



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MAR DEL PLATA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
FACULTAD DE INGENIERÍA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA EN
MATERIALES

**Desarrollo y caracterización de materiales
compuestos de elevada constante dieléctrica**

Proyecto Final presentado por:

Nicolás Kotlar

Para optar al grado académico de

Ingeniero en Materiales

Dirección: **Dr. Leandro Ramajo**

Co-Dirección: **Dra. Miriam Susana Castro**

-Mar del Plata, 21 de Diciembre de 2009-



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Agradecimientos

A mis directores de Proyecto Final Leandro Ramajo, Miriam Castro y Marita Reboledo, por su constante apoyo, interés y disponibilidad para afrontar mi trabajo de investigación.

A los integrantes de la división cerámicos del INTEMA, que estuvieron siempre dispuestos a colaborar con mi trabajo.

A mi familia, en especial a mis padres, que me acompañaron en esta importante etapa de mi vida y me incentivaron a estudiar esta carrera.

A mis compañeros, en especial a mi "grupito", que hace cinco años nos propusimos un objetivo y ya empezamos a ver los frutos de tanto esfuerzo. Sin ellos mi carrera no hubiese sido la misma.

A los profesores de la carrera de Ingeniería en Materiales, que no sólo tienen la intención de formar profesionales, sino también transmitir valores y principios para nuestro crecimiento como personas.

Índice

Capítulo I – INTRODUCCIÓN

1.1 Fundamento	6
1.2 Elementos Pasivos Integrados	8
1.2.1 Inserción de la tecnología EPI en circuitos impresos	12
1.3 Materiales compuestos	13
1.3.1 Compuestos con Propiedades Dieléctricas	14
1.3.1.a Compuestos Polímero-Cerámico	15
1.3.1.b Compuestos Híbridos Polímero-Metal-Cerámico	15
1.4 Objetivos	17

Capítulo II - DESCRIPCIÓN GENERAL DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS

2.1 Técnicas de Procesamiento	18
2.2 Técnicas de Caracterización	20
2.2.1 Área B.E.T.	20
2.2.2 Determinación de Densidad	21
2.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)	22
2.2.4 Espectroscopía Raman	22
2.2.5 Nanoindentación	23
2.2.6 Curvas densidad de Corriente vs. campo Eléctrico	23
2.2.7 Espectroscopía de Impedancia – Comportamiento dieléctrico	24
2.2.8 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	25
2.2.9 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	25
2.2.10 Análisis Termogravimétrico (TGA)	26

Capítulo III – MATERIALES

3.1 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)	27
3.1.1 Introducción	27
3.1.2 Estructura	28
3.1.3 Origen de la elevada constante dieléctrica	29
3.1.3.a Factores intrínsecos	29
3.1.3.b Desarrollo de un Modelo de Condensadores de Barreras Internas (CBI)	32
3.1.4 Síntesis del CCTO	37
3.1.5 Caracterización del CCTO	38
3.2 Resina Epoxi	46
3.2.1 Termograma DSC y comportamiento eléctrico de la resina	51
3.2.2 Influencia del Tetrahidrofurano	53
3.3 Partículas de aluminio	54
3.4 Conclusiones parciales	56

Capítulo IV – SISTEMAS BIFÁSICOS: EPOXI-CCTO Y EPOXI-ALUMINIO

4.1 Introducción	57
4.2 Compuestos Epoxi-Aluminio	58
4.3 Compuestos Epoxi-CCTO	64
4.4 Conclusiones parciales	70

Capítulo V – SISTEMAS TRIFÁSICOS: EPOXI-ALUMINIO -CCTO

5.1 Introducción	71
5.2 Preparación de los compuestos Epoxi-Aluminio-CCTO	71
5.3 Caracterización de los compuestos	72
5.4 Conclusiones Parciales	83

Capítulo VI – CONSIDERACIONES FINALES

Conclusiones

84

Acciones pendientes

87

REFERENCIAS

88

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1.1 Fundamento

La continua miniaturización de los dispositivos electrónicos tiende a la integración de los circuitos, reemplazando los componentes pasivos discretos (condensadores, resistencias, inductancias) por elementos pasivos integrados embebidos, tecnología en la que los componentes pasivos están adheridos y forman una capa sobre un sustrato. Esto reduce el costo de procesamiento y disminuye el tamaño del dispositivo. Por lo tanto, la fabricación de películas finas de elevada constante dieléctrica es esencial para la integración de los componentes pasivos. Los materiales para la fabricación de películas tienen que satisfacer requerimientos eléctricos, mecánicos y de procesamiento. Una elevada constante dieléctrica, bajas pérdidas y buena adhesión al sustrato son las características principales que deben reunir estos materiales dieléctricos. El material también debe presentar baja temperatura de procesamiento, compatible con las utilizadas en la fabricación de circuitos impresos. [1]

En los últimos años, ha habido un aumento en el interés en los compuestos particulados flexibles, obtenidos a partir de cerámicos ferroeléctricos y polímeros, para dispositivos de almacenamiento de energía y condensadores. Sin embargo, la constante dieléctrica de los compuestos basados en polímeros es baja ($\sim 50\epsilon_0$), debido a la pequeña constante de la matriz ($< 10\epsilon_0$) ($\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m). A modo de ejemplo, el BaTiO_3 posee una constante dieléctrica relativamente alta ($> 1000\epsilon_0$), pero los compuestos Epoxi- BaTiO_3 presentan una constante dieléctrica efectiva cercana a $50\epsilon_0$, cuando se le incorpora la mayor fracción volumétrica posible de cerámico ($>60\%$). A medida que la fracción volumétrica de cerámico aumenta, el compuesto pierde flexibilidad, lo que es indeseable. [2]

Los compuestos polímero-metal son otra clase de materiales que muestran una constante dieléctrica moderadamente alta. El comportamiento de conductividad electrónica de estos compuestos, que poseen componentes conductores, puede ser comprendido a través del fenómeno de percolación. Este fenómeno es un mecanismo muy conocido en sistemas conductor/aislante para explicar el cambio anómalo de propiedades eléctricas en la cercanía del límite de percolación. La divergencia en las propiedades eléctricas de los compuestos con relleno metálico es atribuida a la formación de una cantidad infinita de pequeños condensadores, con partículas cargadas separadas por una matriz aislante. Por lo tanto, un sistema heterogéneo de este tipo puede resultar en un condensador con excelentes características para el almacenamiento de carga.

El $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) posee la mayor constante dieléctrica conocida actualmente, cercana a 80.000 para monocristales y 10.000 para materiales policristalinos, a temperatura ambiente. A mayor constante dieléctrica, mayor es la carga que el mismo puede almacenar, lo que implica un menor tamaño de los dispositivos electrónicos. A diferencia de la mayoría de los materiales dieléctricos, el CCTO mantiene una alta constante dieléctrica en un amplio intervalo de temperaturas (-173 a 327°C) y presenta características ideales para una amplia variedad de aplicaciones. Sin embargo, la naturaleza de las propiedades dieléctricas no está completamente entendida. Distintas investigaciones sugieren que las características se deben a factores tales como bordes de grano, *twin boundaries*, defectos planares, desplazamiento de los iones Ti, efectos interfaciales, etc. Actualmente, el origen de este fenómeno se encuentra en estudio. [3]

En este trabajo se reportan los detalles del desarrollo y caracterización de compuestos asociados con una elevada constante dieléctrica. Los compuestos están formados por CCTO y aluminio, homogéneamente dispersos en una matriz epoxi. Estos compuestos basados en epoxi son flexibles, pueden ser fácilmente procesados en distintas formas y tamaño y presentan temperaturas de procesamiento relativamente bajas.

1.2 Elementos Pasivos Integrados

Los dispositivos pasivos tradicionales, tales como resistencias, condensadores e inductores, son típicamente componentes discretos, soldados sobre o a través de la superficie de un circuito electrónico impreso (CEI). En algunos casos, estos elementos pueden estar incluidos sobre *chips* pasivos que contienen varios dispositivos y que son conformados sobre un sustrato de silicio. Dicha tecnología es poco flexible e implica una gran demanda para justificar los costos de producción [4].

Por ello, y debido a la necesidad de reducir el tamaño de los CEI sin incrementar costos e independientemente de la escala de producción, a partir de la década del 80 se comienzan a implementar los primeros elementos pasivos integrados (EPI).

En contraste con los elementos pasivos tradicionales que son tridimensionales, se sueldan sobre los circuitos, y por problemas físicos están restringidos a frecuencias de trabajo inferiores a 0,5GHz; los EPI son elementos bidimensionales que integran el circuito electrónico (Figura 1.1), poseen un espesor de unos pocos micrómetros, y pueden operar a frecuencias de varios Giga Hertz [5]. Otras ventajas adicionales que ofrecen estos dispositivos son las siguientes:

- Incrementan la densidad de los circuitos.
- Mejoran la confiabilidad al reducir el número de soldaduras.
- Mejoran la respuesta eléctrica al reducir los caminos eléctricos. El comportamiento es optimizado por el uso de caminos más cortos entre los componentes, esto mejora la impedancia, reduce los "*delays*" (retrasos en la señal), la inductancia y la generación de radiaciones electromagnéticas de altas frecuencias.
- Reducen costos. Los EPI permiten la automatización de los procesos de fabricación y su costo es de 4 a 10 centavos inferior a los dispositivos

tradicionales¹. Por lo que, la aplicación de EPI se convierte en un punto clave para reducir costos de producción.

- Incrementan la calidad de los productos por medio de la eliminación de dispositivos incorporados incorrectamente.

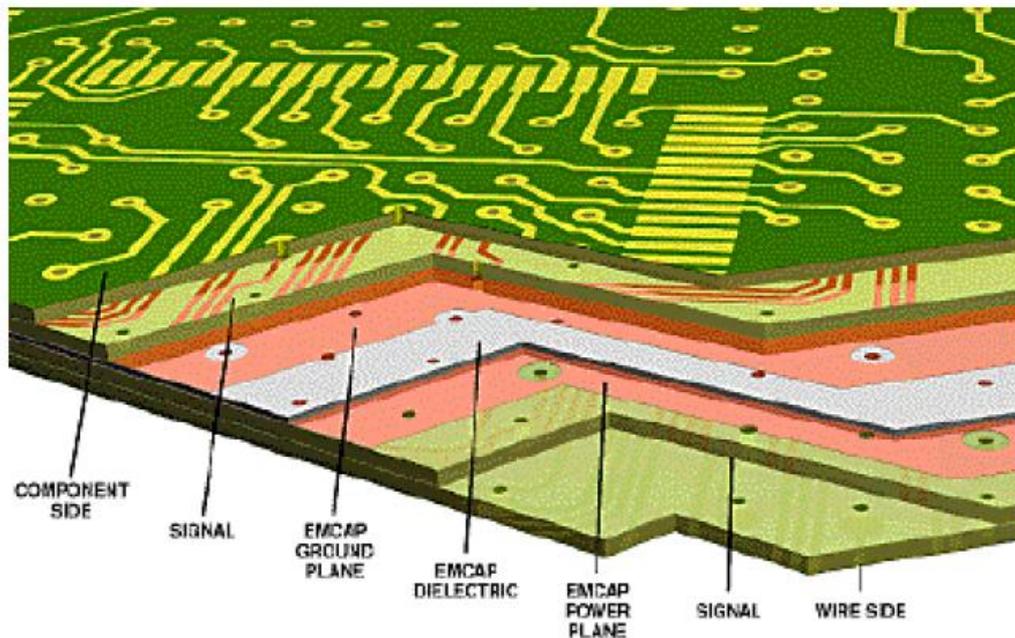


Figura 1.1- Sección transversal de un condensador integrado sobre un circuito electrónico impreso. [4]

En la Figura 1.2A se presentan dos circuitos, el superior fue producido en forma clásica y el inferior empleando EPI. El buen comportamiento de los circuitos electrónicos crece con el uso de caminos conductores pequeños entre componentes, como se obtiene con los circuitos EPI. Los caminos de señal más cortos mejoran la adaptación de impedancia y reducen la demora en la línea. La reducción de distancia conseguida con el uso de EPI también ofrece mejores características inductivas, como menor radiación electromagnética por interferencias (EMI) a elevadas frecuencias. La Figura 1.2B muestra un condensador tradicional junto a un dispositivo activo y un condensador integrado (CI) frente un dispositivo tradicional. Se observa claramente en ambas figuras la disminución del tamaño de los circuitos y de los caminos de

¹ Nokia calcula que el 70% de sus costos de ensamblaje son producidos por el montaje de elementos pasivos.

cobre, lo que asegura un mejor rendimiento y una mayor eficiencia de empaquetamiento.

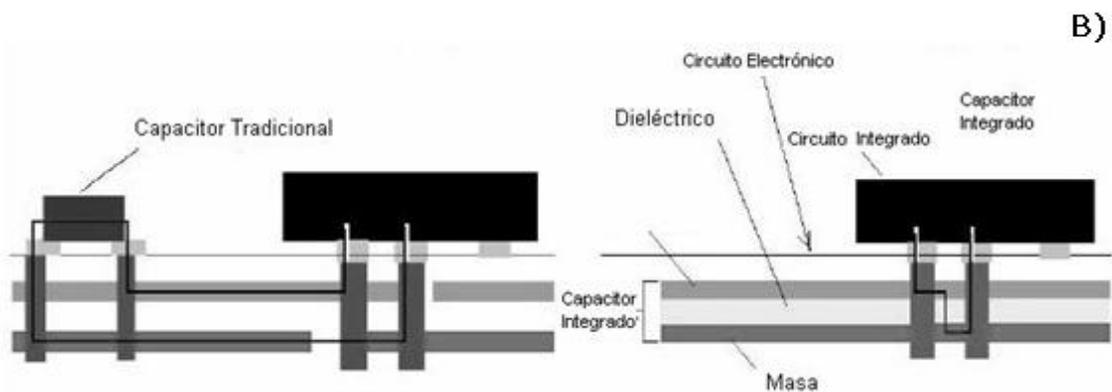
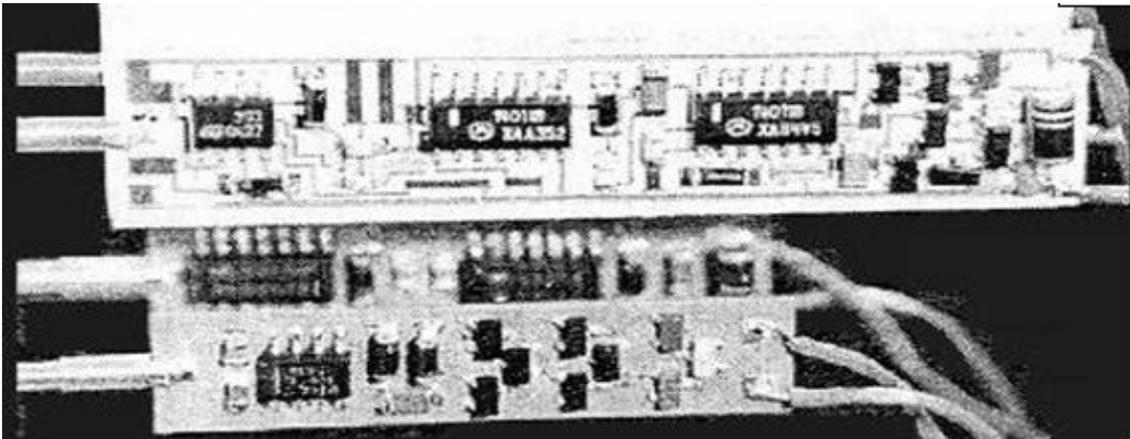


Figura 1.2- A) Comparación entre un CEI conformado empleando resistencias tradicionales (superior) e integradas (inferior). **B)** Filtro capacitivo conectado a un circuito integrado, conformado con: condensador tradicional (izquierda), condensador integrado (derecha). [4]

Las aplicaciones más importantes de los EPI incluyen:

- Divisores de potencia (*splitters*)
- Potenciómetros especiales
- Arreglos de resistencias (paralelo y serie) para familias lógicas ECL
- Sistemas electrónicos digitales *pull up/pull down*, colectores y *gates*.
- Atenuadores de microondas y diseños striplines
- Limitadores de corriente para sistemas opto-electrónicos.

Los condensadores discretos constituyen el 40% de los elementos pasivos de los circuitos impresos. Actualmente, los materiales utilizados en

condensadores integrados incluyen BaTiO₃, Epoxi-BaTiO₃, Ta₂O₅ y Al₂O₃. Como se ve en la Figura 1.3, un material dieléctrico es incorporado en el medio de dos capas conductoras para formar un condensador integrado. Utilizando distintas longitudes de caminos de cobre en el material dieléctrico, es posible obtener resistencias, condensadores o inductores.

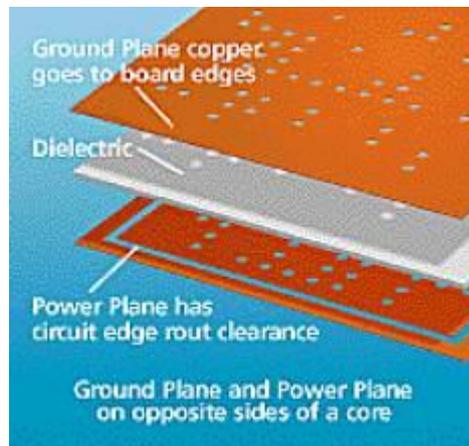


Figura 1.3- Diseño de un condensador (Hadco EMAAP 1998)

Se pueden distinguir dos grandes grupos de EPI, dependiendo de los materiales con los que son elaborados. Los primeros se conforman íntegramente de materiales cerámicos de baja temperatura de sinterizado (LTCC: *Low temperatures cofired ceramics*), mediante la síntesis de una película cerámica depositada sobre el circuito. Los LTCC son ampliamente utilizados en la elaboración de resistencias, condensadores e inductores debido a su buena estabilidad y resistencia medioambiental. La densa estructura de los LTCC evita la entrada de humedad y por sus características intrínsecas poseen potenciales de ruptura relativamente elevados (>1000V/mm).

El segundo tipo, emplea materiales compuestos o híbridos polímero/cerámico (MHPC) que combinan las altas constantes dieléctricas del cerámico con el bajo costo y procesabilidad del polímero. Este material es aplicable al desarrollo de condensadores e inductores, mientras que las resistencias se encuentran todavía en fase de desarrollo.

Las principales aplicaciones de esta tecnología son: teléfonos celulares, computadoras portátiles y juegos electrónicos de mano. Asimismo, los equipos

de automatización, los dispositivos para aviones, y los equipos médicos pueden ser mejorados con el uso de EPI debido a que requieren materiales con constantes dieléctricas relativas de 25 a $170\epsilon_0$. Por tal motivo, el empleo de compuestos polímero/cerámico con propiedades ferroeléctricas resulta aconsejable en este tipo de condensadores.

Los MHPC presentan problemas como: altas pérdidas dieléctricas de las matrices, la complejidad inherente de combinar las propiedades del cerámico con las del polímero, la dependencia de la capacidad con el espesor de las películas y la cantidad, distribución y tamaño de la fase cerámica. De esto se desprende que la técnica de procesamiento del compuesto es una etapa crítica que requiere de matrices termorrígidas de baja viscosidad inicial.

1.2.1 Inserción de la tecnología EPI en circuitos impresos

El desarrollo de múltiples materiales y, simultáneamente, nuevos procesos de fabricación, son requeridos para cubrir el amplio espectro de potenciales aplicaciones. Las diferencias en el coeficiente de expansión térmica del material y el sustrato requieren especial atención, tanto en la aplicación del producto, como en el proceso de fabricación. Estos materiales deben cumplir estrictas tolerancias dimensionales, alta resistividad y capacidad, y una baja inductancia. Películas obtenidas por *sputtering*, películas con rellenos, materiales para recubrimientos en solución, suspensiones cerámicas o *plating* selectivo son posibilidades para cubrir estas necesidades. Cada uno de estos acercamientos requiere severos desafíos tecnológicos; debido a que los EPI no son fácilmente reparables, los defectos por dispositivo deben mantenerse extremadamente bajos, para que la tecnología se mantenga competitiva en cuanto a costos. Estos desafíos incluyen los siguientes pasos:

- Desarrollo de materiales a escala de laboratorio y traslado a procesos piloto reproducibles y efectivos a nivel de costos.
- Integración de los nuevos materiales con las técnicas de fabricación de sustratos usadas actualmente.

- Diseño de estructuras de circuitos con los nuevos materiales, que incluyan modelados y desarrollos de la disposición (*layout*) del circuito real.
- Desarrollo de técnicas a gran escala, económicamente competitivas y normalizadas.

Junto con la incorporación de esta tecnología, la necesidad de innovación en varios sectores de la cadena de suministros (fabricación de sustratos, equipamiento de ensamblado, diseños, modificación de líneas de producción) posee un riesgo de mercado importante para una compañía que comienza con el desarrollo de la tecnología. La clave para una introducción exitosa en el mercado es una precisa caracterización de los materiales desarrollados y herramientas de diseño que permitan a los especialistas electrónicos el uso de estas tecnologías en el diseño de nuevos productos.

1.3 Materiales Compuestos

Sin importar la finalidad, todos los compuestos se formulan en base a desafíos similares. El objetivo es combinar dos o más materiales (o fases) para producir un sistema único que se comporte como un medio homogéneo, con propiedades predecibles y reproducibles. Los materiales compuestos a menudo tienen propiedades que difieren a las de los componentes aislados [6,7] y con un diseño apropiado, pueden combinar las mejores cualidades de cada uno produciendo un sistema con propiedades superiores a las de los constituyentes. No obstante, la selección de los componentes no es una tarea trivial, dado que las posibilidades incluyen polímero-metal, polímero-cerámico, metal-cerámico y polímero-metal-cerámico o mezclas de la misma clase de materiales con distintas fases.

Hay tres desafíos principales en la fabricación de un compuesto. El primero radica en conocer la cantidad óptima de cada constituyente que se requiere para alcanzar una propiedad deseada. Para lograrlo se han desarrollado modelos que relacionan la fracción en volumen del relleno con las

propiedades del compuesto a partir de desarrollos teóricos o resultados empíricos. Un sistema bien formulado debe comportarse tal como se representa en la Figura 1.4, donde las propiedades del material, $P_{c,1}$ y $P_{c,2}$ son función de las propiedades de los constituyentes y la fracción en volumen de la matriz y el relleno, V_m y V_f , respectivamente. El segundo desafío es obtener compuestos sin incompatibilidades vinculadas al mojado entre la superficie del relleno y la matriz [7,8]. Finalmente, el tercer desafío se relaciona con las técnicas y los procesos de fabricación a fin de obtener un material con la mínima cantidad de fallas. Defectos tales como poros, huecos, y grandes aglomeraciones de relleno tienen un impacto negativo sobre las propiedades mecánicas y la no linealidad.

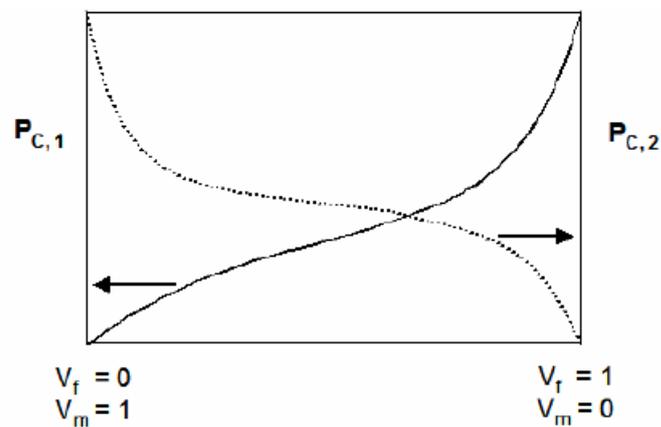


Figura 1.4 – Esquema representativo de la relación entre las propiedades del compuesto $P_{c,1}$ y $P_{c,2}$ con la fracción volumétrica de relleno, V_f .

