecos en función da frecuencia. A altas frecuencias obtíñamos o semicírculo debido a resposta intrínseca do material. Ó estudar a evolución da ε'_r vemos que para frecuencias altas segue tendo valores relativamente baixos. Sen embargo, a baixas frecuencias empezaban a aparecer os fenómenos extrínsecos. Isto correspóndese co pronunciado aumento de varias ordes de magnitude que experimenta o valor da ε'_r .
- A $T \geq 250$ K a ε'_r presenta os valores máis altos, acadando o 10^6 ás frecuencias máis baixas e 10^4 ás máis altas. Este sería o rango de temperaturas nos que unicamente estamos observando o efecto dos fenómenos extrínsecos ó material, como fronteiras de gran e electrodos.

A partir destes resultados tamén pode explicarse a evolución de ε'_r e $\tan \alpha$ en función do tipo de contactos ou do grosor da pastilla. En todos estes casos observábase que as diferencias no comportamento das diferentes mostras minimizábanse a baixas temperaturas e altas frecuencias. Isto era debido a

que era nesas condicións nas que se estaba observando o comportamento intrínseco do material. A baixas frecuencias ou temperaturas altas os efectos extrínsecos dominan as propiedades dieléctricas das diferentes mostras.

En resumo, a resposta deste material débese a tres rexións diferenciadas. En primeiro lugar temos a resposta intrínseca do material, comportamento asimilable ó dun condensador de capacidade C_b (capacidade do “bulk”) en paralelo con dúas resistencias, unha delas independente da frecuencia R_b (resistencia do “bulk”) e outra que varía con esta, e que é preciso introducir para reproducir o feito de que a partir dunha certa frecuencia a condutividade ac deste material varíe (figura 3.10). Por outra banda temos outras dúas contribucións de carácter extrínseco á mostra. Estas corresponderíanse coas fronteiras de gran e as barreiras Schottky⁷⁰ debidas ós electrodos, e poden axustarse a dous elementos RC independentes da frecuencia $R_f C_f$ (resistencia e capacidade das fronteiras de gran) e $R_e C_e$ (resistencia e capacidade dos efectos de electrodo).

Na táboa 3.4 móstranse os valores obtidos nos axustes para os diferentes elementos dos circuítos equivalentes no rango de temperaturas estudado.

T (K)	R_b (Ω)	C_b (pF)	R_f (Ω)	C_f (μ F)	R_e (Ω)	C_e (μ F)
115	9.29E ⁷	5.10	-	-	-	-
120	4.34E ⁷	4.51	-	-	-	-
125	2.09E ⁷	4.20	-	-	-	-
150	5.91E ⁵	3.48	-	-	-	-
175	4.30E ⁴	3.28	552	1.39	6143	1.09
185	1.80E ⁴	4.00	304	1.25	3097	1.10
195	1.21E ⁴	5.23	242	1.08	2333	1.06
205	5860	-	147	1.20	1338	1.07
230	1257	-	62	0.87	434	1.05
255	381	-	35	1.04	174	1.17
275	180	-	23	1.04	98	1.27
305	80	-	12	1.04	51	1.33
325	46	-	6.5	0.98	30	1.34
350	31	-	3.4	1.13	18	1.45

Táboa 3.4: Datos obtidos nos axustes para os elementos do circuítos equivalente para o CaMn₇O₁₂.

O valor de ϵ'_r intrínseco que pode calcularse a partir das capacidades C_b do circuito equivalente é da orde de 30 e correspóndese co que pode obterse da lectura directa a baixas temperaturas e altas frecuencias nas figuras 3.6 e 3.7. Este valor é bastante máis baixo que o das medidas experimentais, ás que polo tanto estarían contribuíndo de forma destacada os factores extrínsecos.

De calquera xeito, tendo en conta que a constante dieléctrica da maioría dos óxidos presenta valores entre 1 e 10, seguimos atopándonos ante un material cunha permitividade dieléctrica relativamente elevada.

Tendo en conta o resultado mencionado anteriormente na introdución e na motivación do presente traballo de que no óxido mixto $Pr_{0.77}Ca_{0.33}MnO_3$ se produce un aumento de varias ordes de magnitude na súa constante dieléctrica ó producirse o fenómeno electrónico de localización de carga a $T_{OC} \sim 225 K^{71}$, cremos que a separación de carga que se produce na transición electrónica de orde de carga podería estar dando lugar á aparición de dipolos eléctricos que serían parcialmente responsables das relativamente altas constantes dieléctricas intrínsecas observadas. Neste sentido, existen prediccions teóricas recentes que apoian esta idea⁷².

3.6.6. *Efecto Maxwell-Wagner:*

Os resultados analizados ata o momento revelan que a resposta dieléctrica medida corresponde a un sistema electricamente heteroxéneo consistente en rexións de diferentes condutividades. Para entender o seu comportamento imos recurrir polo tanto ó modelo Maxwell-Wagner (M-W), que se desenrolou precisamente para explicar as propiedades de sistemas con tales características.

Neste contexto, o condensador M-W típico⁷³ consiste na unión en paralelo de dous materiais diferentes (1) e (2), caracterizados polas súas constantes dieléctricas, condutividades e grosor ($\epsilon'_{r,1}$, σ_1 , d_1) e ($\epsilon'_{r,2}$, σ_2 , d_2) respectivamente, tal e como se mostra na figura 3.20.

⁷¹ J. Rivas, M. A. Señarís-Rodríguez, J. Mira, A. Fondado, B. Rivas-Murias, *Solicitud de Patente Española* No. P200300702 (2003).

⁷² D. V. Efremov, J. Van den Brink, D. I. Khomskii, *Nature Mater.*, 3, 853 (2004).

⁷³ J. C., Maxwell, *Electricity and Magnetism*, Ed. Clarendon Press, Oxford (1982).

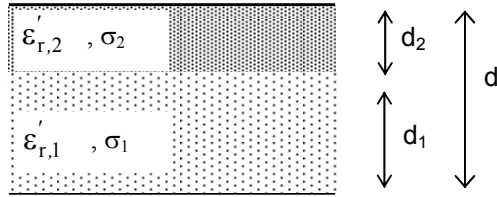


Fig. 3.20: Modelo de condensador M-W formado por dúas capas de materiais (1) e (2) diferentes.

Cando unha corrente eléctrica pasa a través da interfase entre dous medios de diferente condutividade as cargas superficiais apílanse na interfase. Baixo o efecto dunha voltaxe alterna externa este sistema dá lugar a un proceso de relaxación tipo Debye denominado relaxación Maxwell-Wagner.

Vamos a tratar de axustar os nosos datos a este modelo. A expresión de M-W para a parte real da permitividade dieléctrica é:

$$\epsilon'_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Nesta expresión ϵ_∞ é o valor da constante dieléctrica a altas frecuencias, ϵ_s é o valor da constante dieléctrica a baixas frecuencias, ω é o valor da frecuencia angular e τ o tempo de relaxación.

Na figura 3.21 móstrase a dependencia da constante dieléctrica coa temperatura para a mostra de $\phi=0.6 \mu\text{m}$ xunto cos correspondentes axustes M-W.

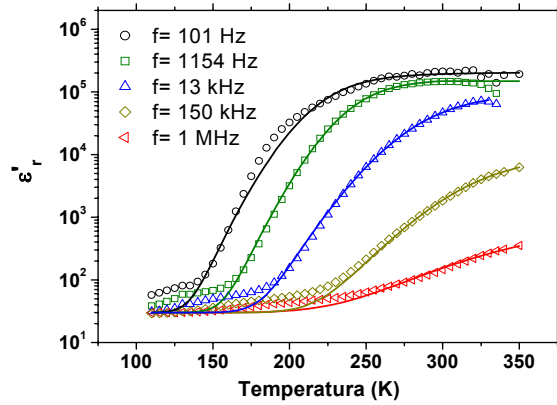


Fig. 3.21: Axustes M-W das curvas ϵ'_r vs T obtidas a diferentes frecuencias para a mostra de $\phi=0.6 \mu\text{m}$ con grosor de pastilla 1.1 mm. (Símbolos: datos experimentais. Liña continua: Axuste ó modelo M-W)

Na figura 3.21 pode observarse que a expresión de M-W axusta so parcialmente o comportamento observado. O modelo axusta moi ben o pronunciado aumento de ϵ'_r pero non explica o ombro máis pequeno e ancho que aparece a temperaturas inferiores. Isto débese a que o modelo M-W está formulado para un sistema no que existan unicamente dúas rexións de diferentes condutividades, pero neste caso temos tres, tal e como desvelou a IS.

Estas tres rexións poderían ser o interior dos grans, as fronteiras de gran e as barreiras Schottky debidas a efectos dos electrodos sobre a mostra. Ditas rexións esquematízanse na figura 3.22 e serían as responsables da resposta dieléctrica global observada.

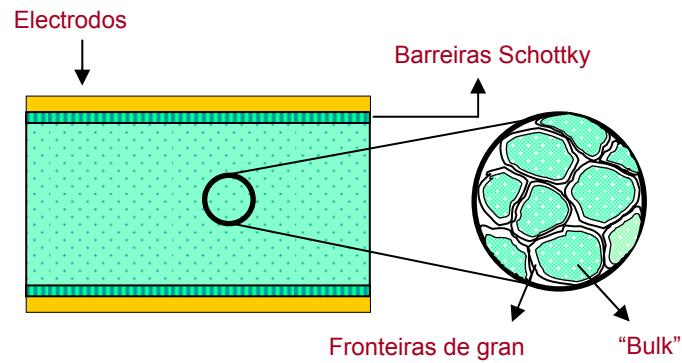


Fig. 3.22: Representación esquemática das tres rexións propostas para explicar o comportamento dieléctrico obtido para este composto.

Por último, para asignar a natureza de cada pico, imos comparar os experimentos feitos cambiando unicamente un dos efectos que os producen (fronteiras de gran ou barreiras Schottky). Variando o grosor da pastilla modificamos o número de fronteiras de gran sen cambiar os efectos de electrodo. Neste caso, comparando as figuras 3.21 e 3.23 obsérvase unha variación de máis dunha orde de magnitude no valor de ϵ'_r acadado tras o aumento pronunciado ó aumentar a temperatura pero non no valor acadado no ombro que aparece a temperaturas máis baixas.

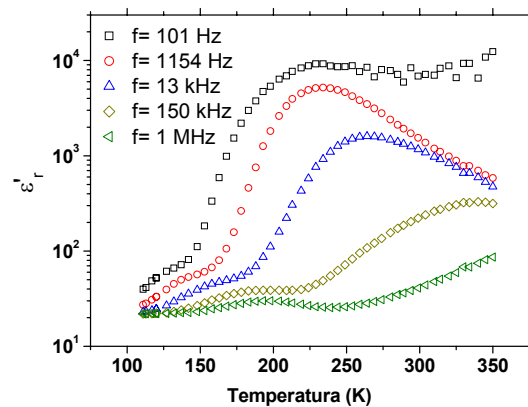


Fig. 3.23: Curvas ϵ'_r vs T obtidas a diferentes frecuencias para a mostra de $\phi=0.6 \mu\text{m}$ con grosor de pastilla 0.65 mm.

Pola contra, ó cambiar a natureza do electrodo observamos que cambia á temperatura á cal aparece o ombro, tal e como pode observarse na figura 3.24.

Ambos resultados indican que o pronunciado aumento se debe ó efecto das fronteiras de gran e que o ombro é o resultado das barreiras Schottky formadas nas rexións próximas ós electrodos.

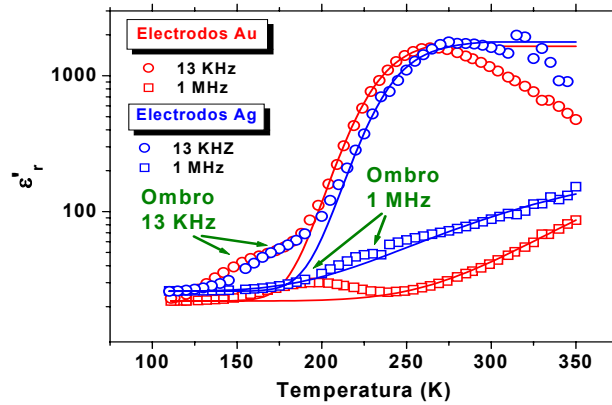


Fig. 3.24: Influencia do tipo de contacto empregado na posición do ombro. (Símbolos: datos experimentais. Liña continua: Axuste ó modelo M-W)

Este modelo Maxwell-Wagner (M-W) de polarización interfacial permítenos tamén explicar as variacións que observáramos no valor de ϵ'_r en función do tamaño de partícula.

Neste contexto e recordando o modelo de condensador proposto na figura 3.20 cómpre indicar que a constante dieléctrica a frecuencias altas $\epsilon'_{r,\infty}$ pode expresarse como⁷⁴:

$$\epsilon'_{r,\infty} = \frac{d\epsilon'_{r,1}\epsilon'_{r,2}}{\epsilon'_{r,1}d_2 + \epsilon'_{r,2}d_1} \quad [1]$$

namentres que a constante dieléctrica a baixas frecuencias (a denominada constante dieléctrica estática $\epsilon'_{r,s}$) pode expresarse como:

⁷⁴ A. von Hippel, "Dielectrics and Waves", Ed. Artech House: Boston, London (1954). [Reeditado en 1995].

$$\varepsilon'_{r,s} = \varepsilon'_{r,\infty} \left\{ 1 + d_1 d_2 \left(\frac{\frac{1}{\sigma_1} \sqrt{\frac{\varepsilon'_{r,1}}{\varepsilon'_{r,2}}} - \frac{1}{\sigma_2} \sqrt{\frac{\varepsilon'_{r,2}}{\varepsilon'_{r,1}}}}{\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2}} \right)^2 \right\} \quad [2]$$

Supoñendo que o material (1) representa o “bulk” do material (que da lugar ó comportamento intrínseco) e que o material (2) representa factores como interfase electrodo/mostra e fronteiras de gran (factores extrínsecos) e asumindo que $\sigma_1 \gg \sigma_2$, $d_1 \gg d_2$ e que $\varepsilon'_{r,1} \approx \varepsilon'_{r,2}$ obtemos da ecuación [1]:

$$\varepsilon'_{r,\infty} \approx \varepsilon'_{r,1} \quad [3]$$

e da ecuación [2]:

$$\varepsilon'_{r,s} \approx \varepsilon'_{r,1} \left\{ 1 + d_1 d_2 \left(\frac{\sigma}{d \sigma_2} \right)^2 \right\} \quad [4]$$

onde σ é a condutividade estática da mostra e pode expresarse como:

$$\sigma = d \left(\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2} \right)^{-1} \quad [5]$$

Dacordo coa expresión [2], un aumento das fronteiras de gran, d_2 , e unha diminución na condutividade da mostra dan lugar a unha diminución da constante dieléctrica estática, tal e como se observa nos resultados experimentais.

Por outra banda, a figura 3.25 mostra a variación do incremento da constante dieléctrica $\Delta\varepsilon'_r = \varepsilon'_{r,s} - \varepsilon'_{r,\infty}$ en función da inversa do tamaño de gran $1/\phi$. A dependencia observada nesta figura tamén pode ser explicada en base á ecuación [4].

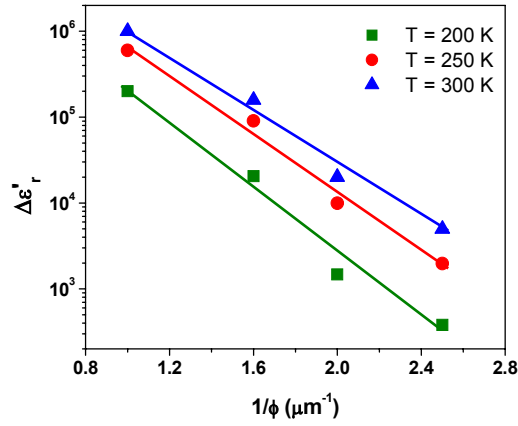


Fig. 3.25: $\Delta\varepsilon'_r$ (en escala logarítmica) en función da inversa do tamaño de partícula (ϕ) para tres temperaturas diferentes e correspondentes axustes lineais.

Neste contexto e segundo a ecuación [4] podemos expresar $\Delta\varepsilon'_r$ como:

$$\Delta\varepsilon'_r = \varepsilon'_{r,s} - \varepsilon'_{r,\infty} \approx \varepsilon'_{r,\infty} \frac{d_2}{d_1} \left(\frac{\sigma}{\sigma_2} \right)^2 \quad [6]$$

Se temos en conta que a dependencia do tamaño de partícula con estes factores pode expresarse como⁷⁵:

$$\frac{\sigma}{\sigma_2} \approx \sigma_0 e^{-\frac{A}{\phi}} \quad \text{e} \quad \frac{d_2}{d_1} = B \frac{1}{\phi} \quad [7]$$

onde A e B son constantes e ϕ é o diámetro das partículas, obtemos a seguinte expresión para $\log \Delta\varepsilon'_r$ sempre que $\log \phi$ presente un valor constante ou moi pequeno:

$$\log \Delta\varepsilon'_r \approx F - \frac{A}{\phi} \quad [8]$$

⁷⁵ J. I. Glittleman, Y. Goldstien, S. Bozowski, *Phys. Rev. B.*, 5, 3609 (1972).

onde F é unha constante. Esta ecuación [8] indica que, de cumprirse as condicións mencionadas, existe unha dependencia lineal do $\log \Delta \epsilon'_r$ coa inversa do tamaño de partícula. Dita dependencia móstrase na figura 3.25 para tres temperaturas diferentes.

3.7. Caracterización microestrutural:

A difracción de electróns e a microscopía electrónica de alta resolución son unhas ferramentas moi poderosas para poñer de manifesto e caracterizar fenómenos microestruturais tan abundantes en óxidos complexos como desorde, defectos, inhomoxeneidades locais, superestruturas, etc⁷⁶. Estes fenómenos, que non son detectados mediante os experimentos de difracción de raios X, poden afectar de modo moi importante ás propiedades de ditos materiais.

Para realizar este estudio microestrutural das mostras obtivéronse diagramas de difracción de electróns e imaxes de alta resolución de aproximadamente vinte cristais de CaMn₇O₁₂. Tódolos cristais foron previamente analizados mediante EDS para comprobar que a composición dos mesmos era a desexada e asegurarnos de que non fosen impurezas.

Os distintos diagramas de difracción de electróns obtidos poideron ser indexados cos parámetros de cela acadados mediante difracción de raios X, estando ademais tódalas reflexións permitidas polo grupo espacial $R\bar{3}$. Na figura 3.26 mostramos como exemplo dous diagramas de difracción obtidos correspondentes ós eixos de zona [0001] e $[11\bar{2}0]$.

⁷⁶ G. Van Tendeloo, *J. Mater. Chem.*, 8, 797 (1998).

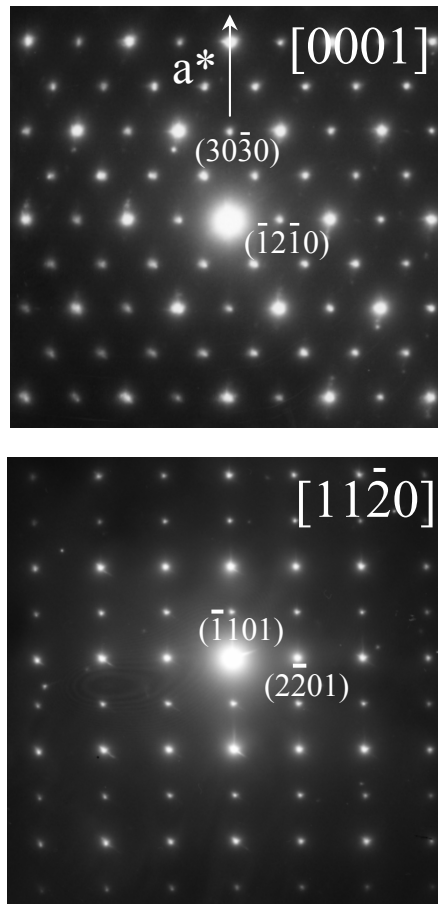


Fig. 3.26: Diagramas de difracción de electróns representativos da mostra $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ correspondentes ós eixos de zona $[0001]$ e $[11\bar{2}0]$.

Nas imaxes de alta resolución obsérvase en xeral que o composto presenta o ordenamento atómico esperado. Como exemplo móstranse as figuras 3.27 e 3.28 correspondentes ós eixos de zona analizados previamente mediante difracción de electróns.

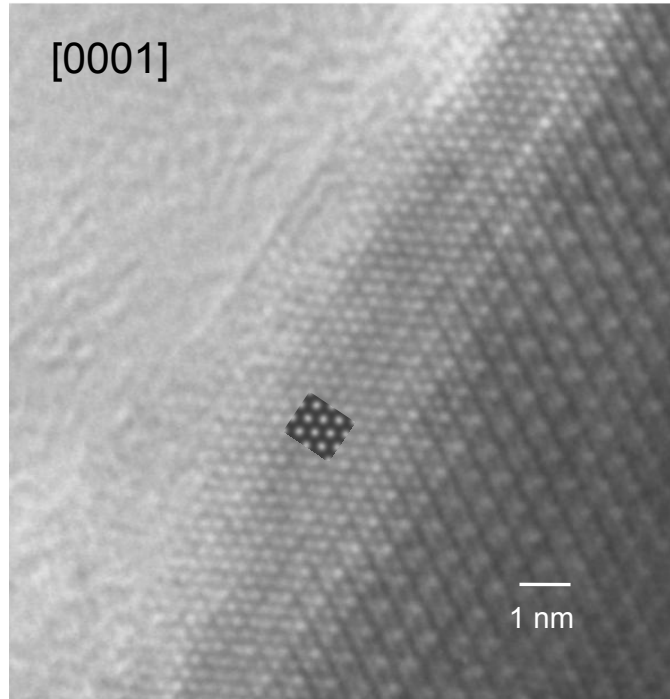


Fig. 3.27: Imaxe de microscopía electrónica de alta resolución dun cristal da mostra $CaMn_7O_{12}$ ó longo do eixo de zona $[0001]$. Na zona central da figura introduciuse unha imaxe simulada co programa JEMS, considerando un espesor de mostra de 1.9 nm e un valor de foco $\Delta f = 57$ nm.

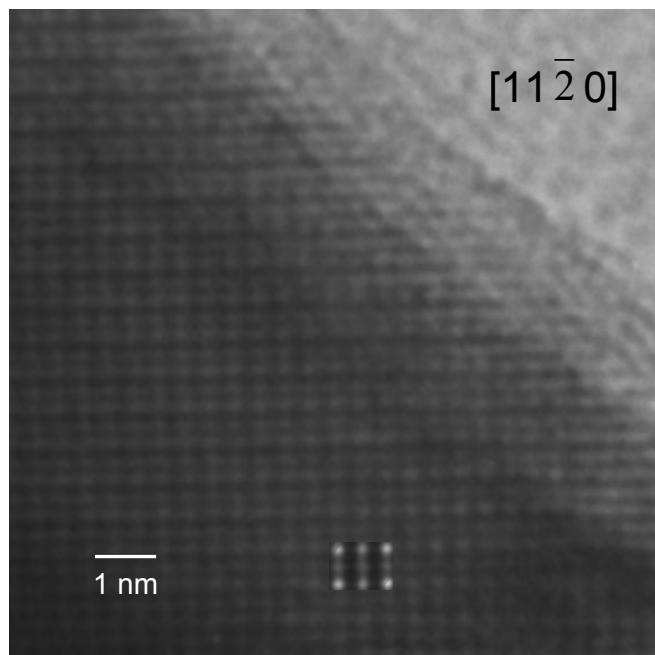


Fig. 3.28: Imaxe de alta resolución dun cristal da mostra $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ ó longo do eixo de zona $[11\bar{2}0]$. Na zona central da figura introduciuse unha imaxe simulada co programa JEMS, considerando un espesor de mostra de 2.1 nm e un valor de foco $\Delta f = 65$ nm.

Neste punto queremos mencionar que nas imaxes de alta resolución dos cristais deste composto ademais da estrutura perfectamente ordenada aparecen moi frecuentemente rexións macladas e nanodominios internos de diferente orientación. Un exemplo deste tipo de desordes estruturais no interior dos cristais pode verse na figura 3.29.

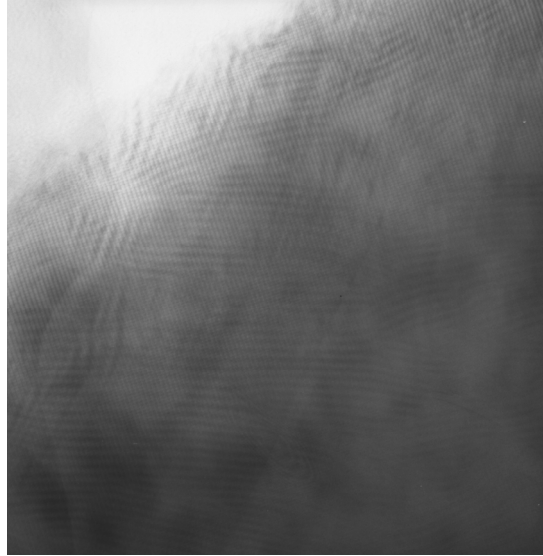


Fig. 3.29: Imaxe de alta resolución do eixo de zona $[11\bar{2}0]$ dun cristal de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ mostrando rexións macladas e nanodominios internos de diferente orientación.

Cabe destacar que estes e outros defectos como maclas, dislocacións, desorde composicional, etc. atópanse tamén en monocristais do composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ⁷⁷⁻⁸⁰. Ademais, se recordamos o exposto con anterioridade na introdución, os monocristais deste material seguían dando lugar á obtención da enorme constante dieléctrica característica do mesmo. Neste caso, as fronteiras de gran non podían ser xa un dos elementos responsables da obtención dun condensador multicapa. Para este composto esta gran variedade de defectos estruturais presentes nos monocristais son na actualidade os principais sospeitosos dos efectos de barreira que dan lugar á interesante resposta dieléctrica observada.

⁷⁷ J. Li, M. A. Subramanian, H. D. Rosenfeld, C. Y. Jones, B. H. Toby, A. W. Sleight, *Chem. Mater.*, 16, 5223 (2004).

⁷⁸ J. Li, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *Solid State Commun.*, 135, 260 (2005).

⁷⁹ T-T. Fang, C. P. Liu., *Chem. Mater.*, 17, 5167 (2005).

⁸⁰ T-T. Fang, H-K. Shiau., *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [11], 2072 (2004).

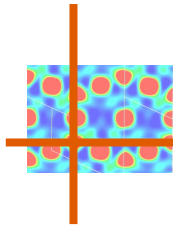
Debido a isto, non podemos descartar completamente a idea de que tamén no caso do noso composto $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ estes defectos internos dos cristais estean xogando algún papel na resposta dieléctrica obtida, nen que non sexan unha das rexións de diferente condutividade atopadas por IS.

Sen embargo, dado que nós non realizamos medidas dieléctricas en monocristais senón unicamente en mostras policristalinas, cando a IS detecta tres tipos diferentes de contribucións, a solución máis sinxela e probable parécenos a proposta anteriormente: “bulk”, fronteiras de gran e efectos de electrodo. Dende o noso punto de vista, no caso do composto $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ cremos que as posibles diferencias na resistividade destas rexións poden ser responsables en gran medida do achatamento do semicírculo do “bulk” (recordamos que esta perturbación se debía a unha distribución de resistencias en torno a unha media). Parecenos máis probable que estes defectos internos causen este efecto en vez de dar lugar a outro arco de resistencia totalmente diferente no diagrama de impedancias.

3.8. Conclusións:

- O composto $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ puido ser preparado como material policristalino de tamaño de partícula controlado ($\phi = 0,4, 0,5, 0,6$ e $1 \mu\text{m}$) mediante a técnica de química suave denominada técnica de Pechini.
- Estudiamos as propiedades dieléctricas das mostras policristalinas $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ atopando unha constante dieléctrica moi elevada a temperatura ambiente ($\epsilon'_r > 10^4$), que fai que sexa un material moi atractivo dende o punto de vista tecnolóxico sempre e cando se consigan minimizar as súas perdas dieléctricas.
- Este valor sorprendentemente elevado da ϵ'_r aumenta ó aumentar o tamaño de gran ou o grosor da pastilla. Tamén é máis elevado ó empregar electrodos de ouro respecto ós de prata.
- A contribución de fenómenos extrínsecos ós altos valores de ϵ'_r atopados é polo tanto moi importante. O valor xigante da constante dieléctrica é resultado dun sistema heteroxéneo no que existen rexións de diferentes condutividades, tal e como propón o modelo de Maxwell-Wagner.
- Mediante IS determinouse que na resposta dieléctrica do noso sistema participan tres contribucións: un “bulk” aillante (resposta intrínseca) e dúas contribucións extrínsecas que nunha primeira aproximación atribuímos a fronteiras de gran e barreiras Schottky de carácter semiconductor.

- Nembargantes, a existencia de maclas e nanodominios de diferente orientación no interior dos cristais postas de manifesto mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución tamén poderían xustificar en parte o comportamento electricamente inhomoxéneo deste material.
- A constante dieléctrica intrínseca calculada para este material a partir da análise dos diagramas de impedancia complexa é da orde de 30, valor relativamente alto para este tipo de compostos e que podería estar relacionada coa existencia do fenómeno electrónico de orde de carga existente neste composto. Dita contribución intrínseca vese moi modificada pola participación de factores extrínsecos, especialmente a temperaturas superiores ós 175 K, dando lugar ás altas constantes dieléctricas atopadas a temperatura ambiente.



4. *Compostos $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$*
($x = 0.3, 0.5$)

4.1. Introducción:

Para tratar de obter máis información do que ocorre por encima e por debaixo da temperatura de orde de carga imos dopar o composto $CaMn_7O_{12}$ con cobre, xa que segundo a bibliografía isto fai diminuír a T_{CO} . Ademais, se o grao de dopaxe é suficientemente elevado chega a destruírse completamente o estado de orde de carga e o correspondente composto serviríanos de referencia para comparar cos outros da serie que si presentan o fenómeno.

Máis concretamente, ó preparar estes compostos dopados con cobre $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ preténdese obter dous novos tipos de mostras. A primeira delas terá unha temperatura de orde de carga que caerá dentro do noso rango de medida. Con este fin escóllese a composición $x=0.3$, que segundo a bibliografía presenta $T_{CO}=310$ K. Na segunda das mostras preténdese eliminar o fenómeno de CO así que o grao de dopaxe seleccionado será $x=0.5$. Deste xeito, o noso obxectivo é ver se estas mostras poden axudarnos a determinar se a CO afecta dalgún xeito ás propiedades dieléctricas destes materiais.

4.2. Revisión bibliográfica:

Os compostos $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ son manganitas tipo perovskita que presentan unha composición intermedia entre o $CaMn_7O_{12}$ (que como explicamos no capítulo anterior presenta estrutura trigonal a temperatura ambiente, grupo espacial $R\bar{3}$) e o $CaCu_3Mn_4O_{12}$ (composto de estrutura cúbica a temperatura ambiente, grupo espacial $Im\bar{3}$)^{81,82}.

Segundo estudos de Troyanchuk e colaboradores⁸³, a familia de compostos $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ ($x \leq 0.5$) presentan unha fase cúbica de alta temperatura e unha fase trigonal de baixa temperatura. A temperatura de transición diminúe ó aumentar o contido en cobre dos materiais. Para o $CaMn_7O_{12}$ esta temperatura era de 440 K, mentres que para o $CaCu_{0.3}Mn_{6.7}O_{12}$ ($x=0.3$) é 310 K. Para graos de dopaxe iguais ou superiores a $x \geq 0.4$, suxeriuse que

⁸¹ J. Chenavas, J. C. Joubert, M. Marezio, B. Bochu, *J. Solid State Chem.*, 14, 25 (1975).

⁸² Z. Zeng, M. Greenblatt, J. E. Sunstrom, M. Croft, S. Khalid, *J. Solid State Chem.*, 147, 185 (1999).

⁸³ I. O. Troyanchuk e A. N. Chobot, *Crystallogr. Rep.*, 42 [6], 983 (1997).

a posible transición de fase cúbica a trigonal ten lugar por debaixo dos 100 K⁸³. Estudos estruturais recentes⁸² confirman que os compostos con $x \geq 0.5$ presentan a temperatura ambiente unha estrutura cúbica descrita polo grupo espacial $Im\bar{3}$.

Ademais das interesantes propiedades estruturais, o $CaCu_{0.38}Mn_{6.62}O_{12}$ presenta orde magnética de longo alcance. Estudos de difracción de neutróns demostran que existe orde magnética modulada⁸⁴ por debaixo dos 45 K.

Respecto ás propiedades dieléctricas destas mostras, non temos constancia da existencia de datos previos á realización deste traballo.

4.3. Síntese das mostras:

As mostras $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ ($x=0.3$ e $x=0.5$) foron preparadas polo método de Pechini de forma análoga á mostra $CaMn_7O_{12}$. Como reactivos de partida empregáronse neste caso $CaCO_3$ (>99%, Fluka), $Mn(NO_3)_2 \cdot 5.3H_2O$ (98%, Aldrich) e $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (98%, Aldrich). As cinzas iniciais foron sometidas a dous pretratamentos térmicos a 800°C/48 h e 850°C/48h antes de ser empastilladas e tratadas durante 36h a 900°C. Tras moer e volver a empastillar as mostras foron sometidas a un derradeiro tratamento térmico a 925°C durante 48h.

4.4. Caracterización estrutural:

Segundo os resultados de difracción de raios X e posterior refinamento Rietveld dos datos obtidos, a mostra con $x=0.3$ presenta a temperatura ambiente mestura de fases de simetría cúbica $Im\bar{3}$ e trigonal $R\bar{3}$. Sen embargo a mostra con $x=0.5$ presenta unicamente a fase de simetría cúbica. Como exemplo a figura 4.1 mostra o axuste Rietveld do difractograma correspondente á mostra con $x=0.3$.

Para esta mostra $CaCu_{0.3}Mn_{6.7}O_{12}$ o refinamento da estrutura permitiu determinar tamén a porcentaxe coa que está presente cada unha das fases.

⁸⁴ R. Przenioslo, M. Regulski, I. Sosnowska, R. Schneider, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 14, 1061 (2002).

Deste xeito atopouse que a fases trigonal e cúbica representan un 68% e un 32% do total respectivamente.

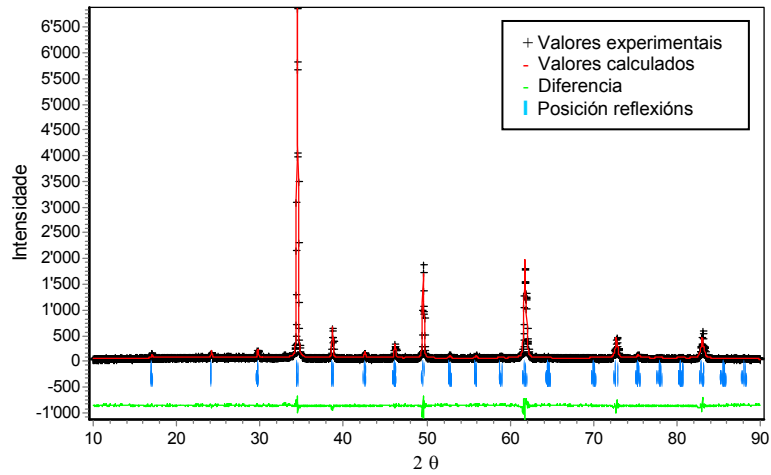


Fig. 4.1: Axuste Rietveld do difractograma de RX da mostra $CaCu_{0.3}Mn_{6.7}O_{12}$.

Para estas mostras os valores correspondentes ós parámetros de cela e factores de bondade dos axustes móstranse na táboa 4.1.

	$CaCu_{0.3}Mn_{6.7}O_{12}$		$CaCu_{0.5}Mn_{6.5}O_{12}$
G. E.	$R\bar{3}$	$Im\bar{3}$	$Im\bar{3}$
a (Å)	10.4234	7.3538	7.3452
c (Å)	6.3558	-	-
R_{wp}	12.01		6.83
R_p	9.90		5.58
G.O.F.	1.69		1.50

Táboa 4.1: Parámetros de cela e índices de discrepancia das mostras $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ obtidos mediante o refinamento Rietveld.

Por outra banda, a táboa 4.2 mostra como exemplo as posicións atómicas obtidas tras o refinamento para mostra con $x=0.5$.

Átomo	x	y	z
Ca ²⁺	0.0000	0.0000	0.0000
Mn ⁺³ /Cu ⁺² (posición A)	0.0000	0.5000	0.5000
Mn ⁺³ /Mn ⁺⁴ (posición B)	0.2500	0.2500	0.2500
O ²⁻	0.0000	0.1770(3)	0.3065(6)

Táboa 4.2: Posicións atómicas obtidas tras o refinamento para a mostra $CaCu_{0.5}Mn_{6.5}O_{12}$

4.5. Resistividade d.c.:

Os resultados da medida da resistencia d.c. das mostras en función da temperatura representáanse na figura 4.2. Tal e como pode observarse, para a mostra con $x=0.3$ a dependencia do logaritmo da resistividade co inverso da temperatura desvíase do comportamento lineal a $T=310$ K, temperatura á que ten lugar a transición de orde de carga. Pola contra, a mostra con $x=0.5$ presenta un comportamento lineal en todo o intervalo de temperatura estudado non atopándose evidencias de orde de carga neste composto.

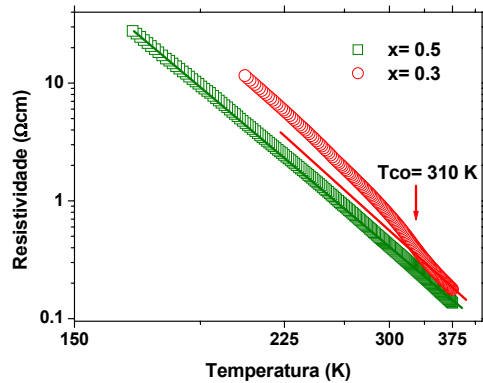


Fig. 4.2: Resistividade (escala logarítmica) en función da temperatura (escala inversa) para as mostras dopadas con cobre.

Por outra banda cómpre sinalar que estas mostras presentan unha condutividade varias ordes de magnitude superior á mostra sen dopar, sendo a mostra $x=0.5$ a máis condutora.

4.6. Propiedades dieléctricas:

Se analizamos as curvas que representan a permitividade dieléctrica real en función da frecuencia das mostras vemos que unha vez máis a constante dieléctrica presenta valores moi altos, superiores a 10^6 a baixas frecuencias e altas temperaturas.

Na figura 4.3 móstranse como exemplo os resultados para a mostra $x=0.3$. Como se pode ver, o valor da constante dieléctrica presenta un valor moi alto que se mantén durante un determinado rango de frecuencias para despois diminuír bruscamente a partir dunha frecuencia que tamén depende da temperatura. No intervalo de temperaturas máis baixo (entre os 110 e os 150 K) as curvas presentan incluso unha segunda meseta cun valor da permitividade de $\epsilon'_r \sim 10^3$ antes dun novo descenso da mesma.

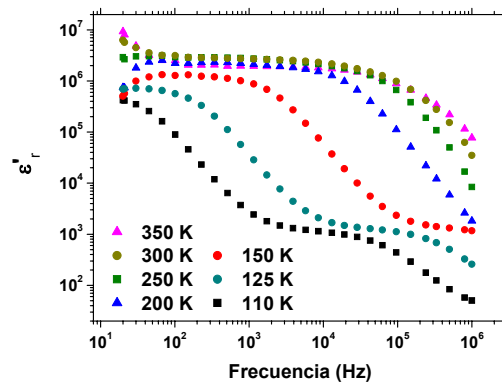


Fig. 4.3: Permitividade dieléctrica real en función da frecuencia a diferentes temperaturas para a mostra $CaCu_{0.3}Mn_{6.7}O_{12}$.

Os valores da tanxente de perdas destas mostras son tamén considerablemente altos, variando entre 1 e 500 en función da frecuencia e da temperatura, tal e como se mostra na figura 4.4.

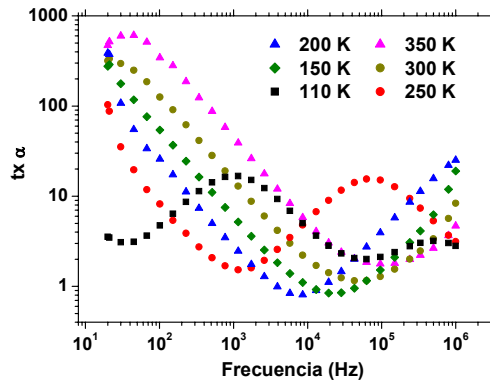


Fig. 4.4: Tanxente de perdas en función da frecuencia a diferentes temperaturas para a mostra $CaCu_{0.3}Mn_{6.7}O_{12}$.

Se analizamos a variación de ϵ'_r coa temperatura obtemos a gráfica que se mostra na figura 4.5. A constante dieléctrica presenta xa valores de $\epsilon'_r \sim 1000$ a $T \sim 100$ K, e aumenta espectacularmente ata $\epsilon'_r > 10^6$ ó aumentar a temperatura, valor que se mantén a partir dos 150 K.

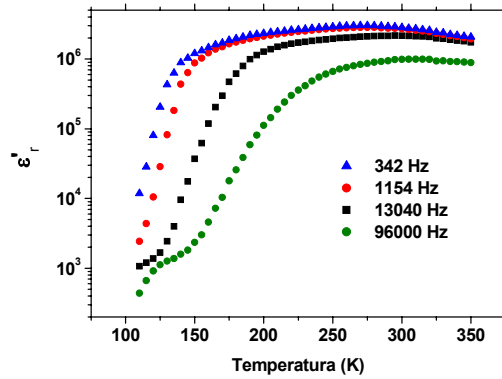


Fig. 4.5: Permittividade dieléctrica real en función da temperatura para a mostra $CaCu_{0.3}Mn_{6.7}O_{12}$.

Tendo en conta os valores sorprendentemente altos de ϵ'_r e o feito de que o seu valor non se chega a estabilizar a baixas temperaturas todo parece indicar que a resposta obtida se debe unicamente a efectos extrínsecos ó material. A análise dos diagramas de impedancia complexa axudará a confirmar este resultado.

Este feito impide tamén ver se a temperatura de orde de carga ($T_{CO} = 310\text{K}$) ten algún efecto sobre o valor da constante dieléctrica.

No caso das gráficas correspondentes á mostra $x = 0.5$, estas son practicamente análogas, aínda que presentan valores de ϵ'_r notablemente máis altos, tal e como veremos a continuación.

4.6.1. Influencia da dopaxe con cobre:

Na figura 4.6 móstrase a dependencia da constante dieléctrica coa frecuencia a 110 e 250 K para as mostras CaCu_xMn_{7-x}O₁₂ con $x = 0, 0.3$ e 0.5 . Pode observarse como o valor da constante dieléctrica aumenta varias ordes de magnitude a medida que aumenta a dopaxe con cobre. Ademais, resulta de gran interese que tamén aumente de forma moi considerable a extensión da meseta na que o valor da constante dieléctrica se mantén nos seus valores máis altos.

Tendo en conta que a condutividade destas mostras aumenta no mesmo sentido no que se está observando un aumento da constante dieléctrica, cabe esperar que a dopaxe con cobre esté aumentando a magnitude dos efectos de polarización tipo Maxwell-Wagner, segundo se deduce da ecuación [2] recollida no capítulo anterior.

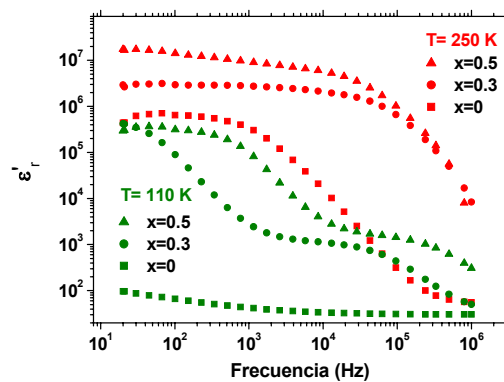


Fig. 4.6: Comparación do comportamento da constante dieléctrica en función da frecuencia a dúas temperaturas diferentes para as mostras CaCu_xMn_{7-x}O₁₂ ($x=0, 0.3, 0.5$).

Na figura 4.7 móstranse como exemplo os valores da tx_α a 110 e 250 K. Na gráfica pode verse que o factor de perdas non presenta valores moi diferenciados en función do contido en cobre. Cabe destacar que os valores de tx_α máis baixos corresponden á mostra sen dopar na rexión de altas frecuencias e baixas temperaturas. Sen embargo, na rexión de altas frecuencias e temperaturas altas, que serían as rexións de interese para aplicacións prácticas, os factores de perdas son inferiores para as mostras dopadas con cobre.

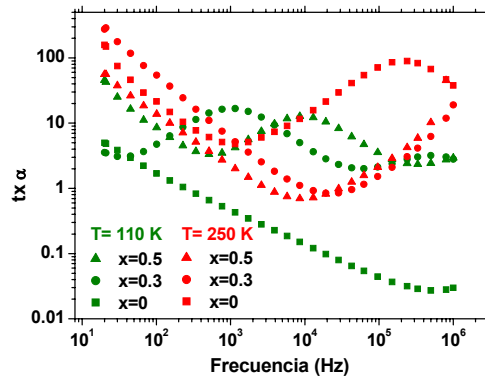


Fig. 4.7: Tanxente de perdas en función da frecuencia a dúas temperaturas diferentes para as mostras $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$.

Para confirmar a análise de resultados exposta ata o momento interesa comprobar que efectivamente a dopaxe co cobre aumente a condutividade das mostras. A figura 4.8 represéntase a resistividade ac. das mostras en función da temperatura.

Pode observarse que tal e como esperabamos a condutividade destas mostras aumenta coa dopaxe con cobre, sendo a resistividade da mostra sen dopar moito máis alta. De feito a baixas temperaturas e para unha frecuencia de 1154 Hz é catro ordes de magnitude superior. A temperaturas altas as diferencias son de unicamente unha orde de magnitude.

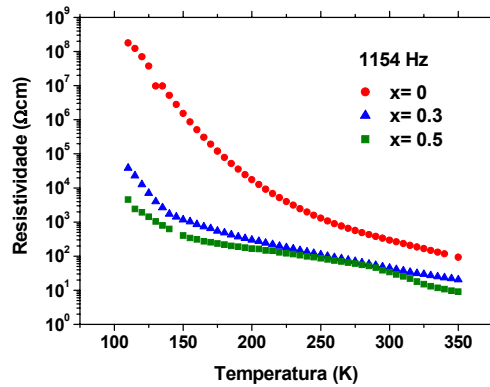


Fig. 4.8: Resistividade ac. en función da temperatura medida a 1154 Hz.

4.6.2. Espectroscopía de Impedancias:

Para tratar de separar as contribucións intrínsecas e extrínsecas á resposta dieléctrica do material representáronse os diagramas de impedancias das dúas mostras dopadas con cobre.

Ambas mostras dan lugar a diagramas de impedancia complexa semellantes, que varían só nos valores das resistencias e capacidades obtidas. A modo de exemplo, exporemos máis detidamente os resultados de IS para a mostra con $x=0.3$.

Para estas mostras obtéñense dous tipos de diagramas en función da temperatura de medida. As figuras 4.9 e 4.10 mostran exemplos de diagramas representativos de cada deles.

- Ás temperaturas máis baixas, no intervalo 110-150 K, obtéñense dous semicírculos, pero a diferenza do que sucedía na mostra sen dopar, neste caso o semicírculo de altas frecuencias non intercepta o cero. Isto indícanos que ese semicírculo non corresponde ó “bulk” do material.
- A temperaturas superiores ós 175 K xa se obtén unicamente un único semicírculo.

Polo tanto, neste caso non podemos obter información algunha sobre a capacidade do “bulk”. Para temperaturas inferiores ós 150 K, os datos poden ser axustados a dous elementos R_1C_1 e R_2C_2 conectados en serie (que se corresponden con cada un dos semicírculos) e unha R_3 conectada tamén en serie ós elementos anteriores (e que precisa ser engadida para ter en conta que o semicírculo de altas frecuencias non intercepta o cero). Extrapolando a intersección dos datos de frecuencias máis altas co eixo de abscisas (ou o que é o mesmo, a partir do valor do axuste de R_3) podemos obter unicamente un valor aproximado da resistencia do “bulk” do material.

Como exemplo desta situación mostramos na figura 4.9 o diagrama obtido para a mostra $x=0.3$ a 125 K e o circuito equivalente ó que poden axustarse os datos experimentais. A esta temperatura, obteríase un valor da resistencia do “bulk” de 1000Ω ($\sim 2400 \Omega\text{cm}$ en valores de resistividade). As ordes de magnitude das capacidades correspondentes ós datos obtidos son de nF (para o semicírculo de altas frecuencias, que asignamos polo tanto ás fronteiras de gran) e de μF (para o de baixas frecuencias, que asignamos a fenómenos como as barreiras Schottky que se crean nas rexións próximas ós electrodos).

Deste xeito, os elementos do circuíto equivalente serían R_b (resistencia do “bulk”), R_f e C_f (resistencia e capacidade das fronteiras de gran) e R_e e C_e (resistencia e capacidade debidas a efectos de electrodo).

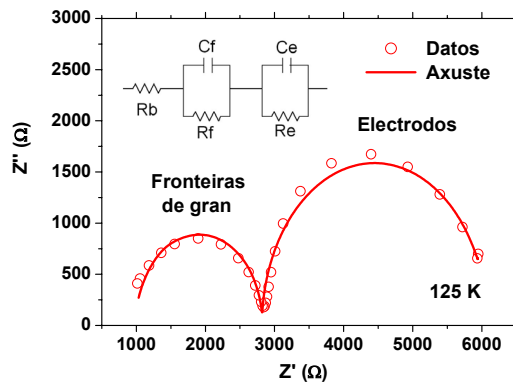


Fig. 4.9: Diagrama de impedancias obtido para a mostra $CaCu_{0.3}Mn_{6.7}O_{12}$ a 125 K.

Na táboa 4.3 móstranse os valores obtidos nos axustes para os diferentes elementos dos circuitos equivalentes no rango de temperaturas no que se obteñen dous semicírculos.

T (K)	R_b (Ω)	R_f (Ω)	C_f (nF)	R_e (Ω)	C_e (μ F)
110	5000	8994	0.66	13583	0.49
120	1768	3362	0.54	5257	0.49
130	556	976	0.61	1990	0.49
140	193	305	0.70	859	0.49
150	89	133	0.75	497	0.50

Táboa 4.3: Datos obtidos nos axustes para os elementos do circuito equivalente neste rango de temperaturas para o $CaCu_{0.3}Mn_{6.7}O_{12}$.

Para temperaturas superiores ós 175 K, os datos poden ser axustados a un único elemento RC e a unha R conectados en serie. O valor da C é da orde dos μ F, polo que o semicírculo corresponde a efectos de electrodo. Como exemplo mostramos na figura 4.10 o diagrama obtido para a mostra $x=0.3$ a 200 K xunto co seu correspondente axuste e circuito equivalente.