1.3.1 Compuestos con Propiedades Dieléctricas

Generalmente los materiales compuestos aparecen relacionados con materiales con buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, a partir de la necesidad de cubrir ciertas aplicaciones (eléctricas, térmicas, magnéticas y ópticas) con materiales de bajo peso y económicos, fue necesario desarrollar compuestos con propiedades funcionales [9,10]. Esto es especialmente importante en aeronaves o aplicaciones aeroespaciales, donde la reducción de peso tiene un enorme impacto en los costos operativos [11].

En el caso específico de materiales dieléctricos, uno de los mayores desafíos en la elaboración de este tipo de sistemas es procesar compuestos con

gran cantidad de relleno (>30% volumen) minimizando los problemas de procesamiento y pérdida de propiedades mecánicas por el aumento en la porosidad [12,13].

La incorporación de concentraciones muy altas de partículas en volumen a una resina polimérica incrementa la viscosidad de la mezcla y genera problemas en el mezclado y curado del material al restringir la eliminación del aire atrapado. Para solucionar este aspecto es necesario incorporar un solvente que permita reducir la viscosidad y emplear técnicas de procesamiento mediante las cuales se logren obtener películas homogéneas. No obstante, el solvente generalmente afecta los procesos de relajación del polímero y produce defectos en la etapa de curado, al no ser eliminado completamente del sistema o modificar las reacciones de polimerización.

1.3.1.a Compuestos Polímero-Cerámico

Los requerimientos más importantes que necesitan los materiales empleados en la fabricación de condensadores integrados (CI) son: alta constante dieléctrica, bajas tolerancias, buena procesabilidad y bajo costo. Hasta el momento, ningún material, por sí solo, cumple con todos estos requerimientos. Por ejemplo, las películas finas, para condensadores depositados por vacío, tienen la ventaja de poseer alta permitividad, pero requieren de altas temperaturas de procesamiento y elevados costos de producción.

1. 3.1.b Compuestos Híbridos Polímero-Metal-Cerámico

Como ya se mencionó, en los últimos años se ha incrementado el desarrollo de materiales compuestos polímero-cerámico con propiedades dieléctricas [14]. Sin embargo, aún en los casos que se incorporen importantes fracciones en volumen de cerámico, las bajas permitividades de los polímeros ($< 10\epsilon_0$) no han permitido obtener materiales con constantes dieléctricas elevadas, que permitan un mayor número de aplicaciones [15]. Al mismo

tiempo, al incrementar la fracción en volumen de relleno, el compuesto pierde flexibilidad, lo que es indeseable.

Los compuestos polímero-metal son otra clase de sistemas que tienen una constante dieléctrica moderada. En general, este tipo de materiales presentan fenómenos de transporte de cargas eléctricas y percolación. La divergencia en las propiedades eléctricas es atribuida a la formación de un infinito número de pequeños condensadores, que se forman entre las partículas metálicas y el material aislante. Este sistema heterogéneo puede resultar en un condensador con excelentes características, aunque el empleo de fracciones muy elevadas de partículas provoca fenómenos de percolación, a partir de los cuales el material incrementa abruptamente su conductividad, limitando su aplicación como material dieléctrico.

Finalmente, los materiales conformados con nanopartículas conductoras (metálicas, nanotubos de carbón) y polímeros conductores han demostrado tener muy altas constantes dieléctricas (200 a $500\epsilon_0$), pero también una fuerte dependencia con la frecuencia [16], además de un elevado costo, lo que inhabilita su empleo a gran escala.

Al incorporar una carga cerámica (dieléctrica) a un sistema polímero-metal, se forman sistemas que presentan percolación entre los diferentes tipos de partículas, sin reducir las propiedades dieléctricas debido a la interacción entre partículas disímiles. Al mismo tiempo, el cerámico y el polímero actúan como material dieléctrico y las partículas metálicas como placas conductoras, es decir, pequeños condensadores dispersos en el sistema [17].

Al igual que en los sistemas polímero-metal-cerámico, las nanopartículas actúan como pequeños condensadores, pero con mayor relación área volumen. Así una pequeña cantidad de metal incrementa considerablemente las propiedades dieléctricas y en algunos casos pueden llegar a obtenerse comportamientos similares a los de electrocerámicos tradicionales (BaTiO_3 , SrTiO_3 , etc.) [18].

1.4 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es preparar y caracterizar materiales compuestos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ en una matriz polimérica, para poder obtener dispositivos con una alta constante dieléctrica que permita su aplicación en la industria electrónica.

Entre los objetivos particulares se encuentran:

1. Sintetizar el compuesto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) por reacción en estado sólido.
2. Caracterizar el CCTO obtenido mediante difracción de rayos X, área específica, y tamaño de partícula.
3. Obtener compuestos Epoxi-CCTO y Epoxi-Aluminio conformados en forma de película mediante la técnica de inmersión (*dipping*).
4. Formular y obtener compuestos híbridos Epoxi-Aluminio-CCTO depositados mediante la técnica de inmersión.
5. Analizar la influencia de las composiciones seleccionadas sobre la microestructura y las propiedades dieléctricas del compuesto.
6. Estudiar las propiedades dieléctricas (permitividad real e imaginaria) en función de la frecuencia y la temperatura.

Capítulo II

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS

2.1 Técnicas de Procesamiento

La preparación de los compuestos de Epoxi-CCTO y Epoxi-CCTO-Al se realizó mediante la técnica de inmersión, *dipping*, mientras que los compuestos Epoxi-Al se prepararon mediante colada y *dipping*. Las Figuras 2.1 y 2.2 muestran esquemáticamente estos procedimientos. En ambos casos, se mezcló la suspensión conteniendo partículas de CCTO (fracciones de 10 a 50% vol) y aluminio (2,5 a 40% en volumen), Tetrahidrofurano (9 y 75% p/p con respecto a la resina), resina epoxi DER 331 y agente de curado DEH 24 en un agitador ultrasónico, durante 1 a 3 minutos.

La técnica de *dipping* permite incorporar porcentajes más elevados de solvente ($\sim 75\%$), debido a que éste es más fácil de remover por el pequeño espesor de la película y la mayor área expuesta. Por esta razón, esta técnica se utilizó para los compuestos Epoxi-CCTO, Epoxi-Al (20 y 30% en volumen) y Epoxi-CCTO-Al, que presentan mayores fracciones en peso de carga, y para un correcto mezclado, requieren mayores concentraciones de solvente. La dificultad de eliminación de solvente en la técnica de colada, obligó a usar concentraciones de THF más bajas (9% p/p). Por lo tanto, esta técnica fue utilizada para los compuestos Epoxi-Al de 2,5 a 15% de carga en volumen, mientras que para 20 y 30% se utilizó la técnica de *dipping* por el aumento de viscosidad de la mezcla.

Las muestras obtenidas por *dipping* fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio recubierto con oro (Electrodo inferior), mediante *sputtering*. La velocidad de inmersión se reguló manualmente, a fin de obtener un espesor de película adecuado y constante. Los compuestos se mantuvieron a temperatura ambiente por 2 horas para eliminar la mayor cantidad de THF posible. Luego, se curó el material durante 2 horas a 100°C. Se utilizó pintura de plata para depositar electrodos sobre la cara superior de la muestra (Electrodo superior).

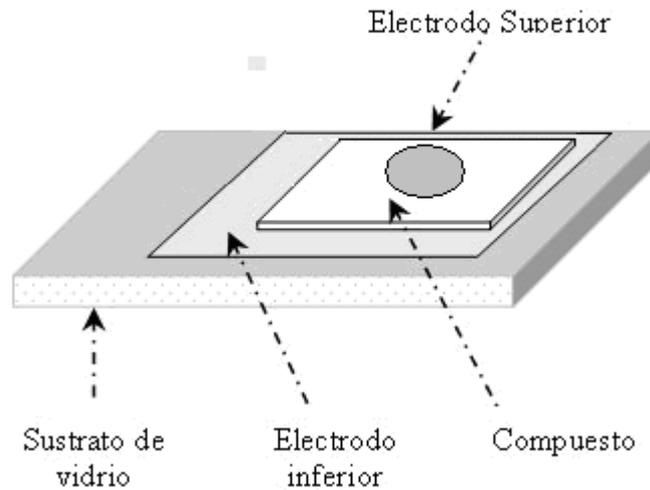


Figura 2.1- Compuestos obtenidos mediante *dipping*.

Las muestras de Epoxi-Aluminio con fracciones de partículas entre 2,5 y 15% en volumen se colaron en moldes de vidrio. Los compuestos colados permanecieron 5 horas a temperatura ambiente, para eliminar la mayor cantidad posible de solvente. Luego se realizó el curado a 100°C durante 2 horas. Finalmente, las placas fueron maquinadas en probetas de 1cm x 1cm x 0,3cm y pintadas con pintura de plata, a fin de conformar los electrodos.

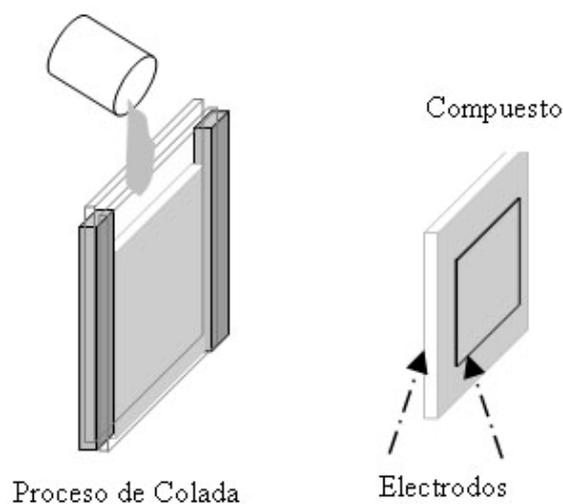


Figura 2.2 - Procedimiento de fabricación de los compuestos epoxi-Al mediante la técnica de colada.

2.2 Técnicas de Caracterización

2.2.1 Área B.E.T.

La teoría B.E.T. fue desarrollada en 1938 por Stephen Brunauer, Paul Hugo Emmett y Edward Teller, en función de la teoría de absorción de gases de Langmuir, a partir de las siguientes hipótesis: (a) los gases moleculares son físicamente absorbidos sobre un sólido en infinitas capas; (b) no hay interacción entre cada capa de gas absorbido, y (c) la teoría de Langmuir puede ser aplicada a cada capa. Como resultado las ecuaciones de la teoría se expresan de la siguiente forma:

$$\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m c} \quad (2.1)$$

donde P y P₀ son las presiones de equilibrio y saturación del gas absorbido a la temperatura de absorción, v es el volumen de gas absorbido, v_m es el volumen de la monocapa de gas y c es la constante B.E.T. expresada por:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2.2)$$

E₁ es el calor de absorción para la primer capa, y E_L es el calor de licuación de la segunda y última capa.

La ecuación 2.1 es una isoterma de absorción y puede ser graficada a partir de los resultados experimentales como una línea recta con 1/(v [P₀/P]-1) como ordenadas y P/P₀ como abscisas. La relación lineal es mantenida solamente en el rango de 0,05 < P/P₀ < 0,35. El valor de la pendiente y la intersección con el eje de las ordenadas, son empleadas para calcular el volumen absorbido en la monocapa de gas (v_m) y la constante c.

Este método es ampliamente empleado para la determinación del área superficial de sólidos, donde la superficie S_{total} y el área específica S son calculadas a partir de las siguientes ecuaciones:

$$S_{total} = \frac{(v_m N_s)}{V} \quad (2.3)$$

$$S = \frac{S_{total}}{a}$$

N: Número de Avogadro

s: Sección de absorción

V: Volumen molar absorbido de gas

a: Peso de la muestra sólida.

Los ensayos se realizaron empleando un analizador Perkin Elmer CHN/O Analyzer. A partir de los resultados obtenidos, se determinó el área superficial del CCTO y del aluminio.

2.2.2 Determinación de Densidad

El método de Arquímedes permite determinar la densidad (ρ) de materiales sólidos. Se empleó una balanza hidrostática para pesar, en primera instancia el sólido en aire, sumergido en un líquido de densidad conocida y por último, nuevamente en aire pero húmedo (luego de retirarlo del líquido y someterlo a un secado superficial). El medio utilizado para medir la densidad aparente fue agua destilada y la temperatura de trabajo se mantuvo en 20-25°C. Se aplicó la relación:

$$\rho = \frac{P_{aire}}{P_{sat} - P_{agua}} \rho_{agua} \quad (2.4)$$

donde P_{aire} es el peso del sólido en aire, P_{agua} corresponde a la lectura del peso del sólido sumergido en agua, P_{sat} es el peso del sólido medido en aire luego de haber estado sumergido durante 10 minutos en agua y ρ_{agua} es la densidad del agua a la temperatura del laboratorio.

2.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos-X permite obtener información sobre la estructura cristalina y morfología de las muestras. Se basa en los patrones de difracción, ubicación e intensidad de los picos, que son característicos de cada cristal en particular.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente con radiación $\text{CoK}\alpha$, empleando una tensión de 40KV y una corriente de 30mA en un analizador Philips PW1830 equipado con una interfase de adquisición de datos.

Mediante esta técnica se determinó el espectro de difracción de rayos X del CCTO.

2.2.4 Espectroscopía Raman.

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios en la frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar, sin necesitar ningún tipo de preparación especial, y no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva.

Se utilizó un equipo Renishaw in Via Raman Microscope, con un láser de 514 nm y rendijas de difracción de 2400 líneas por milímetro. Se emplearon objetivos de 20x, con 10% de la potencia del láser.

2.2.5 Nanoindentación.

El módulo elástico y la dureza del CCTO se determinaron mediante el uso de un equipo Hysitron Triboindenter. Se utilizó un indentador de diamante Berkovich con un ángulo total de 142,3° en cada medición de 50 ciclos de carga-descarga con 2500 y 5000 μN . La información obtenida fue procesada con un software apropiado para reproducir las curvas carga-desplazamiento.

El módulo elástico reducido (E_r) y la dureza (H) fueron calculadas usando el método de Oliver y Pharr [19]. El módulo elástico reducido está relacionado con el módulo elástico del material (E) y la rigidez de contacto (S) a través de las ecuaciones (2.5) y (2.6). [20]

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu)^2}{E} + \frac{(1-\nu_i)^2}{E_i} \quad (2.5)$$

$$E_r = S \left(\frac{\pi}{4A_{\max}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

Donde el subíndice i indica una propiedad del material del indentador y ν es el módulo de Poisson. Para el indentador utilizado, E_i es 1140 GPa y ν_i es 0,07. El módulo de Poisson del cerámico fue asumido como 0,25 [21].

La dureza (H) se define como el máximo de carga (P_{\max}) dividido por el área proyectada de la indentación bajo esta carga.

$$H = \frac{P_{\max}}{A_{\max}} \quad (2.7)$$

2.2.6 Curvas densidad de Corriente vs. campo Eléctrico

Las curvas tensión-corriente fueron obtenidas mediante el uso de un instrumento Keithley, modelo 237, perteneciente al Instituto de Química de

Araraquara, Brasil. Este equipo funciona como fuente de tensión y unidad de medición de corriente y voltaje simultáneamente.

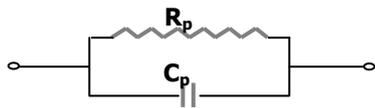
Estas curvas brindan información útil para determinar si el material en estudio puede ser utilizado como varistor. Estos elementos limitan la tensión a la que puede someterse un circuito. Son usados típicamente para proteger componentes sensibles a elevados niveles de tensión.

2.2.7 Espectroscopía de Impedancia – Comportamiento dieléctrico

Al aplicar un estímulo eléctrico (en forma de tensión o corriente) a un material y observar la respuesta resultante (en corriente o tensión, respectivamente), se puede sostener que las propiedades del sistema son invariantes con el tiempo, y de esta forma determinar sus interrelaciones y su dependencia con variables tales como: temperatura, frecuencia, presión, etc. Esto permite estudiar los procesos de relajación de la mayoría de los materiales y cuantificar sus constantes eléctricas (permitividad magnética, μ ; permitividad dieléctrica, ε ; conductividad, σ).

Se utilizó un impedancímetro Hewlett Packard 4284A en el intervalo de frecuencias de 25Hz a 1MHz y en el intervalo de temperaturas de 20 a 120°C. Se cuantificaron los procesos de relajación y propiedades eléctricas del CCTO; la resina epoxi, los compuestos bifásicos (Epoxi-CCTO, Epoxi-aluminio) y los trifásicos (Epoxi-CCTO-Al).

Para el estudio de los materiales se empleó una configuración tipo C_p -D, que representa un sistema no ideal formado por un condensador en paralelo a una resistencia (Figura 2.3). La información obtenida para dicha configuración es expresada en términos de capacidad en paralelo y tangente de pérdidas. De esta forma es posible transformar los datos a valores de permitividad real e imaginaria (ecuación 2.8 y 2.9).



$$C_p = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d} \quad (2.8)$$

Figura 2.3 – Esquema de un circuito RC

$$\tan \delta = \frac{\epsilon'}{\epsilon''} \quad (2.9)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m), A y d representan el área y espesor del condensador (muestra), mientras que ϵ' y ϵ'' la parte real y compleja de la permitividad.

2.2.8 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que brinda una imagen de una región microscópica de la superficie del material. Un haz de electrones de 5 a 10 nm de diámetro barre la superficie y la interacción del haz con la muestra produce una serie de fenómenos: dispersión, absorción de electrones, emisión de rayos-x o luz visible. Luego estas señales (en particular las provenientes de todos los electrones secundarios y parte de los electrones retrodispersados) pueden ser analizadas para reconstruir electrónicamente la imagen de la superficie.

Las microscopías se realizaron mediante un equipo JEOL 6460LV. Se observó la morfología de los compuestos y las partículas, y se cuantificaron los espesores de las muestras obtenidas por *dipping*.

2.2.9 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una herramienta muy útil para identificar cambios de estado (fusión, cristalización y transiciones vítreas) en materiales poliméricos. Se basa en las diferencias del calor generado/absorbido por la muestra en comparación con una referencia inerte.

Se empleó un analizador térmico Shimadzu DSC-50. Los ensayos se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de

calentamiento constante (10°C/min) utilizando cápsulas de aluminio perforadas para permitir la salida de volátiles.

El procedimiento experimental fue idéntico para todas las muestras. La resina, con el agente de curado y el solvente se calentaron hasta 200°C y se dejaron enfriar en el equipo por simple convección. Posteriormente, se midieron las masas residuales de las cápsulas y se volvieron a calentar hasta 200°C para establecer la temperatura de transición vítrea (T_g).

La temperatura de reacción (T_r) se determinó a partir del pico de calor generado durante la reacción y la T_g se calculó según la norma ASTM D3418-82.

2.2.10 Análisis Termogravimétrico (ATG)

La termogravimetría consiste en medir la evolución de la masa de una muestra pesada micro analíticamente a una temperatura fija o variable y a una atmósfera controlada. Este monitoreo permite medir las temperaturas de descomposición o degradación del material o de alguna de las fases presentes.

Se utilizó un equipo Shimadzu TGA-50 y se realizaron corridas dinámicas variando la temperatura a velocidad constante (10°C/min). Se registró el peso de la muestra como función de la temperatura hasta 800 o 1000°C en un medio gaseoso de nitrógeno o aire dependiendo del sistema.

Mediante esta técnica se obtuvieron los porcentajes efectivos de partículas cerámicas y metálicas en los compuestos.

Capítulo III

MATERIALES

3.1 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)

3.1.1. Introducción

Basado en la continua miniaturización de las dimensiones en la industria electrónica moderna, el rol de los materiales de elevada constante dieléctrica está cobrando importancia en dispositivos involucrados en sistemas de comunicación *wireless*, memorias RAM dinámicas y dispositivos de microondas. Los ferroeléctricos normales y relaxores presentan una transición de fase, gobernada por la temperatura de Curie. Esta transición impone la desfavorable característica de poseer una gran dependencia de las propiedades dieléctricas con la temperatura, hecho inaceptable en muchas aplicaciones electrónicas.

A diferencia de los dieléctricos normales, con una constante dieléctrica menor a $100\epsilon_0$, cierto tipo de cristales muestran una constante dieléctrica tan elevada como $100.000\epsilon_0$ en condiciones específicas. La mayoría de estos materiales son ferroeléctricos, y su comportamiento se atribuye a la aparición de polarización espontánea y a una transición de fase estructural. Esta polarización espontánea posee un lazo de histéresis característico y puede ser invertido mediante la aplicación de un campo eléctrico en la dirección opuesta. Algunos ejemplos de materiales ferroeléctricos de elevada constante son BaTiO_3 , KH_2PO_4 y $(\text{C}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Sin embargo, la ferroelectricidad sucede solamente en materiales que poseen una estructura cristalina no centrosimétrica. En el BaTiO_3 , una serie de desplazamientos iónicos en la estructura tetragonal (a $T < T_{\text{Curie}}$) llevan a la aparición de una polarización espontánea. Este material posee una constante cercana a $10.000\epsilon_0$ cerca de T_{Curie} , pero este valor cae drásticamente a $T < T_{\text{Curie}}$. [22]

Existen otro tipo de materiales ferroeléctricos, denominados relaxores. Estos poseen un pico amplio de la constante dieléctrica en función de la

temperatura. El origen de este comportamiento puede ser atribuido a la formación de microdominios en la muestra, que inhiben la marcada transición de fases típica de los ferroeléctricos normales. La respuesta dieléctrica de estos materiales presenta una gran dependencia con la frecuencia de trabajo. Ejemplos de este tipo de material son las perovskitas de plomo, tales como $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ {PMN}, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ {PZN}.

Estos comportamientos motivaron a búsqueda de materiales alternativos que no presentaran este tipo de limitaciones con la frecuencia y la temperatura. Subramanian y colaboradores [23] observaron una constante dieléctrica anormalmente alta en $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (mayor a $10.000\epsilon_0$ en material policristalino). Asimismo, se reportó una constante de $9.200\epsilon_0$ a 1 MHz e invariabilidad de la misma con la temperatura.

3.1.2. Estructura

El CCTO posee una estructura de perovskita cúbica distorsionada, con un parámetro de red de 7,391 Å. En esta estructura, los iones Ca^{+2} ocupan las esquinas y el centro de la celda unidad, mientras que los iones Cu^{+2} están localizados en los centros de los bordes de la celda y planos. Los iones Ti^{+4} están rodeados por 6 oxígenos, formando octaedros TiO_6^{-2} que se encuentran inclinados hacia adentro de manera de obtener un arreglo cuadrado plano para los iones Cu^{+2} cercanos. La Figura 3.1 muestra la estructura cristalina descrita.