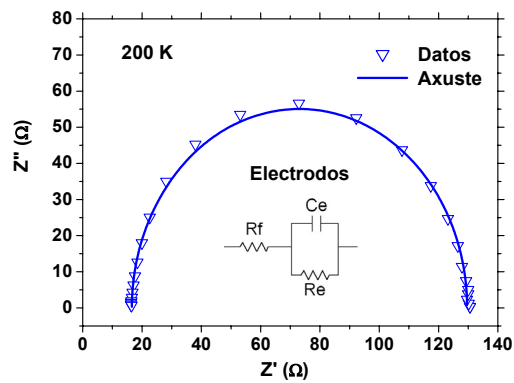


Fig. 4.10: Diagrama de impedancias obtido para a mostra $CaCu_{0.3}Mn_{6.7}O_{12}$ a 200 K.

Neste rango de temperaturas podemos obter unicamente a capacidade debida ós electrodos. Tampouco podemos obter os valores da resistencia

do “bulk” e as fronteiras de gran, obtemos unicamente a suma dos mesmos, que coincide co valor de Z' na rexión de altas frecuencias.

Na táboa 4.4 móstranse os valores obtidos nos axustes neste rango de temperaturas no que se obten unicamente o semicírculo debido ós electrodos.

T (K)	$R_b + R_f$ (Ω)	R_e (Ω)	C_e (μF)
200	17	113	0.54
250	5	41	0.62
300	3	16	0.67
350	2	6	0.63

Táboa 4.4: Datos obtidos nos axustes para os elementos do circuíto equivalente neste rango de temperaturas para o $CaCu_{0.3}Mn_{6.7}O_{12}$.

Como dixemos anteriormente, para a mostra con $x=0.5$ obtéñense resultados cualitativamente semellantes. Na figura 4.11 móstrase como exemplo o diagrama de impedancia complexa para esta mostra a 120 K. Pode verse como o tipo de diagrama é análogo ó obtido para a mostra $x=0.3$ (figura 4.9), diferenciándose unicamente nos valores cuantitativos dos elementos do circuíto equivalente.

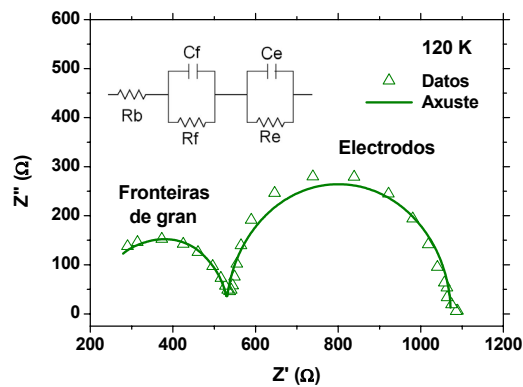


Fig. 4.11: Diagrama de impedancias obtido para a mostra $CaCu_{0.5}Mn_{6.5}O_{12}$ a 120 K.

Na táboa 4.5 móstranse para a mostra x=0.5 os valores obtidos nos axustes para os diferentes elementos dos circuitos equivalentes no rango de temperaturas no que se obteñen dous semicírculos, que nesta mostra é entre 110 e 140 K.

T (K)	R _b (Ω)	R _f (Ω)	C _f (nF)	R _e (Ω)	C _e (μF)
110	740	1010	0.85	1223	0.32
120	220	311	1.05	541	0.32
130	87	126	1.19	306	0.34
140	16	77	0.68	197	0.35

Táboa 4.5: Datos obtidos nos axustes para os elementos do circuíto equivalente neste rango de temperaturas para o CaCu_{0,5}Mn_{6,5}O₁₂.

É importante sinalar que mesmo sendo fenómenos extrínsecos os responsables do comportamento dieléctrico destes compostos, as constantes dieléctricas obtidas son espectacularmente altas. Este feito ten maior importancia se temos en conta que as tanxentes de perdas a temperatura ambiente non só non aumentaron, senón que incluso diminuíron notablemente, o que fai que estes materiais sexan atractivos dende o punto de vista tecnolóxico.

Este comportamento non é o máis frecuente xa que normalmente un aumento da condutividade dos materiais tradúcese nun aumento da tanxente de perdas. Sen embargo, os resultados de IS nestas mostras puxeron de manifesto que novamente temos un sistema heteroxéneo que seguramente estea dando lugar a un condensador de dobre capa no que coexisten rexións condutoras e aillantes. Nestes sistemas existen dúas formas de diminuír o factor de perdas⁸⁵: aumentar a resistencia da fase máis aillante ou diminuír a da fase máis condutora. Deste xeito un aumento da condutividade xeral da mostra non ten por que producir necesariamente un aumento da tanxente de perdas.

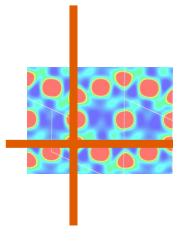
Por outra banda, cabe mencionar que segundo estudos de Troyanchuk e colaboradores⁸³, estas mostras non son composicionalmente homoxéneas senón que consisten en microdominios de dúas fases con diferente contido en cobre: unha fase de composición próxima á CaMn₇O₁₂ e outra fase

⁸⁵ L. Feng, X. Tang, Y. Yan, X. Chen, Z. Jiao, G. Cao, *cond-mat/0511683*

enriquecida en cobre. Deste xeito, non podemos descartar completamente a posibilidade de que as fronteiras detectadas por IS teñan algo que ver coas fronteiras entre estes microdominios. En calquera caso, dadas as ordes de magnitude das capacidades obtidas (nF e μ F) e tendo en conta que as mostras son policristalinas a solución que nos parece máis probable segue sendo que se deban a fronteiras de gran e electrodos, respectivamente.

4.7. Conclusións:

- As mostras $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ ($x= 0.3, 0.5$) preparáronse a presión ambiental empregando a técnica de Pechini. A caracterización mediante difracción de raios X mostrou que se obtiveran as fases desexadas.
- As medidas de resistividade d.c. indican que a mostra con $x=0.3$ sofre unha transición de CO a $T_{CO}\sim 310$ K. Pola contra, a mostra con $x=0.5$ non presenta transición de CO.
- A dopaxe con cobre aumenta a condutividade das mostras e a constante dieléctrica das mesmas, acadando esta valores $\epsilon'_r > 10^6$.
- A IS indica que a resposta dieléctrica obtida se debe unicamente a fenómenos extrínsecos: fronteiras de gran e efectos de electrodo.
- Para obter algunha información sobre a constante dieléctrica intrínseca e deste xeito poder ver se o fenómeno de CO ten algunha influencia sobre a mesma sería preciso realizar medidas a frecuencias máis altas ou temperaturas máis baixas.
- En calquera caso cabe destacar que a temperatura ambiente o mellor comportamento dieléctrico obtense para as mostras dopadas con cobre. De feito a constante dieléctrica é dúas ordes de magnitude superior á da mostra sen dopar e sen embargo a tanxente de perdas non só non aumentou, senón que diminuiu máis dunha orde de magnitude. Isto fai que estes materiais resulten interesantes dende un punto de vista tecnolóxico.



5. *Compostos $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$*
($x = 0, 0.25, 0.33, 0.50$)

5.1. Introducción:

Escollemos estes sistemas para o noso traballo por diversas razóns. En primeiro lugar porque as mostras dopadas con praseodimio $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$ presentan temperaturas de orde de carga moi próximas á ambiente ($x=0.25$) ou mesmo superiores ($x=0.33$ e 0.50). Por outra banda na mostra Ca_2MnO_4 todo o manganeso é Mn^{+4} polo que non presenta orde de carga e pode ser utilizada como referencia para comparar coas mostras que si a presentan.

Estes compostos están ademais relacionados co $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_4$, que foi o primeiro composto no que o noso grupo de investigación atopou un aumento do comportamento capacitivo por debaixo da temperatura de CO.

Ademais, interézanos unha serie de compostos que presenten unha resistencia relativamente alta para que nos facilite o acceso ó comportamento intrínseco do material e cabe esperar que isto ocorra preferentemente en sistemas bidimensionais como os que aquí plantexamos. O obxectivo é intentar obter algunha información sobre a influencia do fenómeno de orde de carga nas propiedades dieléctricas dos materiais.

Por outra banda, interesa tamén obter materiais con perdas dieléctricas máis baixas que conserven os altos valores de permitividade para que sexan máis atractivos e útiles dende un punto de vista tecnolóxico.

5.2. Revisión bibliográfica:

A manganita Ca_2MnO_4 , na que o manganeso está en estado de oxidación +4, coñécese dende os anos cincuenta. Nas primeiras referencias bibliográficas propúxose para a mesma unha estrutura tetragonal I4/mmm similar á do K_2NiF_4 , membro $n=1$ das fases Ruddlesden-Popper. Esta estrutura bidimensional tipo K_2NiF_4 consiste en capas de estrutura perovskita alternándose ó longo do eixo c con capas de estrutura NaCl (figura 5.1).

Os parámetros de cela inicialmente propostos foron $a\sim 3.67$ Å e $c\sim 12.08$ Å⁸⁶. Posteriormente atopouse que os octaedros $[MnO_6]$ estaban lixeiramente

⁸⁶ S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr.*, 10, 538 (1957).

rotados e debido a esto foi preciso propoñer unha cela máis grande con $a \sim \sqrt{2}a_b$ e $c \sim 2c_b$, sendo a_b e c_b os parámetros de cela para a estrutura básica K_2NiF_4 anteriormente descrita. Neste caso o novo grupo espacial proposto foi o $I4_1/acd$ ⁸⁷. Máis recentemente⁸⁸ mediante difracción de electróns observáronse nesta mostra cristais de simetría ortorrómbica con parámetros $a \sim \sqrt{2}a_b$, $c \sim 12.08$ Å, para os que podían ser posibles os grupos espaciais $Aba2$ ou $Abma$.

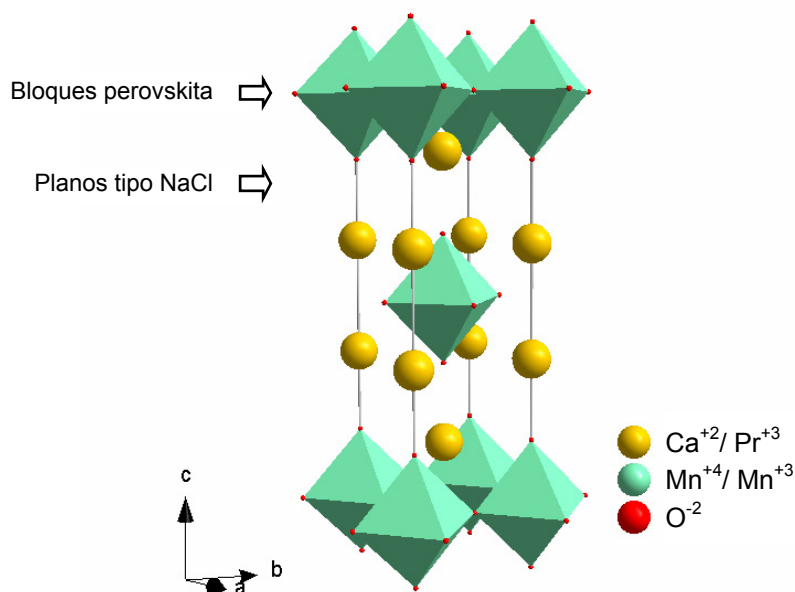


Fig. 5.1: Estrutura tipo K_2NiF_4 que presentan os compostos $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$.

Actualmente novos estudos de difracción de electróns⁸⁹ mostraron que este composto presenta coexistencia de dúas fases cristalinas, unha

⁸⁷ M. E. Leonowicz, K. R. Poeppelmeier, J. M. Longo, *J. Solid State Chem.*, 59, 71 (1985).

⁸⁸ A. Maignon, C. Martin, G. Van Tendeloo, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Mater. Chem.*, 8, 2411 (1998).

⁸⁹ C. Autret, C. Martin, M. Hervieu, R. Retoux, B. Raveau, G. André, F. Bourée, *J. Solid State Chem.*, 117, 2044 (2004).

ortorrómbica con grupo espacial Aba_2 con parámetros de cela $a \sim \sqrt{2}a_b$, $c \sim 12.08 \text{ \AA}$ e outra tetragonal $I4_1/acd$ con parámetros de cela $a \sim \sqrt{2}a_b$, $c \sim 24 \text{ \AA}$.

Ademais da complexidade estrutural mencionada, dende o punto de vista magnético por debaixo da $T_N \sim 110 \text{ K}$ xenéranse tamén dúas estruturas AFM diferentes.

Neste composto é posible substituír parcialmente ions calcio por ions praseodimio, o que induce valencia mixta +3/+4 nos ions manganeso. Segundo a bibliografía existe unha disolución sólida $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$ para $0 \leq x \leq 0.50$ ⁹⁰.

Estes compostos dopados con praseodimio $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$ foron sintetizados por primeira vez polo método cerámico, empregando como óxidos de partida CaO , Pr_6O_{11} e MnO_2 . En primeiro lugar obtívose o composto $Ca_{1.75}Pr_{0.25}MnO_4$ ⁹¹ e posteriormente diferentes mostras da serie⁹⁰.

As fases dopadas con praseodimio foron estudias con detalle recentemente⁹⁰ mediante microscopía electrónica e medidas magnéticas e de transporte, atopándose que exhiben orde orbital e de carga de longo alcance para un amplo rango de composicións ($0.50 \leq x \leq 0.25$) e a temperaturas relativamente altas ($T_{CO} \sim 275 \text{ K}$, 340 K and 310 K para $x=0.25$, $x=0.33$ and $x=0.50$ respectivamente).

Dende o punto de vista magnético, estes materiais son paramagnéticos (PM) por enriba de 150 K e PM-CO no intervalo (150 K -temperatura ambiente). Por debaixo dos 150 K presentan orde AFM de longo alcance dos momentos magnéticos dos ions Mn^{+3} e Mn^{+4} .

5.3. Síntese das mostras.

As mostras $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$ ($x= 0, 0.25, 0.33, 0.50$) preparáronse mediante o método de Pechini. O óxido Pr_6O_{11} (99.9% Aldrich) convertiuse en primeiro lugar en nitrato de praseodimio disolvéndoo en HNO_3 diluído ó 30%. Este produto engadiuse posteriormente a unha disolución acuosa 1M de ácido cítrico na que tamén se disolveron cantidades estequiométricas de $Mn(NO_3)_2 \cdot 5.3 H_2O$ (98%, Aldrich) e $CaCO_3$ (>99%, Fluka). A continuación

⁹⁰ M. Ibarra, R. Retoux, M. Hervieu, C. Autret, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 170, 361 (2003).

⁹¹ C. Autret, R. Retoux, M. Hervieu, B. Raveau, *Chem. Mater.*, 13, 4745 (2001).

engadiuse á disolución etilenglicol en proporción 10% v/v. A disolución resultante quentouse e evaporouse lentamente, ata a formación dun xel marrón que descompuxo a $\sim 400^\circ\text{C}$. As cinzas obtidas sometéronse a diferentes tratamentos térmicos acumulativos a $600^\circ\text{C}/24\text{h}$ e $900^\circ\text{C}/48\text{h}$, con moendas intermedias. Por último as mostras en forma de pastillas sometéronse a un tratamento final a 1200°C durante 24 horas.

5.4. Caracterización estrutural:

A caracterización das mostras mediante difracción de raios X de po cristalino permitiu comprobar que se obtiveron compostos monofásicos de estrutura tipo K_2NiF_4 . Os datos de difracción analizáronse mediante o método de Rietveld para obter os parámetros de cela que se mostran na táboa 5.1.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
x=0.00	5.1900(1)		24.1271(6)
x=0.25	3.7471(1)		11.8825(4)
x=0.33	3.7701(5)		11.8324(3)
x=0.50	5.3946(3)	5.3668(3)	11.8311(5)

Táboa 5.1: Parámetros de cela obtidos para as mostras $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$.

En concordancia cos datos atopados na bibliografía⁸⁷, a mostra Ca_2MnO_4 non presenta unha estrutura ideal tipo K_2NiF_4 senón que presenta unha cela unidade tetragonal tal que $a=\sqrt{2}a_b$ e $c=2c_b$, sendo a_b e c_b os parámetros de cela para a estrutura básica K_2NiF_4 . Os compostos $x=0.25$ e $x=0.33$ indexáronse supoñendo unha estrutura K_2NiF_4 tetragonal, e para a mostra $x=0.50$ usouse unha cela ortorrómbica con $a\approx b\approx\sqrt{2}a_b$ e $c=c_b$.

Cómpre sinalar que B. Raveau e colaboradores^{91,90} empregaran unha cela deste tipo tamén para indexar os difractogramas das mostras $x=0.25$ e $x=0.33$. Esta diferenza cos nosos resultados pode deberse ó feito de que os máximos de difracción da superestrutura con orde de carga poden ser demasiado débiles para ser observados mediante difracción de raios X.

5.5. Caracterización morfolóxica:

Na figura 5.2 móstranse as micrografías realizadas mediante microscopía electrónica de varrido correspondentes ás mostras dopadas con praseodimio.

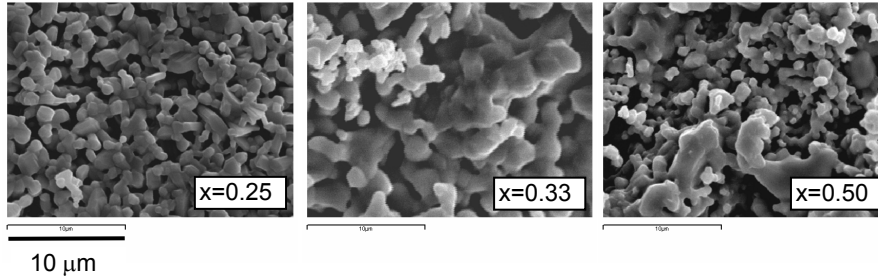


Fig. 5.2: Micrografías das mostras dopadas con praseodimio.

Pode observarse como a mostra con $x=0.25$ presenta un aspecto moito máis homoxéneo que as mostras con maior grao de dopaxe. O tamaño de partícula para esta mostra é de $\sim 1\mu\text{m}$.

A medida que aumenta o contido en praseodimio das mostras estas pasan a presentar un aspecto cada vez máis heteroxéneo acadándose nalgúns zonas un maior grao de sinterización de modo que o tamaño de gran varía entre 0.50 e $8\mu\text{m}$.

5.6. Resistividade d.c.:

A resistividade d.c. das mostras dopadas con praseodimio foi medida para estimar a súa temperatura de orde de carga. Na figura 5.3 mostramos a súa resistividade en función da temperatura, podéndose ver que todas elas son semicondutoras e que a resistividade aumenta ó aumentar o grao de dopaxe. Ademais, en todas elas a transición de CO da lugar a un cambio da pendente na representación do logaritmo da resistividade fronte á inversa da temperatura. As frechas indican a temperatura de orde de carga, obténdose valores de $T_{CO} \approx 270, 330$ e 315 , en concordancia cos valores atopados por Ibarra e colaboradores⁹⁰. Cabe mencionar que a mostra sen

dopar presenta unha resistividade moi superior que non puido ser medida en condicións d.c. no noso equipo.

Tal e como se pode observar na figura 5.3, a $T > T_{CO}$, a dependencia da resistividade coa temperatura sigue un comportamento tipo Arrhenius ($\rho = A e^{E_a/kT}$), indicando que a conduction ten lugar mediante salto dos portadores de carga. As enerxías de activación E_a asociadas a este proceso para cada unha das mostras poden ser determinadas mediante un axuste lineal do logaritmo neperiano da resistividade fronte ó inverso da temperatura, obténdose valores de 119 eV, 155 eV e 172 eV para as mostras $x=0.25$, 0.33 e 0.50, respectivamente.

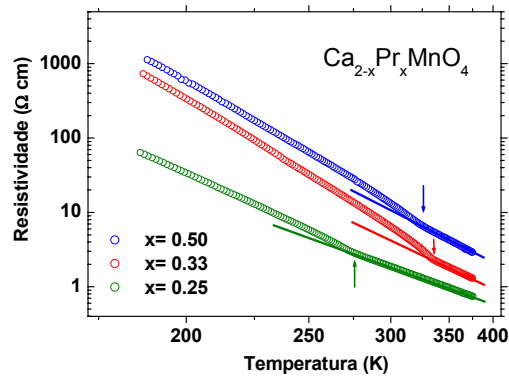


Fig. 5.3: Resistividade d.c. (escala logarítmica) en función da temperatura (escala inversa) para as mostras dopadas. Os valores de resistividade para a mostra $x=0.50$ foron multiplicados por un factor de 3 para facilitar a visualización das curvas.

5.7. Propiedades dieléctricas:

Os resultados obtidos das medidas dieléctricas destas mostras son notablemente diferentes en canto se trate da mostra sen dopar ou das mostras dopadas, polo que a continuación exporanse por separado os dous tipos de comportamentos.

Veremos en primeiro lugar os resultados obtidos para o composto Ca_2MnO_4 .

Na figura 5.4 recóllese a dependencia coa frecuencia da constante dieléctrica ϵ'_r desta mostra.

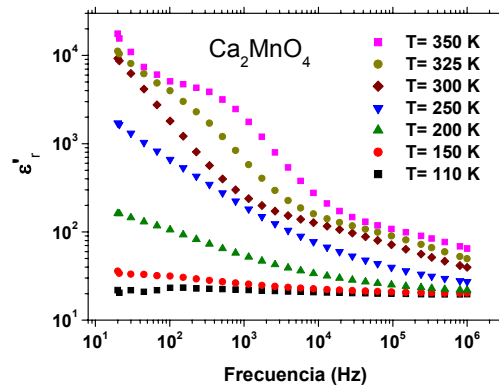


Fig. 5.4: Dependencia coa frecuencia da parte real da permitividade dieléctrica da mostra Ca_2MnO_4 a diferentes temperaturas.

Como pode verse nas curvas, para unha temperatura dada a parte real da permitividade dieléctrica diminúe coa frecuencia mentres que para unha frecuencia dada aumenta coa temperatura. Na rexión de frecuencias máis baixas os valores de ϵ'_r dependen moito da temperatura, dando lugar a valores entre 20 ($T=110$ K) e 10^4 ($T=350$ K). Sen embargo, na rexión de altas frecuencias esta diferenza non é tan importante, e os valores obtidos varían unicamente de 14 ($T=110$ K) a 70 ($T=350$ K).

Por outra parte, a parte imaxinaria da permitividade dieléctrica ϵ''_r mostra valores moi altos, que á súa vez aumentan coa temperatura, seguindo un comportamento case lineal (figura 5.5).

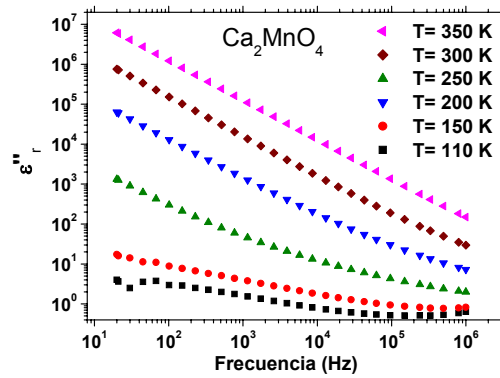


Fig. 5.5: Dependencia coa frecuencia da parte imaxinaria da permitividade dieléctrica da mostra Ca_2MnO_4 a diferentes temperaturas.

Como consecuencia destes altos valores de ϵ''_r a tanxente de perdas, que tamén aumenta coa temperatura, presenta valores entre 0.03 e 300 dependendo da frecuencia e a temperatura, tal e como se mostra na figura 5.6.

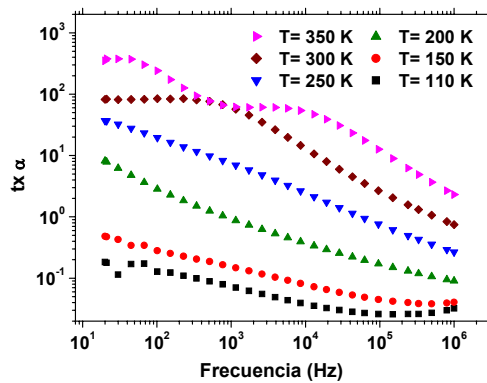


Fig. 5.6: Dependencia coa frecuencia da tanxente de perdas para a mostra Ca_2MnO_4 a diferentes temperaturas.

Por outra banda as mostras dopadas presentan un comportamento similar entre elas pero notablemente distinto á mostra sen dopar. A figura 5.7 mostra a dependencia coa frecuencia da constante dieléctrica para estas mostras $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$ ($x=0, 0.25, 0.33, 0.50$).