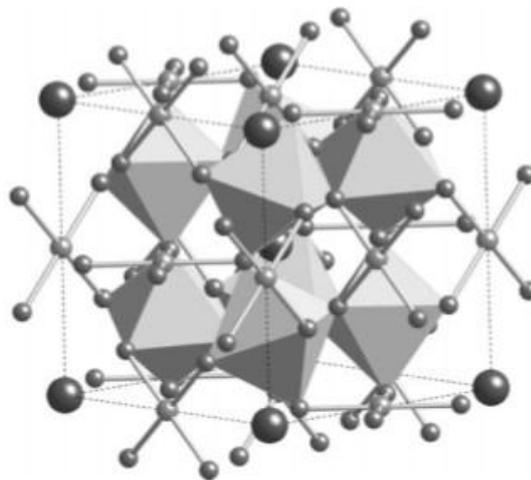


Figura 3.1- Estructura cúbica de la Perovskita de CCTO

Subramanian y colaboradores [23] interpretan que la mejor polarizabilidad y la elevada constante dieléctrica del CCTO son debidas a efectos de la tensión de los enlaces Ti-O y a la extrema inclinación de los octaedros de TiO_6 que previenen la formación del estado ferroeléctrico. Sin embargo, distintas investigaciones atribuyen la elevada constante dieléctrica a fenómenos intrínsecos (relajación de Debye, formación de nanodominios) y extrínsecos (fenómenos interfaciales) [22].

3.1.3. Origen de la elevada constante dieléctrica

A continuación se enuncian los modelos intrínsecos que intentan explicar la elevada constante dieléctrica del CCTO. Por último se desarrolla un modelo que explica las elevadas propiedades a partir de la microestructura del material, que se comporta como condensadores de barreras internas.

3.1.3.a Factores intrínsecos

La interpretación de la elevada constante dieléctrica fue llevada a cabo en un principio por dos grupos de investigación. Primero, Ramirez y colaboradores encontraron que la elevada constante dieléctrica era independiente de la temperatura en un intervalo de 100 a 400 K. Sin embargo, mientras la constante dieléctrica sufría una marcada caída a temperaturas menores que 100 K se apreciaba un pico en la tangente de pérdidas, como se observa en la Figura 3.2. [24]

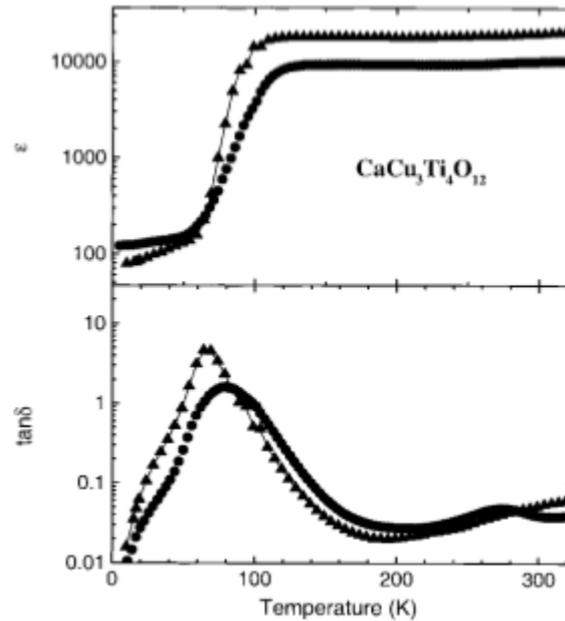


Figura 3.2- Comportamiento del CCTO con la temperatura. [24]

Además, las mediciones en función de la temperatura revelaban una marcada dependencia con la frecuencia y una tendencia a aumentar la frecuencia característica (ω_0) con la temperatura. Por último, mediciones de dispersión Raman mostraron un *gap* de frecuencias (28 meV) independiente de la temperatura, que es análogo a la energía de activación de la constante dieléctrica en la región de bajas frecuencias. Considerando que ω_0 puede ser considerado como la velocidad de salto de los electrones entre dos sitios de red, este cambio en función de la temperatura indica que la respuesta dieléctrica anómala del CCTO puede estar ligada a un fenómeno de relajación tipo Debye. Además, el *gap* de frecuencias correlacionado con la diferencia energética entre esos sitios, sugieren la posibilidad de modos de relajación altamente polarizables.

Por otra parte, Homes y colaboradores [25] reportaron resultados similares en cuanto a la dependencia con la temperatura y la gran reducción de la constante por debajo de 100K. A partir de datos ópticos en monocristales, se encontró que la constante dieléctrica presentaba una gran dependencia con la temperatura. Además, a temperatura ambiente, en el infrarrojo lejano, la constante dieléctrica caía a un valor cercano a $75\epsilon_0$, mucho menor al reportado de $10.000\epsilon_0$ a 1 kHz. Esta diferencia fue considerada como una fuerte absorción

que ocurre en el intervalo de bajas frecuencias, que puede ser explicada por los procesos de relajación bipolar. Usando el modelo de Debye, en que la constante dieléctrica puede ser expresada como:

$$\epsilon_r' = \epsilon_{r\infty} + \epsilon_{rdc} + \frac{\epsilon_{r\infty}}{1 + \omega\tau} \quad (3.1)$$

siendo $\epsilon_{r\infty}$ la constante dieléctrica a elevada frecuencia y ϵ_{rdc} la constante estática dc. Se demostró que los datos calculados coincidían en gran medida con los datos medidos de constante dieléctrica en función de la frecuencia (Figura 3.3 (a)). Además, la disminución en el tiempo de relajación (τ) con el aumento de la temperatura es descrito por la siguiente ecuación:

$$\tau = \tau_h \cdot \exp(H/kT) \quad (3.2)$$

donde τ_h es el factor preexponencial, H la energía de activación y k la constante de Boltzmann. Éste comportamiento puede observarse en la Figura 3.3 (b).

Basado en estas observaciones, se sugirió que la caída en las fluctuaciones dipolares siguen un comportamiento tipo relaxor en dominios nanométricos, permitiendo explicar los altos valores de constante dieléctrica.

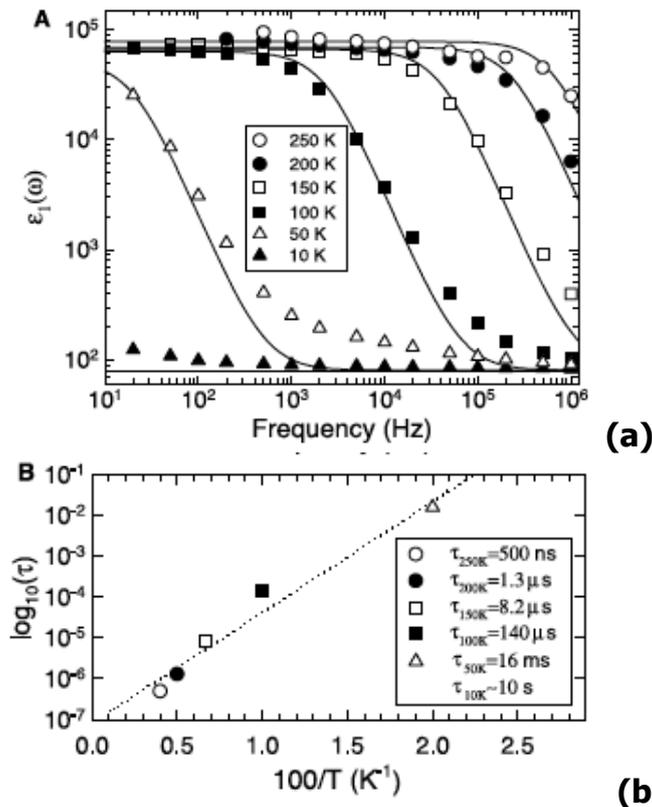


Figura 3.3- (a) Comportamiento del CCTO con la frecuencia a distintas temperaturas. (b) Ajuste del tiempo de relajación tipo Boltzmann. [25]

3.1.3.b Desarrollo de un Modelo de Condensadores de Barreras Internas (CBI).

Los modelos intrínsecos que intentan revelar la elevada constante dieléctrica del CCTO, no son capaces de explicar completamente el comportamiento de la misma. Tales modelos no tienen en cuenta observaciones experimentales que evidencian efectos extrínsecos. La elevada constante dieléctrica del CCTO puede justificarse aplicando un Modelo de Condensadores de Barreras Internas (*Internal Barrier Layer Capacitor*), lo que fue verificado a partir de observaciones experimentales propias y de otras investigaciones [26].

La primera evidencia de este tipo de comportamiento, siguiendo el modelo CBI fue reportado por Sinclair y colaboradores [26] usando espectroscopía de impedancia. Asumiendo un circuito equivalente ideal que incluye dos elementos en paralelo resistencia – condensador (RC) conectados en serie, representando al grano y borde de grano, como muestra la Figura 3.4.

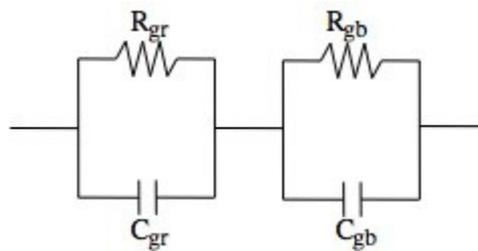


Figura 3.4- Circuito ideal usado en espectroscopía de impedancia.

Los datos de impedancia representados como la reactancia (Z'') en el eje y, y la resistencia (Z') en el eje x, indican dos semicírculos representando las respuestas del grano y del borde de grano.

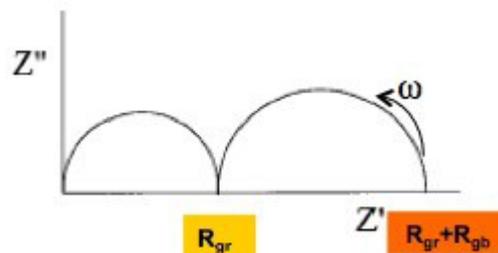


Figura 3.5- Z'' vs Z' ideal para un material policristalino.

El valor de la resistencia se obtiene de la intersección del eje x, mientras que la capacidad puede obtenerse usando la siguiente ecuación:

$$\omega \cdot \max RC = 1 \quad (3.3)$$

siendo $\omega \cdot \max$ la frecuencia en el máximo de Z'' de cada semicírculo, equivalente al tiempo de relajación característico recíproco ($1/\tau$). Por otro lado, estas resistencias de grano y borde de grano pueden ser identificadas por la magnitud de la capacidad. Por ejemplo, el análisis de impedancia de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ muestra la capacidad del grano en el orden de 1 pF, menor a la capacidad del borde de grano, de 4 nF. [27]

A partir de las mediciones de impedancia en CCTO a temperatura ambiente, obtenidas por Sinclair [27], se aprecia claramente la existencia de una resistencia distinta a cero en la intersección de la curva de impedancia (Figura 3.6).

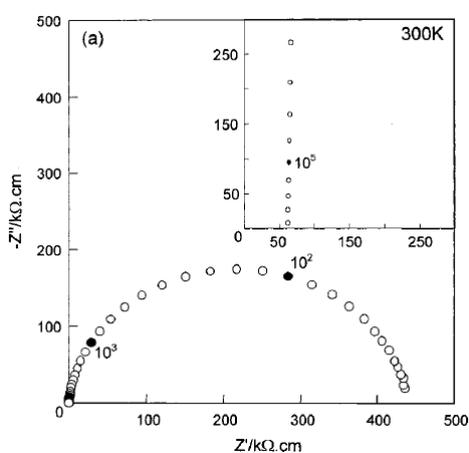


Figura 3.6- Z'' vs Z' para el CCTO a 300K. [26]

Considerando el semicírculo a bajas frecuencias mostrado en la figura anterior, resulta evidente que debe haber otro semicírculo a mayor frecuencia, por encima de 10^5 Hz. Cuando el gráfico de impedancia se realiza por debajo de 130 K (Figura 3.7), la nueva información confirma la existencia de un semicírculo a mayores frecuencias, y es atribuida a la resistencia del grano. Por lo tanto, similar al caso del condensador de barreras de SrTiO_3 , la enorme constante dieléctrica del CCTO puede ser atribuida a la formación de finos bordes aislantes entre granos conductores.

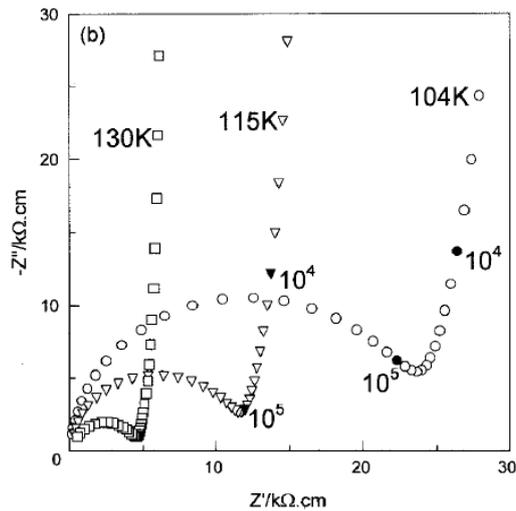


Figura 3.7- Z'' vs Z' para el CCTO. [26]

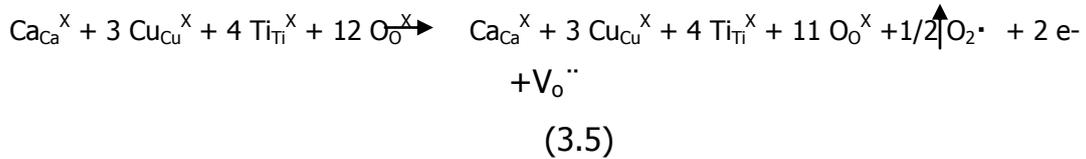
Se observa que materiales no estequiométricos como TiO_2 se vuelven conductores luego de sinterizarlos en condiciones reductoras. Además, este proceso de reducción durante el sinterizado puede ser significativamente afectado por la naturaleza de la composición debido a que los iones donores favorecen la reducción, mientras que los aceptores inhiben el proceso. Cuando el material reducido presenta una limitada oxidación, una fina capa de un material de alta resistividad es formada, mientras que existe una región más conductora en el centro del material, dando curvas de impedancia características similares a las de la Figura 3.5. En este tipo de material, llamado condensador de barreras, se aprecia una mejora de la constante dieléctrica a bajas temperaturas.

Los ejemplos más conocidos con este comportamiento de barreras se observan en los titanatos de bario y estroncio. Para SrTiO_3 , normalmente aislante con una constante dieléctrica de 332 a temperatura ambiente, se vuelve un semiconductor no estequiométrico tipo n (SrTiO_{3-x}) bajo condiciones reductoras.

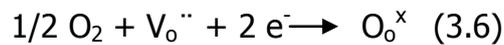
En el caso del CCTO, el fenómeno de aumento de conductividad en los granos y aumento de resistencia en los bordes puede ser interpretado a partir de las siguientes ecuaciones:



Basado en la estequiometría de defectos, la deficiencia de oxígeno durante el sinterizado, crea vacancias de oxígeno, como se aprecia en la siguiente ecuación:



Aquí, los electrones libres contribuyen al aumento de la conductividad, formando granos semiconductores. Si el sinterizado se realiza en condiciones reductoras, el proceso de formación de vacancias y liberación de electrones en el grano se ve favorecido. Luego, bajo una atmósfera de oxígeno, ocurre la reoxidación preferencial a lo largo del borde de grano, llevando a una mayor resistividad por pérdida de portadores de carga.



Este proceso de reoxidación preferencial a lo largo del borde de grano fue reportado por Sinclair [26], creando una estructura eléctricamente inhomogénea caracterizada por la permitividad espacialmente variable en la micro o nanoescala. Esto no sólo se cumple para *annealings* en oxígeno, sino que en condiciones ambientales se produce una reoxidación por el oxígeno del aire. Sin embargo, se ha comprobado la mejoría de las propiedades dieléctricas utilizando atmósferas de O₂. [28]

Por lo tanto, luego de un proceso de sinterizado de CCTO, se puede esperar la presencia de granos semiconductores y bordes de grano aislantes, que permite plantear una analogía con un circuito electrónico que consiste en condensadores en serie, llamado Modelo de Condensadores de Barreras Internas. En la Figura 3.8 se observa el modelo simplificado.

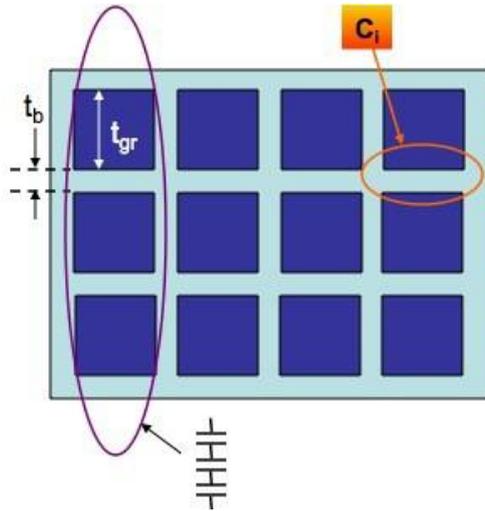


Figura 3.8- Modelo simplificado de condensadores de barreras internas.

Para el modelado matemático, se asume una microestructura de granos cuadrados, en donde el espesor del borde de grano es mucho menor al tamaño de grano. Por lo tanto, la capacidad de un elemento puede ser expresada como:

$$C_i = \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot t_{gr}^2}{t_b} \quad (3.7)$$

El valor ϵ_r corresponde a la constante dieléctrica intrínseca del material, ϵ_o es la permitividad del vacío, t_{gr} y t_b corresponden al tamaño de grano y borde de grano respectivamente.

Además, si una columna de elementos están conectadas en serie (i.e. $1/C_f = 1/C_1 + 1/C_2 + \dots$), se obtiene:

$$C_f = \frac{C_i}{N^{\circ}elementos} = \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot t_{gr}^2 / t_b}{t / t_{gr}} \quad (3.8)$$

Donde C_f es la capacidad final o total y t el espesor de la muestra.

Calculando la capacidad por unidad de área ($\frac{C_f}{A} = \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot t_{gr}}{t \cdot t_b}$), la constante dieléctrica efectiva del material formado por barreras internas es:

$$\epsilon_{ef} = \frac{\epsilon_r \cdot t_{gr}}{t_b} \quad (3.9)$$

En electrocerámicos, la influencia de la porosidad reduce notablemente la constante dieléctrica del material. Si la fracción volumétrica de poros es igual o menor al 10% y la constante del aire es mucho menor a la del cerámico, se puede establecer una nueva constante efectiva de la siguiente forma: [29]

$$\varepsilon_{ef1} = \frac{\varepsilon_r \cdot t_{gr}}{t_b} \cdot \left(\frac{1-3V_h}{2}\right) \quad (3.10)$$

Por lo tanto, a partir de parámetros microestructurales e intrínsecos del material, es posible obtener una aproximación de la constante dieléctrica efectiva del CCTO.

3.1.4 Síntesis del CCTO

El CCTO fue preparado mediante reacción en estado sólido, a partir de CaCO_3 (J.T. Baker 99.99%), TiO_2 (Aldrich 99.8%), CuO (Riedel 99%). Las proporciones estequiométricas de los componentes, siguiendo una relación Ca:Cu:Ti:O de 1:3:4:12, fueron molidas en un molino de bolas, durante 24 hs, con alcohol isopropílico, usando una botella de polietileno y bolas de zirconia. A continuación, el polvo fue secado a 110°C y calcinado a 900°C durante 12 hs.

El polvo de CCTO fue prensado uniaxialmente en discos de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor, que luego fueron prensados isostáticamente a 210 MPa. El proceso de sinterizado fue llevado a cabo a 1100°C durante 3 hs en una mufla convencional, con una temperatura de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Finalmente, el CCTO sinterizado fue molido durante 3 horas en molino planetario y luego tamizado.

En la figura 3.9 se muestran las imágenes de SEM del polvo de CCTO sinterizado a 1100°C y luego molido. El mismo posee forma irregular, con partículas entre 2 y 6 μm . El área BET del mismo es 3,5 m^2/g .

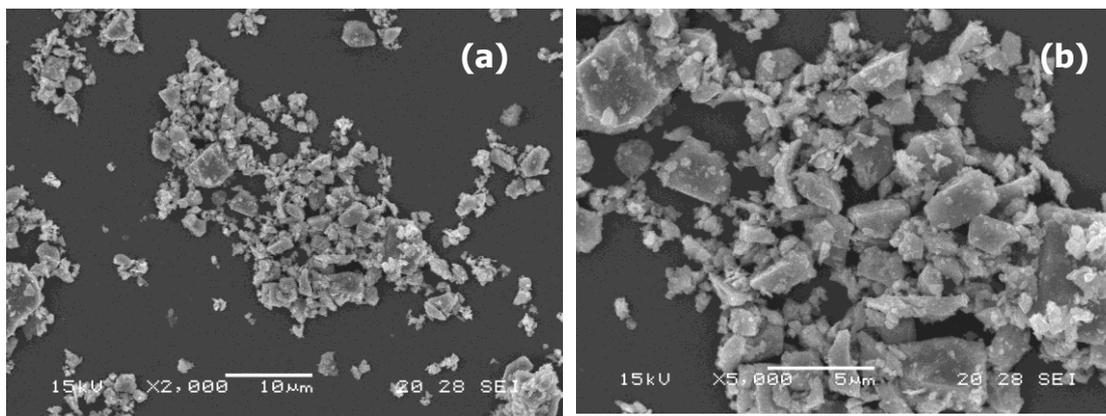


Figura 3.9- (a) Polvo de CCTO 2000X (b) Polvo de CCTO 5000X

La densidad del CCTO sinterizado fue $4,70 \text{ g/cm}^3$ medida mediante el método de Arquímedes, lo que implica una porosidad del 7,5% (densidad teórica $5,07 \text{ g/cm}^3$).

3.1.5 Caracterización del CCTO

Difracción de rayos X

La Figura 3.10 muestra el espectro de difracción de rayos X de polvo de CCTO sinterizado a 1100°C y luego molido. En el mismo se comprueba que la estructura cristalina obtenida corresponde al $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, y no se observan picos característicos de otros óxidos o del carbonato de partida.

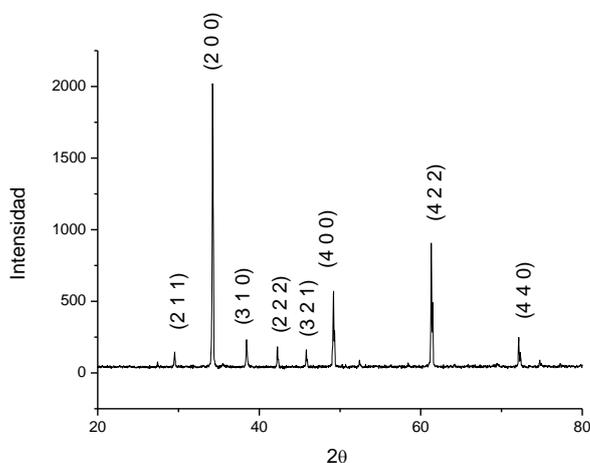


Figura 3.10- DRX del CCTO.

Espectroscopía Raman

Se realizó el estudio de espectroscopía Raman a tres polvos de CCTO obtenidos de la forma descrita anteriormente, pero en distintos estadios del proceso de síntesis: a) CCTO calcinado a 900°C durante 12 hs, b) el mismo CCTO pero con posterior sinterizado a 1100°C durante 3 hs y c) otro CCTO calcinado y sinterizado en las mismas condiciones, pero que no había sido sometido a molino de bolas previo a la calcinación, cuyas propiedades dieléctricas eran muy pobres, comparadas con las reportadas sobre este material. Cabe destacar que a este último polvo se le había realizado previamente un DRX mostrando que la única fase presente era $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, como se muestra en la Figura 3.11.

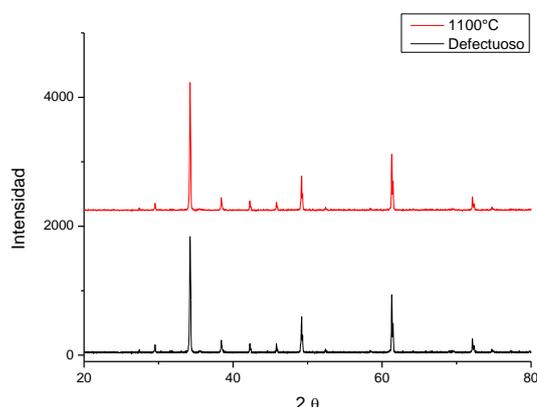


Figura 3.11- DRX de CCTO sinterizado a 1100°C y CCTO sinterizado a 1100°C sin molienda previa.

Los espectros obtenidos mediante Raman se muestran en la Figura 3.12.

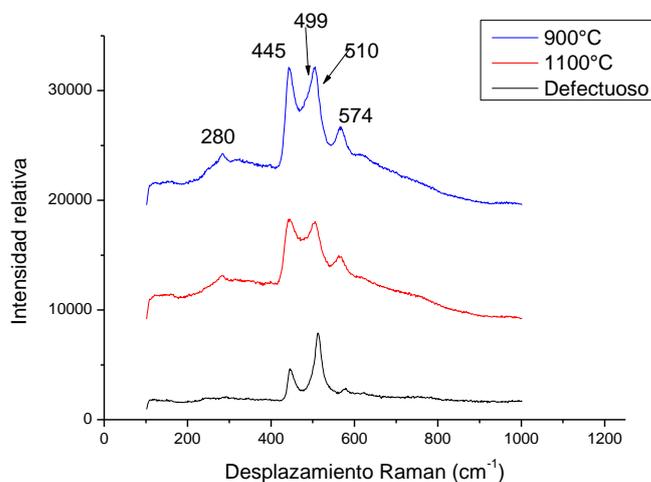


Figura 3.12- Espectros Raman de polvos de CCTO.

El espectro Raman teórico del CCTO fue obtenido de la literatura [30,31]. Los picos marcados corresponden a modos de rotación de los octaedros TiO_6 , salvo el pico en 574 cm^{-1} que es atribuido a movimientos atómicos de contracción de enlaces O-Ti-O (*antistretching*) [31].

Se puede apreciar que el polvo calcinado a 900°C presenta todos los picos característicos del CCTO completamente desarrollados y no existen picos pertenecientes a otras fases (se reporta [23] que en ocasiones, luego de calcinarse en estas condiciones existen fases como TiO_2 , Cu_2O y CuTiO_3). En el polvo sinterizado a 1100°C se observan los mismos picos que el calcinado a 900°C , evidenciando que no se producen cambios químicos durante el sinterizado del material.

Por otro lado, se puede apreciar que el polvo defectuoso (c) también presenta picos característicos del CCTO, aunque con menor intensidad relativa y menos definidos. Estas diferencias de intensidad son más notorias en los picos centrales (entre 445 y 510 cm^{-1}), en donde se evidencia una gran diferencia en la intensidad de los mismos. La variación de la intensidad del espectro puede estar causada por diversos motivos, que incluyen estados tensionales en el material (producidas durante la expansión y contracción de los procesos térmicos) y fallas en la estequiometría. Como los polvos de partida no habían sido sometidos a un proceso de molienda previo a la calcinación, es probable que el contacto de las partículas no haya sido del todo eficiente, tal como es requerido en las reacciones en estado sólido.

Con esto se demuestra que la espectroscopía Raman es un modo rápido y efectivo para caracterizar químicamente un material, en condiciones de precisión que no son logradas con métodos como DRX.

Micrografías

La Figura 3.13 muestra las micrografías de SEM de CCTO sinterizado a 1100°C . Se puede observar una estructura densificada, relativamente poco porosa y granos de forma rectangular. El tamaño de grano se encuentra entre 7 y $30\mu\text{m}$. Se aprecian puntos triples, en donde el crecimiento de los granos no ha sido suficiente como para la eliminación completa de los poros. Comparando

con muestras sinterizadas a temperaturas más bajas (entre 950 y 1000°C) [32], se aprecia un aumento en el tamaño de grano y menor porosidad. El aumento de tamaño de grano implica un aumento en la fase líquida, lo que facilita la transferencia de masa entre granos adyacentes.

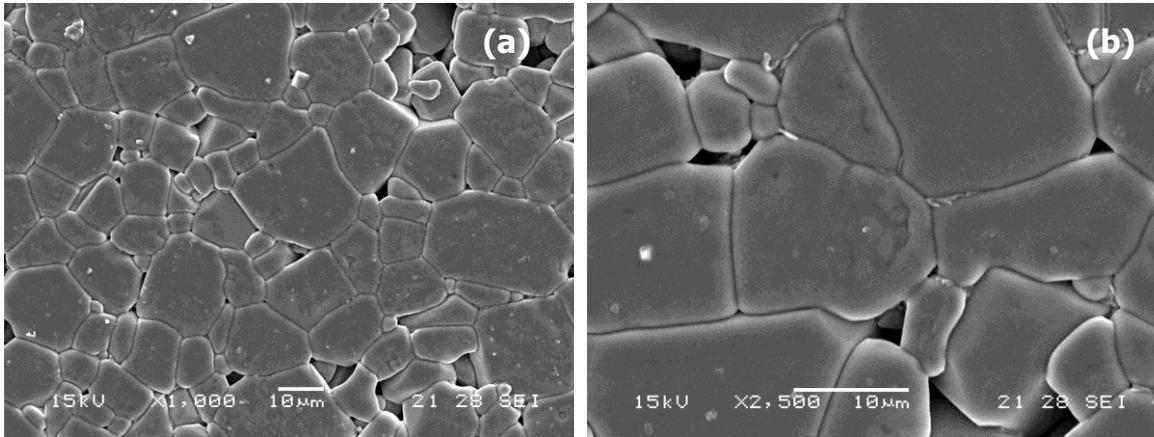


Figura 3.13 –Micrografías de SEM de CCTO **(a)** 1000x **(b)** 2500x

Caracterización Dieléctrica

Antes de realizar el estudio mediante espectroscopía de impedancia compleja del CCTO en forma de pastilla, se depositaron electrodos de oro sobre sus caras mediante *sputtering*. En las Figuras 3.14 y 3.15 se puede observar el comportamiento de la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas en función de la frecuencia para distintas temperaturas de ensayo.

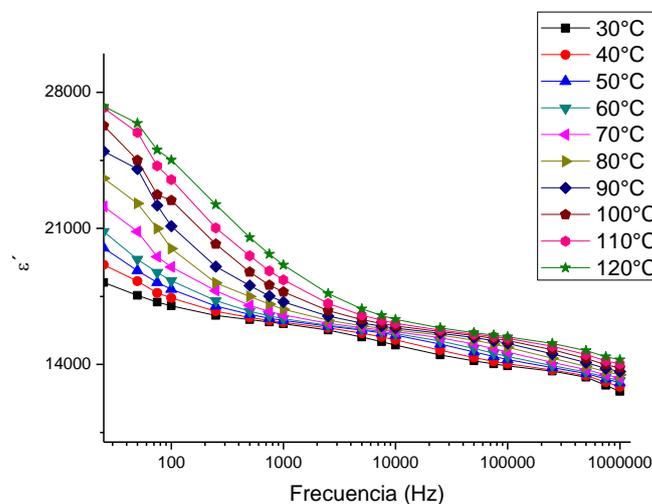


Figura 3.14- ϵ' en función de la frecuencia a distintas temperaturas.

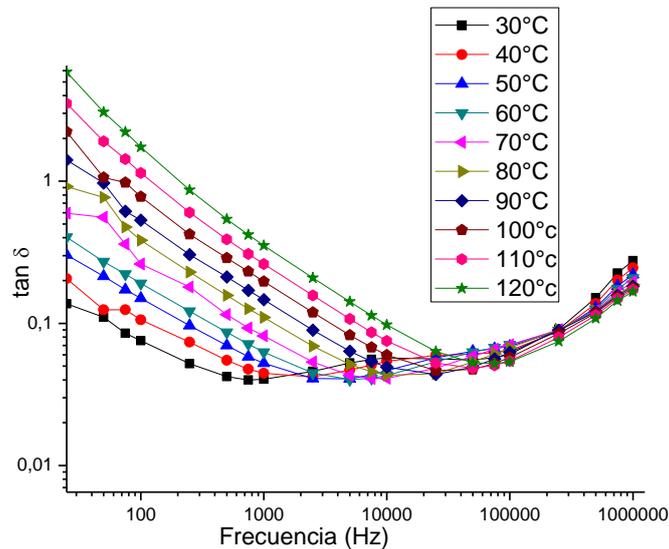


Figura 3.15- $\tan \delta$ en función de la frecuencia a distintas temperaturas.

Se aprecia que en el rango de temperaturas y frecuencias ensayadas la constante dieléctrica se encuentra entre 13.000 y 27.000, valores mucho mayores a los obtenidos en materiales dieléctricos convencionales ($\text{BaTiO}_3 \sim 1100\epsilon_0$ a 25°C y 1 kHz).

Los fenómenos de relajación dieléctrica corresponden a respuestas de polarización obtenidas de materiales dieléctricos, frente a un campo externo de frecuencia variable. Esto se produce por un retardo en la polarización dipolar (dependiendo del caso puede ser iónica o molecular) con respecto a la variación del campo eléctrico. Este efecto es más pronunciado a altas frecuencias, donde los dipolos del material no llegan a cambiar su alineación y disminuye la constante dieléctrica.

En el intervalo de frecuencias entre 1 y 100 kHz de la Figura 3.15 se aprecia un fenómeno de relajación que se atribuye a la polarización de carga espacial. Las máximas pérdidas se encuentran a bajas frecuencias y aumentan con la temperatura. Estas llegan a ser muy elevadas (>1) cuando se trabaja por encima de los 90°C . Este comportamiento impone restricciones en cuanto a la frecuencia y temperatura de uso.

La Figuras 3.16 y 3.17 muestran el comportamiento de la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas para una frecuencia de 2,5 kHz en función de la temperatura de ensayo.

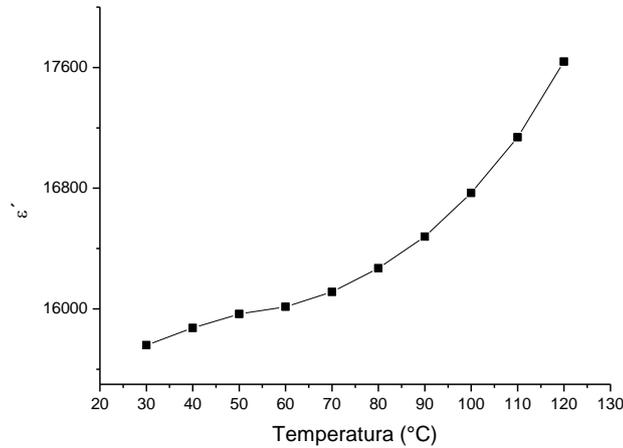


Figura 3.16- ϵ' a 2,5 kHz de 30 a 120°C

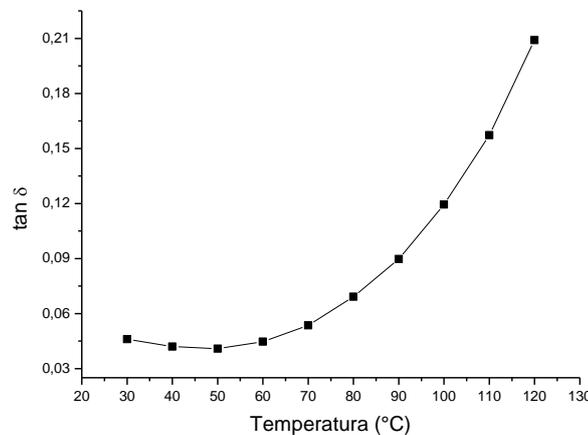


Figura 3.17- $\tan \delta$ a 2,5 kHz de 30 a 120°C

Las pérdidas están relacionadas con la capacidad del material de presentar conducción electrónica. A medida que aumenta la temperatura, la conductividad crece a causa de un mayor movimiento de los portadores y a una disminución en la resistencia de los bordes de grano.

Finalmente, aplicando la ecuación (3.10) del Modelo desarrollado de Condensadores de Barreras Internas, tomando $t_g=25\mu\text{m}$ y $t_b=0,1\mu\text{m}$ a partir de las imágenes de SEM, $\epsilon_r=200$ [22] y una porosidad $V_h= 0,1$, la constante dieléctrica alcanza un valor de $17.500\epsilon_0$ a temperatura ambiente y 1 kHz. En

mediciones realizadas en las mismas condiciones, la constante dieléctrica encontrada fue cercana a $16.085\epsilon_0$ (Figura 3.14). Por lo tanto, se concluye que el modelo es aceptable, teniendo en cuenta la cantidad de consideraciones realizadas, y los efectos de medición (interfaciales y de electrodos).

Curva densidad de Corriente vs. Campo Eléctrico

Con el objetivo de determinar si el CCTO posee un comportamiento tipo varistor, se realizaron curvas de densidad de corriente vs. Campo eléctrico.

La Figura 3.18 muestra la respuesta del CCTO frente a la aplicación de una tensión en aumento.

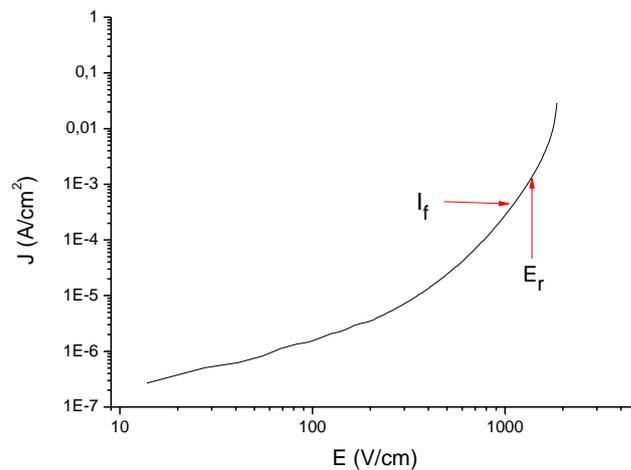


Figura 3.18- Curva densidad de Corriente vs. Campo Eléctrico del CCTO.

Las propiedades que se extraen del material a partir de estas mediciones se muestran en la Tabla 3.1. El coeficiente de no linealidad (α) fue obtenido a

partir de dos intervalos de corriente, según $\alpha = \frac{1}{\log\left(\frac{E_1}{E_0}\right)}$, el potencial de ruptura

se definió a una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 y la corriente de fuga se tomó al 75% del campo de ruptura.

α (1-10 mA/cm ²)	α (2-20 mA/cm ²)	E_r (V/cm)	$E_{10 \text{ mA/cm}^2}$ (V/cm)	I_f (mA/cm ²)
7,72	10,05	1310	1787	0,337

Tabla 3.1. Coeficiente de no linealidad para dos rangos de corrientes, potencial de ruptura, corriente de fuga y potencial a 10 mA/cm².

Se aprecia que α es bajo, comparado con otros materiales que son utilizados usualmente como varistores (20 a 50 para SnO₂ y ZnO [33]). Asimismo, la variación de este coeficiente en los rangos 1-10 mA/cm² y 2-20 mA/cm² es pequeña. En resumen, las propiedades no óhmicas del CCTO sinterizado, no son suficientemente buenas como para ser usados en dispositivos varistores. Aunque, se reportó [34] que con el agregado de dopantes, se pueden alcanzar valores de α de hasta 65.

Nanoindentación

En la Figura 3.19 se observa la curva carga-desplazamiento obtenida en el ensayo de nanoindentación para una pastilla de CCTO.

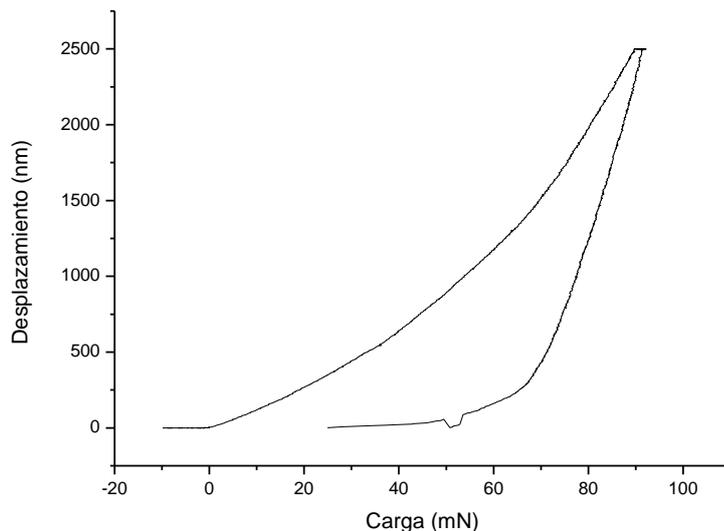


Figura 3.19- Carga-desplazamiento mediante Nanoindentación.

De estas mediciones se obtiene un valor de módulo de Young de 256 GPa y una dureza de indentación de 10,6±3,6 GPa. Comparando con otros

electrocerámicos tradicionales ($E=114, 107$ y 280 GPa para ZnO , $BaTiO_3$ y SnO_2 respectivamente [35,36,37]), se aprecia que el CCTO posee un muy buen comportamiento mecánico. Las buenas propiedades del CCTO pueden estar asociadas a la elevada densidad y a la microestructura homogénea del cerámico sinterizado, ya que una vez iniciada una fisura, los caminos preferenciales de crecimiento son los poros y fases secundarias.

3.2 Resinas Epoxi

Las resinas epoxi líquidas constituyen la principal materia prima en los campos de adhesivos, laminados, recubrimientos y encapsulación. Debido a que estos productos se pueden combinar con varios tipos de agentes de curado, diluyentes y modificadores, es posible obtener una gran variedad de propiedades.

El curado de la resina epoxi (convertida a un sólido termorrígido) es fundamental para su uso comercial. Esto también se aplica a otras resinas, como poliéster, fenólicas y melaminas. Sin embargo, las resinas epoxi líquidas, debido a su estructura y mecanismo de curado, son superiores a las otras resinas en las siguientes propiedades:

- No hay pérdida de volátiles durante el curado.
- Estabilidad dimensional durante el curado. Muestran escasa contracción.
- Resistencia química (frente a muchos solventes, ácidos y bases).
- Químicamente inertes.
- Durables. En estado sólido poseen buena dureza, resistencia al impacto y tenacidad.
- Adhesión.
- Versatilidad en la elección del agente de curado y condiciones de curado

Las resinas epoxi contienen un grupo, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$ comúnmente conocido como funcionalidad epoxi. Estas resinas líquidas son convertidas a través de estos sitios reactivos en sólidos termorrígidos insolubles.

La resina epoxi posible más simple, derivada de la reacción de bisfenol A y epiclorohidrina es la 2,2-bis [4-(3'3'epoxi propoxi) fenil] propano, comúnmente llamada diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

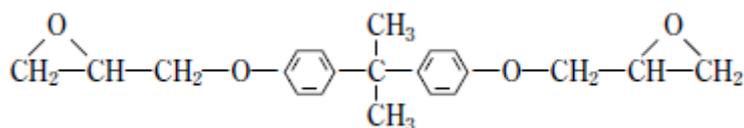
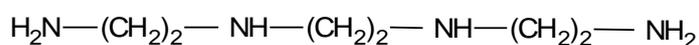


Figura 3.20 – Estructura química de la resina Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

En este trabajo se empleó una resina epoxi tipo bisfenol A, denominada D.E.R. 331, junto con un agente de curado D.E.H. 24, ambos de Dow Chemical, junto con un diluyente reactivo Epodil 747. Las estructuras del agente de curado y la resina pueden verse a continuación:

D.E.H. 24: Trietilentetramina



Epoxi: D.E.R. 331

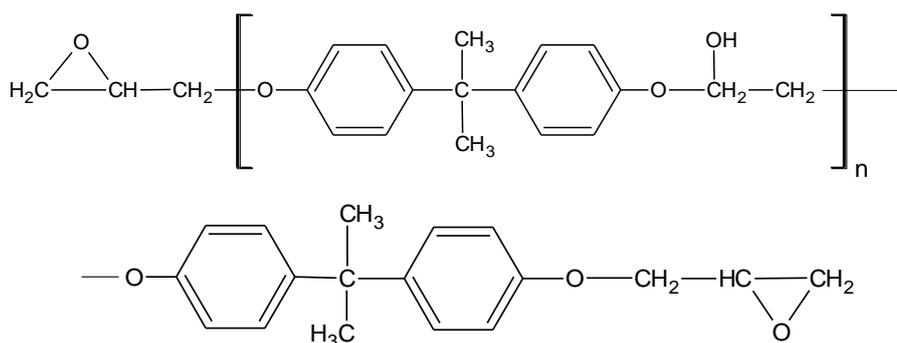


Figura 3.21 – Estructura química del agente de curado D.E.H. 24 y la resina epoxi D.E.R. 331.

El valor de n para esta resina se encuentra cercana a 0,15.

El diluyente reactivo es usado principalmente para reducir la viscosidad. Además permite procesar materiales con mayor cantidad de relleno, dando

mejor mojado e impregnación. El diluyente usado es un alquil glicidil éter de la

forma $\text{R-O-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{-CH}_2$, siendo R un alcano C₈-C₁₀.

La especificación del proveedor indica una concentración de agente de curado de 12,5 % p/p, mientras que la cantidad de diluyente reactivo utilizado depende de cada sistema y requerimiento.

Para conocer la cantidad óptima de diluyente reactivo a ser utilizado, se prepararon sistemas con distintas concentraciones de diluyente (0, 4, 6, 8, 10 y 20% en peso) y se analizaron distintos aspectos que afectan al procesamiento, y en consecuencia el desempeño del material final, como son la viscosidad, comportamiento eléctrico, densidad y propiedades calorimétricas.

Al analizar la viscosidad de los sistemas resina + epodil a temperatura ambiente, se observó una marcada disminución de la misma con el aumento en el contenido de diluyente reactivo (Figura 3.22).

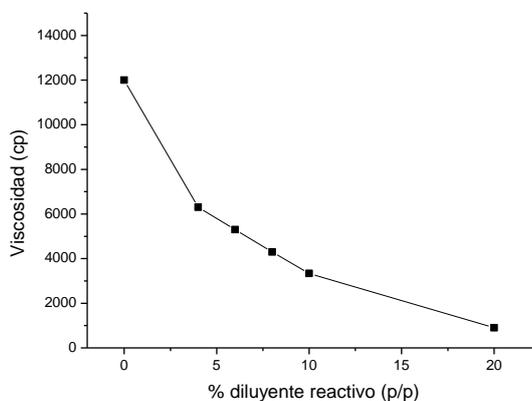


Figura 3.22 – Viscosidad en función de la cantidad de diluyente reactivo.

Al realizar el estudio térmico por DSC se encuentra que aumentando la concentración de diluyente reactivo, la movilidad de las cadenas moleculares poliméricas es mayor, por lo que la temperatura de reacción aumenta y la temperatura de transición vítrea disminuye. Estos resultados se muestran en la Figura 3.23.

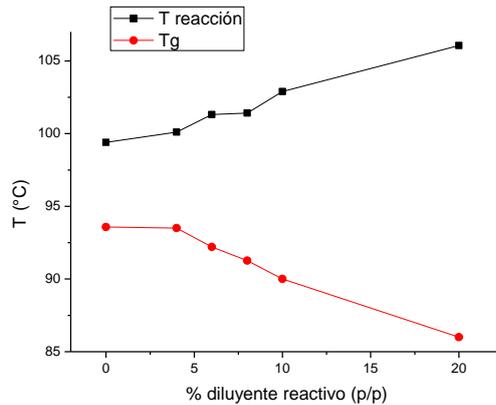


Figura 3.23 – Temperatura de reacción y temperatura de transición vítrea en función de la cantidad de diluyente reactivo.