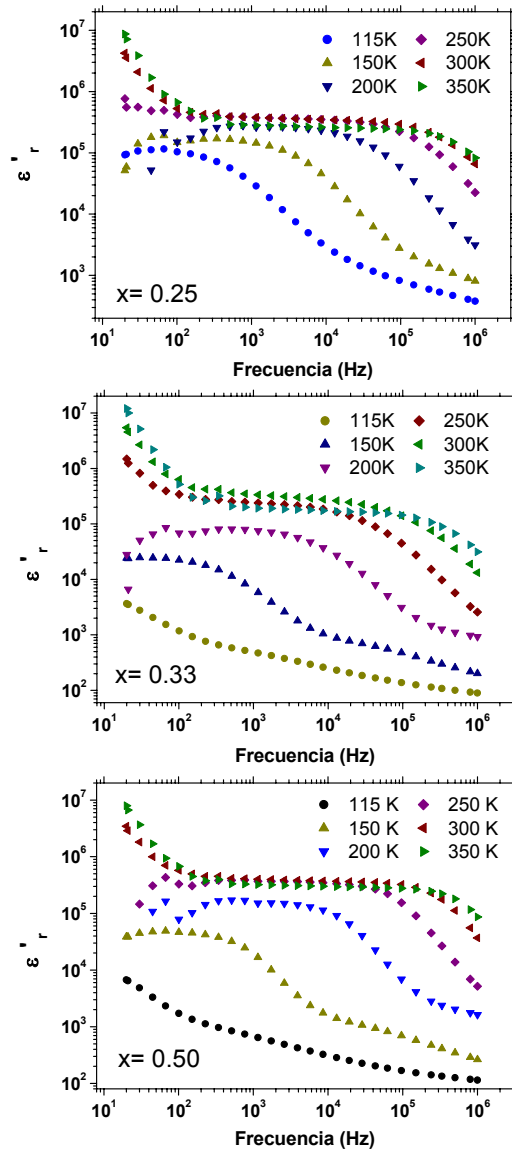


Fig. 5.7: Dependencia coa frecuencia da parte real da permitividade dieléctrica das mostras $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$ ($x=0.25, 0.33, 0.50$) a diferentes temperaturas.

Estes resultados son cualitativamente similares ós vistos para as mostras tratadas nos capítulos anteriores. Novamente, despois dunha diminución inicial a frecuencias moi baixas debida a procesos de difusión, a alta permitividade dieléctrica mantén un valor constante durante un certo rango de frecuencias, para despois diminuír bruscamente ó seguir aumentando a frecuencia. Cabe resaltar que a temperatura ambiente os valores de ϵ'_r son superiores a 10^5 , acadando valores próximos a 10^6 na meseta, e mantéñense tan altos ata frecuencias próximas a 10^6 Hz, o que os fai en principio moi interesantes.

Este comportamento é significativamente diferente ó atopado para a mostra non dopada, que só daba lugar a unha meseta moi pequena a baixas frecuencias e ás temperaturas máis altas. Ademais os valores de ϵ'_r atopados para as mostras dopadas con praseodimio son aproximadamente dúas ordes de magnitude superiores ós valores atopados para o Ca_2MnO_4 .

A parte imaxinaria da permitividade dieléctrica ϵ''_r das mostras dopadas presenta tamén valores máis altos, que aumentan ó aumentar a temperatura e as tanxentes de perdas presentan valores entre 0.2 e 10^3 . Como exemplo as figuras 5.8 e 5.9 mostran a dependencia coa frecuencia destes parámetros para a mostra $x=0.50$.

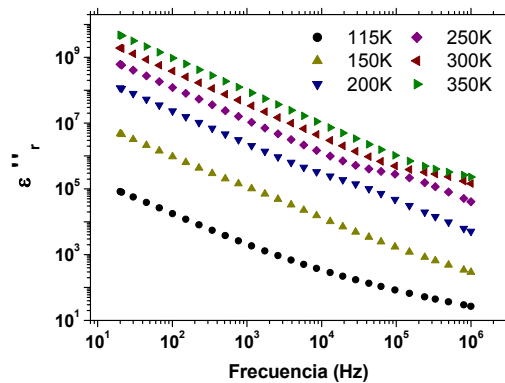


Fig. 5.8: Dependencia coa frecuencia da parte imaxinaria da permitividade dieléctrica da mostra $Ca_{1.50}Pr_{0.50}MnO_4$ a diferentes temperaturas.

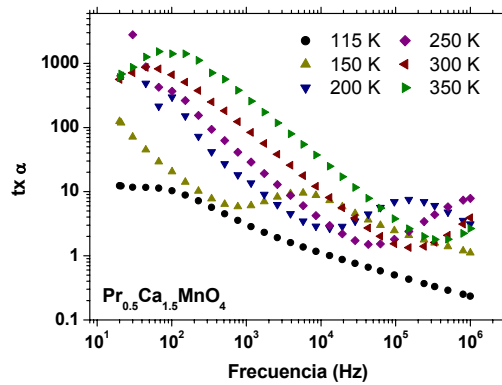


Fig. 5.9: Dependencia coa frecuencia da tanxente de perdas para a mostra $Ca_{1.50}Pr_{0.50}MnO_4$ a diferentes temperaturas.

En vista dos resultados obtidos para os diferentes materiais estudados nos capítulos anteriores, a forma das curvas correspondentes ás mostras desta serie $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$ parece indicar que a resposta dieléctrica obtida está afectada por factores extrínsecos.

En calquera caso cabe resaltar que as mostras dopadas presentan valores da constante extraordinariamente altos e que se manteñen nun intervalo de frecuencias moi amplo. Ademais a temperatura ambiente as tanxentes de perdas son relativamente baixas, inferiores ás do composto sen dopar.

5.7.1. Influencia do tipo de contactos:

Na figura 5.10, mostramos como exemplo os resultados de ϵ'_r fronte á frecuencia obtidos para a mostra $x=0.33$ empregando contactos de ouro e prata (depositados por electrodeposición) e de pintura de prata.

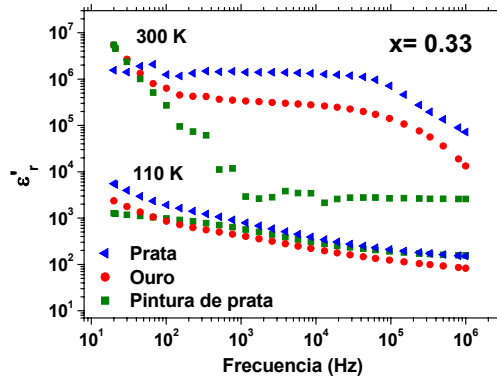


Fig. 5.10: Dependencia da permitividade dieléctrica en función da frecuencia empregando diferentes tipos de contactos.

Como pode verse, a 300 K o comportamento dieléctrico da mostra é diferente dependendo do tipo de contactos, evidenciando a contribución dos efectos de polarización extrínsecos á resposta dieléctrica destes materiais. Neste caso, os valores máis altos obtéñense realizando as medidas con electrodos de ouro e prata electrodepositados que conducen a unha maior área de contacto metal-semiconductor e polo tanto a unha maior contribución das barreiras Schottky. Os valores máis baixos son os obtidos con pintura de prata, debido á peor área de contacto das súas partículas coa mostra. Por outra banda, á temperatura máis baixa (onde o comportamento é principalmente debido ó “bulk” do material) a resposta dieléctrica é practicamente independente dos contactos empregados nas medidas, especialmente a altas frecuencias, confirmando a non interferencia dos electrodos.

5.7.2. Espectroscopía de Impedancias:

Para tratar de separar as contribucións extrínsecas e intrínsecas á resposta dieléctrica destes materiais analizamos os resultados mediante IS. Comezamos pola mostra sen dopar e posteriormente veremos os resultados das mostras dopadas con praseodimio.

a) Mostra Ca_2MnO_4 :

Cando representamos os diagramas de impedancia complexa para a mostra sen dopar no intervalo de temperaturas de 110 a 300 K, obtense un gran arco que pode ser modelado cun circuíto equivalente consistente en tres elementos en paralelo: unha resistencia (R) e unha capacitancia (C) independentes da frecuencia e un elemento de distribución (DE) que consiste nunha impedancia que si depende da frecuencia. Como este arco intercepta o cero, parece estar asociado á resposta do “bulk” do material, é dicir, á súa resposta intrínseca^{92,93}.

Para as temperaturas máis altas (300-350 K), na rexión de baixas frecuencias aparece un pequeno segundo arco que pode axustarse cun circuíto simple RC conectado en serie co circuíto que describe o comportamento do “bulk” do material. Este segundo arco está asociado a contribucións extrínsecas como fronteiras de gran ou efectos do electrodo.

A figura 5.11 mostra como exemplo destas situacións os diagramas obtidos a 200 K e 350 K.

Atendendo ós resultados de espectroscopía de impedancias para este material, na rexión de temperaturas $T < 300$ K, a resposta obtida é debida ó “bulk” do material e ϵ'_r presenta valores máis baixos e independentes da frecuencia. A resposta dieléctrica é polo tanto maioritariamente intrínseca e o valor da constante dieléctrica pode ser calculada a partir da capacidade do “bulk” obtida no axuste. O valor obtido é $\epsilon'_r(\text{“bulk”})=14$.

Por outra parte, na rexión de altas temperaturas $T > 250$ K, a resposta dieléctrica está lixeiramente afectada por factores extrínsecos (fronteiras de gran e efectos de electrodo) relacionados coa polarización tipo Maxwell-Wagner.

⁹² J. Ross Macdonald, “*Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*”, Ed. John Wiley & Sons, New York (1987).

⁹³ D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, A. R. West, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2153 (2002).

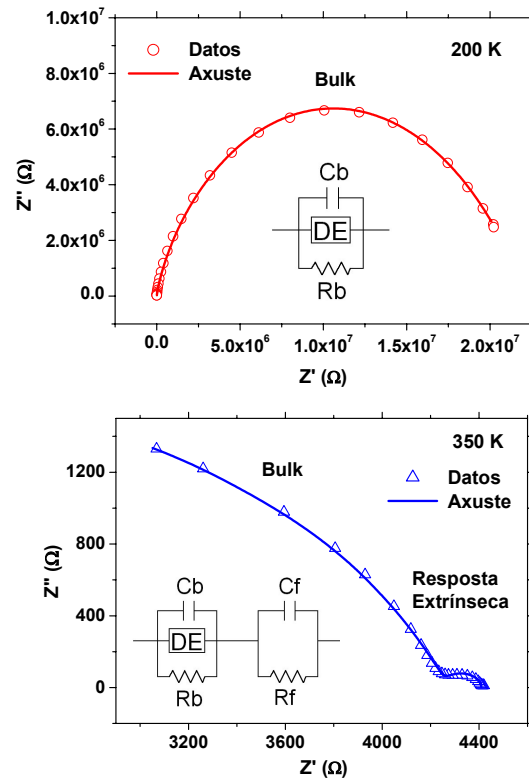


Fig. 5.11: Diagramas de impedancia complexa obtidos para a mostra Ca_2MnO_4 a 200 e 350 K.

Algúns dos valores para os elementos do circuito equivalente a diferentes temperaturas móstranse na táboa 5.2.

T (K)	R_b (Ω)	C_b (pF)	R_f (Ω)	C_f (μ F)
200	$2.21E^7$	4.09	-	-
250	$4.41E^5$	4.35	-	-
300	$3.52E^4$	4.68	840	4.26
350	4274	4.99	136	1.13

Táboa 5.2: Valores dos elementos do circuito equivalente para a mostra Ca_2MnO_4 .

b) Mostras $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$:

En canto ós diagramas de impedancia complexa obtidos para as mostras dopadas con praseodimio, aínda que existen certas diferenzas no comportamento de cada unha das mostras, os resultados obtidos poden explicarse en conxunto para todas elas.

En xeral obtéñense tres tipos de diagramas distintos en función da temperatura. Un exemplo de cada un deles móstrase na figura 5.12.

- Ás temperaturas máis baixas ($T \leq 120$ K) obtense un só arco que intercepta o cero, polo que pode asignarse á resposta intrínseca do material ("bulk"). Este arco pode axustarse a tres elementos en paralelo: unha resistencia (R) e unha capacidade (C) independentes da frecuencia, e un elemento de distribución (DE) que consiste nunha impedancia que si depende da frecuencia. A capacitancia presenta valores da orde dos pF, típicos para a resposta do "bulk".

- Na rexión de temperaturas intermedias ($120 \leq T(K) \leq 200$) os diagramas mostran dous arcos: un na rexión de frecuencias altas (que intercepta o cero) e outro na rexión de frecuencias baixas. O arco que intercepta ó cero correspóndese co que obtiñamos a baixas temperaturas, polo que pode axustarse ó circuito equivalente descrito anteriormente. Para axustar o novo arco que aparece a baixas frecuencias precísanse dous elementos RC conectados en serie co elemento anterior. Os valores das capacitancias asociadas a este arco son da orde dos μ F, típicos para factores extrínsecos como fronteiras de gran e electrodos, o que mostra que estes están afectando á resposta dieléctrica do material.

- Na rexión de altas temperaturas ($T \geq 200$ K), os diagramas de impedancia complexa mostran un arco que non intercepta a orixe de coordenadas, polo que a esas temperaturas no rango de frecuencias estudiado só se observa a resposta debida a factores extrínsecos. Como se explicou anteriormente, este arco pode axustarse a dous elementos RC conectados en serie e unha resistencia R para considerar a resistencia do "bulk".

Os diagramas mostrados como exemplo na figura 5.12 corresponden á mostra $x=0.33$ e son basicamente similares ós atopados para os compostos $x=0.25$ e 0.50 e representativos de cada un dos intervalos de temperaturas que acaban de ser analizados.

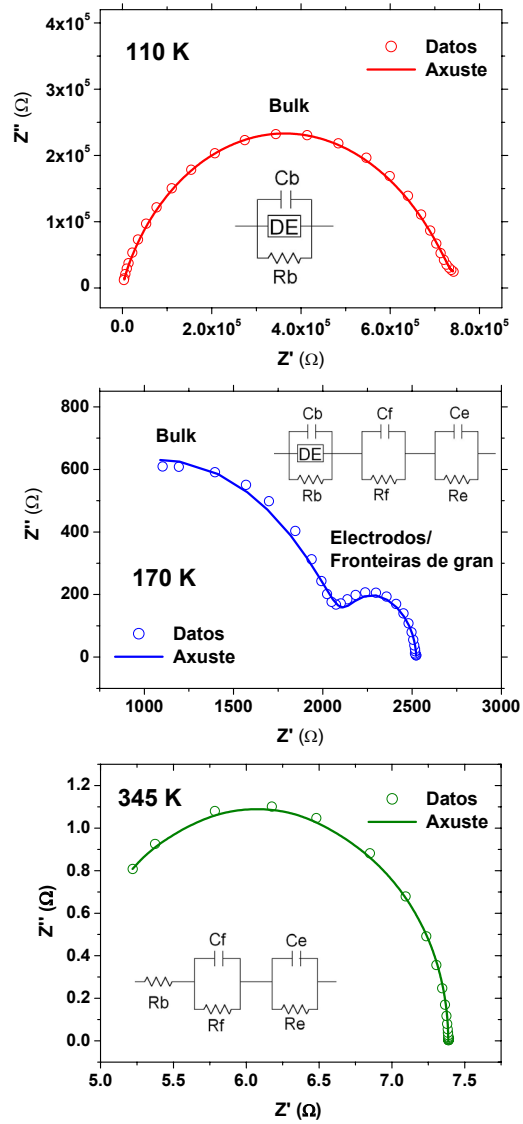


Fig. 5.12: Exemplos de diagramas de impedancia complexa e circuitos equivalentes obtidos para a mostra $Ca_{1.67}Pr_{0.33}MnO_4$ a 110, 170 e 345 K e representativos dos atopados nos tres intervalos de temperatura mencionados no texto.

Pero aínda que as mostras dopadas presentan diagramas de impedancia moi semellantes, estes non son totalmente idénticos ó longo do rango de temperaturas estudado. A continuación exporemos brevemente as diferenzas fundamentais para cada unha delas.

Para a mostra $x=0.25$ xa ás temperaturas máis baixas os efectos extrínsecos afectan á resposta dieléctrica polo que neste caso obtemos moi pouca información sobre a capacidade do “bulk”. Na figura 5.13 móstrase o diagrama de impedancia complexa para esta mostra a 110 K.

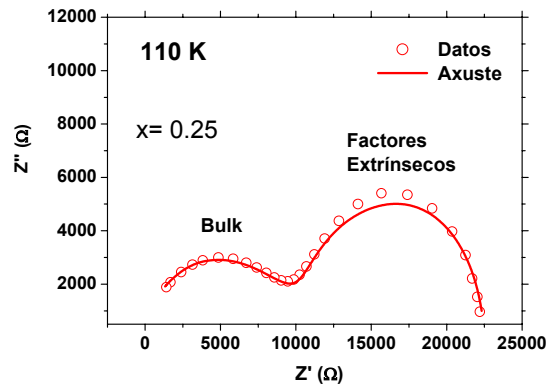


Fig. 5.13: Diagrama de impedancia complexa obtido para a mostra $Ca_{1.75}Pr_{0.25}MnO_4$ a 110 K.

Na táboa 5.3 móstranse os valores dos elementos do circuíto equivalente para esta mostra a distintas temperaturas.

T (K)	R_b (Ω)	C_b (pF)	R_f (Ω)	C_f (μ F)	R_e (Ω)	C_e (μ F)
110	$1.16E^4$	33.2	3985	0.064	6950	0.12
125	4000	-	1365	0.065	3660	0.10
145	1088	-	522	0.079	1137	0.11
205	48	-	36	0.080	127	0.10
275	7	-	5.4	0.109	23	0.12
345	4	-	2.0	0.159	5	0.16

Táboa 5.3: Valores dos elementos do circuíto equivalente para a mostra $Ca_{1.75}Pr_{0.25}MnO_4$.

Para a mostra con $x=0.33$ os valores dos elementos do circuíto equivalente a diferentes temperaturas móstranse na táboa 5.4.

T (K)	R_b (Ω)	C_b (pF)	R_f (Ω)	C_f (μ F)	R_e (Ω)	C_e (μ F)
110	$7.48E^5$	5.58	-	-	$1.18E^5$	0.72
115	$4.41E^5$	5.23	-	-	$1.60E^4$	0.54
120	$2.34E^5$	4.84	-	-	9873	0.49
125	$1.31E^5$	4.52	-	-	6578	0.43
130	$7.51E^4$	4.09	-	-	4428	0.38
145	$1.40E^4$	4.00	-	-	1666	0.24
170	2150	3.97	215	0.360	285	0.20
195	442	-	71	0.125	65	0.56
245	46	-	11	0.094	19	0.36
295	11.3	-	4.7	0.137	3.8	0.85
345	4.8	-	1.7	0.186	0.8	1.20

Táboa 5.4: Valores dos elementos do circuíto equivalente para a mostra $Ca_{1.67}Pr_{0.33}MnO_4$.

A mostra con $x=0.50$ presenta a peculiaridade de non precisar dous elementos RC para axustar a resposta dieléctrica extrínseca. Os valores dos elementos do circuíto equivalente a diferentes temperaturas móstranse na táboa 5.5.

T (K)	R_b (Ω)	C_b (pF)	R_e (Ω)	C_e (μ F)
115	$5.17E^5$	8.68	-	-
130	$6.00E^4$	4.03	$1.28E^4$	0.12
155	4699	7.20	1610	0.12
205	150	-	163	0.10
230	46	-	83	0.10
300	6.4	-	17	0.12
345	3.3	-	6.9	0.11

Táboa 5.5: Valores dos elementos do circuíto equivalente para a mostra $Ca_{1.50}Pr_{0.50}MnO_4$.

5.7.3. Influencia da orde de carga:

Se representamos a permitividade dieléctrica medida ϵ'_r en función da temperatura obtemos a gráfica que se mostra na figura 5.14.

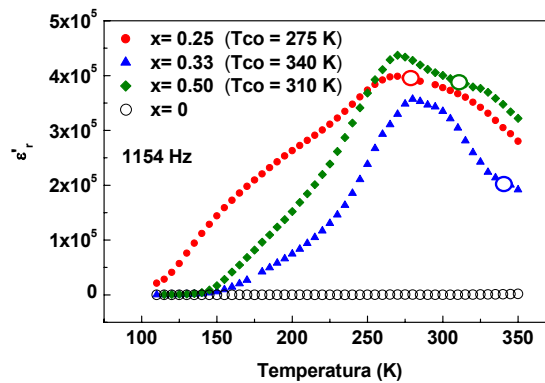


Fig. 5.14: Dependencia coa temperatura da parte real da permitividade dieléctrica das mostras Ca_{2-x}Pr_xMnO₄ (x= 0, 0.25, 0.33, 0.50) a 1154 Hz.

Na rexión de baixas temperaturas, especialmente para as mostras x=0.25 e x=0.50, o valor de ϵ'_r é maioritariamente intrínseco e como cabe esperar, presenta valores constantes. Sen embargo, a temperaturas máis altas (~150 K) o notable aumento do valor da permitividade debido á influencia dos factores extrínsecos non nos permite obter información clara sobre o comportamento dieléctrico intrínseco das mostras na temperatura de orde de carga.

A mostra x=0.25, a máis condutora, presenta incluso na rexión de baixas frecuencias valores máis altos de ϵ'_r e ademais, vemos que o seu valor non é constante a baixas temperaturas. Isto xa parece indicar que para esta mostra, debido á súa alta condutividade, os factores extrínsecos debidos a fenómenos de polarización interfacial tipo Maxwell-Wagner están presentes incluso nesa rexión de temperaturas, tal e como mostraron as análises de IS.

A partir dos valores obtidos nos axustes para as capacitancias do “bulk”, pode calcularse o valor da constante dieléctrica intrínseca de cada unha das

mostras. Deste xeito obtéñense os valores de ϵ'_r ("bulk")= 217, 37 e 80 para as mostras $x= 0.25$, $x=0.33$ e $x=0.50$, respectivamente.

Tendo en conta que os valores de ϵ'_r para este tipo de óxidos son normalmente da orde de 10, os valores obtidos para estas mostras son bastante altos⁹⁴. Se os comparamos co valor de ϵ'_r (buk)= 14 obtido para a mostra sen dopar, os resultados suxiren que o estado de orde de carga pode estar xogando un papel importante no incremento da constante dieléctrica.

De calquera xeito, a IS mostrou que ás temperaturas nas que ten lugar a orde de carga os efectos que dominan a resposta dieléctrica son extrínsecos. Nesta rexión non obtemos o semicírculo debido ó "bulk", polo que non temos datos para estimar a súa capacidade. Como consecuencia, non podemos obter información sobre o valor intrínseco das constantes dieléctricas do "bulk" a temperaturas superiores e inferiores á de orde de carga para confirmar se o fenómeno está xogando algún papel.

O valor de ϵ'_r ("bulk")= 217 obtido para a mostra $x= 0.25$ é notablemente máis alto que o valor predito para un material non ferroeléctrico⁹⁵, polo que debe ser tratado con coidado.

Para confirmar os resultados obtidos os valores das constantes dieléctricas poden obterse tamén de forma gráfica⁹⁶, empregando a expresión:

$$\epsilon'_r = \epsilon'_r(\text{"bulk"}) + A\omega^{s-1}$$

onde $A = (\sigma_0/\epsilon_0) \tan(s\pi/2)$, σ_0 é xeralmente pouco dependente da temperatura, ϵ_0 é a permitividade do vacío, s é o expoñente da lei que rixe a resposta dieléctrica universal e $\omega=2\pi f$ é a frecuencia angular.

Estas representacións de ϵ'_r respecto a ω^{s-1} a unha temperatura fixa conduce á ϵ'_r ("bulk") na intercepción común das rectas (no límite cando ω tende a infinito). A cada temperatura s determínase a partir da dependencia da condutividade coa frecuencia $\sigma_{a.c.} = \sigma_{d.c.} + \sigma_0\omega^s$ (resposta dieléctrica universal⁹⁷).

⁹⁴ A. Von Hippel, "Dielectric and Waves", Ed. Artech House: Boston, London (1984). [Reeditado en 1995].

⁹⁵ P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, A. Loidl, *Phys.Rev.B*, 66, 52105 (2002).

⁹⁶ J. L. Cohn, M. Peterca, J. J. Neumeier, *preprint cond-mat* 0410657.

⁹⁷ Jonscher A. K., "Dielectric Relaxation in Solids", Chelsea Dielectric Press, London (1983).

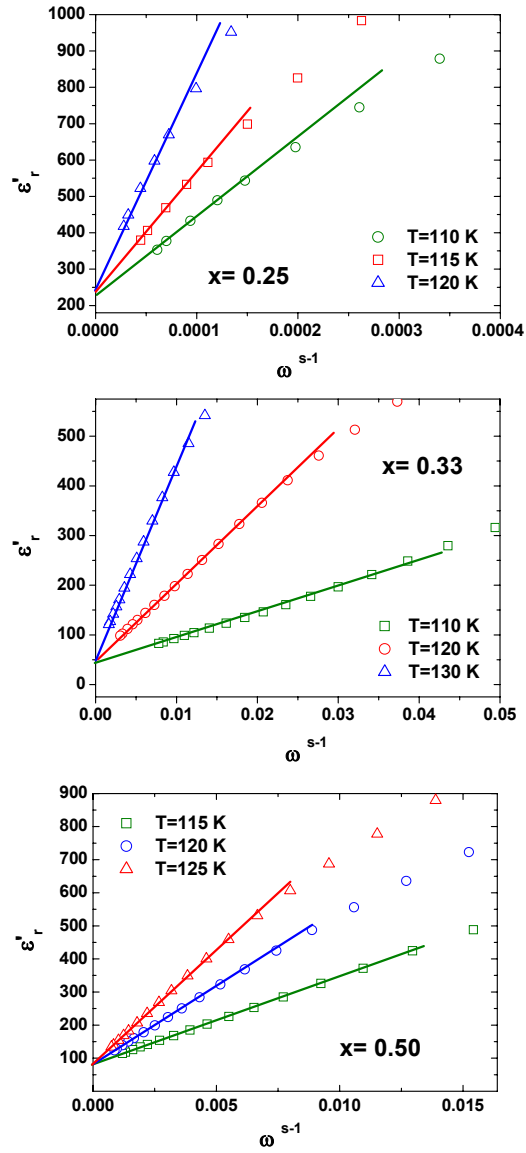


Fig. 5.15: ϵ'_r vs. ω^{-1} para as mostras $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$ ($x=0.25, 0.33, 0.50$). O ponto de intersección das tres rectas permiten ler o valor de ϵ'_r ("bulk").