Se puede apreciar que la temperatura de reacción varía entre 99 y 105°C para las concentraciones de diluyente reactivo analizadas. Por lo tanto, y según recomendaciones del fabricante, se selecciona una temperatura de curado de 100°C durante 2 horas.

En cuanto a la densidad de los sistemas, la variación observada es muy pequeña, en un intervalo entre 1,156 y 1,186 y disminuye al aumentar el contenido de diluyente reactivo, como se observa en la siguiente figura.

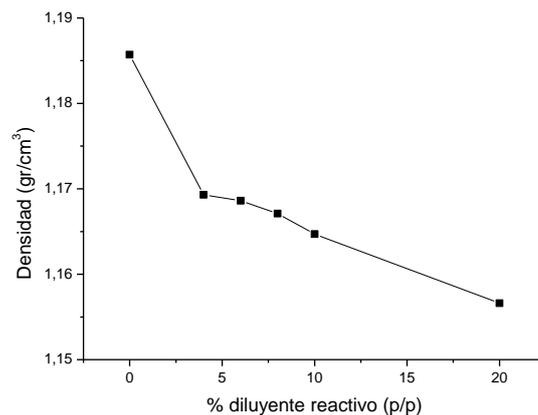
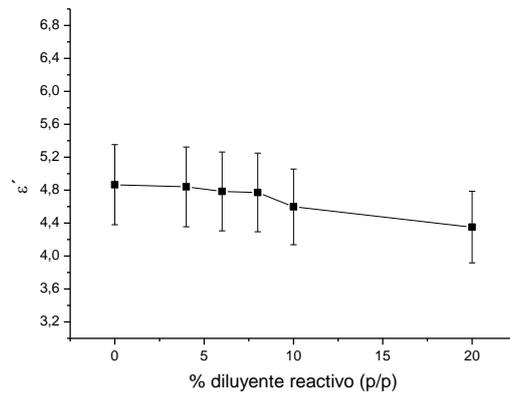


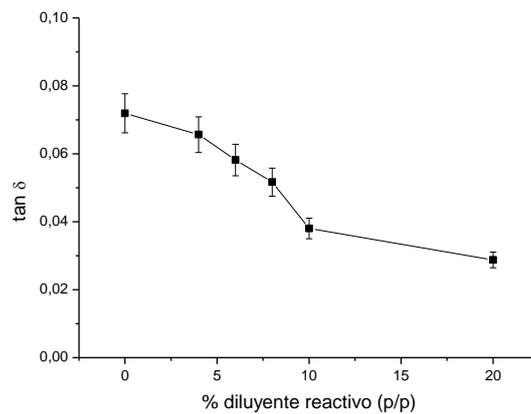
Figura 3.24 – Densidad de la resina curada en función de la cantidad de diluyente reactivo.

Como se observa en la siguiente figura, las propiedades dieléctricas de la resina a temperatura ambiente no varían demasiado con el diluyente reactivo.

La constante dieléctrica se mantiene entre 4,3 y 4,8, mientras que las pérdidas son menores a 0,072.



(a)



(b)

Figura 3.25 – (a) ϵ' y (b) $\tan \delta$ en función de la concentración de diluyente reactivo (30°C y 2,5 kHz).

Teniendo en cuenta que para el procesamiento de materiales se utilizarían técnicas como inmersión (*dipping*) y colada, la fluidez de la resina es un atributo importante. Por lo tanto, a partir de que los anteriores factores analizados no marcaban importantes diferencias entre las distintas concentraciones de resina, se decidió la utilización de un sistema Epoxi + 10% Epodil, ya que presenta un valor de viscosidad aceptable para las técnicas de procesamiento, lo suficientemente bajo para que haya un flujo aceptable y alto como para que no ocurra escurrimiento.

3.2.1 Termograma DSC y Comportamiento Eléctrico de la Resina

Para el sistema seleccionado (Epoxi + 10% Epodil), la temperatura de curado de la resina determinada por DSC², se localiza alrededor de los 104°C, lo que coincide con el valor sugerido por el fabricante (Figura 3.26). Una segunda corrida dinámica, muestra que la reacción se completa totalmente durante la primera pasada dado que no existe calor residual; y que la temperatura de transición vítrea (T_g) es de 90°C aproximadamente.

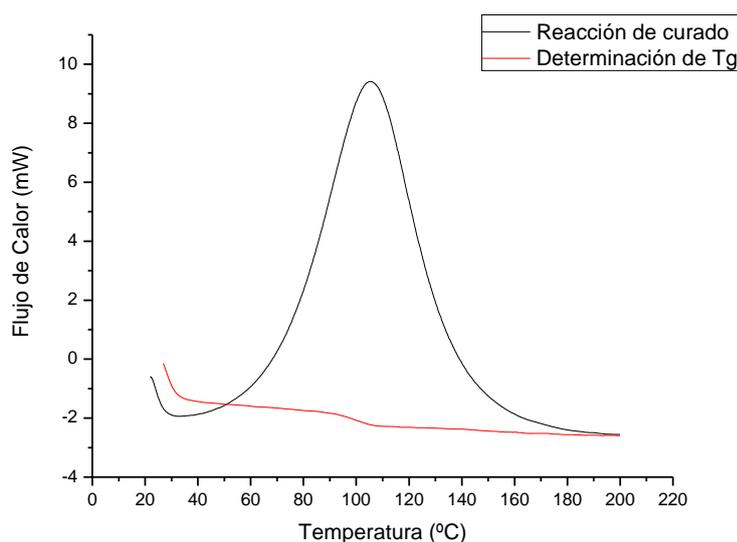
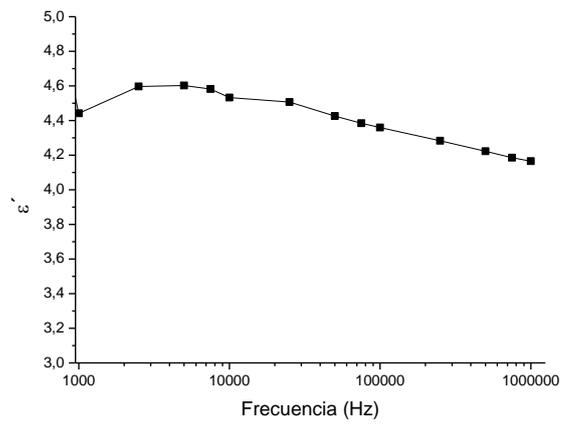


Figura 3.26 - Termogramas (DSC) de la resina epoxi.

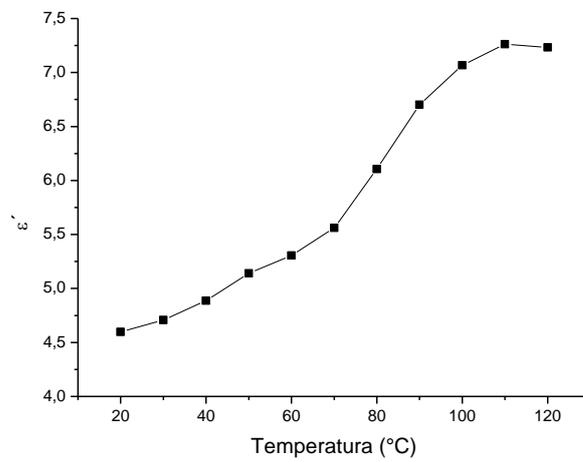
También, se determinó el comportamiento eléctrico de la resina epoxi curada, a diferentes frecuencias y temperaturas (Figura 3.27). En la gráfica (a), se representan los valores de permitividad en función de la frecuencia a temperatura ambiente. Se puede apreciar una caída en la constante dieléctrica como consecuencia de procesos de relajación tipo Debye a altas frecuencias. En (b) y (c) se observa la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas, en función de la temperatura de ensayo, a una frecuencia de 2,5 kHz. A temperatura ambiente, la permitividad toma valores de 4,6 y la tangente de pérdida de 0,038. Se aprecia que la constante dieléctrica aumenta con la

² Bajo norma ASTM D3418-82

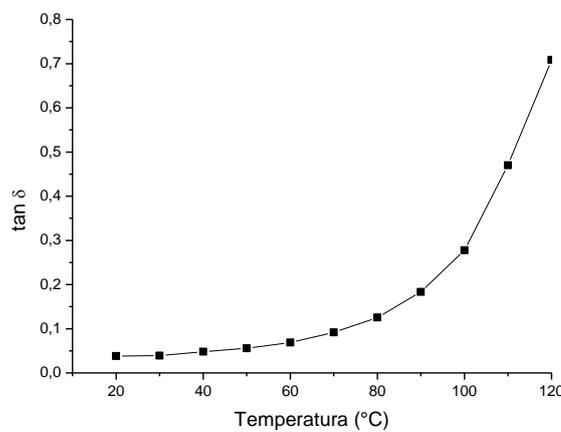
temperatura, llega a un máximo cercano a los 110°C para luego comenzar a descender lentamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.27 – (a) ϵ' en función de la frecuencia a temperatura ambiente; (b) ϵ' y (c) $\tan \delta$ en función de la temperatura a 2,5 KHz.

Es sabido que los polímeros, en estado amorfo presentan relajaciones asociadas con la transición vítrea. Dicho proceso es usualmente denominado relajación α y resulta del movimiento de grandes segmentos de cadena o movimientos micro-brownianos de cadena. Se aprecia que luego de la T_g , la tangente de pérdidas aumenta en gran medida como resultado de los movimientos moleculares. Como consecuencia, a 120 °C las pérdidas son 20 veces mayores que a temperatura ambiente.

3.2.2 Influencia del Tetrahidrofurano

Las reacciones de polimerización de las resinas epoxi han sido ampliamente estudiadas debido a su aplicación en materiales compuestos, adhesivos y productos moldeados. En general, la cinética de reacción y los mecanismos de polimerización, pueden ser afectados por el equivalente en masa, los aceleradores, solventes, agentes de entrecruzamiento y temperatura.

Varios tipos de solventes se emplean para reducir la viscosidad de la resina. Estos incluyen hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno o xileno, los que son capaces de reducir, hasta un 20%, la viscosidad con una fracción volumétrica de solamente 5%. Cuando son empleados en bajas concentraciones, los estudios demostraron que el grado de impacto sobre las propiedades físicas y mecánicas no es drástico [38]. Incluso, la presencia del solvente puede mejorar el grado de curado debido al incremento de la movilidad molecular de las especies [39]. Por otra parte, las altas concentraciones de solvente deterioran marcadamente las propiedades del material.

Las diferencias en la solubilidad de varios constituyentes en el solvente, pueden afectar la absorción preferencial de determinadas especies sobre la superficie del relleno o sustrato y provocar cambios en la reacción de curado y estructura de la resina [40]. Adicionalmente, al liberarse el solvente durante la reacción, en forma no deseada, genera porosidad y afecta la integridad del material. El desbalance resultante de la estequiometría de los constituyentes

debido a la evaporación afecta la reacción de curado, modifica la estructura de la resina y genera tensiones residuales en el producto final.

El THF reduce considerablemente la viscosidad de la resina, aunque queda retenido en la matriz luego del proceso de curado. Además, se incrementa la temperatura de reacción por efectos de evaporación y reduce la T_g y la densidad al quedar retenido en el polímero.

Por sus características, baja temperatura de evaporación y presión de vapor, el THF debería desaparecer durante el proceso de curado (100°C y 2 horas). No obstante, ésto no ocurre presumiblemente debido a impedimentos difusivos causados por la alta viscosidad del sistema, a medida que avanza la reacción de entrecruzamiento de la resina epoxi.

3.4 Partículas de aluminio

Los rellenos conductores alteran la conductividad y las características dieléctricas de la matriz donde están dispersos [41] y generan fenómenos interfaciales como resultado de las diferencias de conductividad y permitividad de los constituyentes. Su efecto más notorio es el fenómeno de relajación interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillar [42], el cual se desarrolla en materiales dieléctricamente heterogéneos.

En general, este tipo de materiales presentan fenómenos de transporte de cargas eléctricas y percolación. Un compuesto con cargas metálicas puede suponerse como un sistema con un número infinito de pequeños condensadores, que se forman entre las partículas metálicas y la matriz aislante. Como resultado de ello se obtiene un dieléctrico con buenas características, aunque limitado por la fracción en volumen de partículas, debido a que la incorporación de grandes cantidades de relleno provoca efectos de percolación que incrementan la conductividad y las pérdidas dieléctricas.

Las partículas metálicas utilizadas fueron de origen comercial (Aldrich - 99,9%). Se utilizaron dos tamaños de partículas distintos:

- D_{50} : 44 μm ; Área B.E.T. 6,36 m^2/g
- D_{50} : 11 μm ; Área B.E.T. 8,26 m^2/g

Las imágenes de SEM de los polvos de aluminio se muestran a continuación. Se observa una morfología tipo placas, con bordes irregulares. Se puede apreciar la formación de aglomerados de partículas, como es de esperar termodinámicamente, para reducir la energía superficial. Además, se observa que los tamaños cumplen con lo indicado por el fabricante, además de poseer una distribución estrecha.

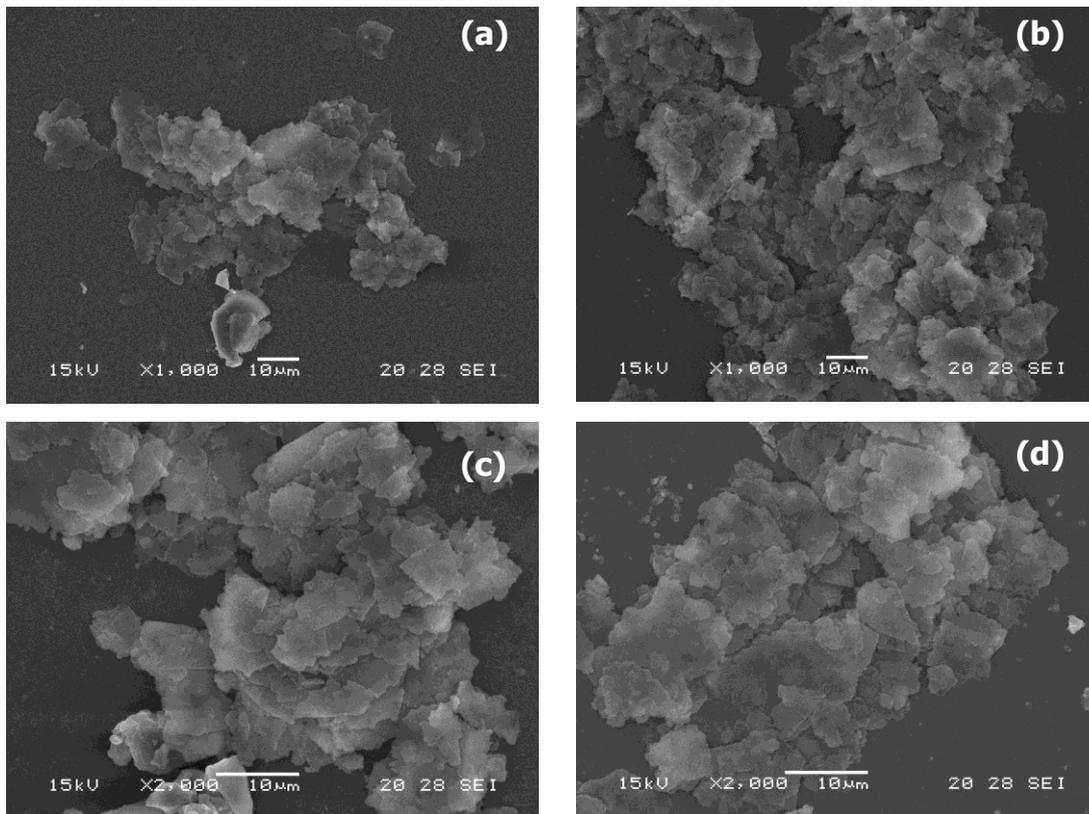


Figura 3.28 – Imágenes de partículas de aluminio obtenidas mediante SEM
(a)D₁₁ 1000X **(b)** D₄₄ 1000X **(c)** D₁₁ 2000X **(d)** D₄₄ 2000X.

3.5 Conclusiones Parciales

- La espectroscopía Raman permitió caracterizar químicamente el CCTO, y obtener información que no fue evidenciada mediante DRX. El CCTO sinterizado mediante reacción en estado sólido presentó una constante dieléctrica muy elevada, superior a $13.000\epsilon_0$ a temperatura ambiente, lo que le confiere elevadas características como dieléctrico. Las propiedades obtenidas de la curva tensión-corriente no lo hacen apto para su uso como varistor. Las propiedades mecánicas determinadas por nanoindentación son similares a las de los electrocerámicos tradicionales.
- La adaptación del Modelo de Condensadores de Barreras Internas al CCTO permitió predecir valores de la constante dieléctrica similares a las obtenidos experimentalmente, sugiriendo que uno de los mecanismos que da origen a las elevadas propiedades dieléctricas es la formación de condensadores entre granos conductores y bordes de grano aislantes.
- Se seleccionó un sistema Epoxi con 10% de diluyente reactivo Epodil, fundamentalmente en base a la adecuada viscosidad de los sistemas, ya que las propiedades obtenidas a partir de ensayos calorimétricos y mediciones de densidad e impedancia no presentaban diferencias apreciables frente a los otros sistemas en estudio.

Capítulo IV

Sistemas bifásicos: Epoxi-Aluminio y Epoxi-CCTO

4.1 Introducción

La dispersión de partículas metálicas y cerámicas en matrices poliméricas ha despertado la atención de numerosas investigaciones en la última década. La elevada constante dieléctrica de las partículas cerámicas, los fenómenos capacitivos formados por las partículas metálicas en la matriz que brindan elevadas propiedades dieléctricas y la flexibilidad de los polímeros son algunos de los puntos de interés en estos sistemas. Sin embargo, las variables de procesamiento afectan en gran medida las propiedades finales de los materiales. Entre las principales dificultades que se pueden apreciar, se encuentran:

- Viscosidad de la mezcla: cuando la misma es muy elevada, la dispersión de las partículas en la resina es deficiente, obteniendo gran heterogeneidad de propiedades y dificultando los procesos de *dipping* y colada. Cuando la viscosidad es muy baja, se produce escurrimiento de partículas, y dificultad de control de espesor del film obtenido por *dipping*. [43]
- Porosidad: provocada fundamentalmente por la viscosidad de la mezcla y la evaporación del solvente. El aire atrapado en el interior de la película reduce las propiedades dieléctricas en forma notable.
- Porcentaje de relleno: teóricamente, siguiendo un modelo como la regla de las mezclas, es posible aumentar las propiedades dieléctricas aumentando el porcentaje de relleno. Sin embargo, a medida que el mismo aumenta, la viscosidad de la mezcla y la porosidad se incrementan, disminuyendo las propiedades. Por otro lado, si el porcentaje es bajo, no existe mayor beneficio en el agregado de relleno.
- Fenómenos percolativos de las partículas metálicas: cuando el porcentaje de relleno del compuesto supera el límite de percolación, las pérdidas dieléctricas aumentan en gran medida.

Por lo tanto, la obtención de propiedades óptimas depende fundamentalmente de un equilibrio entre el porcentaje de carga del compuesto, las características dieléctricas de los mismos y la viscosidad de la mezcla.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los sistemas bifásicos Epoxi – Aluminio y Epoxi – CCTO.

4.2 Compuestos Epoxi-Aluminio

Se obtuvieron compuestos de matriz epoxi y aluminio, utilizando distinto tamaño de partículas metálicas y varios porcentajes de relleno (0 al 30% en volumen).

La obtención de estos compuestos consistió en la mezcla de resina epoxi, agente de entrecruzamiento, Tetrahidrofurano (9 y 75% p/p) y aluminio (de 2,5 a 30% v/v). A continuación, se sometió a agitación ultrasónica durante uno y dos minutos para lograr una correcta dispersión. Luego, se utilizaron dos técnicas distintas para la obtención de los compuestos: colada y *dipping*. Como se explicó en el Capítulo 2, en la técnica de colada, la mezcla debe fluir entre dos placas. A medida que el porcentaje de relleno aumenta, la viscosidad de la mezcla se incrementa rápidamente, generando grandes niveles de porosidad en los materiales obtenidos. Para compuestos obtenidos por colada con porcentajes de aluminio de 20% o superiores, la porosidad obtenida fue tan elevada, que fue imposible determinar propiedades dieléctricas. Por este motivo se realizaron una serie de compuestos (20 y 30% en volumen de aluminio) mediante *dipping*, ya que en esta técnica se utiliza 75% de THF y facilita el procesamiento.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de densidad real y teórica de los compuestos, porosidad y porcentaje de carga real (determinado por TGA) para compuestos obtenidos por colada con partículas de aluminio de $D_{50}=11 \mu\text{m}$ y $D_{50}=44 \mu\text{m}$. La densidad se determinó mediante el método de Arquímedes, y la densidad teórica mediante la regla de las mezclas.

% v/v de Al	Aluminio 44 μm				Aluminio 11 μm			
	ρ_{exp} (g/cm ³)	$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm ³)	Porosidad (%)	% v/v real*	ρ_{exp} (g/cm ³)	$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm ³)	Porosidad (%)	% v/v real*
2,5	1,18	1,24	5,26	3,6	1,19	1,24	4,66	3,4
5	1,22	1,32	7,86	6	1,20	1,32	9,49	6,3
7,5	1,25	1,39	11,70	8,6	1,21	1,39	15,76	9,6
10	1,25	1,47	18,09	11	1,20	1,47	22,69	9,8
12,5	1,30	1,55	19,28	12,3	1,26	1,55	22,48	11,9
15	1,34	1,63	21,27	15,2	1,33	1,63	22,09	14,6

Tabla 4.1. Densidad real y teórica, porosidad y porcentaje de partículas de aluminio utilizados en los compuestos ($\rho_{\text{Al}}=2,7 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{epoxi}}=1,16 \text{ g/cm}^3$).
*Determinado mediante TGA

Como es de esperarse, la densidad aumenta a medida que se incrementa el porcentaje en volumen de aluminio. Sin embargo, la porosidad toma grandes valores, llegando a 22% para algunos compuestos. Este factor reduce notablemente las propiedades dieléctricas del material, por lo que no se consideró este procesamiento (por colada) para la obtención de compuestos con grandes porcentajes de cargas. Las fracciones de carga reales difieren de las formuladas, en todos los porcentajes de carga en volumen, probablemente por la dificultad de la mezcla o inclusiones externas (sustrato). Cabe destacar que las muestras de TGA tal vez representan sólo una pequeña fracción del *bulk* del material (pesan menos de 5 mg).

El efecto del tamaño de partícula afecta fundamentalmente al comportamiento de los "infinitos condensadores" dentro de una matriz aislante. Al disminuir el tamaño de la partícula, aumenta el área superficial (como se observa en el área B.E.T.), produce una mayor interacción entre partículas y genera mayores efectos capacitivos. Sin embargo, al usar partículas cada vez más pequeñas, los problemas de procesamiento son importantes.