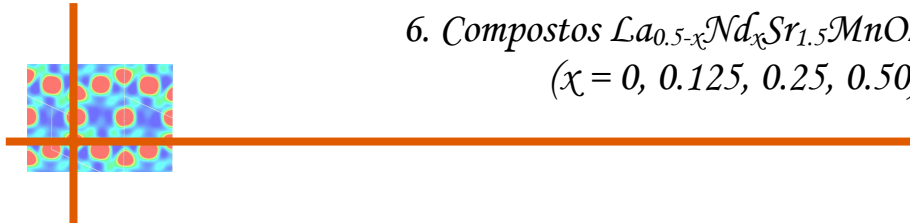
Tal é como se mostra na figura 5.15, os resultados obtidos por este método son moi parecidos ós obtidos previamente. De calquera xeito non se pode descartar que o alto valor de ϵ'_r ("bulk")= 217 obtido para a mostra $x=0.25$ estea sendo aumentado debido ós factores extrínsecos que para esa mostra están presentes incluso ás temperaturas máis baixas medidas.

Como resultado destes estudos, podemos expoñer que as constantes dieléctricas obtidas para estes compostos son máis altas do que cabía esperar para este tipo de óxidos e o seu valor aparece aínda máis aumentado debido ós efectos extrínsecos que afectan á súa resposta dieléctrica, especialmente a altas temperaturas.

5.8. Conclusións.

- As mostras $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$ ($x= 0, 0.25, 0.33, 0.50$) foron preparadas mediante o método de Pechini, obténdose materiais monofásicos segundo a difracción de raios X.
- As medidas de resistividade d.c. indican que as mostras dopadas con praseodimio presentan o fenómeno de orde de carga, sendo as T_{CO} de 275, 340 e 310 K para as mostras con $x=0.25, 0.33$ e 0.50 respectivamente.
- As análises de IS mostran que a resposta do Ca_2MnO_4 é maioritariamente intrínseca e o valor da súa constante dieléctrica é $\epsilon'_r \sim 14$.
- Pola súa banda, a resposta dieléctrica das mostras dopadas con praseodimio está dominada por efectos extrínsecos debido á súa relativamente maior condutividade. En calquera caso as constantes dieléctricas do "bulk" destes materiais son notablemente superiores á da mostra sen dopar (ϵ'_r ("bulk") $\sim 217, 37$ e 80 para as mostras $x= 0.25, 0.33$ e 0.50 , respectivamente) e moito máis altas do que cabe esperar en óxidos convencionais.
- Estes resultados suxiren unha relación entre o fenómeno de CO e o aumento da constante dieléctrica.

6. *Compostos $\text{La}_{0.5-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$*
($x = 0, 0.125, 0.25, 0.50$)



6.1. Introducción:

Neste caso buscabamos unha serie de compostos nos que as T_{CO} fosen máis baixas que nos casos anteriores, para que a transición de orde de carga tivese lugar no rango de temperaturas no que podemos realizar as medidas. A intención inicial era que a esas temperaturas se poidese obter a resposta intrínseca dos materiais. Por outra banda interesaba novamente ter unha serie de compostos con diferentes T_{CO} e outro composto de referencia que non presentase o fenómeno.

Atendendo á bibliografía escolleuse a serie $La_{0.5-x}Nd_xSr_{1.5}MnO_4$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.50$). Como veremos a continuación, a T_{CO} é de 230 K para o composto de partida $x=0$ e vai diminuindo coa dopaxe con neodimio. Ademais, a substitución total con neodimio suprime o proceso de localización de carga.

6.2. Revisión bibliográfica:

A manganita $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ representa un dos exemplos máis típicos de óxidos laminares con estrutura tipo K_2NiF_4 que presentan orde de carga. Sternlieb e colaboradores⁹⁸ realizaron medidas de difracción de neutróns nun monocristal desta mostra e atoparon reflexións correspondentes a unha superestrutura que presenta Mn^{+3} e Mn^{+4} de forma alterna na dirección $(1/2, 1/2, 0)$ por debaixo da $T_{CO}=230$ K. Atoparon tamén unha transición magnética á $T_N \sim 110$ K, bastante alonxada da T_{CO} , polo que se deduce que a orde de espín non é a forza condutora da transición de orde de carga. Medidas de difracción de electróns^{99,100}, indican tamén existencia de superestructuras por debaixo da T_{CO} .

Este composto admite substitución parcial de lantano por neodimio mantendo a estrutura K_2NiF_4 . A variación da temperatura de orde de carga en función do grao de dopaxe neste tipo de manganitas laminares $La_{0.5-x}Nd_xSr_{1.5}MnO_4$ foi estudiaada por Y. Moritomo e colaboradores¹⁰¹. Fronte á temperatura de

⁹⁸ B. J. Sternlieb, J. P. Hill, U. C. Wildgruber, G. M. Luke, B. Nachumi, Y. Moritomo, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 2169 (1996).

⁹⁹ Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 51, 3297 (1995).

¹⁰⁰ W. Bao, C. H. Chen, S. W. Cheong, S. A. Carter, *Solid State Commun.*, 98, 55 (1996).

¹⁰¹ Y. Moritomo, A. Nakamura, S. Mori N. Yamamoto, K. Ohoyama, M. Ohashi, *Phys. Rev. B*, 56, 23, 14879 (1997).

orde de carga de 230 K para a mostra $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$, a substitución parcial de lantano por neodimio conduce a unha diminución da temperatura á que se produce a orde de carga. O fenómeno suprímese coa substitución total ($x=0.5$), feito que estes autores relacionan coa elongación dos octaedros $[MnO_6]$ e coa estabilización do orbital d_z^2 debida ó menor radio do neodimio. Estes autores obtiveron polo método de “floating-zone” monocristais destas mostras para composicións $x=0, 0.25, 0.375$ e 0.50 , a partir de cantidades estequiométricas de La_2O_3 , Nd_2O_3 , $SrCO_3$ e Mn_3O_4 e cun tratamento final a $1300^\circ C$. As valoracións redox das mostras indicaron que o manganeso presenta valencia $+3.5$. As temperaturas de orde de carga obtidas foron 230 K para a mostra sen dopar, 160 K para a mostra con $x=0.25$ e 120 K para a mostra con $x=0.375$. Para a mostra $Nd_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$, as curvas de susceptibilidade magnética fronte a temperatura aumentaban de forma sistemática por debaixo dos 20 K, indicando a ausencia da transición de orde de carga.

6.3. Síntese das mostras:

No noso caso preparáronse mostras policristalinas de composición $x=0, 0.125, 0.25$ e 0.50 polo método de descomposición de nitratos. Tras a decarbonatación durante 4 horas a $1000^\circ C$ do La_2O_3 (99.99%, Aldrich) e Nd_2O_3 (99.9%, Aldrich), cantidades estequiométricas destes xunto con $SrCO_3$ (98%, Fluka) e $Mn(NO_3)_2 \cdot 5.3 H_2O$ (98%, Aldrich) foron disoltas na mínima cantidade posible de ácido nítrico (30%) precisa para a disolución dos óxidos. A disolución obtida foi sometida a unha evaporación lenta para eliminar o disolvente. A mestura de nitratos resultante foi tratada a $400^\circ C$ durante 1 hora e posteriormente a $650^\circ C/48h$ para descompoñer os nitratos. As mostras foron posteriormente sometidas a un tratamento térmico a $800^\circ C/12h$ antes de ser empastilladas e tratadas a $1000^\circ C/48h$. Tras unha nova moenda e empastillado de cada un dos materiais, estes foron sometidos a un tratamento térmico final a $1300^\circ C$.

Unha parte de cada un dos produtos finais foi posteriormente recuberta con TiO_2 coa finalidade de que este recubrimento aillante facilitase o acceso ás propiedades dieléctricas intrínsecas dos materiais. Para isto preparouse unha disolución ó 13% en volume de tetraetilortitanato (Fluka) en isopropanol. Un par de gotas desta disolución foron depositadas sobre cada unha das caras das mostras en forma de pastillas e estas foron posteriormente tratadas a $450^\circ C/1h$.

6.4. Caracterización estrutural:

A caracterización das mostras mediante difracción de raios X de po cristalino permitiu comprobar que tal e como interesaba se obtiveron compostos monofásicos de estrutura tetragonal tipo K_2NiF_4 . Os datos de difracción analizáronse mediante o método de Rietveld empregando o grupo espacial $I4/mmm$. Un exemplo destes refinamentos móstrase na figura 6.1 para a mostra con $x=0.125$. Os parámetros de cela obtidos móstranse na táboa 6.1 e correspóndense cos atopados na bibliografía.

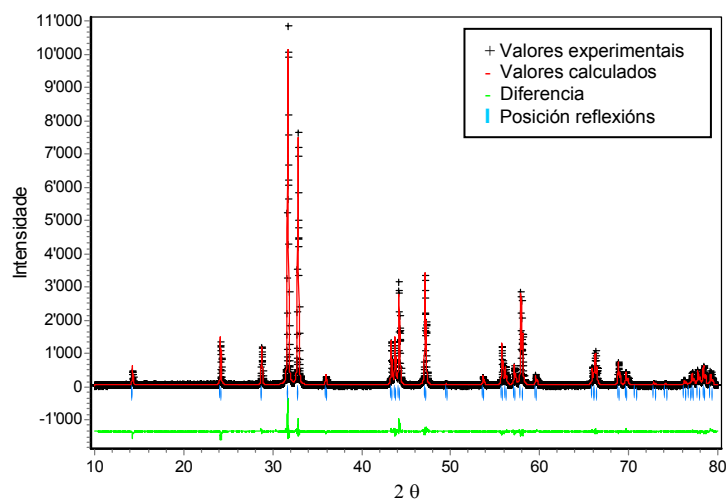


Fig. 6.1: Axuste Rietveld correspondente á mostra $La_{0.375}Nd_{0.125}Sr_{1.5}MnO_4$.

	x= 0	x= 0.125	x= 0.25	x= 0.50
a (Å)	3.8599 (4)	3.8543 (2)	3.8475 (1)	3.8341 (1)
c (Å)	12.4163 (2)	12.4065 (1)	12.3950 (2)	12.3852 (4)
R_{wp}	12.38	10.80	9.68	8.91
R_{exp}	9.05	7.99	7.12	6.56
G.O.F.	1.87	1.83	1.85	1.84

Táboa 6.1: Parámetros de cela e índices de discrepancia obtidos mediante o axuste Rietveld para as mostras $La_{0.5-x}Nd_xSr_{1.5}MnO_4$.

A táboa 6.2 mostra como exemplo as posicións atómicas obtidas tras o refinamento Rietveld para a mostra con $x=0$.

Átomo	x	y	z
Mn ⁺³ /Mn ⁺⁴	0.0000	0.0000	0.0000
La ⁺³ /Sr ⁺²	0.0000	0.0000	0.3574
O ⁻²	0.0000	0.0000	0.1648(3)
O ⁻²	0.0000	0.5000	0.3574

Táboa 6.2: Posicións atómicas obtidas para a mostra $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$.

6.5. Resistividade d.c.:

Na figura 6.2 móstranse os resultados das medidas de resistividade fronte a temperatura para tódalas mostras, podéndose destacar en primeiro lugar que a resistividade destes materiais diminúe ó aumentar o grao de dopaxe con neodimio. Ademais a desviación do comportamento lineal do logaritmo da resistividade fronte á inversa da temperatura permite estimar a temperatura de orde de carga. As frechas indican as T_{CO} , obténdose valores de $T_{CO} \sim 240, 200$ e 180 K para as mostras con grao de dopaxe $x=0, 0.125, 0.25$ respectivamente. Pola súa banda e como era de esperar, a mostra con $x=0.50$ non presenta transición de orde de carga.

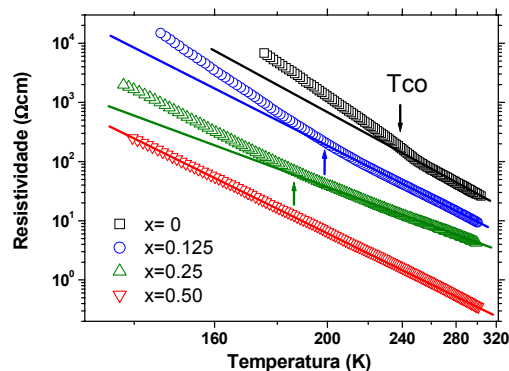


Fig. 6.2: Resistividade d.c. en función da temperatura para as mostras $La_{0.5-x}Nd_xSr_{1.5}MnO_4$.

6.6. Propiedades dieléctricas:

Se representamos a permitividade dieléctrica real en función da frecuencia para estas mostras obtéñense gráficas análogas ás vistas habitualmente ó longo deste traballo. Os valores obtidos para a constante dieléctrica son moi altos e aumentan coa temperatura, tal e como pode observarse na figura 6.3.

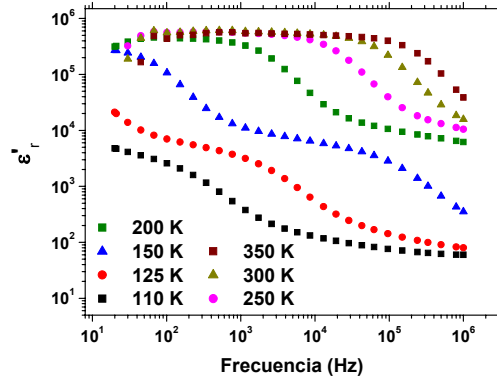


Fig. 6.3: Permitividade dieléctrica en función da frecuencia para a mostra $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$.

En función da temperatura e ó longo do rango de frecuencias estudiado atópanse tres mesetas con valores de ϵ'_r de 10^6 , 10^4 e 100.

Para as mostras dopadas con neodimio obtéñense gráficas moi semellantes, tanto nos valores da permitividade dieléctrica real como no feito de que a dependencia desta coa frecuencia presenta tres mesetas ó longo do rango de frecuencias. Como exemplo móstrase na figura 6.4 a dependencia coa frecuencia da constante dieléctrica para a mostra con $x=0.125$. A diferenza máis significativa é que o valor da ϵ'_r na primeira meseta é unha orde de magnitude superior, acadando case a magnitude de 10^7 . Sen embargo, cabe destacar tamén que a extensión de dita meseta diminúe notablemente.

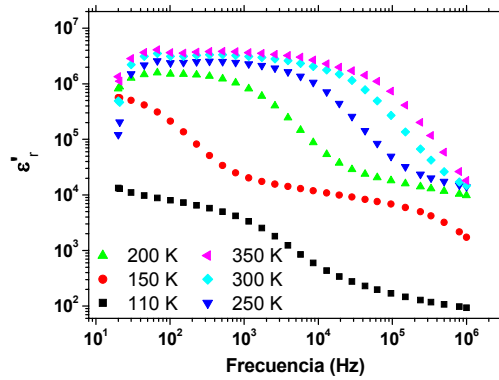


Fig. 6.4: Permittividade diel trica en función da frecuencia para a mostra $La_{0.375}Nd_{0.125}Sr_{1.5}MnO_4$.

En canto  s valores da tanxente de perdas, esta presenta novamente valores inferiores  s obtidos para outras mostras de menor condutividade, especialmente a altas frecuencias. Na figura 6.5 móstrase como para a mostra $x=0$ o factor de perdas presenta valores entre 0.2 e 3 a frecuencias da orde dos MHz.

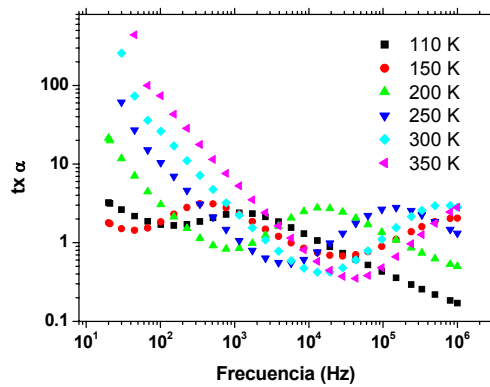


Fig. 6.5: Tanxente de perdas en función da frecuencia para a mostra $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$.

A mostra $Nd_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ presenta valores inferiores de ϵ'_r , en lugar de presentar valores superiores que era o que cabía esperar debido a ser a mostra máis condutora (figura 6.6). A tanxente de perdas é pola contra, superior ás do resto das mostras da serie (figura 6.7). Esta é a mostra que presenta polo tanto peor comportamento dieléctrico de toda a serie.

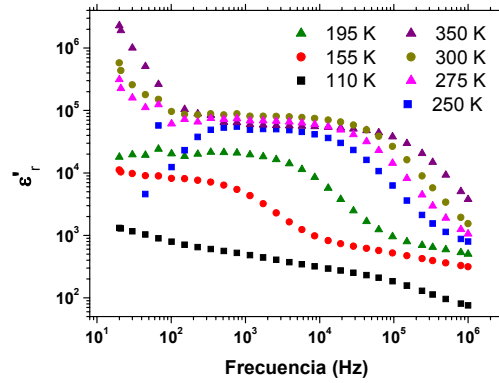


Fig. 6.6: Permittividade dieléctrica en función da frecuencia para a mostra $Nd_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$.

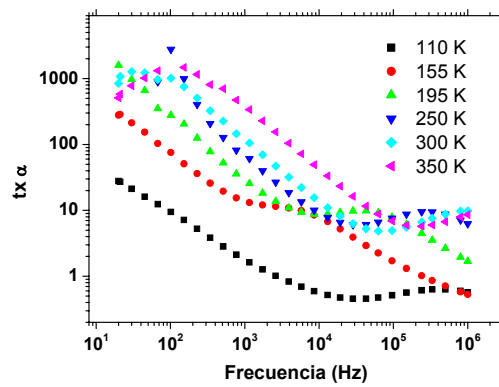


Fig. 6.7: Tanxente de perdas en función da frecuencia para a mostra $Nd_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$.

En resumo, para estas mostras o comportamento dieléctrico observado evoluciona do seguinte xeito:

- A constante dieléctrica aumenta lixeiramente coa substitución parcial con neodimio, pero diminúe coa substitución total.
- A extensión da meseta diminúe tamén co grao de dopaxe.
- Pola contra, a tanxente de perdas aumenta co contido en neodimio.

Deste xeito, o mellor comportamento global obtense neste caso para a mostra de partida $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$, que presentaba a temperatura ambiente unha constante dieléctrica próxima a 10^6 que se mantiña ata frecuencias superiores ós 10^5 Hz e tanxentes de perdas inferiores a 3 na rexión de altas frecuencias.

Unha vez máis, obtéñense evidencias experimentais de que os valores relativos destes parámetros dependen de factores moito máis complexos que a condutividade das mostras. Tal e como se verificará posteriormente mediante IS, seguramente esteamos de novo ante unha resposta dieléctrica que é o resultado da formación dun condensador de distintas capas, formado por rexións de condutividades diferentes. A relación entre estas condutividades será moi probablemente o factor que está determinando a optimización dos parámetros dieléctricos deste tipo de materiais semicondutores.

6.6.1. Espectroscopía de Impedancias:

A análise dos diagramas de IS para estas mostras volve a indicar a existencia de tres tipos de diagramas en función da temperatura. As temperaturas ás que se atopan estes diferentes tipos de diagramas varían lixeiramente entre unhas mostras e outras, pero os elementos do circuito equivalente global son os mesmos en tódolos casos. Para expoñer estes tres tipos de diagramas diferenciados que poden obterse escolléronse exemplos das diferentes mostras da serie. Os resultados móstranse na figura 6.8.

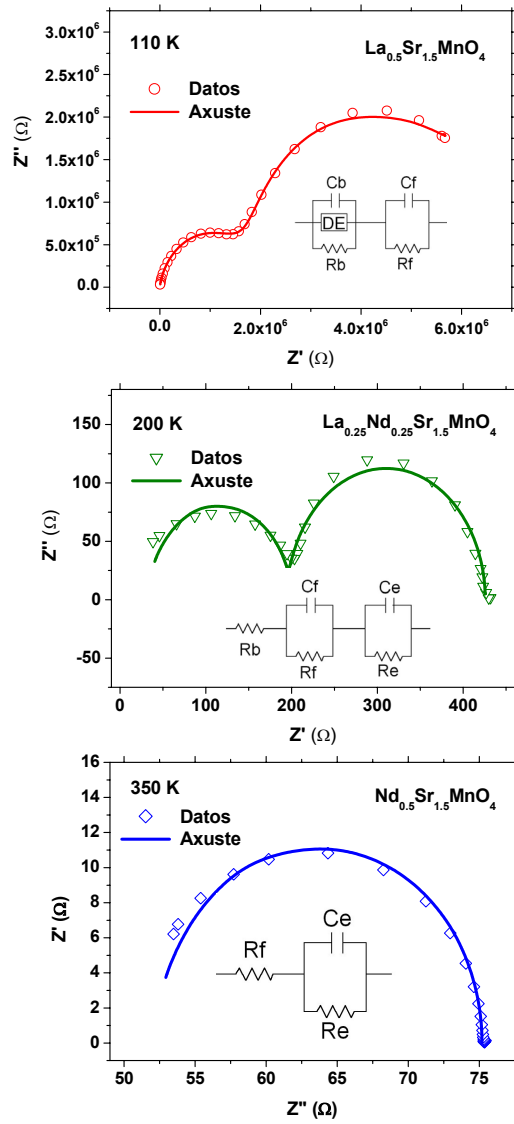


Fig. 6.8: Diagramas de impedancia compleja para diferentes muestras $La_{0.5-x}Nd_xSr_{1.5}MnO_4$ representativos dos tres tipos de diagramas obtidos.

- Ás temperaturas máis baixas obtéñense dous arcos: un máis pequeno na rexión de altas frecuencias e outro máis grande a frecuencias inferiores. O que aparece ás frecuencias máis altas intercepta o cero, polo que pode asignarse á resposta intrínseca do material (bulk). Este arco pode axustarse a tres elementos en paralelo: unha resistencia (R) e unha capacidade (C) independentes da frecuencia, e un elemento de distribución (DE) que consiste nunha impedancia que si depende da frecuencia. A capacitancia presenta valores da orde dos pF, típicos para a resposta do bulk. O segundo arco pode axustarse empregando unicamente un elemento RC no que a capacidade presenta valores da orde dos nF, polo que pode ser asignado ás fronteiras de gran.

- Na rexión de temperaturas intermedias os diagramas mostran dous arcos pero ningún dos dous intercepta a orixe de coordenadas. Ambos arcos axústanse razoablemente ben a dous elementos RC conectados en serie. Os valores das capacidades asociadas a estes arcos son da orde dos nF e μ F, polo que se asignan a factores extrínsecos como fronteiras de gran e electrodos respectivamente. Ó axuste hai que engadir unha resistencia R para considerar a resistencia do bulk.

- Ás temperaturas máis altas deixa de observarse o semicírculo debido ás fronteiras de gran e obsérvase unicamente o debido a efectos de electrodo. Como se explicou anteriormente, este arco pode axustarse a un único elemento RC e unha resistencia R para considerar as resistencias do bulk e as fronteiras de gran.

Como é lóxico, entre a primeira e a segunda destas rexións durante un rango de temperaturas que non supera os 5 K, existe algún diagrama no que se observa o pequeno semicírculo do bulk seguido do segundo semicírculo e parte do terceiro. Un exemplo desta situación de transición correspondente á mostra $x=0$ móstrase na figura 6.9.

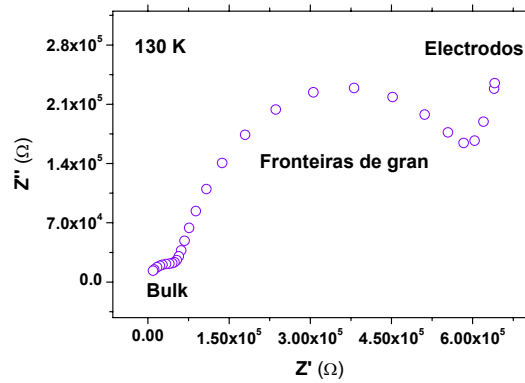


Fig. 6.9: Diagrama de IS no que se observan completa ou parcialmente os tres semicírculos.

Os valores dos elementos dos circuitos equivalentes correspondentes a estas mostras para algunhas temperaturas móstranse nas táboas 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6.

T (K)	R_b (Ω)	C_b (pF)	R_f (Ω)	C_f (nF)	R_e (Ω)	C_e (μ F)
110	$2.00E^6$	3.97	$4.31E^6$	0.664	-	-
115	$1.25E^6$	3.46	$3.35E^6$	0.667	-	-
120	$3.99E^5$	-	$1.79E^6$	0.665	-	-
150	4651	-	$5.9E^4$	0.818	$1.68E^5$	0.043
200	209	-	1511	1.26	$1.23E^4$	0.047
250	74	-	126	3.95	2976	0.053
300	-	-	49	-	1247	0.051
350	-	-	18	-	564	0.046

Táboa 6.3: Valores dos elementos do circuito equivalente para a mostra $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$.

T (K)	R_b (Ω)	C_b (pF)	R_f (Ω)	C_f (nF)	R_e (Ω)	C_e (μ F)
110	$1.96E^6$	5.02	$7.58E^5$	0.212	-	-
125	$1.02E^5$	2.86	$1.65E^5$	0.212	$1.69E^5$	0.010
150	2258	-	7271	0.322	$1.13E^4$	0.014
200	161	-	379	0.790	339	0.017

Táboa 6.4: Valores dos elementos do circuito equivalente para a mostra $La_{0.375}Nd_{0.125}Sr_{1.5}MnO_4$.