La comparación de la constante dieléctrica y de las pérdidas de los compuestos con los dos tamaños de partículas a una frecuencia de 2,5 kHz se muestran a continuación:

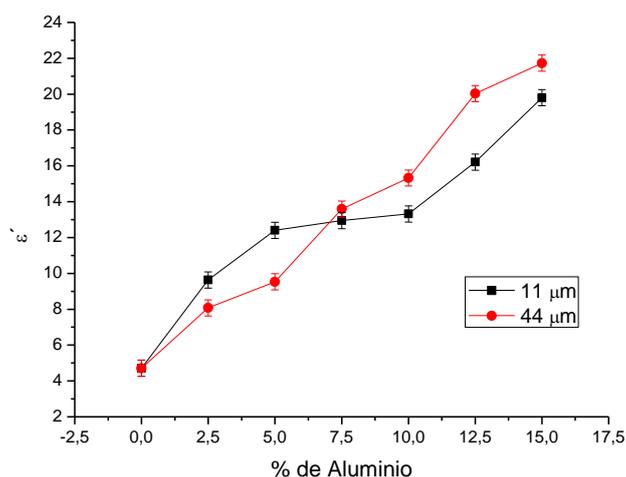


Figura 4.1 –Permitividad real en función del porcentaje en volumen de aluminio (a 30°C).

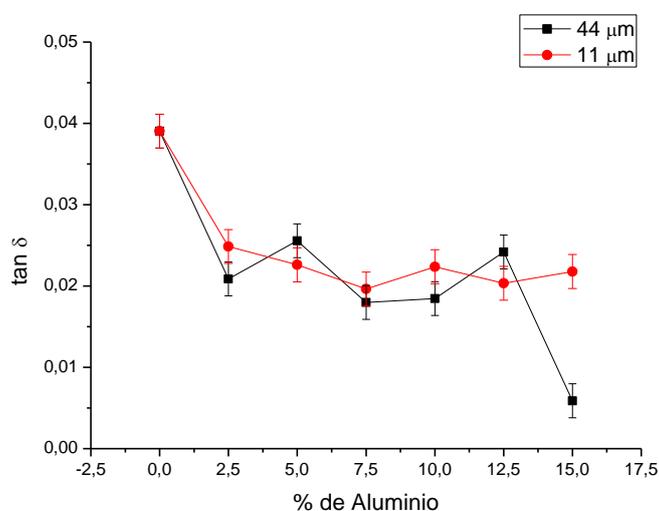


Figura 4.2 –Tangente de pérdidas en función del porcentaje en volumen de aluminio (a 30°C).

Las pérdidas para los dos tamaños de partículas no difieren mucho entre sí. La constante dieléctrica presenta valores similares, pero a partir de un 7,5% de relleno, los compuestos con partículas de aluminio de 44 μm presentan mejores propiedades dieléctricas. Esto puede deberse a la mayor dificultad de procesamiento de las partículas de menor tamaño, que resultaron ser más difíciles de mezclar y de manipular. Estos motivos llevaron a la utilización de las partículas de Aluminio de 44 μm en compuestos con mayores concentraciones de carga y a la incorporación de las mismas en los compuestos trifásicos.

Las siguientes figuras muestran el comportamiento dieléctrico de los compuestos a temperatura ambiente y en función de la frecuencia.

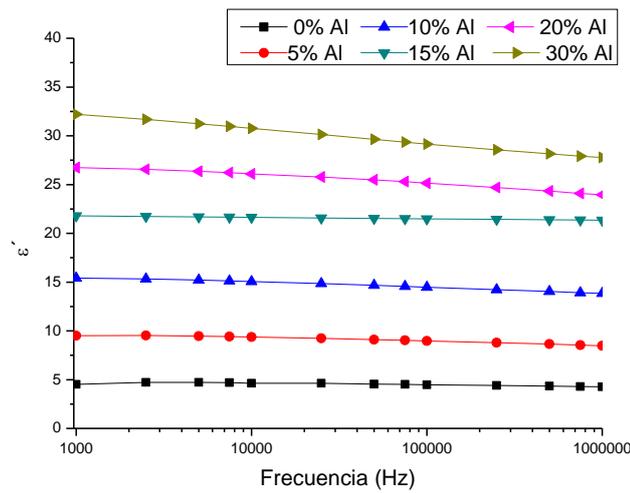


Figura 4.3 –Permitividad real en función de la frecuencia para distintos porcentajes en volumen de aluminio $D_{44\mu m}$ (a $30^{\circ}C$).

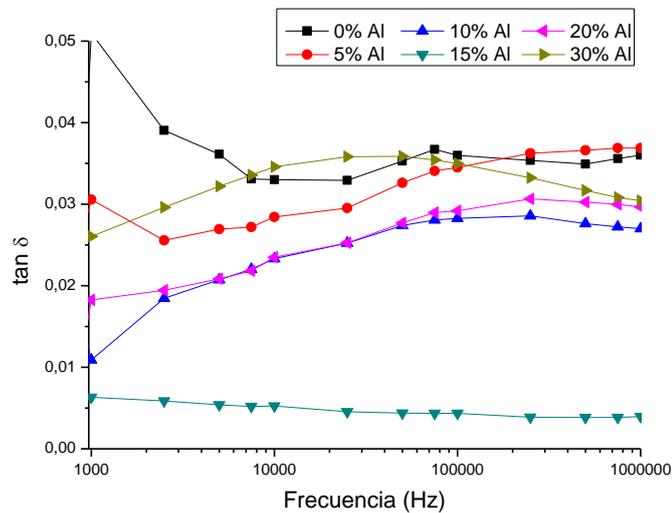


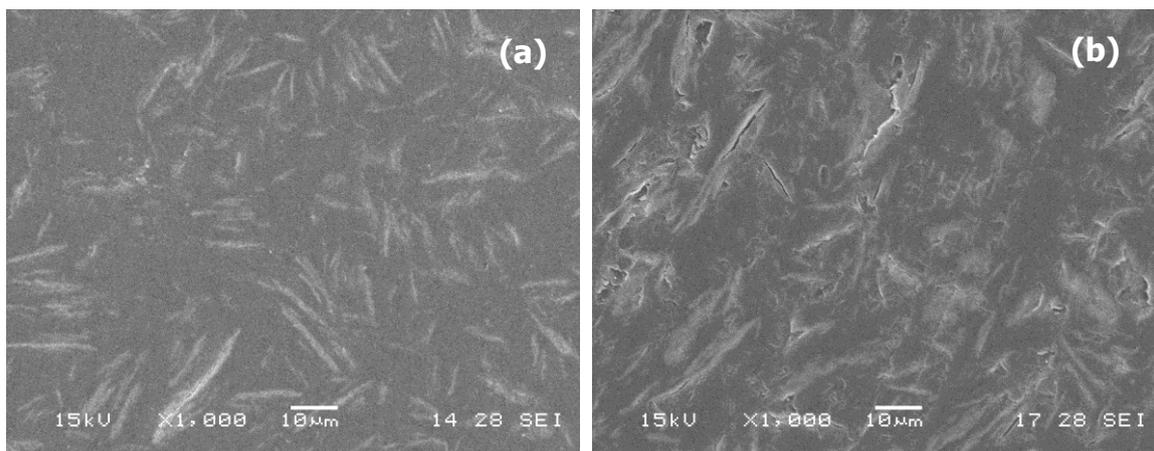
Figura 4.4 –Tangente de pérdidas en función de la frecuencia para distintos porcentajes en volumen de aluminio $D_{44\mu m}$ (a $30^{\circ}C$).

La constante dieléctrica aumenta con el aumento de la fracción en volumen de aluminio, a lo largo de la región de frecuencias estudiada. Además, la constante dieléctrica para una dada fracción en volumen de metal es prácticamente independiente de la frecuencia y las curvas de ϵ' vs frecuencia son casi paralelas al eje de la frecuencia para bajas fracciones volumétricas de metal. Sin embargo, la pendiente de las curvas aumenta al aumentar la fracción

volumétrica de aluminio, siendo más notorio a elevadas concentraciones. Las pérdidas no siguen un comportamiento característico, obteniéndose valores variables, pero aceptables ($\tan \delta < 0,04$). En este sentido, los compuestos formulados no muestran características de percolación, o sea, las pérdidas no aumentan en gran medida ($> 0,1$) y el material no se vuelve conductor (no se "pincha" el dieléctrico).

Comparando con datos bibliográficos [2,44], se observa que para compuestos de 15% de aluminio, pero con un tamaño de 100 nm (dos órdenes de magnitud menor al utilizado), se obtienen resultados similares a los obtenidos para 30% aluminio con un tamaño de partícula de 44 μm . Esto también se aprecia para nanopartículas de plata de 40 nm, que con sólo 10% de carga, alcanzan los mismos valores que para 30% del aluminio utilizado. Esto demuestra que el aumento del área superficial de las partículas mejora las propiedades dieléctricas de los compuestos metal-matriz aislante.

Para conseguir información de la microestructura de los compuestos obtenidos se realizó el análisis mediante microscopía electrónica de barrido. Las imágenes se muestran en la Figura 4.5.



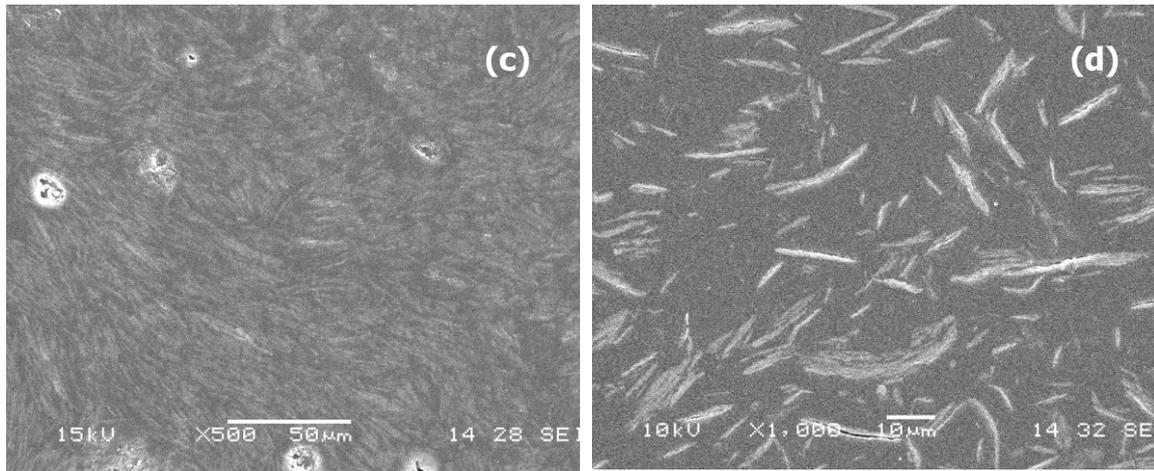


Figura 4.5 –Micrografías de SEM **(a)** 5% Al 11 μm **(b)** 10% Al 44 μm **(c)** 20% Al 11 μm **(d)** 25% Al 44 μm .

En las anteriores micrografías se observa claramente el aumento en la densidad de partículas a medida que crece el porcentaje en volumen de aluminio. Sin embargo, las partículas no forman caminos continuos y, por lo tanto, el sistema no se encuentra percolado. Se observa un aumento de porosidad aislada, a medida que aumenta el porcentaje de carga, como se había determinado anteriormente con las mediciones de densidad. También aumenta la aglomeración de partículas metálicas y existen áreas con menor contenido de cargas. Las partículas de aluminio se ubican en dirección perpendicular al corte, pudiéndose ver la morfología de escamas en la dirección de mínimo espesor. En la Figura 4.5 (b) se observan pequeñas grietas en la unión de las partículas de aluminio con la matriz epoxi. Las propiedades de conectividad interfacial son muy dependientes de las interfaces, incluyendo factores como falla de adhesión, barreras de contacto y efecto túnel entre las partículas conductoras y la matriz. Además, las deformaciones térmicas producidas por el procesamiento, pueden causar desajustes en la interface, por expansión diferencial de las fases (los coeficientes de expansión térmica lineal del aluminio y la epoxi son $24 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $70 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ respectivamente)[45].

4.3 Compuestos Epoxi-CCTO

Los compuestos Epoxi-CCTO se obtuvieron mediante *dipping*. El proceso consistió en mezclar CCTO en distintos porcentajes (10 a 50% v/v), con epoxi, agente de curado y tetrahidrofurano (75% p/p con respecto a la epoxi). Las proporciones estequiométricas fueron mezcladas en un agitador ultrasónico entre uno y dos minutos. Luego, se depositaron las películas de compuesto en un sustrato de vidrio con una fina capa de oro (obtenida por *sputtering*), a través de inmersiones del sustrato en la suspensión. Finalmente, los compuestos fueron curados en estufa a 100°C por dos horas.

Nuevamente, la viscosidad de las mezclas de partida fue un factor problemático para el procesamiento. Esto limitó el contenido máximo de CCTO a 50% v/v, y trajo otros problemas que se explicarán a continuación.

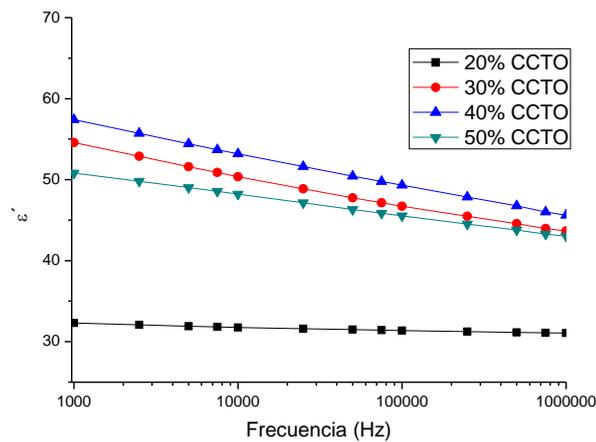
La siguiente tabla muestra el porcentaje real de carga de los compuestos, obtenido mediante TGA y el espesor de las películas (medido mediante micrómetro).

% v/v de CCTO	% v/v real *	Espesor de la película (μm)
20	20	90
30	29	97
40	41	115
50	48	155

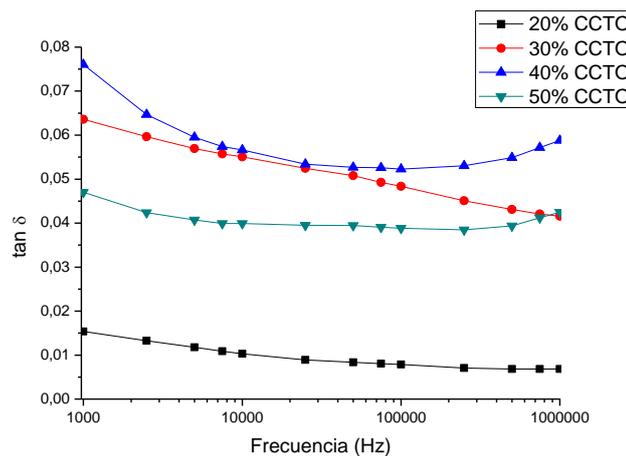
Tabla 4.2. Porcentajes reales de CCTO usados en los compuestos y espesor de la película obtenido. *(Obtenido por TGA)

El espesor de la película aumenta con el aumento de la carga, debido a que la mayor viscosidad de la mezcla no permite escurrir el material, obteniendo mayores espesores. El porcentaje real de CCTO en los compuestos es muy similar al formulado en todos los casos.

Las Figuras 4.6 (a) y (b) muestran la dependencia de la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas con la frecuencia, para los compuestos Epoxi-CCTO con diferentes fracciones volumétricas de CCTO.



(a)



(b)

Figura 4.6 – (a) Permitividad real y (b) tangente de pérdidas en función de la frecuencia para distintos porcentajes en volumen de CCTO (a 30°C).

Como era de esperar, la constante dieléctrica aumenta con el incremento en la fracción volumétrica de CCTO en todo el intervalo de frecuencias analizado. Sin embargo, las muestras preparadas con 50% de CCTO registraban una constante dieléctrica menor a las de 30%. Esto se explica por el efecto de porosidad residual en las películas, como se verá luego en las imágenes de SEM. El aire en el interior reduce en gran medida la constante dieléctrica efectiva del material, ya que la constante del aire es cercana a la del vacío. Este es un punto importante, dado que el aumento de carga no garantiza una mejora en las propiedades dieléctricas del material. Con elevados porcentajes de cerámico el procesamiento del material se vuelve más

difícil, mientras las propiedades mecánicas bajan y el costo final se vuelve mayor.

Se puede apreciar el aumento de la dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia al incrementarse la fracción de relleno. Este comportamiento se debe a que al aumentar la fracción de carga de CCTO, las propiedades del compuesto tienden a ser más similares a las del cerámico, que muestra una gran dependencia de ϵ' con la frecuencia. Las pérdidas se mantienen menores a 0,08, siendo mayores que las del CCTO puro en las mismas condiciones ($\tan \delta \sim 0,04$).

La Figura 4.7 muestra la constante dieléctrica de los compuestos a temperatura ambiente y 2,5 kHz para distintas fracciones en volumen de CCTO. A modo de comparación, se incluyen las constantes dieléctricas calculadas en base a los modelos de Maxwell – Wagner y Lichtenecker. Se puede apreciar que los valores de constante dieléctrica obtenida para los compuestos se encuentran entre 32 y 56.

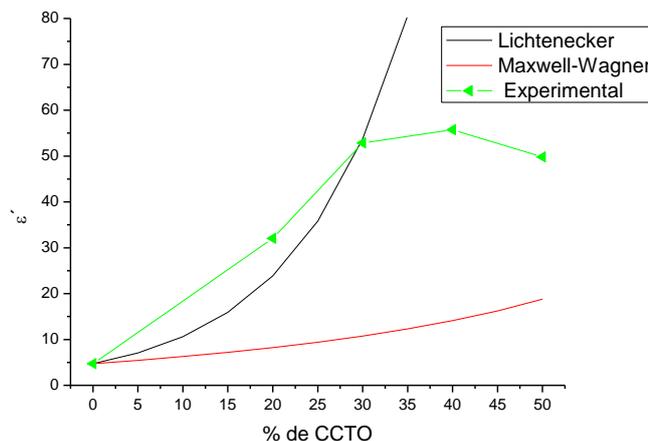


Figura 4.7 –Permitividad real en función del porcentaje en volumen de CCTO (a 30°C).

El modelo de Maxwell – Wagner predice una constante dieléctrica efectiva del compuesto de la siguiente forma:

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_1 \left(1 + \frac{3 \cdot f_{CCTO} \cdot \beta}{1 - f_{CCTO} \cdot \beta} \right) \quad (4.1)$$

Siendo $\beta = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_2 + 2 \cdot \varepsilon_1)}$, con ε_1 y ε_2 las constantes dieléctricas de la resina epoxi

y el CCTO respectivamente y f_{CCTO} es la fracción en volumen de CCTO en el compuesto. Los valores de ε_1 y ε_2 utilizados fueron 4,71 y 15.700, respectivamente. Este modelo predice menores valores que los encontrados experimentalmente, probablemente debido a que el modelo se aplica a sistemas con una matriz continua con inclusiones embebidas. A medida que la fracción de CCTO aumenta, estas partículas comienzan a aglomerarse (como se verá luego en las imágenes de SEM), y el comportamiento de la constante dieléctrica se aleja significativamente del esperado.

Por otro lado, el modelo de Lichtenecker predice una constante dieléctrica de la siguiente forma:

$$\ln \varepsilon_{ef} = f_1 \cdot \ln \varepsilon_1 + f_2 \cdot \ln \varepsilon_2 \quad (4.2)$$

Las variables tienen el mismo significado y valores que las usadas en el modelo de Maxwell – Wagner. Se puede apreciar que los valores de la constante dieléctrica teórica crecen rápidamente por encima de la curva experimental. Esto probablemente se deba a la dificultad de mezclado del compuesto (elevada viscosidad), con los problemas de procesamiento que esto trae aparejado (porosidad, heterogénea distribución de partículas, etc).

Ninguno de los modelos predice apropiadamente el comportamiento dieléctrico experimental observado, o sea, un máximo a 40% de relleno y luego una tendencia a disminuir. Esto se debe a que estos modelos no tienen en cuenta las dificultades de mezclado y problemas de procesamiento que acarrearán una alta porosidad en los compuestos con elevada concentración de CCTO. Además, como se observa en la Figura 4.6 a), la dependencia con la frecuencia de medición es importante, por lo que el ajuste con los modelos va a ser muy variable con la frecuencia.

A modo de comparación se pueden analizar los valores de constante dieléctrica obtenidos en compuestos epoxi-BaTiO₃ [46] y epoxi-CCTO [2] procesados de manera similar. El sistema epoxi-38% BaTiO₃ (de pureza comercial) obtenido mediante *dipping* presenta una constante dieléctrica de 30 a temperatura ambiente y 2,5 kHz, mientras que el valor correspondiente a los

compuestos epoxi-40% de CCTO es de 56. Esto evidencia que el uso de cerámicos de elevada constante permite fabricar películas más finas, con menor carga y, por lo tanto, menor costo.

A continuación se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los compuestos Epoxi-CCTO.

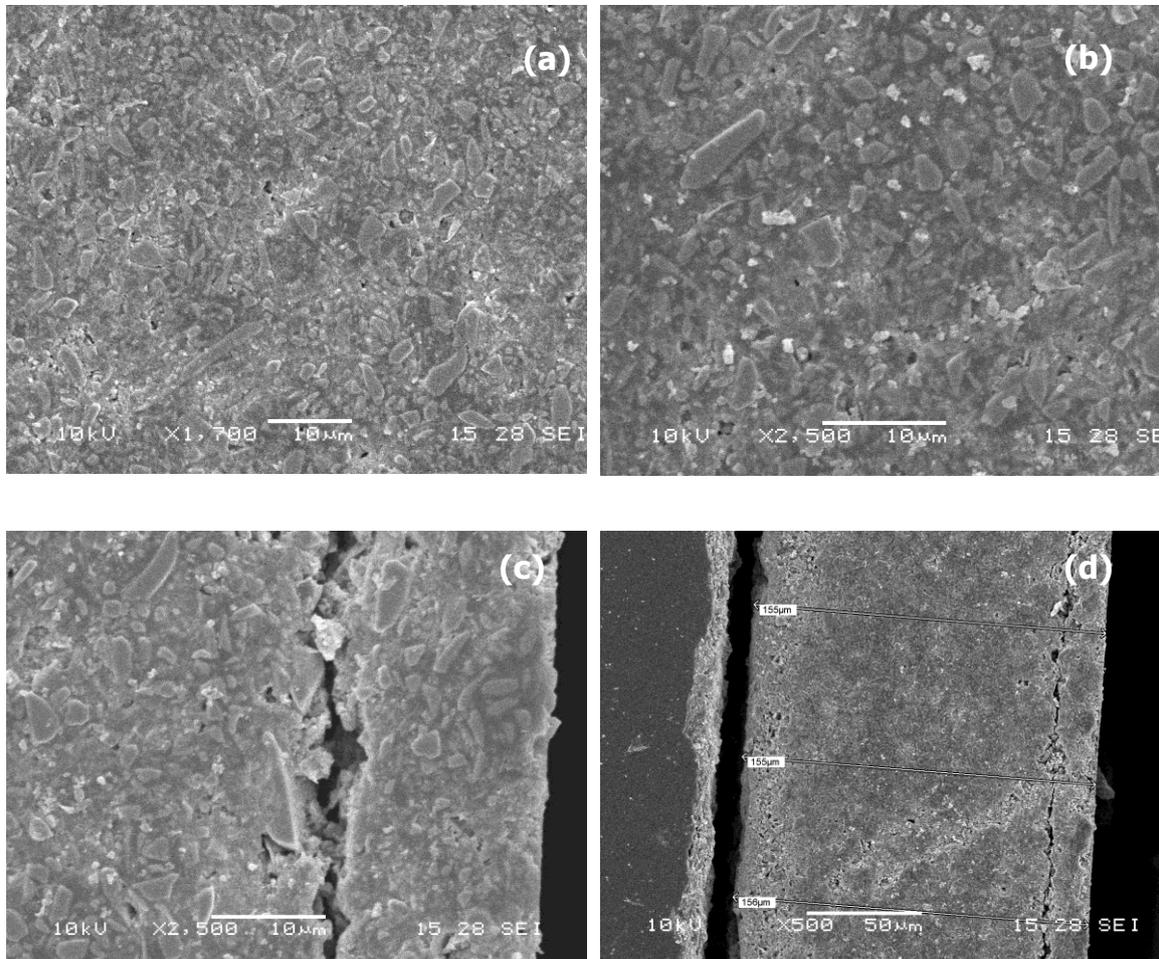


Figura 4.8 –Micrografías de SEM **(a)** 30% CCTO **(b)** 40% CCTO **(c)** 50% CCTO **(d)** 50% CCTO con medición de espesor.