T (K)	R_b (Ω)	R_f (Ω)	C_f (nF)	R_e (Ω)	C_e (μ F)
110	$2.00E^4$	$3.09E^5$	2.82	-	-
125	2153	$3.79E^4$	2.77	$1.58E^4$	0.449
145	501	7890	3.24	4535	0.557
200	34	163	4.68	229	0.743
250	10	19	7.14	82	0.832
300	-	9	-	42	0.854
350	-	4	-	22	0.779

Táboa 6.5: Valores dos elementos do circuito equivalente para a mostra $La_{0.25}Nd_{0.25}Sr_{1.5}MnO_4$.

T (K)	R_b (Ω)	R_f (Ω)	C_f (nF)	R_e (Ω)	C_e (μ F)
200	1439	201	5.07	485	0.041
250	350	42	42.0	114	0.071
300	110	14	27.9	55	0.061
350	-	5	-	23	0.041

Táboa 6.6: Valores dos elementos do circuito equivalente para a mostra $Nd_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$.

6.6.2. *Influencia do recubrimento con TiO₂:*

A relativamente alta condutividade das mostras impide o acceso á información sobre o comportamento dieléctrico intrínseco do material, xa que este está dominado por factores extrínsecos derivados de efectos de polarización electrodo-mostra. Unha estratexia para diminuír ou eliminar estes efectos consiste en recubrir os materiais con TiO₂ de xeito que aumente a súa resistencia. Nestas mostras ensaiouse esta estratexia e a continuación mostramos os resultados obtidos.

As mostras recubertas con TiO₂ presentan un comportamento dieléctrico totalmente diferente. Como exemplo desta situación móstranse na figura 6.10 os resultados obtidos para a mostra con $x=0.25$, sen e con recubrimento con TiO₂.

Pode obsevarse como a mostra recuberta presenta valores da constante dieléctrica varias ordes de magnitude inferiores ós da mostra sen recubrir. En concreto, presenta valores de ~ 25 a temperatura ambiente e altas frecuencias. En calquera caso e como veíamos ata o de agora, atópanse valores lixeiramente superiores da ϵ' , a medida que aumenta a temperatura.

A forma das gráficas é tamén moi diferente nos dous casos. Para a mostra recuberta a constante dieléctrica descende bruscamente ata 10^3 - 10^4 Hz, e a partir desa frecuencia xa moito máis suavemente, pero en ningún caso se vén as mesetas que presentan as mostras sen recubrir. Este descenso da constante dieléctrica é máis acusado a frecuencias inferiores ós 10^3 Hz e moito máis suave a frecuencias superiores.

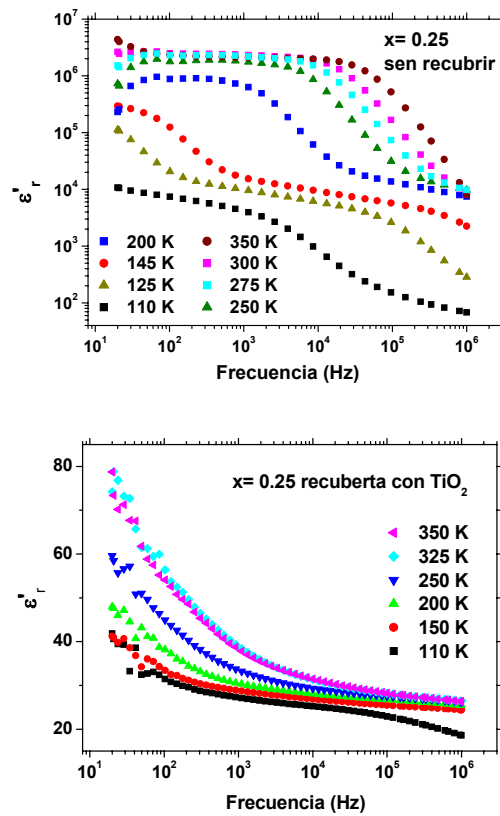


Fig. 6.10: Influencia do recubrimento con TiO_2 na constante dieléctrica para a mostra con $x=0.25$

A visualización destas gráficas permite intuír que no caso da mostra recuberta si estamos obtendo a resposta intrínseca do material. A análise dos diagramas de IS confirma esta idea. Na figura 6.11 móstranse os diagramas de impedancia complexa obtidos para as mostras sen e con recubrimento á temperatura máis alta medida.

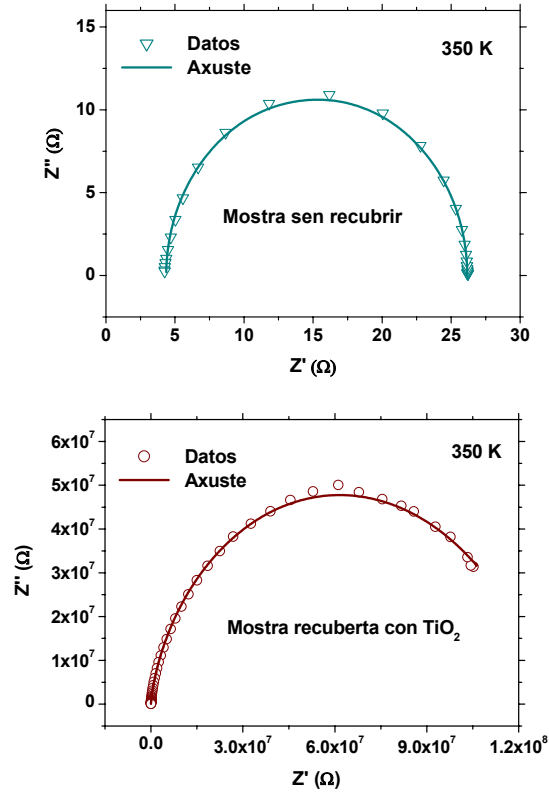


Fig. 6.11: Influencia do recubrimento con TiO_2 nos diagramas de IS para mostra con $x=0.25$ a 350 K.

Como se observa no correspondente diagrama, e tal e como se explicou anteriormente, no caso da mostra sen recubrir a resposta a esta temperatura é totalmente extrínseca, xa que o semicírculo non intercepta a orixe de coordenadas. Sen embargo para a mostra recuberta a resposta obtida si intercepta a orixe, polo que é intrínseca e debida ó bulk do material. O valor da ϵ'_r intrínseca que pode extraerse dos datos do axuste a 350 K é de 25, valor que coincide co que pode lerse a frecuencias altas na figura 6.10.

A tanxente de perdas presenta tamén valores radicalmente diferentes, tal e como se mostra na figura 6.12. Deste xeito, mentres que para a mostra sen recubrir os valores varían entre 0.5 e 400 en todo o rango de frecuencias para a mostra recuberta os valores son moi inferiores, variando entre 0.02 e 3.

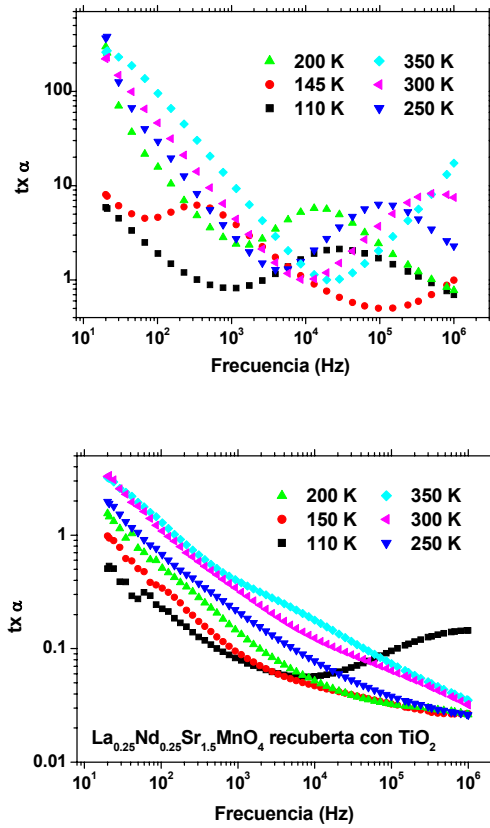


Fig. 6.12: Influencia do recubrimento con TiO_2 na tanxente de perdas para a mostra con $x=0.25$

6.7. Conclusións.

- As mostras $La_{0.5-x}Nd_xSr_{1.5}MnO_4$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.50$) foron preparadas mediante o método de descomposición de nitratos, obténdose mostras monofásicas segundo a difracción de raios X.
- As medidas de resistividade d.c. indican que a condutividade das mostras aumenta co contido en neodimio. Ademais as T_{CO} son 240, 200 e 180 para as mostras con $x=0, 0.125$ e 0.25 respectivamente. A mostra con $x=0.50$ non presenta transición de orde de carga.
- Novamente se obteñen constantes dieléctricas máis altas das esperadas para este tipo de materiais, e ademais estas altas constantes mantéñense nun amplo intervalo de frecuencias.
- Por outra banda as tanxentes de perdas son relativamente baixas, especialmente para o composto sen dopar.
- Debido á súa relativamente alta condutividade, a resposta dieléctrica das mostras débese maioritariamente a efectos extrínsecos. Tan só ás temperaturas máis baixas se ten acceso á resposta intrínseca do material.
- A IS permite determinar que as distintas rexións que contribúen á resposta dieléctrica global dos materiais son novamente o bulk, as fronteiras de gran e barreiras Schottky debidas a efectos de electrodo.
- O recubrimento das mostras con TiO_2 permite observar a resposta intrínseca do material. Os valores das constantes dieléctricas dos mesmos varían entre 20 e 30 en función do grao de dopaxe e a temperatura. As tanxentes de perdas presentan valores relativamente baixos, entre 0.01 e 0.1 a altas frecuencias.

7. *Compostos* $\mathcal{M}_2\text{OBO}_3$
($\mathcal{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$)



7.1. Introducción:

A elección para o seu estudio dos sistemas Fe_2OBO_3 e Mn_2OBO_3 debeuse a que en primeiro lugar, volven a ser sistemas que presentaban o fenómeno de orde de carga a temperatura ambiente.

Por outra banda, o oxiborato de ferro é un sistema de carácter semiconductor semellante ós analizados anteriormente. Pero sen embargo o oxiborato de manganeso é un material altamente resistivo no que esperamos poder anular por completo o efecto dos portadores libres sobre as súas propiedades dieléctricas, é dicir, eliminar os factores extrínsecos que aumentan a resposta intrínseca do material.

7.2. Revisión bibliográfica:

Estes compostos adoptan a estrutura warwickita $M^{+2}M^{+3}OBO_3$ ^{102,103}, que está relacionada coa espinela inversa $M^{+3}_t(M^{+2}M^{+3})_oO_4$ onde o catión M^{+3} que ocupa a posición tetragonal é reemplazado por boro. A estrutura é diferente porque o boro enlaza só con tres dos catro átomos de osíxeno. Como pode verse na figura 7.1, catro octaedros MO_6 comparten aristas e forman filas infinitas de octaedros que comparten vértices e grupos trigonais planares BO_3 . Tal e como se mostra en dita figura, esta estrutura presenta dúas posicións cristalográficas diferentes para os ións metálicos M(1) e M(2).

Os oxiboratos Fe_2OBO_3 e Mn_2OBO_3 ¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ presentan transicións de orde de carga como resultado de fenómenos diferentes.

O oxiborato de ferro presenta unha transición de orde de carga a 317 K que se interpretou como debida a repulsións electrostáticas entre cargas^{104,106}. Como resultado os ions divalentes e trivalentes están distribuídos por igual nas dúas posicións cristalográficas do ferro dando lugar á fórmula química

¹⁰² E. F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 3, 473 (1950).

¹⁰³ Y. Takéuchi, Takéo Watanabé, T. Ito, *Acta Cryst.*, 3, 98 (1950).

¹⁰⁴ J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodríguez-Martínez, J. M. Greneche, R. J. Cernik, J. F. Clarke, D. A. Perkins, *Nature*, 396, 655 (1998).

¹⁰⁵ R. Norrestam, M. Kritikos, A. Sjödin, *J. Solid State Chem.*, 114, 311 (1995).

¹⁰⁶ A. P. Douvalis, V. Papaefthymiou, A. Moukarika, T. Bakas, G. Kallias, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 12, 177 (2000).

$Fe^{+2}(1)_{0.5}Fe^{+3}(1)_{0.5}Fe^{+2}(2)_{0.5}Fe^{+3}(2)_{0.5}OBO_3$. Á temperatura de orde de carga o composto experimenta unha distorsión estrutural pasando de presentar unha simetría ortorrómbica (G. E. Pmcn) a outra monoclinica (G. E. $P2_1/c$).

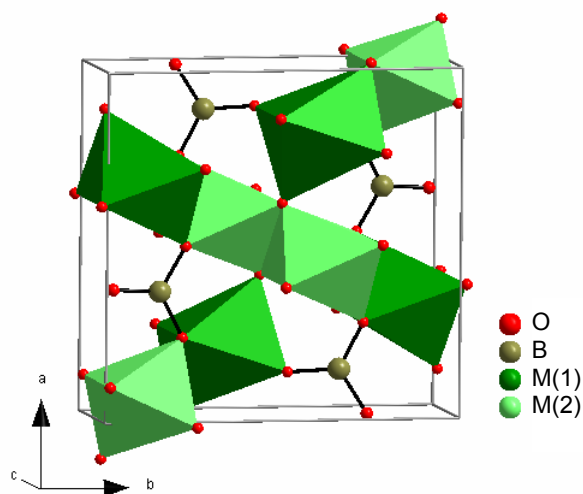


Fig. 7.1: Representación esquemática da estrutura warwickita $M^{+2}M^{+3}OBO_3$.

Nesta transición estrutural ten lugar un aumento da resistencia e os espectros de Mössbauer de ^{57}Fe confirman a localización de carga. Estes dous factores constitúen as principais evidencias do estado de orde de carga. Aínda que existen dous tipos de octaedros $[FeO_6]$, as distancias $Fe(1)-O$ e $Fe(2)-O$ son iguais e a difracción de raios X ou neutróns non mostran evidencias de orde de carga a longo alcance. Atfield e colaboradores¹⁰⁴ suxeriron a existencia a curto alcance de dominios con orde de carga de aproximadamente 10-100 Å. Os datos de Mössbauer indican que por encima dos 315 K existe un estado de carga deslocalizada, entre 270 e 315 K coexisten os estados de carga localizada e deslocalizada e por debaixo dos 270 K tódalas cargas están localizadas^{104,106,107}.

A orde magnética ten lugar por debaixo da $T_N=155$ K, sendo un composto ferrimagnético tipo L. Os momentos magnéticos das filas de $Fe(1)$ e $Fe(2)$ son antiparalelos pero como ambas posicións non son equivalentes

¹⁰⁷ A. P. Douvalis, V. Papaefthymiou, A. Moukarika, T. Bakas, *Hyperfine Interactions.*, 126, 319 (2000).

simetricamente obtense un pequeno momento ferromagnético de $0.06 \mu_B$ por fórmula unidade¹⁰⁸.

Recentemente, mediante cálculos de aproximación de espín local (LSDA) obtense que o composto é metálico e ferrimagnético sen separación de cargas cunha banda parcialmente ocupada no nivel de Fermi orixinada dos orbitais t_{2g} dos catións Fe. Tendo en conta as fortes correlacións electrónicas dos orbitais 3d e empregando o método de LSDA+U, dedúcese que o oxiborato de ferro é un composto aillante e con orde de carga¹⁰⁹. Os modelos de orde de carga e magnético obtidos dos cálculos son similares ós propostos experimentalmente.

Por outra banda, o composto de manganeso desenrola orde de carga, orde orbital e distorsión tipo Jahn-Teller que se interpretaron como debidas a fortes interaccións electrón-rede¹⁰⁴. Os octaedros $[Mn(1)O_6]$ sufren unha pronunciada elongación axial¹⁰⁵ típica dos catións Mn^{+3} cun electrón d_z^2 . A difracción de raios X e neutróns indica que este óxido cristaliza nunha simetría monoclinica (grupo espacial $P112_1/n$), estable de 5 a 300 K. Ademais, os ions divalentes e trivalentes de manganeso ocupan na estrutura diferentes posicións cristalográficas $Mn^{+3}(1)Mn^{+2}(2)OBO_3$.

Estudios de calor específico e magnetización mostraron unha transición AFM a $105 K$ ¹¹⁰ e un comportamento ferromagnético débil por debaixo dos 70 K. Sen embargo máis recentemente Goff e colaboradores¹¹¹, en base a resultados de difracción de neutróns, argumentaron que a orde AFM de longo alcance se acada unicamente por debaixo dos 26 K e que as outras transicións ás que se fixera referencia con anterioridade son debidas a impurezas, de xeito que este punto segue a ser obxecto de controversia.

¹⁰⁸ J. P. Attfield, J. F. Clarke, D. A. Perkins, *Physica B.*, 180-181, 581 (1992).

¹⁰⁹ I Leonov, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, J. P. Attfield, V. I. Anisimov, cond-mat/0502555

¹¹⁰ M. A. Continentino, A. M. Pedreira, R. B. Guimarães, M. Mir, J. C. Fernandes, *Phys. Rev. B*, 64, 014406 (2001).

¹¹¹ R. Goff, A. J. Williams, J. P. Attfield, *Phys. Rev. B*, 70, 014426 (2004).

7.3. Síntese das mostras:

O oxiborato de ferro foi obtido como po policristalino en dous pasos¹¹². En primeiro lugar preparouse $FeBO_3$ a partir de Fe_2O_3 e H_3BO_3 mediante unha síntese cerámica a $700^\circ C$ e durante 24+60 horas. Para evitar unha posible reacción entre o boro e a alúmina a reacción levouse a cabo en crisol de platino. En segundo lugar a mestura estequiométrica de $FeBO_3$, Fe_2O_3 e Fe metálico foi tratada en forma de pastilla a $800^\circ C$ durante 48+48+24 horas en tubos de cuarzo selados a *vacío* e con diversas moendas intermedias.

O oxiborato de manganeso obtívose tamén como po policristalino mediante o método cerámico a partir de $MnCO_3$ e H_3BO_3 ¹⁰⁵. A mestura estequiométrica destes reactivos de partida foi tratada en aire e en crisol de platino a $700^\circ C$ durante 60 horas. Posteriormente preparouse unha pastilla e tratouse a mostra durante outras 24 horas.

7.4. Caracterización estrutural:

A difracción de raios X revelou que as dúas mostras obtidas son monofásicas e presentan a estrutura warwickita. En ambos casos os difractogramas obtidos foron analizados mediante o método de Rietveld. Nas figuras 7.2 e 7.3 móstranse os axustes dos difractogramas de raios X de po para os oxiboratos de ferro e manganeso, respectivamente.

O oxiborato de ferro refinouse empregando o grupo espacial $P2_1/c$ e o modelo proposto por Attfield¹¹² e para o oxiborato de manganeso empregouse o grupo espacial $P2_1/n$ e o modelo proposto por Norrestam¹⁰⁵.

Os valores obtidos para os parámetros de cela, así como os valores da bondade do axuste móstranse na táboa 7.1.

¹¹² J. P. Attfield, A. M. T. Bell, L. M. Rodríguez-Martínez, J. M. Greneche, R. Retoux, M. Leblanc, R. J. Cernik, J. F. Clarke, D. A. Perkins, *J. Mater. Chem.*, 9, 205 (1999).

	Fe_2OBO_3	Mn_2OBO_3
G. E.	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a (Å)	3.1737(1)	9.286(2)
b (Å)	9.3823(3)	9.536(2)
c (Å)	9.2418(4)	3.2476(8)
R_{wp}	2.27	10.66
R_{exp}	2.52	11.39
G.O.F.	1.28	1.60

Táboa 7.1: Parámetros de cela e índices de discrepancia obtidos tras o axuste das estruturas.

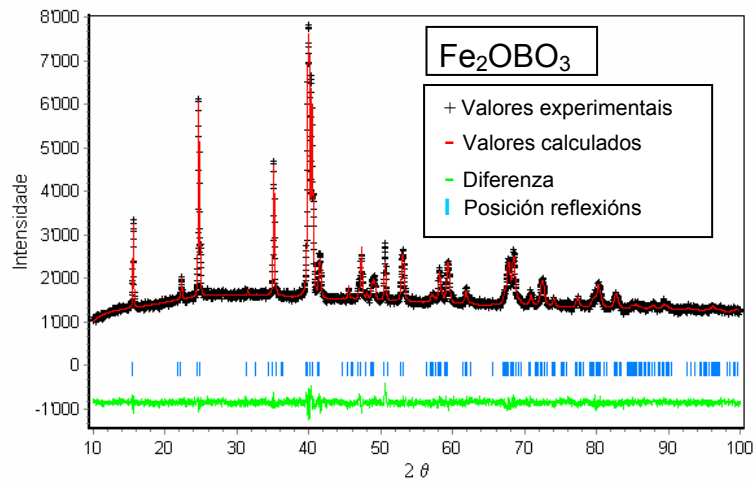


Fig. 7.2: Axuste Rietveld correspondente ó oxiborato de ferro.

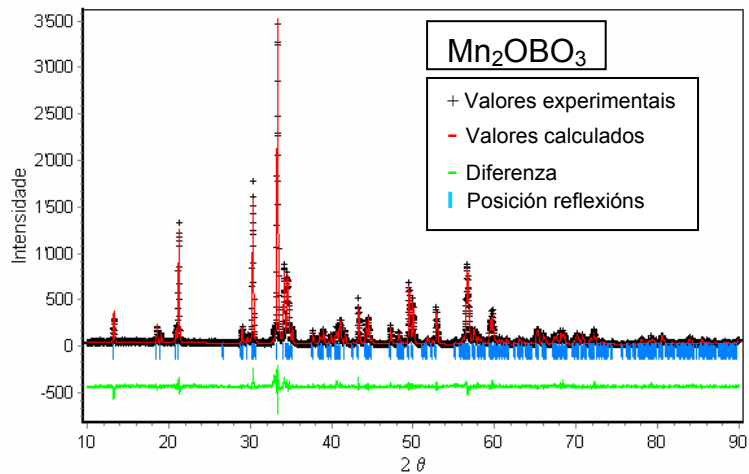


Fig. 7.3: Axuste Rietveld correspondente ó oxiborato de manganeso.

Na táboa 7.2 recóllense as posicións atómicas obtidas tras o refinamento das estruturas.

Átomo	Fe ₂ OBO ₃			Mn ₂ OBO ₃		
	x	y	z	x	y	z
M1	0.757(2)	0.0687(2)	0.1185(2)	0.5576(2)	0.3824(2)	-0.2160(6)
M2	0.257(1)	0.1928(2)	0.3981(2)	0.1691(2)	0.4034(1)	-0.2213(5)
B	0.788(8)	0.382(1)	0.147(1)	0.864(5)	0.340(1)	-0.198(1)
O1	0.237(5)	0.1169(7)	-0.0074(6)	0.1128(6)	-0.0122(4)	-0.293(2)
O2	0.239(5)	0.0027(5)	0.2662(6)	-0.0153(6)	0.2585(5)	-0.133(2)
O3	0.728(5)	0.2515(6)	0.2497(7)	0.7324(6)	0.2606(5)	-0.178(1)
O4	0.762(5)	0.3673(7)	0.0142(6)	0.8754(5)	0.4693(4)	-0.277(2)

Táboa 7.2: Posicións atómicas resultantes do refinamento obtidas para ambos oxiboratos.

7.5. Propiedades dieléctricas:

A dependencia da constante dieléctrica coa frecuencia para o composto Fe_2OBO_3 móstrase na figura 7.4.

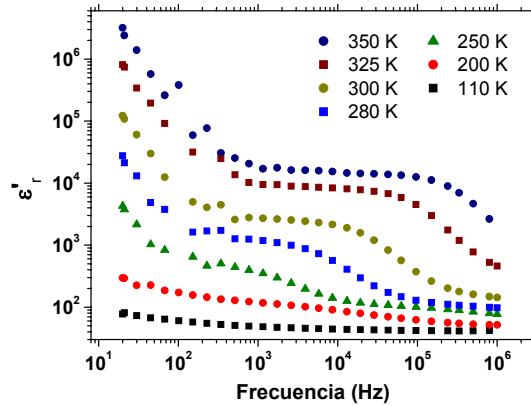


Fig. 7.4: Variación da parte real da permitividade dieléctrica do Fe_2OBO_3 en función da frecuencia a diferentes temperaturas.

Tras un descenso inicial na rexión de frecuencias máis baixas a constante dieléctrica presenta un valor constante moi alto, para posteriormente diminuír a medida que a frecuencia aumenta. Os valores de permitividade son máis altos canto máis alta é a temperatura. Asimesmo, a extensión da meseta no rango de frecuencias é superior segundo vai aumentando a temperatura.

As tanxentes de perdas tamén varían varias ordes de magnitude en función da temperatura e da frecuencia, tal e como pode verse na figura 7.5. Para cada temperatura, o valor da $\tan \alpha$ presenta un máximo á frecuencia na que se producía unha diminución da permitividade dieléctrica. Deste xeito, varían entre valores inferiores a 0.1 e superiores a 1000.

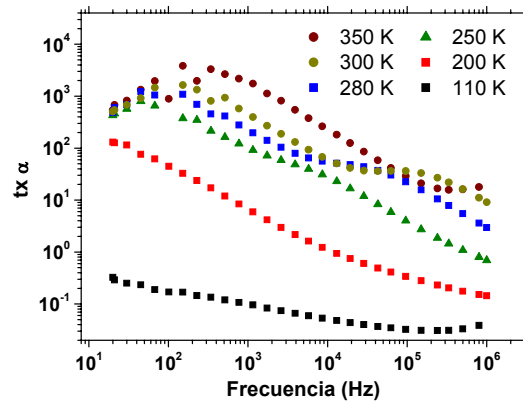


Fig. 7.5: Variación da tanxente de perdas do Fe_2OBO_3 en función da frecuencia a diferentes temperaturas.