En estas imágenes pueden observarse partículas irregulares, de distinta forma y tamaño. En las Figuras 4.8 (a) y (b) correspondientes a 30% y 40% de CCTO, se observa porosidad aislada y zonas con pequeñas aglomeraciones de partículas cerámicas. Sin embargo, en las figuras (c) y (d), con un 50% de carga, se observa porosidad continua, formando grietas que atraviesan el compuesto en sentido paralelo al sustrato. Además, en estas últimas imágenes se aprecia una mayor aglomeración de partículas, junto a zonas de elevada

porosidad concentrada. Estas observaciones justifican la caída en la constante dieléctrica en los compuestos con 50% de carga, y se vuelve a evidenciar las dificultades que aparecen al tratar de procesar compuestos con más de 50% en volumen de carga. Finalmente, en la Figura (d) se puede apreciar que el espesor de compuesto es 155 μm , lo cual es coherente con valores reportados para sistemas similares [46].

4.4 Conclusiones Parciales

- Los resultados experimentales demuestran que la incorporación de bajas concentraciones de partículas metálicas permite incrementar la permitividad, sin aumentos importantes en las pérdidas dieléctricas.
- La técnica de procesamiento por colada empleada en la obtención de compuestos Epoxi–Al no debe ser usada con porcentajes de partículas metálicas mayores al 20% en volumen, debido a la elevada porosidad generada.
- Los compuestos procesados con partículas de aluminio de $D_{50}=11\ \mu\text{m}$ y $D_{50}=44\ \mu\text{m}$ no poseen grandes diferencias en las propiedades dieléctricas. Sin embargo, para porcentajes en volumen mayor al 7,5% los compuestos con partículas más grandes parecen tener mejores propiedades. Esto se lo atribuye a las dificultades de procesamiento cuando se utilizan partículas pequeñas.
- La incorporación de CCTO en una matriz epoxi provoca un gran aumento de la constante dieléctrica (llegando a 56), sin modificar en gran medida las pérdidas.
- Para porcentajes en volumen cercanos a 50% de CCTO, la porosidad generada en las películas se vuelve continua y provoca grandes grietas, que disminuyen apreciablemente la constante dieléctrica. Por lo tanto, no deben usarse tales cargas para la obtención de compuestos mediante *dipping*.

Capítulo V

Sistemas trifásicos: Epoxi-Aluminio-CCTO

5.1 Introducción

Los compuestos de elevadas propiedades dieléctricas que combinan una matriz polimérica, partículas cerámicas y metálicas fueron desarrollados para mejorar las propiedades de los tradicionales sistemas bifásicos. Las mejoras en la constante dieléctrica de los compuestos que poseen sólo partículas metálicas se alcanzan para elevadas fracciones de relleno, cercanas a su límite de percolación. Como las partículas son conductoras, este límite no debe ser alcanzado porque se estarían formando caminos conductores continuos, perdiendo la funcionalidad del compuesto como dieléctrico. Si se introducen partículas cerámicas, éstas limitan la continuidad de estos caminos y evitan la percolación. Por lo tanto, con el uso de partículas de aluminio y CCTO en una matriz epoxi se busca combinar la elevada constante dieléctrica del cerámico, los infinitos condensadores que forma el aluminio en la matriz aislante y la ventajas de procesamiento que brinda la resina epoxi. Además, el reemplazo de partículas cerámicas por metálicas de pureza comercial puede disminuir los costos del material compuesto.

En este capítulo se reporta el procesamiento y el estudio de los compuestos Epoxi-Aluminio-CCTO.

5.2 Preparación de los compuestos Epoxi-Aluminio-CCTO

Se formularon compuestos con distintas fracciones de relleno buscando el conjunto de las mejores propiedades. Los compuestos preparados fueron (en porcentajes volumétricos de relleno):

- 10% CCTO – 30 y 40% Aluminio
- 20% CCTO – 10, 20 y 30% Aluminio
- 30% CCTO – 10 y 20% Aluminio

En las formulaciones de estos compuestos se buscó no superar el 50% de carga en volumen, para evitar los problemas concomitantes con el aumento de la viscosidad de la mezcla de partida, descritos en el Capítulo IV.

Inicialmente se pesaron y mezclaron cada uno de los componentes (epoxi, agente de curado, THF, aluminio y CCTO) en las proporciones descritas. La mezcla fue sometida a agitación, mediante agitador ultrasónico, durante uno o dos minutos.

Las películas del material compuesto fueron obtenidas por *dipping*, depositadas sobre sustratos de vidrio con un fino recubrimiento de oro depositado por *sputtering*. A continuación, el material se sometió a un proceso de curado en estufa, a 100°C durante 2 horas.

5.3 Caracterización de los compuestos

La Tabla 5.1 muestra los porcentajes reales de carga utilizados, obtenidos mediante TGA y el espesor de película obtenido.

% de CCTO y Al (en vol)	% de carga total (en peso)	% de carga real (en peso)*	Espesor de película (μm)
10 – 30	65	67	150
10 – 40	73	74	285
20 – 10	61	66	85
20 – 20	72	73	110
20 – 30	76	76	140
30 – 10	72	69	100
30 - 20	78	82	145

Tabla 5.1. Porcentaje de carga real y espesor de película de los compuestos trifásicos. *(Obtenido mediante TGA)

El espesor de las películas aumentó al aumentar el porcentaje en volumen de los compuestos. Los compuestos con 10% de CCTO y 30 o 40% de aluminio presentaron los mayores espesores. Durante el procesamiento de

estos dos sistemas, se observó que los mismos poseían mayor viscosidad que el resto, por lo que luego de la inmersión había poco escurrimiento de la mezcla y ésta secaba muy rápidamente, generando un gran espesor de film. Nuevamente, las fracciones reales de carga variaron en torno al valor formulado.

En el Capítulo IV se mostró que para 40% v/v de CCTO la constante dieléctrica a 2,5 kHz alcanza valores de $56\epsilon_0$ a temperatura ambiente. El reemplazo de partículas cerámicas por metálicas debería disminuir la constante dieléctrica del material compuesto, ya que éstas poseen bajas propiedades. Sin embargo, al estar en una matriz aislante se producen el efecto de infinitos condensadores ya nombrado. Con sólo 10% de CCTO y 30% de aluminio, la constante dieléctrica a temperatura ambiente posee la dependencia con la frecuencia que se muestra en la Figura 5.1.

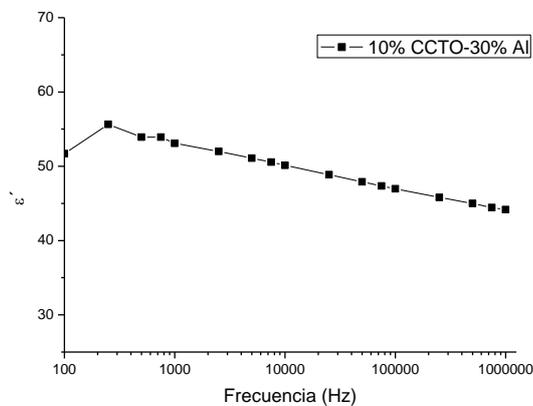


Figura 5.1 –Permitividad real en función de la frecuencia para 10% CCTO - 30% Al (a 30°C).

Como se observa en la Figura 5.1 la constante dieléctrica alcanza un valor de $52\epsilon_0$ a 2,5 kHz a temperatura ambiente. Este valor es muy elevado, y se consigue para compuestos con 30% de CCTO. La dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia es mayor que para otros compuestos con menor fracción volumétrica de carga (20 y 30% de CCTO), donde se observa una menor pendiente. Por otro lado, no se observa un aumento en las pérdidas ($\tan \delta < 0,075$ en todo el intervalo de frecuencias) tal como se podría esperar para compuestos con una mayor carga de partículas metálicas.

Cuando se estudiaron los compuestos epoxi – aluminio, no se logró alcanzar el límite de percolación, pese a trabajar con hasta 30% de carga. Para los compuestos formulados con 10% de CCTO y 40% de aluminio, se supera el límite de percolación, obteniendo un gran aumento de la constante dieléctrica a bajas frecuencias (por efecto de la conducción dc), pero valores de pérdidas aún mayores, como se muestra en las Figuras 5.2 y 5.3.

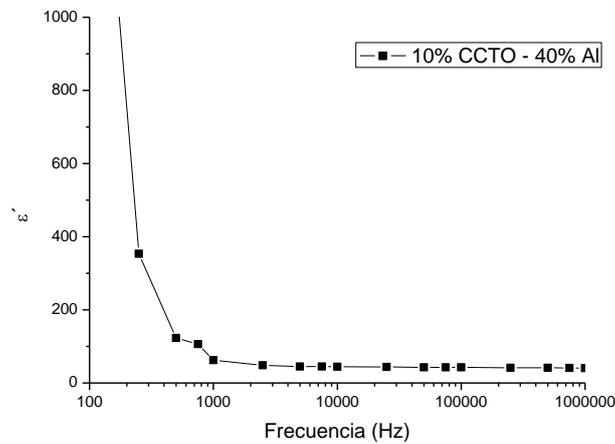


Figura 5.2 – Permitividad real en función de la frecuencia para 10% CCTO - 40% Al (a 30°C).

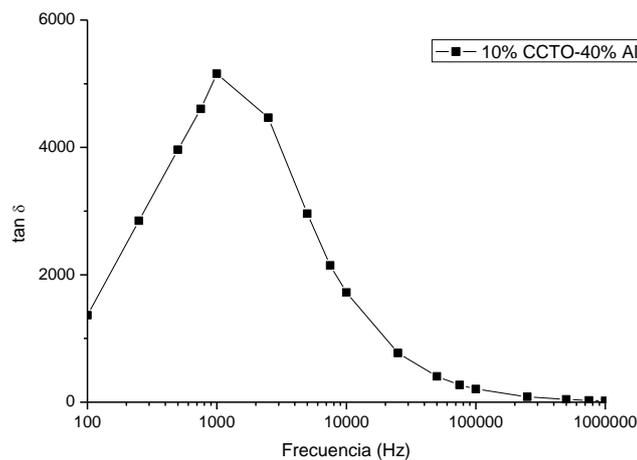
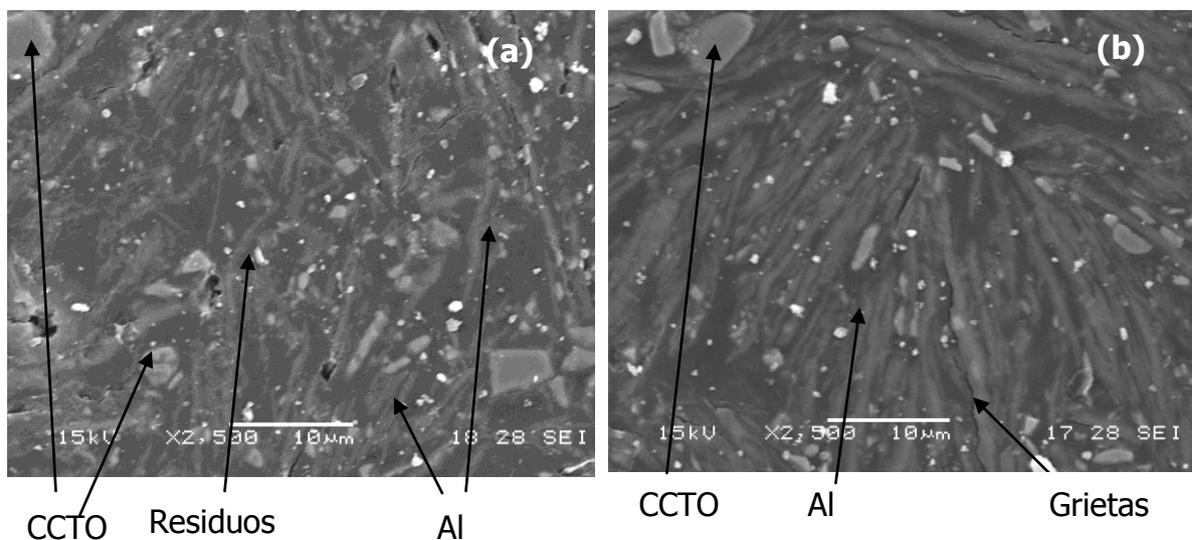


Figura 5.3 – Tangente de pérdidas en función de la frecuencia para 10% CCTO-40% Al (a 30°C).

Las pérdidas obtenidas demuestran que el material se vuelve conductor, formándose caminos continuos de partículas de aluminio. Esto fija un límite en la carga de aluminio que puede ser incorporada al compuesto, ya que para una

fracción en volumen mayor a 30%, el material se vuelve conductor y la funcionalidad como dieléctrico se pierde.

A continuación se muestran las imágenes de SEM para los compuestos de 10% de CCTO y 30-40% de aluminio. Se aprecia claramente en los compuestos con 40% de Al que las partículas metálicas se encuentran en contacto, o sea percoladas, explicando los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento dieléctrico. Por otro lado, en los compuestos con 10% de CCTO y 30% Al, las partículas cerámicas se ubican entre las partículas metálicas y evitan que las mismas formen caminos continuos. En ambos compuestos se observan puntos blancos, probablemente provenientes de residuos del pulido que no pudieron ser eliminados en el posterior lavado. Se observa que estas muestras no presentan una gran porosidad, pero muestran pequeños defectos superficiales, como grietas (por adhesión deficiente entre la matriz y las partículas o expansión diferencial) o huecos por remoción de partículas. Las partículas de aluminio se distinguen de las de CCTO por tener una dimensión más larga que las otras, tipo placas alargadas. No fue posible distinguir las fases mediante microscopía con electrones retrodispersados debido a la mala calidad de imagen obtenida.



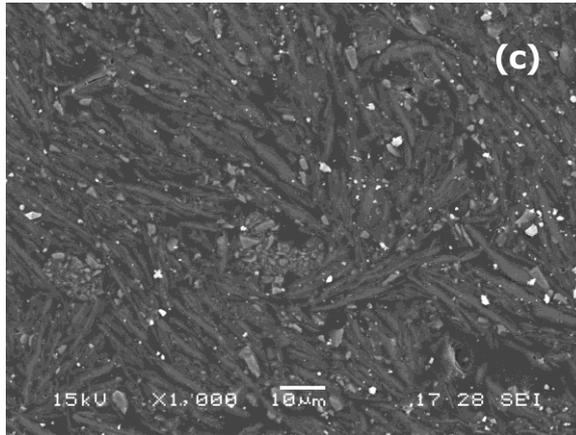


Figura 5.4 –Micrografías de SEM **(a)** CCTO 10% Al 30% 2500X **(b)** CCTO 10% Al 40% 2500X **(c)** CCTO 10% Al 40% 1000X.

Luego se formularon compuestos con 20% de fracción volumétrica de CCTO y distintas proporciones de aluminio (10, 20 y 30%). Estos compuestos no demostraron ser conductores, y poseen muy buenas propiedades dieléctricas, como se muestra en las Figuras 5.5 y 5.6.

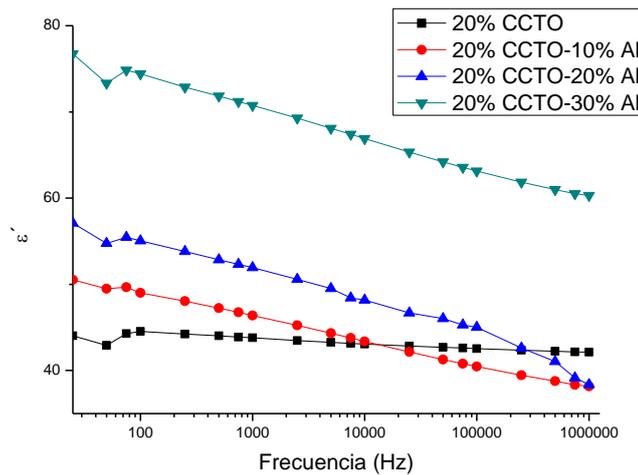


Figura 5.5 – Permitividad real en función de la frecuencia para 20% CCTO y distintas fracciones de aluminio (a 30°C).

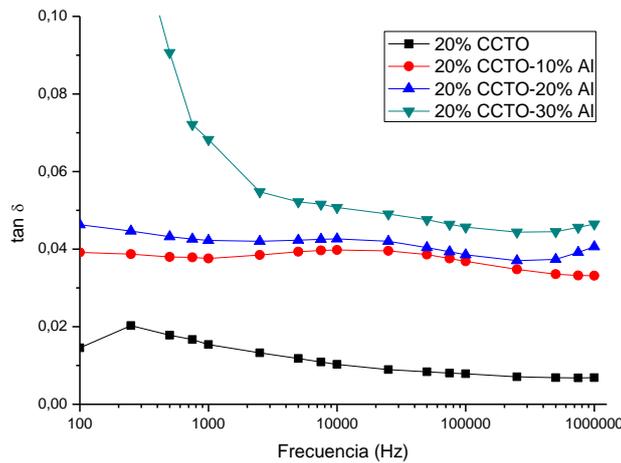


Figura 5.6 – Tangente de pérdidas en función de la frecuencia para 20% CCTO y distintas fracciones de aluminio (a 30°C).

El agregado de partículas de aluminio aumenta la constante dieléctrica de los compuestos con 20% de CCTO para todas las fracciones estudiadas. Sin embargo, como fue remarcado anteriormente, a medida que aumenta la fracción volumétrica de carga, se observa una mayor dependencia con la frecuencia, caracterizada por una mayor pendiente de la curva ϵ' vs frecuencia. El compuesto 20% CCTO – 30% Al alcanza valores de constante dieléctrica muy elevados, siendo superior a $70\epsilon_0$ para frecuencias menores a 1 kHz. Estos resultados son muy satisfactorios, teniendo en cuenta que sólo se utiliza un 20% de carga cerámica, en los sistemas bifásicos de CCTO, con el doble de carga de CCTO se alcanza una constante dieléctrica del 82% comparada con la del sistema 20% CCTO – 30% Al. En contrapartida, el aumento de carga metálica lleva a un incremento de las pérdidas, debido a la mayor conductividad del compuesto, como se observa en la Figura 5.6. En la Figuras 5.7 y 5.8 se puede ver el incremento que sufre la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas como resultado del aumento de la fracción volumétrica de aluminio, en un compuesto con 20% de CCTO a 2,5 kHz y 30°C

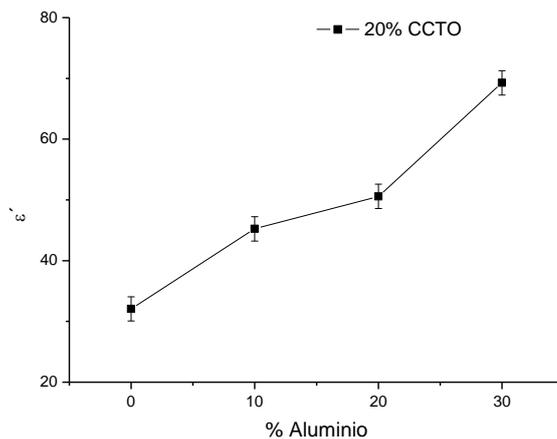


Figura 5.7 – Permitividad real en función de la fracción volumétrica de Al, para 20% CCTO y 2,5 kHz (a 30°C).

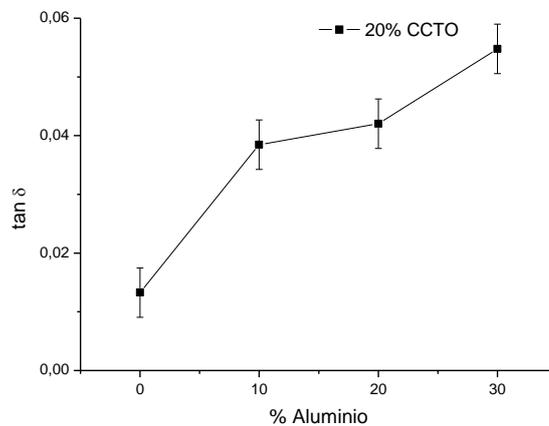


Figura 5.8 – Tangente de pérdidas en función de la fracción volumétrica de Al, para 20% CCTO y 2,5 kHz (a 30°C).

El aumento de la constante dieléctrica con el agregado de partículas de aluminio es notable, sobre todo para fracciones de carga mayores al 20%. Si bien las pérdidas aumentan hasta 4 veces con respecto a las de 0% Al, se mantienen en valores muy aceptables ($\tan \delta < 0,06$).

Las imágenes de SEM de los compuestos con 20% de CCTO y diferentes proporciones de Al se muestran en la Figura 5.9. Se aprecia claramente que con el aumento de carga la densidad de partículas aumenta, y se incrementa el contacto entre ellas en los compuestos 20% CCTO y 30% Al. Sin embargo, en estos compuestos las partículas cerámicas se ubican entre las metálicas y evitan la percolación del aluminio y la consecuente pérdida de propiedades

dieléctricas. Se observa la formación de microgrietas, sobre todo en los bordes de las partículas. También se observan defectos superficiales, que pueden provenir del arranque de partículas durante el lijado. Se puede apreciar la amplia distribución de tamaño de partículas del CCTO y la forma irregular, pero con dimensiones similares, a diferencia del aluminio que posee una dimensión mucho mayor que las otras dos. Se puede apreciar que el material no es microestructuralmente homogéneo, sino que existen zonas con aglomeraciones de partículas y áreas sin relleno.

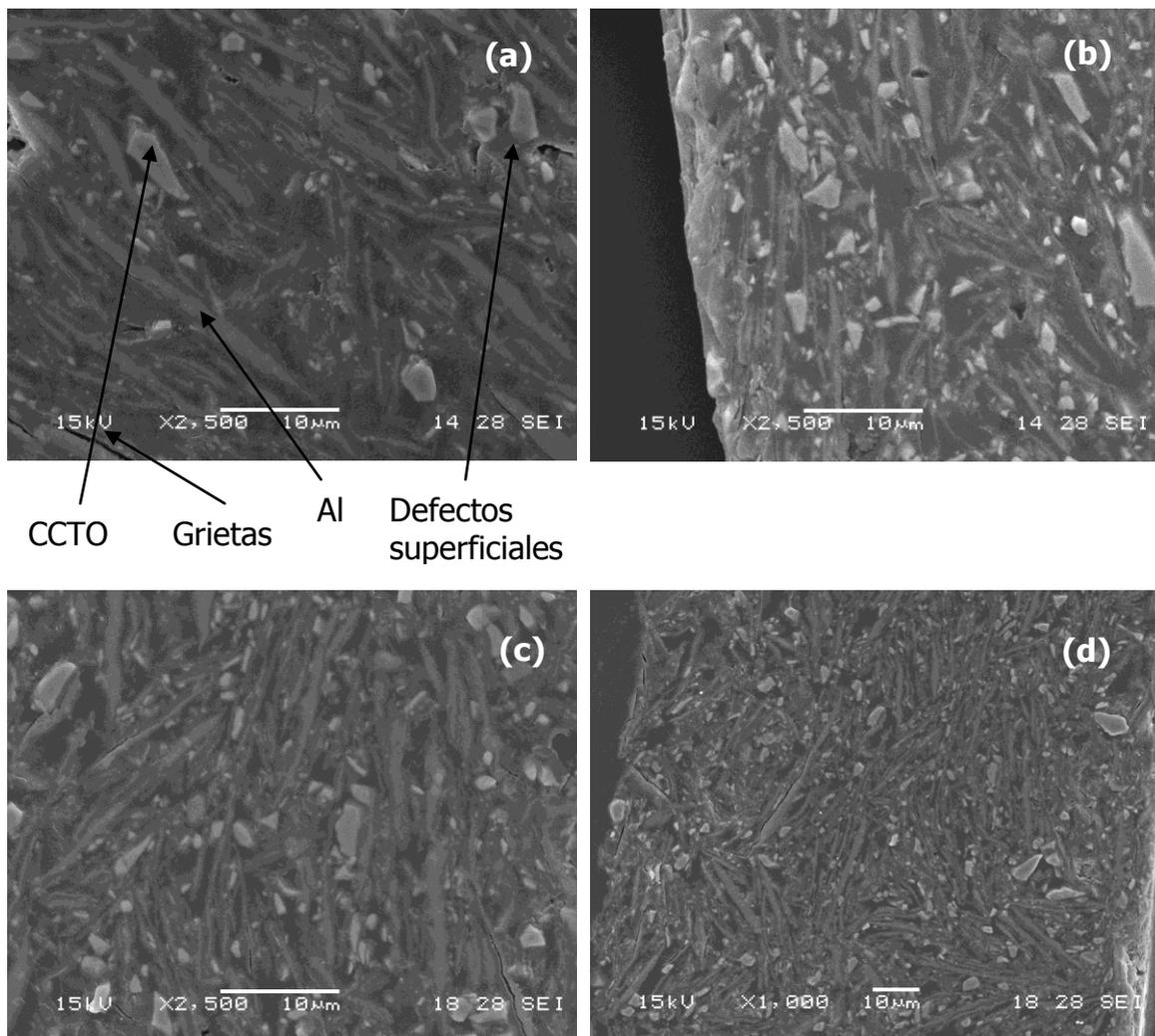


Figura 5.9 –Micrografías de SEM **(a)** CCTO 20% Al 10% 2500X **(b)** CCTO 20% Al 20% 2500X **(c)** CCTO 20% Al 30% 2500X **(d)** CCTO 20% Al 30% 1000X .

Por último, el sistema formulado con 30% de CCTO y distintas fracciones volumétricas (0, 10 y 20%) de partículas de aluminio muestra el comportamiento dieléctrico representado en las Figuras 5.10 y 5.11.

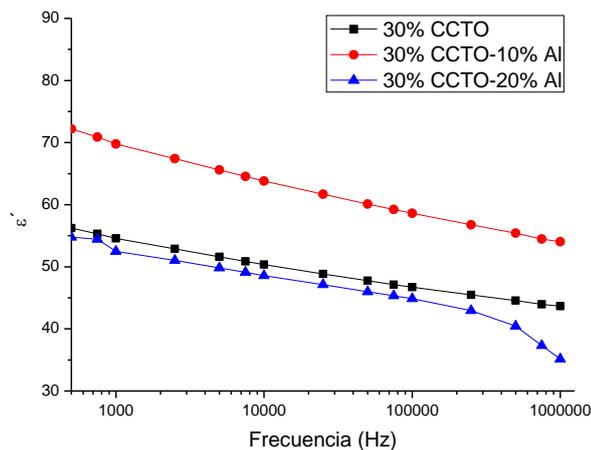


Figura 5.10 – Permitividad real en función de la frecuencia para 30% CCTO y distintas fracciones de aluminio (a 30°C).

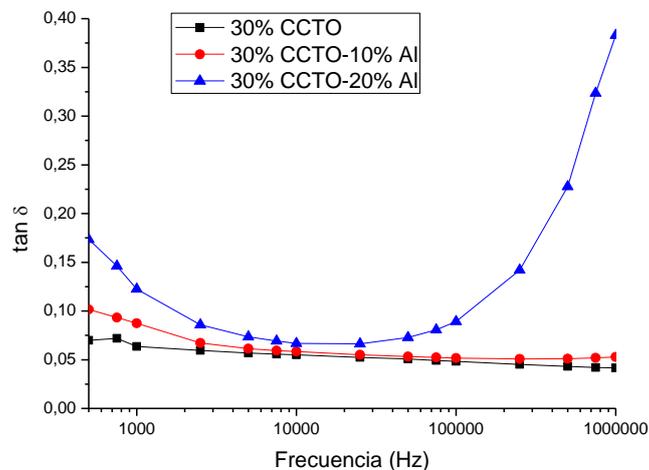


Figura 5.11 – Tangente de pérdidas en función de la frecuencia para 30% CCTO y distintas fracciones de aluminio (a 30°C).

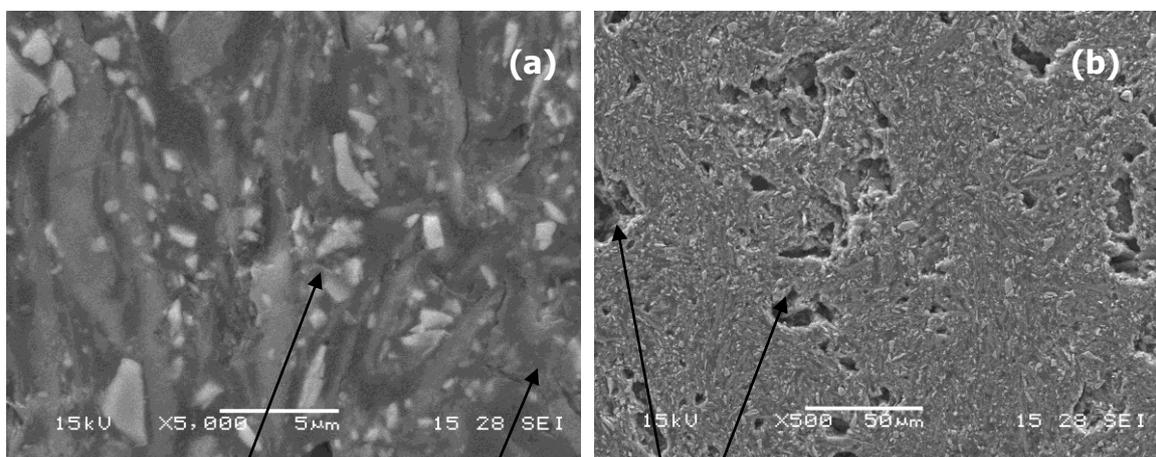
El agregado de 10% de aluminio genera un aumento de la constante dieléctrica, de más de 10 unidades a lo largo de las frecuencias medidas. Este es un cambio considerable, teniendo en cuenta la pequeña fracción de partículas metálicas agregadas. Las pérdidas sólo se incrementan a bajas frecuencias.

Al analizar el compuesto con 30% de CCTO y 20% de aluminio, se puede observar que la curva de constante dieléctrica en función de la frecuencia prácticamente copia a la del compuesto sin aluminio. Por otra parte, las pérdidas crecen en un orden de magnitud para elevadas frecuencias de medición, debido a la mayor conductividad del compuesto. Los anteriores

resultados nuevamente evidencian los problemas que surgen al utilizar elevados porcentajes en volumen de carga.

Con el aumento de la viscosidad de la mezcla, se repiten los problemas de porosidad por aire ocluido o escasa evaporación del tetrahidrofurano (ya que la difusión se ve disminuida con el aumento de la viscosidad), formándose grietas continuas y otros defectos microscópicos. Debe tenerse en cuenta que, al trabajar en fracciones de carga volumétricas, el porcentaje en peso para tener un compuesto de CCTO con 30% en volumen es 65% en peso. Por otro lado, un compuesto de 30% en volumen de Al equivale a un 49% en peso. Es por este motivo, que al formular los compuestos con 30% de CCTO y 20% de Al se está trabajando con 78% de carga en peso, lo que genera problemas asociados a la viscosidad de la mezcla (mojado de partículas, difícil escurrimiento, mojado de sustrato, mala dispersión, etc).

Lo enunciado anteriormente se corrobora con las imágenes de microscopía electrónica de barrido. Se puede apreciar claramente la gran porosidad de los compuestos con 30% de CCTO y 20% de aluminio. Si bien la porosidad es aislada, el porcentaje es muy elevado y provoca las caídas en las propiedades dieléctricas anteriormente nombradas. Se puede apreciar el marcado aumento de CCTO entre las partículas de aluminio (formando aglomerados), cuando se compara con los otros sistemas. Se observa que el aluminio no se encuentra en contacto directo, conforme a los resultados del análisis del comportamiento dieléctrico.



CCTO
aglomerado

Grietas

Poros

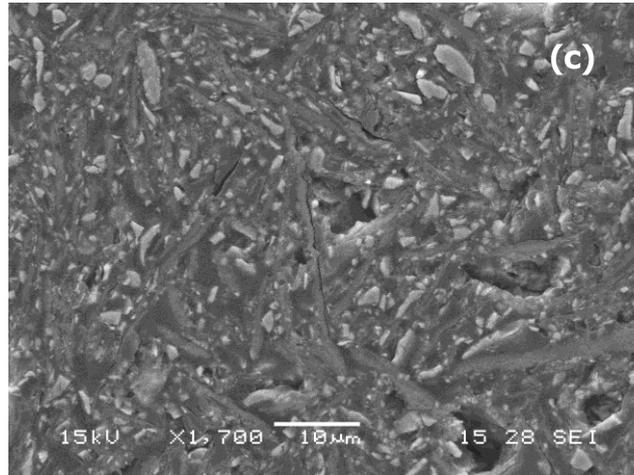


Figura 5.12. –Micrografías de SEM **(a)** CCTO 30% Al 10% 5000X **(b)** CCTO 30% Al 20% 500X **(c)** CCTO 30% Al 20% 1700X.

Cuando se comparan los valores obtenidos con compuestos trifásicos de similares características, se aprecia que las propiedades encontradas resultan muy satisfactorias. Para Epoxi - 50% BaTiO₃ – 15% Al [46] se obtuvo una constante dieléctrica de 50ε₀ a 2,5 kHz y 30°C. En los sistemas formulados, se obtuvo una constante de 69 ε₀ para 20% de CCTO y 30% de Al en las mismas condiciones, con 15% menos de carga volumétrica de relleno y sólo 20% de carga cerámica. Por otra parte, usando sólo 1% de partículas de plata nanométricas y 39% de BaTiO₃, la constante llegó a 55 a 2,5 kHz y 30°C [46], resultado similar al obtenido con 20% de CCTO y 20% de aluminio. Esto vuelve a evidenciar las ventajas del uso de partículas de pequeño tamaño en las propiedades finales.

5.3 Conclusiones Parciales

- El agregado de partículas de aluminio a los compuestos Epoxi-CCTO provoca un aumento de la permitividad real debido a efectos capacitivos, pero así también en las pérdidas, como consecuencia del aumento en la conductividad electrónica. Sin embargo, para la mayoría de los sistemas, $\tan \delta$ se mantiene en valores aceptables
- Para el sistema 10% CCTO-40% Al se alcanza el límite de percolación de las partículas metálicas, y provoca la pérdida en la funcionalidad del compuesto como dieléctrico. Esto fija un máximo de carga de 30% de Aluminio, para que el material no sea conductor.
- La elevada viscosidad de las suspensiones iniciales provocan problemas a nivel microestructural, como grietas y poros, lo que se traduce en una caída en las propiedades dieléctricas. Estos efectos se manifiestan claramente en compuestos con elevada fracción en peso de carga, como 30% CCTO-20% Al. Para evitar estos inconvenientes, no se debe superar el 50% de carga en volumen de carga.
- Los sistemas trifásicos 20% CCTO-30% Al formulados alcanzan una permitividad real de $70\epsilon_0$, con pérdidas inferiores a 0,06, lo que los hace competitivos frente a otros sistemas similares.

Capítulo VI

CONSIDERACIONES FINALES

Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento dieléctrico de materiales compuestos en base a Epoxi, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ y Aluminio, y la influencia de las técnicas de procesamiento en las propiedades finales de estos materiales. Se pueden enumerar las siguientes conclusiones:

1. El CCTO posee una constante dieléctrica muy alta, que lo hace apto para el desarrollo y fabricación de dispositivos electrónicos. Al estar compuesto por óxidos y carbonatos de pureza comercial, y sinterizarse por reacción en estado sólido, el CCTO posee un bajo costo, lo que lo hace aún más factible para el uso en electrónica. A pesar de esto, las pérdidas a bajas frecuencias son elevadas, y la dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia es importante, por lo que deben analizarse las probables aplicaciones y el efecto de dopantes. La constante dieléctrica de este cerámico se puede aproximar con buenos resultados a partir de un modelo de condensadores de barreras internas, formado por granos semiconductores y bordes de grano aislantes.
2. Las partículas de aluminio dispersas en epoxi actuaron como pequeños condensadores, provocando considerables aumentos de la constante dieléctrica, frente a pequeños aumentos de las pérdidas que se mantienen en valores aceptables. La percolación de las partículas de aluminio se alcanza entre 30 y 40% de fracción en volumen de cargas y fija un límite máximo para la incorporación de relleno metálico en estos compuestos. Por lo general se observa un aumento en las propiedades dieléctricas con la disminución de tamaño de partículas por el aumento de los efectos capacitivos, pero en el caso de partículas con $D_{50}=11 \mu\text{m}$ y

$D_{50}=44 \mu\text{m}$ no se apreció esta mejora, probablemente por dificultades de mezcla y procesamiento.

3. Las técnicas de procesamiento para la obtención de compuestos tuvieron una gran influencia en las propiedades finales del material. Mediante colada se obtuvieron compuestos altamente porosos, pero con espesor controlado. Como la concentración de THF que puede usarse es baja por la dificultad de evaporación del mismo, la mezcla de los componentes es más difícil y el aire atrapado genera grandes defectos. Por esto, la técnica de colada debe reservarse exclusivamente para compuestos con baja carga (menor del 20%). Por otro lado, la técnica de *dipping* permitió obtener compuestos con mayor fracción en volumen de partículas de aluminio.
4. El THF permitió alcanzar elevadas fracciones volumétricas de carga en los compuestos obtenidos por *dipping*. Sin embargo, la elevada viscosidad de la resina utilizada no permitió superar el 50% en volumen de carga.
5. Los compuestos Epoxi-CCTO presentaron muy buenas propiedades dieléctricas, alcanzando una constante de $57\epsilon_0$ a 2,5 KHz y pérdidas menores a 0,06. La fracción de carga cerámica debe mantenerse entre 40 y 50% en volumen, para evitar la formación de grietas y poros, producidos por el peso propio de la película y por el aire ocluido. Usando fracciones en volumen de hasta 40%, las propiedades obtenidas son muy aceptables, cuando se las compara con compuestos similares conformados con partículas de titanato de bario en mayores concentraciones.
6. El agregado de partículas de aluminio provoca un aumento en la constante dieléctrica de los compuestos Epoxi-CCTO. De esta forma, los compuestos Epoxi-CCTO-Al llegan a tener una constante dieléctrica de

$69\epsilon_0$ a temperatura ambiente y 2,5 kHz. Sin embargo, la incorporación de partículas conductoras genera un aumento de $\tan \delta$, que se mantiene en valores aceptables ($<0,08$) para la mayoría de los sistemas, pero puede ser muy elevado para sistemas percolados.

7. Los sistemas que presentaron las mejores propiedades se muestran a continuación:

- Epoxi - 30% CCTO: $\epsilon' = 53\epsilon_0$, $\tan \delta = 0,059$
- Epoxi - 40% CCTO: $\epsilon' = 56\epsilon_0$, $\tan \delta = 0,064$
- Epoxi - 10% CCTO - 30% Al: $\epsilon' = 52\epsilon_0$, $\tan \delta = 0,055$
- Epoxi - 20% CCTO - 20% Al: $\epsilon' = 51\epsilon_0$, $\tan \delta = 0,042$
- Epoxi - 20% CCTO - 30% Al: $\epsilon' = 69\epsilon_0$, $\tan \delta = 0,055$
- Epoxi - 10% CCTO - 30% Al: $\epsilon' = 67\epsilon_0$, $\tan \delta = 0,067$

Se puede apreciar que las fracciones en volumen que dan las propiedades óptimas se encuentran entre 30 y 50% dependiendo del sistema. Para la obtención de mejores propiedades se debería trabajar con una mezcla de menor viscosidad y establecer un acoplamiento efectivo entre la matriz y las partículas para evitar efectos interfaciales que provocan la divergencia de las propiedades con respecto a las ideales.

Acciones pendientes

A continuación se detallan los temas pendientes a fin de poder desarrollar un concepto más acabado del tema:

- Optimizar rutas de procesamiento para obtener películas finas bajo requerimientos reales de dispositivos electrónicos.
- Utilización de agentes de acoplamiento entre partículas de CCTO y una matriz epoxi.
- Estudiar la adhesión del compuesto a sustratos, y otras propiedades mecánicas que simulen condiciones reales de uso.

REFERENCIAS

- [1] Jianwen Xu, C.P. Wong, *Comp. Part A*, 38 (2006), 13.
- [2] Kobayashi Y, Tanase T, Tabata T, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2008), 117.
- [3] Shri Prakas B, Varma KBR, *Comp. Sci. and Tech.*, 67 (2007), 2363.
- [4] Jackson M, Pecht M, Bok Lee S, Sandborn P; *Integral, Embedded, and Buried Passive Technologies*, Chapman & Hall, Londres, UK, 2004.
- [5] Rector J, "Economic and Technical Viability of Integral Passives", IMAPS 3rd Advanced Technology Workshop on Integral Passives Technology, April 17-18. 1998.
- [6] R. P. Sheldon, *Composite Polymeric Materials*. London: Applied Science Publishers, 1982.
- [7] R. N. Rothon and M. Hancock, *Particulate-Filled Polymer Composites*, Longman 1995, pp. 1.
- [8] F. P. Gerstle, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 3, J. I. Kroschwitz, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, Eds. New York: John Wiley and Sons, 1985.
- [9] R. E. Newnham and J. R. Giniewicz, "Nonmechanical Properties of Composites," *Comprehensive Composite Materials*, vol. 1, A. Kelly and C. Zweben, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2000, pp. 431.
- [10] L. A. Momoda, "The Future of Engineering Materials: Multifunction for Performance-Tailored Structures," Tenth Annual Symposium on Frontiers of Engineering, Irvine, CA, 2004.
- [11] W. Caseri, *Macromolecular Rapid Communications*, 21 (2000), 705.
- [12] Slenes K and Law K, "A Polymer-Ceramic Composite for Integral Capacitors", IMAPS 3rd Advanced Technology Workshop on Integral Passives Technology, April 17-18. 1998.
- [13] Ramesh S., Shutzberg B. A., Haung C., Gao J., Giannelis E. P., *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 26 (2003), 17.
- [14] Bai Y, Cheng ZY, Bharti V, Xu HS, Zhang QM, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000), 3804.

- [15] Kuo DH, Chang CC, Su TY, Wang WK, Lin BY; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 9 (2001), 1171.
- [16] Curran SA, Zhang D, Wondmagegn WT, Ellis AM, Cech J, Roth S, Carroll DL, *Journal of Materials Research*, 21 (2006), 1071.
- [17] Chen R, Wang X, Gui Z, Li LT; *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003),1022.
- [18] Shri Prakas B, Varma KBR, *Comp. Sci. and Tech.*, 67 (2007), 2363.
- [19] Oliver W C, Pharr G M J. *Mater. Res.*, 7 (1992), 1564.
- [20] Fasce LA, Costamagna V, Pettarin V, Strumia M, Frontini P M, *eXPRESS Polymer Letters* 2, (2008), 779.
- [21] Deepak Pattanayak K , Prasad R C, Rao B T, Rama Mohan T R, *J. Amer. Ceram. Soc.* 89, (2006), 2172.
- [22] Seunghwa Kwon, Effects of Doping, Cation Stoichiometry, and the Processing Conditions on the Dielectric Properties of High-K CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics, Tesis Doctoral Oregon State University, 2008.
- [23] M.A. Subramanian, D. Li, N. Luang. *Solid State Chem* 151 (2000), 323.
- [24] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, and S. M. Shapiro, *Solid State Commun.* 115 (2000), 217
- [25] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez, *Science* 293 (2001), 673
- [26] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, and A. R. West, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), 2153
- [27] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, *Adv. Mater.* 2 (1990), 132
- [28] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, M. A. Subramanian, and A.P. Ramirez, *Phys. Rev. B* 67 (2003), 92106
- [29] A.J.Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics*, Chapman & Hall, Londres UK (1990).
- [30] Valim, Souza, *Physical Review*, B 70 (2004), 132103.
- [31] Kolev, Bontchev, *Physical Review*, B 66 (2004), 132102.
- [32] Mohamed J, Hutagalung, Ain, Deraman, *Materials Letters* 61 (2007), 1835.

- [33] Fayat, Julián, *Desarrollo de Varistores de SnO₂ para protección de redes*, 2001. Tesis de grado, UNMdP.
- [34] Ramirez M.A., Bueno P.R., Varela I.A., Longo E, *Physical Review B* 89 (2006), 212102.
- [35] Deligoz E, Colakoglu K, Ciftci Y O, *J. Phys.Chem. Solids* 69 (2008) 859.
- [36] Schneider G A, Heder V *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999), 1299.
- [37] Ramírez MA, Rubio-Marcos F, Fernández J F, Lengauer M, Bueno PR, Longo E, Varela JA, *J. Amer. Ceram. Soc.* 91 (2008), 3105.
- [38] Letcher TM, Bricknell BC; *J. Chem Eng Data*, 41 (1996), 166.
- [39] Hong S-G, Wu C-S; *J Thermal Analysis and Calor*, 59 (2000), 711.
- [40] Vijay Immanuel Raman, "*Design of Nanoporous Polymer Networks Using a Reactive Encapsulation of Solvent*", Doctor of Philosophy, Drexel University, EEUU, February 2005.
- [41] Hua FJ, Park TG, Lee DS; *Polymer*, 44 (2003), 1911.
- [42] Maxwell JC, *Electricity and Magnetism*, Vol. 1, Clarendon Press, Oxford, 1892, p. 542.
- [43] L. Ramajo, M.M. Reboredo, M.S. Castro, *Revista Matéria*, 10 (4) (2005), 556.
- [44] Qi L, Lee B, Samuels W, Exarhos G, *J. Polym Sci*, 102 (2006), 967.
- [45] Wen-Zhong Cai, Shan-Tung Tu and Jian-Ming Gong, *Compos Mater*, 40 (2006), 2131.
- [46] L. Ramajo, *Procesamiento y propiedades de materiales compuestos Epoxi/BaTiO₃ para su utilización en la fabricación de condensadores integrados*, Tesis Doctoral UNMdP, 2007.