O comportamento dieléctrico da mostra Mn_2OBO_3 é radicalmente distinto. Na figura 7.6 podemos observar a dependencia coa frecuencia da constante dieléctrica para este composto. Tras unha rexión a moi baixas frecuencias nos que os datos mostran moito ruído, a partir de 100 Hz a constante dieléctrica mantén un valor practicamente constante (~ 33) en todo o rango de temperaturas estudado. A constante de perdas tamén presenta valores constantes coa frecuencia e a temperatura, como pode verse na figura 7.7. Os valores obtidos son moi baixos, típicos de compostos aillantes, da orde de 0.1.

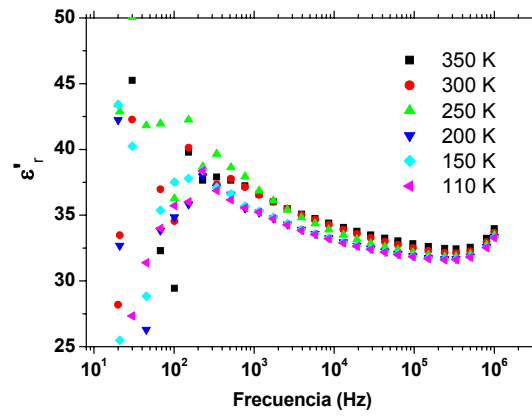


Fig. 7.6: Variación da parte real da permitividade dieléctrica do Mn_2OBO_3 en función da frecuencia a diferentes temperaturas.

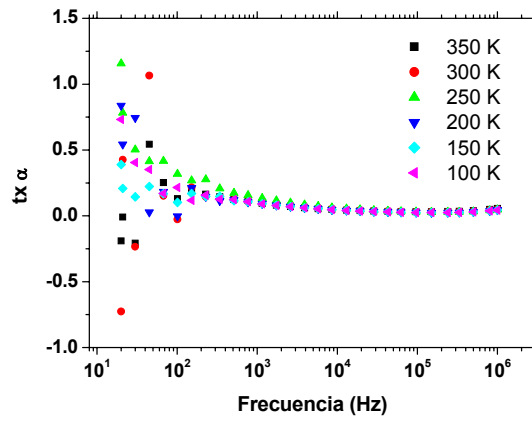


Fig. 7.7: Variación da tanxente de perdas do Mn_2OBO_3 en función da frecuencia a diferentes temperaturas.

7.5.1. *Espectroscopía de Impedancias:*

Se analizamos os diagramas de impedancia complexa para o oxiborato de ferro obtemos dous tipos de diagramas.

- Ata os 200 K obtense unicamente un semicírculo que corta a orixe de coordenadas, resposta característica dos materiais máis aillantes nos que non se producen efectos de polarización electrodo-mostra. Polo tanto neste rango de temperaturas a resposta do material é intrínseca. Na figura 7.8 móstrase como exemplo o que sucede nesta mostra a 110 K.
- Sen embargo a partir dos 200 K apréciase con claridade a aparición dun novo semicírculo na rexión de baixas frecuencias, o que delata que os efectos extrínsecos como fronteiras de gran ou electrodos empezan a estar presentes. Na figura 7.9 móstrase o diagrama de impedancia complexa otido para a mostra a 280 K.

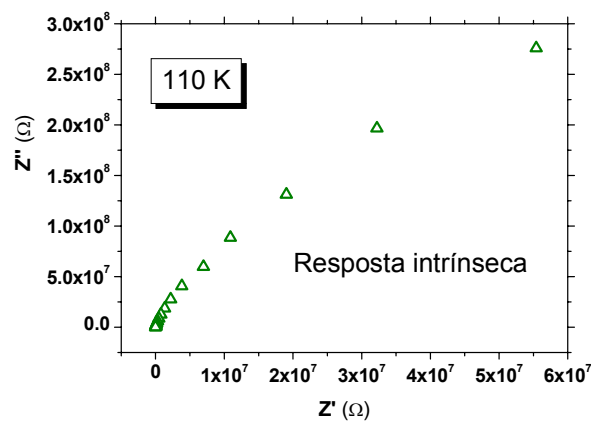


Fig. 7.8: Diagrama de impedancia complexa obtido para o Fe_2OBO_3 a 110 K.

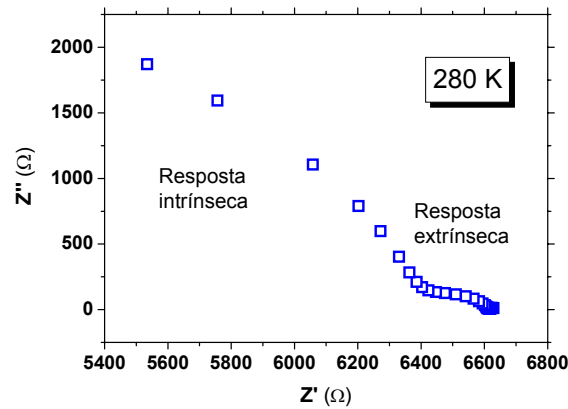


Fig. 7.9: Diagrama de impedancia complexa obtido para o Fe₂OBO₃ a 280 K.

A diferenza do que sucede co composto de ferro, para o composto de manganeso a espectroscopia de impedancias mostra que a resposta dielétrica obtida é intrínseca en todo o rango de temperaturas estudiado. Tanto ás temperaturas máis baixas medidas como ás máis altas os diagramas de impedancia complexa mostran partes de semicírculos que cortan a orixe de coordenadas e corresponden polo tanto á resposta intrínseca do material. Nas figuras 7.10 e 7.11 móstranse como exemplo os diagramas obtidos a 110 e 350 K.

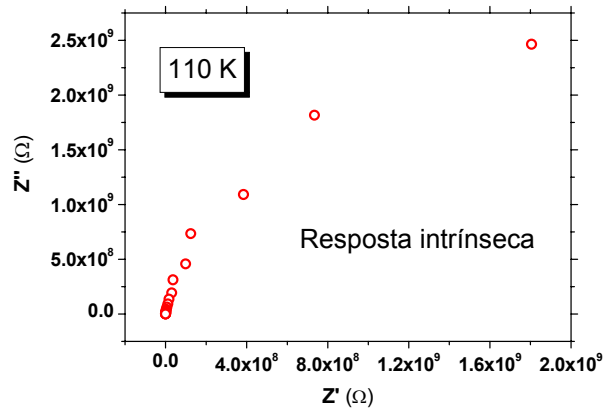


Fig. 7.10: Diagrama de impedancia complexa obtido para o Mn_2OBO_3 a 110 K.

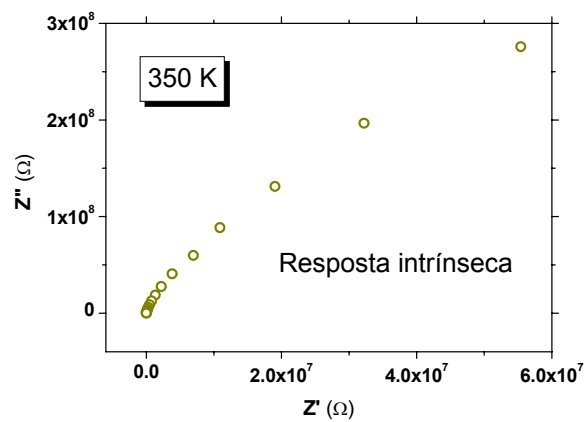


Fig. 7.11: Diagrama de impedancia complexa obtido para o Mn_2OBO_3 a 350 K.

7.5.2. *Influencia da resistividade eléctrica dos materiais:*

Nestas mostras vese claramente a influencia da distinta resistividade eléctrica na resposta dieléctrica dos materiais.

Recordando os resultados do comportamento dieléctrico dos oxiboratos de ferro e manganeso, o Mn_2OBO_3 presenta unha constante dieléctrica $\epsilon'_r \sim 33$. Este valor é practicamente independente da frecuencia e da temperatura. A espectroscopía de impedancias indica que o comportamento deste material é totalmente intrínseco en todo o rango de temperaturas estudado. Este comportamento, tan diferente ó de tódalas mostras analizadas ata o momento, débese á moi alta resistividade do material. Neste caso, non se diferencian na mostra rexións de diferente condutividade. Un material tan aillante impide tamén que se produzan efectos de polarización na interfase electrodo-mostra.

Pola contra, no Fe_2OBO_3 a constante dieléctrica mostra unha forte dependencia coa frecuencia e coa temperatura, comportándose de xeito similar á maioría das mostras analizadas anteriormente. Os datos de impedancia complexa revelan que ás temperaturas máis altas os valores da constante dieléctrica débense á contribución de efectos extrínsecos. Deste xeito, vese claramente como o aumento relativo na condutividade da mostra e polo tanto a existencia de portadores libres conduce á aparición de efectos de polarización.

En calquera caso, a constante dieléctrica intrínseca para o Fe_2OBO_3 extraída dos axustes dos diagramas de impedancias é tamén de ~ 35 . Polo tanto, o valor intrínseco da constante dieléctrica de ambos oxiboratos presenta un valor relativamente elevado para este tipo de compostos, feito que pode relacionarse coa orde de carga existente nos materiais.

7.5.3. *Efecto Maxwell-Wagner no Fe_2OBO_3 :*

Na figura 7.12 represéntanse os datos correspondentes á dependencia da parte real da constante dieléctrica coa temperatura para diferentes frecuencias. Seguindo a evolución da curva dende a rexión de baixas temperaturas, tras un lixeiro aumento que dá lugar a un ombro, a ϵ'_r aumenta drasticamente varias ordes de magnitude. Tanto o ombro coma o posterior aumento da permitividade teñen lugar a temperaturas máis altas a medida que a frecuencia aumenta.

Se ademais axustamos os datos ó modelo de Maxwell-Wagner vemos como, a excepción do ombro que aparece a temperaturas inferiores, estes se axustan con gran exactitude. Unha vez máis, o modelo axusta perfectamente o pronunciado aumento da constante dieléctrica a partir dunha temperatura determinada. Hai que ter en conta que este modelo está

formulado para sistemas inhomoxéneos nos que existen unicamente dúas rexións de condutividades moi diferentes pero seguramente neste caso, tal e como vimos vendo ó longo deste traballo, existan máis de dúas, sendo unha terceira rexión de distinta condutividade a que dá lugar ó ombro que non se axusta co modelo.

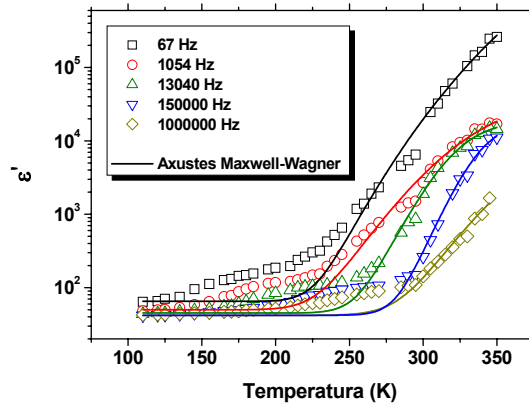
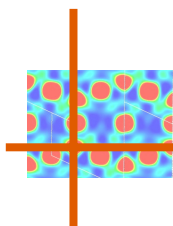


Fig. 7.12: Variación da parte real da permitividade dieléctrica do Fe_2OBO_3 en función da temperatura a diferentes frecuencias e correspondentes axustes M-W.

7.6. Conclusións:

- A mostra Fe_2OBO_3 foi preparada a partir de $FeBO_3$, Fe_2O_3 e ferro metálico nun tubo de sílice selado a *vacío*. A mostra Mn_2OBO_3 foi obtida a presión ambiental polo método cerámico. Segundo a difracción de raios X ambas mostras son monofásicas.
- O comportamento dieléctrico destes dous oxiboratos é radicalmente distinto.
- O valor da constante dieléctrica para o composto Mn_2OBO_3 é de aproximadamente 33, sen variar apenas en todo o rango de temperaturas e frecuencias estudado. A tanxente de perdas é tamén constante coa frecuencia e a temperatura e presenta un valor típico de 0.1.
- Os resultados de IS demostran que a resposta dieléctrica do Mn_2OBO_3 é totalmente intrínseca. Os diagramas de impedancia complexa son os típicos de mostras altamente resistentes en todo o rango de temperaturas estudado.

- A relativamente menor resistividade dieléctrica do composto Fe_2OBO_3 fai que presente unha resposta dieléctrica parcialmente extrínseca na que o valor da constante dieléctrica ás temperaturas máis altas se eleva ata 10^4 . Tamén é bastante superior a súa tanxente de perdas, que presenta un valor de 10 a 350 K e frecuencias altas.
- As análises mediante IS poñen de manifesto que a temperaturas superiores ós 200 K o oxiborato de ferro presenta unha resposta dieléctrica afectada por fenómenos extrínsecos como fronteiras de gran e efectos de polarización electrodo-mostra, debidos seguramente á maior condutividade do sistema.
- Efectivamente, o modelo Maxwell-Wagner axusta o pronunciado aumento no valor da constante dieléctrica do Fe_2OBO_3 . Este modelo indica tamén que na mostra existen tres rexións de condutividades diferentes.



8. RESUMO E CONCLUSIÓNS

RESUMO E CONCLUSIÓNS

Neste traballo realizouse a caracterización dieléctrica de diferentes compostos con orde de carga. Na maioría dos materiais atopáronse a temperatura ambiente constantes dieléctricas extraordinariamente elevadas ($\epsilon_r' \sim 10^5$ - 10^6) que se mantiñan durante un amplo rango de frecuencias.

A realización de medidas de permitividade dieléctrica en mostras destes materiais con diferentes tamaños de gran, empregando distintos tipos de contactos ou con pastillas de diferente grosor variaba de forma notable os valores dos seus parámetros dieléctricos. Este feito suxeriu que factores extrínsecos ós materiais estaban xogando algun papel nas propiedades dieléctricas desenroladas polos mesmos.

Tódolos materiais foron estudados mediante a técnica de espectroscopía de impedancias, que puxo de manifesto que, efectivamente, a resposta dieléctrica obtida era na maior parte dos casos debida á interacción de diferentes elementos ou rexións do material que presentaban valores de resistividade ben diferenciados. Deste xeito, a maioría dos sistemas estudados estarían comportándose de forma similar ós denominados condensadores multicapa, que serían en gran medida os responsables dos enormes valores obtidos para as constantes dieléctricas.

Estes efectos extrínsecos que contribúen de forma tan decisiva ás características dieléctricas dos nosos sistemas maniféstanse sobre todo a frecuencias baixas e temperaturas altas que dependen do tipo de material concreto. Debido a isto, na maioría dos casos foi imposible observar a resposta intrínseca do material á temperatura na que tiña lugar o fenómeno de orde de carga.

En calquera caso as constantes dieléctricas intrínsecas obtidas para estes compostos son superiores ás esperadas para este tipo de óxidos convencionais. Polo tanto en moitos casos os parámetros dieléctricos obtidos fan que estes materiais sexan atractivos dende o punto de vista tecnolóxico.

A continuación recordaremos os resultados máis significativos obtidos para as diferentes series de compostos estudadas e as principais conclusións do traballo realizado.

CaMn₇O₁₂

O composto CaMn₇O₁₂ puido ser obtido en forma de po policristalino mediante o método de Pechini, sen necesidade de altas presións que era como normalmente se sintetizara ata o momento. Obtivéronse diferentes mostras con distinto tamaño de partícula. A caracterización dos compostos mediante difracción de raios X e posterior refinamento das estruturas mediante o método de Rietveld mostrou que a fase maioritaria era sempre a desexada, aínda que presentaban cantidades inferiores ó 2% de impurezas de Mn₂O₃ e Mn₃O₄ (fases secundarias que aparecían invariablemente na bibliografía).

Ó estudar as propiedades dieléctricas das mostras policristalinas atopouse unha constante dieléctrica moi elevada a temperatura ambiente ($\epsilon'_r \sim 10^6$)*. Sen embargo os factores de perdas eran tamén relativamente altos ($\alpha \sim 5$)*.

Observouse que este valor anomalamente elevado da ϵ'_r aumentaba ó aumentar o tamaño de partícula das mostras ou o grosor da pastilla. Tamén era máis elevado ó empregar electrodos de ouro respecto ós de prata. Deste xeito parecía que a contribución de fenómenos extrínsecos ás propiedades dieléctricas observadas era importante. A constante dieléctrica intrínseca calculada para este material a partir da análise dos diagramas de impedancia complexa é da orde de 30, valor que en calquera caso é relativamente alto para este tipo de compostos.

Mediante espectroscopía de impedancias determinouse que as mostras policristalinas de CaMn₇O₁₂ constan de tres rexións de diferentes condutividades e que o valor xigante da constante dieléctrica medida era resultado dun sistema heteroxéneo similar ó condensador de dobre capa proposto polo modelo de Maxwell-Wagner. Neste caso os elementos que formaban dito sistema, e polo tanto daban lugar á resposta dieléctrica observada neste material, eran o “bulk” aillante e fronteiras de gran e barreiras Schottky de carácter semiconductor.

Mesmo sendo extrínsecos parte dos factores que dan lugar á enorme constante dieléctrica obtida con este sistema, este material non deixa de ser moi atractivo dende o punto de vista tecnolóxico sempre e cando se consigan diminuír as súas perdas dieléctricas.

* Valores tomados a 10⁴ Hz e 300 K para a mostra con tamaño de partícula de 1 μ m.

CaCu_xMn_{7-x}O₁₂

Para profundizar no estudio do comportamento dieléctrico do composto CaMn₇O₁₂ e a súa relación co fenómeno de orde de carga decidiuse preparar dous compostos da serie CaCu_xMn_{7-x}O₁₂ (x= 0.3, 0.5). Coa mostra x=0.3 pretendíase diminuír a T_{CO} ata unha temperatura que caese dentro do noso rango de medida. Coa mostra x=0.5 pretendíase obter unha mostra que non presentase o fenómeno de CO.

As mostras CaCu_xMn_{7-x}O₁₂ (x= 0.3, 0.5) preparáronse empregando a técnica de Pechini. A caracterización mediante difracción de raios X mostrou que se obtiveran as fases desexadas. As medidas de resistividade d.c. indicaron que a mostra con x=0.3 mostraba unha transición de CO a T_{CO}~310 K. Pola contra, a mostra con x=0.5 non presentaba transición de CO.

Atopouse que a dopaxe con cobre aumenta a condutividade das mostras e a constante dieléctrica das mesmas, acadando estes valores de $\epsilon'_r > 10^7$ para a mostra con x=0.5.

Cabe destacar que a temperatura ambiente a constante dieléctrica das mostras dopadas con cobre é unha orde de magnitude superior á da mostra sen dopar e, sen embargo, a tanxente de perdas non só non aumentou, senón que diminuíu (tx $\alpha \sim 1.5$)*. Isto fai que estes materiais resulten interesantes dende un punto de vista tecnolóxico.

A espectroscopía de impedancias indicou que a resposta dieléctrica dos materiais dopados con cobre se debía unicamente a fenómenos extrínsecos que neste caso foron asignados a fronteiras de gran e efectos de electrodo. Para poder obter información sobre a constante dieléctrica intrínseca, e chegar a ver se o fenómeno de CO ten algunha influencia sobre a mesma, sería preciso realizar medidas a frecuencias máis altas ou temperaturas máis baixas, que agora mesmo están fora do rango dispoñible no noso equipo experimental.

Ca_{2-x}Pr_xMnO₄

Escolleuse a serie Ca_{2-x}Pr_xMnO₄ (x= 0.25, 0.33, 0.5) por presentar orde de carga a temperaturas relativamente elevadas, anque inferiores ás dos compostos anteriores e que caen dentro do rango de medida do noso

* Valores tomados a 10⁴ Hz e 300 K.

equipo experimental. Tamén se preparou o extremo da serie $x=0$ xa que era interesante obter unha mostra de referencia na que non existise CO. Ademais buscabamos compostos cunha resistividade relativamente alta para poder obter, polo menos a baixas temperaturas, a resposta intrínseca do material e por eso se escolleu unha serie con estrutura bidimensional, que en xeral presenta unha condutividade menor que a equivalente tridimensional.

As mostras $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$ ($x=0, 0.25, 0.33, 0.50$) foron preparadas mediante o método de Pechini, obténdose compostos monofásicos segundo difracción de raios X. As medidas de resistividade d.c. indicaron que as T_{CO} son 275, 340 e 310 para as mostras con $x=0.25, 0.33$ e 0.50 respectivamente, mentres que a $x=0$ non presenta orde de carga.

Seguramente debido á súa maior resistividade, para a mostra Ca_2MnO_4 obtivéronse a temperatura ambiente valores de constante dieléctrica moi inferiores ós obtidos para as mostras anteriormente estudadas ($\epsilon'_r \sim 200$)*. Os valores da tanxente de perdas eran moi baixos a baixas temperaturas pero a temperatura ambiente eran moi elevados ($\tan \alpha \sim 20$)*.

As análises de espectroscopía de impedancias mostraron que a resposta do Ca_2MnO_4 é maioritariamente intrínseca cunha $\epsilon'_r \sim 14$.

Sen embargo, a resposta dieléctrica das mostras dopadas con praseodimio dá lugar a constantes dieléctricas moito máis altas que as do composto Ca_2MnO_4 e que se manteñen nun intervalo amplo de frecuencias. Por exemplo, para a mostra con $x=0.50$ obtivéronse a temperatura ambiente valores da constante dieléctrica da orde de 10^5 ($\epsilon'_r \sim 3 \cdot 10^5$)* nun rango moi amplo de frecuencias $100\text{-}10^6$ Hz. Ademais, os valores da tanxente de perdas a temperatura ambiente son inferiores ós da mostra sen dopar ($\tan \alpha \sim 10$)*.

A esta resposta dieléctrica dos compostos dopados con praseodimio contribúen de forma moi significativa efectos extrínsecos debido a unha relativamente maior condutividade das mostras.

Outra observación moi interesante que revelou a espectroscopía de impedancias é que as constantes dieléctricas do “bulk” destes materiais son notablemente superiores á da mostra sen dopar. Así, obtivéronse os valores

* Valores tomados a 10^4 Hz e 300 K.

intrínsecos de $\epsilon'_r = 217, 37$ e 80 para as mostras $x= 0.25, x=0.33$ e $x=0.50$, respectivamente.

Estes resultados poderían ser unha evidencia da relación entre o fenómeno de CO e o aumento da constante dieléctrica intrínseca, que magnificada polos fenómenos extrínsecos daría lugar ás ϵ'_r tan altas que se observan a temperatura ambiente.

La_{0.5-x}Nd_xSr_{1.5}MnO₄

Neste caso elegimos unha serie de compostos nos que as T_{CO} fosen aínda máis baixas que nos casos anteriores, para podelos estudar con máis detalle no noso equipo experimental de medida. Tamén interesaba estudar as propiedades dun composto sen CO para comparalas coas dos outros da serie.

As mostras La_{0.5-x}Nd_xSr_{1.5}MnO₄ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.50$) foron preparadas mediante o método de descomposición de nitratos. Segundo a difracción de raios X as mostras obtidas son monofásicas e as medidas de resistividade d.c. indican que as T_{CO} son $240, 200$ e 180 para as mostras con $x=0, 0.125$ e 0.25 respectivamente. A mostra con $x=0.5$ non presenta transición de orde de carga.

As constantes dieléctricas destes materiais son unha vez máis extremadamente elevadas. Por exemplo, para a mostra con $x=0$ obtivéronse a temperatura ambiente valores da constante dieléctrica da orde de 10^5 ($\epsilon'_r \sim 5 \cdot 10^5$)* nun rango moi amplo de frecuencias $100-10^6$ Hz. Por outra banda, os valores da tanxente de perdas a temperatura ambiente son relativamente baixos ($\tan \alpha \sim 0.4$)*.

Debido á súa relativamente alta condutividade, a resposta dieléctrica das mostras débese maioritariamente a efectos extrínsecos. Tan só ás temperaturas máis baixas se tivo acceso á resposta intrínseca do material. A IS permitiu determinar que as distintas rexións que contribúen á resposta dieléctrica global dos materiais eran novamente o "bulk", as fronteiras de gran e barreiras Schottky debidas a efectos de electrodo.

* Valores tomados a 10^4 Hz e 300 K.

Como as mostras resultaban ser demasiado condutoras, recubrímolas con TiO_2 para tratar de aumentar a súa resistividade e evitar efectos de polarización electrodo-mostra. Deste xeito conseguimos observar a resposta intrínseca dos materiais. Os valores das constantes dieléctricas dos mesmos variaron entre 20 e 30 en función do grao de dopaxe e a temperatura. Por exemplo, para a mostra con $x=0.25$, o valor da constante dieléctrica a temperatura ambiente é de 30^* e o da súa tanxente de perdas de 0.01^* .

Fe_2OBO_3 e Mn_2OBO_3

Escolléronse estes dous oxiboratos por presentar orde de carga a temperaturas altas, pero ademais porque o oxiborato de manganeso presentaba unha alta resistividade que o facía interesante para ser analizado como material que mostraba unicamente un comportamento dieléctrico intrínseco e comparalo co do correspondente oxiborato de ferro.

A mostra Fe_2OBO_3 foi preparada a partir de FeBO_3 , Fe_2O_3 e ferro metálico nun tubo de sílice selado a *vacío*. A mostra Mn_2OBO_3 foi obtida a presión ambiental polo método cerámico. Segundo a difracción de raios X ambas mostras son monofásicas.

O composto Mn_2OBO_3 presenta un valor da súa constante dieléctrica de aproximadamente 33 que é independente da temperatura e da frecuencia. A tanxente de perdas é tamén constante coa frecuencia e a temperatura e presenta un valor de 0.1.

Os resultados de IS demostran que tal e como esperabamos a resposta dieléctrica do Mn_2OBO_3 é totalmente intrínseca. Os seus diagramas de impedancia complexa son os típicos de mostras altamente resistivas.

Sen embargo, o composto Fe_2OBO_3 é un semiconductor de comportamento eléctrico máis semellante ó resto das mostras analizadas neste traballo. Deste xeito o composto presenta unha resposta dieléctrica parcialmente extrínseca na que o valor da constante dieléctrica ás temperaturas máis altas se eleva ata 10^4 . Tamén é bastante superior a súa tanxente de perdas, que presenta un valor de 10 a 350 K e frecuencias altas. Deste xeito, o

* Valores tomados a 10^4 Hz e 300 K.

oxiborato de ferro presenta un comportamento dieléctrico análogo ó da maioría dos materiais previamente analizados.

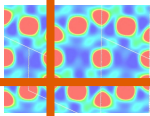
Neste caso, as análises mediante IS poñen de manifesto unha vez máis que a temperaturas superiores ós 200 K a resposta dieléctrica deste material está afectada por fenómenos extrínsecos como fronteiras de gran e efectos de polarización electrodo-mostra, debidos á maior condutividade do sistema.

Efectivamente, o modelo Maxwell-Wagner axusta o pronunciado aumento no valor da constante dieléctrica do Fe_2OBO_3 , indicando tamén que na mostra existen tres rexións de condutividades diferentes.

Cabe remarcar que en calquera caso os parámetros dieléctricos desta mostra son peores que os da maioría dos materiais estudados. O menor valor da súa constante dieléctrica a altas temperaturas débese seguramente a que o material é lixeiramente máis resistivo e este feito diminúe a contribución dos factores extrínsecos. Pero, sen embargo, esta maior resistividade relativa non consegue diminuír a tanxente de perdas.

Para finalizar, destacar que algún dos compostos estudados neste traballo presenta parámetros dieléctricos que consideramos moi interesantes dende un punto de vista tecnolóxico, dadas as enormes constantes dieléctricas e os amplos rangos de frecuencia nos que se manteñen. Ademais, nalgúns destes sistemas e a pesar do seu carácter semiconductor, obtivéronse factores de perdas relativamente baixos. Estes factores fan que a búsqueda de novos materiais dieléctricos diferentes ós típicos aillantes se abra camiño no campo da ciencia dos materiais.

Neste aspecto, non podemos esquecernos que o obxectivo máis interesante dende o punto de vista das aplicacións prácticas non é outro que obter un material con parámetros dieléctricos óptimos, e dicir, altas constantes dieléctricas e baixos factores de perdas. Neste caso non importa que a resposta dieléctrica sexa froito de fenómenos intrínsecos ou extrínsecos. O interesante é aprender a controlar ditos fenómenos e conseguir que modifiquen o comportamento dos nosos materiais de forma que melloren as súas propiedades. Neste contexto, seguimos buscando novos sistemas e optimizando os xa estudados, por exemplo mediante a elaboración de materiais compostos. E por suposto, seguimos intentando profundizar na comprensión cualitativa dos fenómenos que dan lugar á resposta dieléctrica tan extraordinaria deste tipo de materiais.



9. RESUMEN Y CONCLUSIONES

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó la caracterización dieléctrica de diferentes compuestos con orden de carga. En la mayoría de los materiales estudiados se encontraron a temperatura ambiente constantes dieléctricas extraordinariamente elevadas ($\epsilon_r \sim 10^5 - 10^6$) que se mantenían durante un amplio rango de frecuencias.

La realización de medidas de permitividad dieléctrica en muestras de estos materiales con diferentes tamaños de grano, empleando distintos tipos de contactos o con pastillas de diferente grosor variaba de forma notable los valores de sus parámetros dieléctricos. Este hecho sugería que factores extrínsecos a los materiales estaban jugando algún papel en las propiedades dieléctricas desarrolladas por los mismos.

Todos los materiales fueron estudiados mediante la técnica de espectroscopía de impedancias, que puso de manifiesto que, efectivamente, la respuesta dieléctrica obtenida era en la mayor parte de los casos debida a la interacción de diferentes elementos o regiones del material con distinta resistividad. De esta forma, la mayoría de los sistemas estudiados se comportarían de forma similar a los denominados condensadores multicapa, lo que sería en gran medida responsable de los enormes valores obtenidos para las constantes dieléctricas.

Estos efectos extrínsecos que contribuyen de forma tan decisiva a las características dieléctricas de nuestros sistemas se manifiestan sobre todo a frecuencias bajas y temperaturas altas que dependen del tipo de material concreto. Por ello, en la mayoría de los casos fue imposible observar la respuesta intrínseca del material a la temperatura a la que tenía lugar el fenómeno de orden de carga.

En cualquier caso las constantes dieléctricas intrínsecas obtenidas para estos compuestos son superiores a las esperadas para óxidos convencionales. Además, en muchos casos, los parámetros dieléctricos obtenidos hacen que estos materiales sean atractivos desde el punto de vista tecnológico.

A continuación recordaremos los resultados más significativos obtenidos para las diferentes series de compuestos estudiadas y las principales conclusiones que extraemos.

CaMn₇O₁₂

El compuesto CaMn₇O₁₂ pudo obtenerse en forma de polvo policristalino mediante el método de Pechini, sin necesidad de altas presiones que era como normalmente se había sintetizado hasta el momento. Se prepararon distintas muestras con diferente tamaño de partícula. La caracterización de las mismas mediante difracción de rayos X y posterior refinamiento de las estructuras mediante el método de Rietveld mostró que la fase mayoritaria era siempre la deseada, aunque presentaban cantidades inferiores al 2% de impurezas de Mn₂O₃ e Mn₃O₄ (fases secundarias que aparecían invariablemente en la bibliografía).

Al estudiar las propiedades dieléctricas de las muestras policristalinas se encontró una constante dieléctrica muy elevada a temperatura ambiente ($\epsilon'_r \sim 10^6$)*. Sin embargo los factores de pérdidas eran también relativamente altos ($\text{tg } \alpha \sim 5$)*.

Se observó que este valor anormalmente elevado de la ϵ'_r aumentaba al aumentar el tamaño de partícula de las muestras o el grosor de la pastilla. También era más elevado al emplear electrodos de oro respecto a los de plata. De esta forma parecía que la contribución de fenómenos extrínsecos a las propiedades dieléctricas observadas era importante. La constante dieléctrica intrínseca calculada para este material a partir del análisis de los diagramas de impedancia compleja es del orden de 30, valor que en cualquier caso es relativamente alto para este tipo de compuestos.

Mediante espectroscopía de impedancias se determinó que las muestras policristalinas de CaMn₇O₁₂ constan de tres regiones de diferentes conductividades y que el valor gigante de la constante dieléctrica medida era resultado de un sistema heterogéneo similar al condensador de doble capa propuesto por el modelo de Maxwell-Wagner. En este caso los elementos que formaban dicho sistema, y por lo tanto daban lugar a la respuesta dieléctrica observada en este material, eran el "bulk" aislante y las fronteras de grano y barreras Schottky de carácter semiconductor.

* Valores tomados a 10⁴ Hz e 300 K para la muestra con tamaño de partícula de 1 μm .

Incluso siendo extrínsecos parte de los factores que dan lugar a la enorme constante dieléctrica obtenida con este sistema, este material es muy atractivo desde el punto de vista tecnológico siempre y cuando se consigan disminuir sus pérdidas dieléctricas.

CaCu_xMn_{7-x}O₁₂

Para profundizar en el estudio del comportamiento dieléctrico del compuesto CaMn₇O₁₂ y su relación con el fenómeno de orden de carga se decidió preparar dos compuestos de la serie CaCu_xMn_{7-x}O₁₂ (x= 0.3, 0.5). Con la muestra x=0.3 se pretendía disminuir la T_{CO} hasta una temperatura que cayese dentro de nuestro rango de medida. Con la muestra x=0.5 se pretendía obtener una muestra que no presentase el fenómeno de CO.

Las muestras CaCu_xMn_{7-x}O₁₂ (x= 0.3, 0.5) se prepararon empleando la técnica de Pechini. La caracterización mediante difracción de rayos X mostró que se habían obtenido las fases deseadas. Las medidas de resistividad d.c. indicaron que la muestra con x=0.3 mostraba una transición de CO a T_{CO}~310 K. Por el contrario, la muestra con x=0.5 no presentaba transición de CO.

Se encontró que el dopaje con cobre aumenta la conductividad de las muestras y la constante dieléctrica de las mismas, alcanzando ésta valores de $\epsilon'_r > 10^7$ para la muestra con x=0.5. Cabe destacar que a temperatura ambiente, la constante dieléctrica de las muestras dopadas con cobre es una orden de magnitud superior a la de la muestra sin dopar y sin embargo la tangente de pérdidas no sólo no aumentó, sino que disminuyó ($\tan \delta \sim 1.5$)*. Esto hace que estos materiales sean interesantes desde el punto de vista tecnológico.

La espectroscopía de impedancias indicó que la respuesta dieléctrica de los materiales dopados con cobre se debía únicamente a fenómenos extrínsecos que en este caso fueron asignados a fronteras de grano y efectos de electrodo. Para poder obtener información sobre la constante dieléctrica intrínseca, y llegar a ver si el fenómeno de CO tiene alguna influencia sobre la misma, sería necesario realizar medidas a frecuencias más altas o temperaturas más bajas, que ahora mismo están fuera del rango disponible en nuestro equipo experimental.

* Valores tomados a 10⁴ Hz y 300 K.

Ca_{2-x}Pr_xMnO₄

Se seleccionó la serie Ca_{2-x}Pr_xMnO₄ (x= 0.25, 0.33, 0.50) por presentar orden de carga a temperaturas relativamente elevadas, aunque inferiores a los compuestos anteriores y que caen dentro del rango de medida de nuestro equipo experimental. También se preparó el extremo de la serie x=0 ya que era interesante obtener una muestra de referencia en la que no existiese CO. Además buscábamos compuestos con una resistividad relativamente alta para poder obtener, por lo menos a bajas temperaturas, la respuesta intrínseca del material y por eso se escogió una serie con estructura bidimensional, que en general presenta una conductividad menor que la equivalente tridimensional.

Las muestras Ca_{2-x}Pr_xMnO₄ (x= 0, 0.25, 0.33, 0.50) fueron preparadas mediante el método de Pechini, obteniéndose compuestos monofásicos según difracción de rayos X. Las medidas de resistividad d.c. indicaron que las T_{CO} son 275, 340 e 310 para las muestras con x=0.25, 0.33 y 0.50 respectivamente, mientras que la x=0 no presenta orden de carga.

Seguramente debido a su mayor resistividad, para la muestra Ca₂MnO₄ se obtuvieron a temperatura ambiente valores de constante dieléctrica muy inferiores a los obtenidos para las muestras anteriormente estudiadas ($\epsilon'_r \sim 200$)*. Los valores de la tangente de pérdidas eran muy bajos a bajas temperaturas pero a temperatura ambiente eran muy elevados ($\text{tg } \alpha \sim 20$)*. Los análisis de espectroscopía de impedancias mostraron que la respuesta del Ca₂MnO₄ era mayoritariamente intrínseca con una $\epsilon'_r \sim 14$.

Sin embargo, las constantes dieléctricas de las muestras dopadas con praseodimio son mucho más altas que la del compuesto Ca₂MnO₄ y se mantienen en un intervalo amplio de frecuencias. Por ejemplo, para la muestra con x= 0.50 se obtuvieron a temperatura ambiente valores de la constante dieléctrica del orden de 10⁵ ($\epsilon'_r \sim 3 \cdot 10^5$)* en un rango muy amplio de frecuencias 100-10⁶ Hz. Además, los valores de la tangente de pérdidas a temperatura ambiente son inferiores a los de la muestra sin dopar ($\text{tg } \alpha \sim 10$)*. Sin embargo, a la respuesta dieléctrica de los compuestos dopados con praseodimio contribuyen de forma muy significativa efectos extrínsecos debido a una relativamente mayor conductividad de las muestras.

* Valores tomados a 10⁴ Hz y 300 K.

Otra observación muy interesante que reveló la espectroscopía de impedancias es que las constantes dieléctricas del “bulk” de estos materiales son notablemente superiores a los de la muestra sin dopar. Así, se obtuvieron los valores intrínsecos de $\epsilon'_r = 217, 37$ e 80 para las muestras $x=0.25$, $x=0.33$ e $x=0.50$, respectivamente.

Estos resultados podrían ser una evidencia de la relación entre el fenómeno de CO y el aumento de la constante dieléctrica intrínseca, que magnificada por los fenómenos extrínsecos daría lugar a las ϵ'_r tan altas que se observan a temperatura ambiente.

La_{0.5-x}Nd_xSr_{1.5}MnO₄

En este caso elegimos una serie de compuestos en los que las T_{CO} fuesen todavía más bajas que en los casos anteriores, para poderlos estudiar con más detalle en nuestro equipo experimental de medida. También interesaba estudiar las propiedades de un compuesto sin CO para compararlas con las de los otros de la serie.

Las muestras La_{0.5-x}Nd_xSr_{1.5}MnO₄ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.50$) fueron preparadas mediante el método de descomposición de nitratos. Según la difracción de rayos X las muestras obtenidas son monofásicas y las medidas de resistividad d.c. indican que las T_{CO} son $240, 200$ y 180 para las muestras con $x=0, 0.125$ y 0.25 respectivamente. La muestra con $x=0.5$ no presenta transición de orden de carga.

Las constantes dieléctricas de estos materiales son una vez más extremadamente elevadas. Por ejemplo, para la muestra con $x=0$ se obtuvieron a temperatura ambiente valores de la constante dieléctrica del orden de 10^5 ($\epsilon'_r \sim 5 \cdot 10^5$)* en un amplio rango de frecuencias $100-10^6$ Hz. Por otra parte, los valores de la tangente de pérdidas a temperatura ambiente son relativamente bajos ($\text{tg } \alpha \sim 0.4$)*.

Debido a su relativamente alta conductividad, la respuesta dieléctrica de las muestras se debe mayoritariamente a efectos extrínsecos. Tan sólo a las temperaturas más bajas se tuvo acceso a la respuesta intrínseca del material. La IS permitió determinar que las distintas regiones que contribuían a la respuesta dieléctrica global de los materiales eran de nuevo

* Valores tomados a 10^4 Hz y 300 K.

el "bulk", las fronteras de grano y barreras Schottky debidas a efectos de electrodo.

Como las muestras resultaban ser relativamente conductoras, las recubrimos con TiO_2 para aumentar su resistividad y evitar efectos de polarización electrodo-muestra. De esta forma conseguimos observar la respuesta intrínseca de los materiales. Los valores de las constantes dieléctricas de los mismos variaron entre 20 y 30 en función del grado de dopaje y la temperatura. Por ejemplo, para la muestra con $x=0.25$, el valor de la constante dieléctrica a temperatura ambiente es de 30^* y el de su tangente de pérdidas de 0.01^* .

Fe_2OBO_3 e Mn_2OBO_3

Se eligieron estos dos oxiboratos por presentar orden de carga a temperaturas altas, pero además porque el oxiborato de manganeso presentaba una alta resistividad, que lo hacía interesante para ser analizado como material que mostrase unicamente un comportamiento dieléctrico intrínseco, y compararlo con el del correspondiente oxiborato de hierro.

La muestra Fe_2OBO_3 fue preparada a partir de FeBO_3 , Fe_2O_3 e hierro metálico en un tubo de sílice sellado a vacío. La muestra Mn_2OBO_3 fue obtenida a presión ambiental por el método cerámico. Según la difracción de rayos X ambas muestras son monofásicas.

El compuesto Mn_2OBO_3 presenta una constante dieléctrica de valor $\epsilon'_r \sim 33$ independiente de la temperatura y la frecuencia. La tangente de pérdidas es también constante con la frecuencia y la temperatura y presenta un valor de 0.1.

Los resultados de IS demuestran que tal y como esperabamos la respuesta dieléctrica del Mn_2OBO_3 es totalmente intrínseca. Sus diagramas de impedancia compleja son los típicos de muestras altamente resistivas.

Sin embargo, el compuesto Fe_2OBO_3 es un semiconductor de comportamiento eléctrico más parecido al resto de las muestras analizadas en este trabajo. Por ello el compuesto presenta una respuesta dieléctrica parcialmente extrínseca en la que el valor de la constante dieléctrica a las

* Valores tomados a 10^4 Hz y 300 K.

temperaturas más altas se eleva hasta 10^4 . También es bastante superior su tangente de pérdidas, que presenta un valor de 10 a 350 K y frecuencias altas. De esta forma, el oxiborato de hierro presenta un comportamiento dieléctrico análogo al de la mayoría de los materiales previamente analizados.

En este caso, los análisis mediante IS ponen de manifiesto una vez más que a temperaturas superiores a los 200 K la respuesta dieléctrica de este material está afectada por fenómenos extrínsecos como fronteras de grano y efectos de polarización electrodo-muestra, debidos a la mayor conductividad del sistema.

Efectivamente, el modelo Maxwell-Wagner ajusta el pronunciado aumento en el valor de la constante dieléctrica del Fe_2OBO_3 , indicando también que en la muestra existen tres regiones de conductividades diferentes.

Cabe remarcar que en cualquier caso los parámetros dieléctricos de esta muestra son peores que los de la mayoría de los materiales estudiados. El menor valor de su constante dieléctrica a altas temperaturas se debe seguramente a que el material es ligeramente más resistivo y este hecho disminuye la contribución de los factores extrínsecos. Pero, sin embargo, esta mayor resistividad relativa no consigue disminuir la tangente de pérdidas.

Para finalizar, destacar que alguno de los compuestos estudiados en este trabajo presenta parámetros dieléctricos que consideramos muy interesantes desde un punto de vista tecnológico, dadas las enormes constantes dieléctricas y los amplios rangos de frecuencia en los que se mantienen. Además, en alguno de estos sistemas y a pesar de su carácter semiconductor, se obtuvieron factores de pérdidas relativamente bajos. Estos factores hacen que la búsqueda de nuevos materiales dieléctricos diferentes a los típicos aislantes se abra camino en el campo de la ciencia de los materiales.

En este sentido, no podemos olvidar que el objetivo más interesante desde el punto de vista de las aplicaciones prácticas no es otro que obtener un material con parámetros dieléctricos óptimos, es decir, altas constantes dieléctricas y bajos factores de pérdidas. En este caso no importa que la respuesta dieléctrica sea fruto de fenómenos intrínsecos o extrínsecos. Lo interesante es aprender a controlar dichos fenómenos y conseguir que modifiquen el comportamiento de nuestros materiales de forma que mejoren

sus propiedades. En este contexto, seguimos buscando nuevos sistemas y optimizando los ya estudiados, por ejemplo mediante la elaboración de materiales compuestos. Y por supuesto, seguimos intentando profundizar en la comprensión cualitativa de los fenómenos que dan lugar a la respuesta dieléctrica tan extraordinaria de este tipo de materiales.

PUBLICACIONES

A continuación presento a relación de publicacións ás que deron lugar estas investigacións, así como outras nas que participei durante a realización da miña tesista e tese doutoral.

- NUEVA CERÁMICA CON ALTA CONSTANTE DIELECTRICA: $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$

M. A. Señarís-Rodríguez, S. Yáñez-Vilar, **A. Castro-Couceiro**, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira, J. Rivas.

Revista: Actas VIII Congreso Nacional de Materiales, ISBN: 84-9705-594-2 (2004) 233-240.

- DIELECTRIC RESPONSE IN THE CHARGE-ORDERED $\text{Ca}_{2-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_4$ PHASES.

A. Castro-Couceiro, M. Sánchez Andújar, B. Rivas-Murias, J. Mira, J. Rivas e M. A. Señarís-Rodríguez

Revista: Solid State Sciences 7 (2005) 905-911.

- HIGH DIELECTRIC CONSTANT IN THE CHARGE-ORDERED MANGANESE OXIDE $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$.

S. Yáñez-Vilar, **A. Castro-Couceiro**, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira, J. Rivas e M. A. Señarís-Rodríguez

Revista: Journal of Inorganic and General Chemistry 631 (2005) 2192-2196.

- STUDY OF THE DIELECTRIC PROPERTIES OF THE PEROVSKITE $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$

S. Yáñez-Vilar, **A. Castro-Couceiro**, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira, J. Rivas e M. A. Señarís-Rodríguez

Revista: Journal of Inorganic and General Chemistry 631 (2005) 2265-2272.

- HIGH DIELECTRIC CONSTANT IN CHARGE-ORDERED $\text{Ca}_{1.75}\text{Pr}_{0.25}\text{MnO}_4$.

J. Mira, **A. Castro-Couceiro**, M. Sánchez-Andújar, B. Rivas-Murias, J. Rivas e M. A. Señarís-Rodríguez

Revista: Journal of Physics D: Applied Physics 39 (2006) 1192-1196.

- DIELECTRIC PROPERTIES OF THE CHARGE-ORDERED MIXED-OXIDE $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$.

A. Castro-Couceiro, S. Yáñez-Vilar, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira, J. Rivas, M. A. Señarís-Rodríguez.

Revista: Journal of Physics: Condensed Matter 18 (2006) 3803-3815.

- MAXWELL-WAGNER RELAXATION IN THE $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ PEROVSKITE.

A. Castro-Couceiro, S. Yáñez-Vilar, M. Sánchez-Andújar B. Rivas-Murias, J. Rivas, M. A. Señarís-Rodríguez.

Revista: Progress in Solid State Chemistry (en prensa).

- ROLE OF t_{2g} vs e_g INTERACTIONS IN THE PHYSICAL PROPERTIES OF A_2OBO_3 (A: Mn, Fe).

B. Rivas-Murias, F. Rivadulla, M. Sánchez-Andújar, **A. Castro-Couceiro**, J. Rivas e M. A. Señarís-Rodríguez.

Revista: Chemistry of Materials (enviado).

- SYNTHESIS, STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ OXIDES ($0 \leq x \leq 0.3$).

A. Castro-Couceiro, S. Castro-García, M. A. Señarís-Rodríguez, C. Rey-Cabezudo, C. Julien.

New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage. NATO Science Series.

II. Mathematics, Physics and Chemistry-Vol. 61.

Published by Kluwer Academic Publishers (2002).

Edited by C. Julien, J.P. Pereira Ramos and A. Momchilov.

- EFFECT OF THE ALUMINIUM DOPING ON THE MICROSTRUCTURE AND MORPHOLOGY OF $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ OXIDES.

A. Castro-Couceiro, S. Castro-García, M. A. Señarís-Rodríguez, F. Soulete, C. Julien.

Revista. Ionics 8 (2002) 192-200.

- INFLUENCE OF ALUMINIUM DOPING ON THE PROPERTIES OF LiCoO_2 AND $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ OXIDES.

S. Castro-García, **A. Castro-Couceiro**, M. A. Señarís-Rodríguez, F. Soulete, C. Julien.

Revista: Solid State Ionics 156 (2003) 15-26.

- MAGNETIC CLUSTERS IN $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ NANOMATERIALS USED AS CATHODES IN LITHIUM-ION BATTERIES.

M. A. Señarís-Rodríguez, S. Castro-García, **A. Castro-Couceiro**, C. Julien, L. E. Hueso, J. Rivas.

Revista: Nanotechnology 14 (2003) 277-282.

- INFLUENCIA DE LA SÍNTESIS Y DEL GRADO DE DOPAJE EN LAS PROPIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUCTURALES Y ELECTROQUÍMICAS DE ÓXIDOS $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Ni, Al, Mg).

S. Castro-García, **A. Castro-Couceiro**, M. A. Señarís-Rodríguez.

Revista: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 43 [4] (2004) 780-786.

- PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE COBALTO CUASI-BIDIMENSIONALES $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CoO}_4$ (Ln=La, Nd y Gd).

M. Sánchez-Andújar, S. Yañez, **A. Castro-Couceiro**, S. Castro-García, M. A. Señarís-Rodríguez.

Revista: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 43 [4] (2004) 748-752.

AGRADECEMENTOS

Quero agradecer este traballo a toda a xente que me axudou dun ou outro xeito durante todos estes anos.

En primeiro lugar a Tona por darme a oportunidade de incorporarme ó seu grupo de investigación. Tamén ó resto dos profesores da Área de Química Inorgánica, sobre todo a Jotas, que foi quen me animou a continuar un tempo máis na Universidade, e especialmente a Suqui, por estar aí sempre que a precisei e continuar aínda hoxe preocupándose por min.

A tódolos compañeiros que pasaron polo laboratorio durante este tempo, moi especialmente ós que coincidimos nos inicios e que de cando en vez nos seguimos vendo (espero que por moitos anos!): Roberto, Raquel, Sam, Merino, Juan, Teresa, Marta, David, Dini e Susana, e con moitísimo cariño a Bea, primeiro pola súa enorme axuda neste traballo, pero sobre todo polos miles de momentos estupendos que disfrutamos xuntas e que nos quedarán sempre.

A Anita, Raquel, Ángela, Gloria e Gigi, porque sigamos “cotorreando” segundo nos vaia pasando a vida.

As miñas “píscolas”, Ele, Lou, Lui, Mei, Evas e Nas, pola alegría infinita que contaxiades, pola nosa estupenda evolución física e mental, porque sigamos sempre compartindo soños, palabras e sobre todo apertas.

A toda a miña familia, especialmente ós meus pais e a Noiña por apoiarme sempre en todo e animarme tanto a continuar ata o final neses momentos nos que estiven máis desanimada.

E sobre todo a Manolo, que só por telo atopado xa valeron a pena estes anos. El sabe que é o eterno coautor deste traballo, que non é máis que un detalle insignificante de todo o que construímos e construiremos xuntos.

