

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
  
ESPAÑA

① Número de publicación: **2 222 081**

② Número de solicitud: 200300702

⑤ Int. Cl.

**C04B 35/50** (2006.01)

**H01L 41/187** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **25.03.2003**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2005**

Fecha de la concesión: **10.07.2006**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:  
**26.06.2006**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.08.2006**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.08.2006**

⑰ Titular/es:

**Universidade de Santiago de Compostela  
Edificio CACTUS-CITT-Campus Sur  
15782 Santiago de Compostela, A Coruña, ES  
Universidade da Coruña**

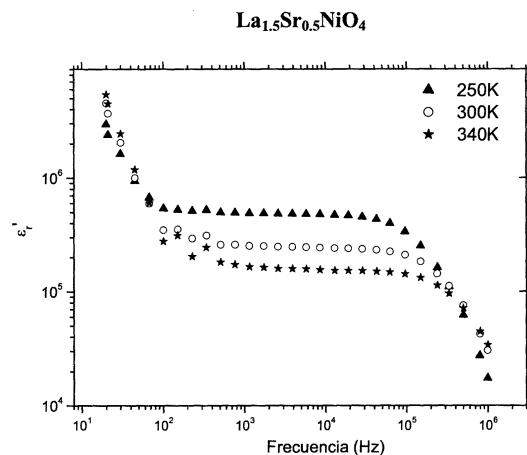
⑱ Inventor/es: **Rivas Rey, José;  
Señaris Rodriguez, María Antonia;  
Mira Pérez, Jorge;  
Fondado Fondado, Alfonso y  
Rivas Murias, Beatriz**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Nuevo material dieléctrico con permitividad colosal basado en óxidos mixtos con orden de carga a temperatura ambiente o superior.**

㉑ Resumen:

Nuevo material dieléctrico con permitividad colosal basado en óxidos mixtos con orden de carga a temperatura ambiente o superior para la utilización como material de muy alta permitividad dieléctrica efectiva, caracterizado por tener una estructura derivada de la perovskita, por presentar el fenómeno de orden de carga, el fenómeno de orden de espín y una composición  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4$  exhibe permitividades dieléctricas efectivas a temperatura ambiente muy elevadas en un amplio rango de frecuencias.



ES 2 222 081 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Nuevo material dieléctrico con permitividad colosal basado en óxidos mixtos con orden de carga a temperatura ambiente o superior.

Nuevo material dieléctrico con alta permitividad basado en el niquelato  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4$  que a temperatura ambiente presenta el fenómeno electrónico de orden de carga. Esta patente se relaciona con la presencia en este compuesto de permitividades dieléctricas muy elevadas, desde baja frecuencia hasta alta frecuencia, lo que permite una nueva, amplia y variada aplicación de este material en dispositivos eléctricos y electrónicos.

La obtención de materiales con alta permitividad dieléctrica constituye hoy en día uno de los retos más importantes de las nuevas tecnologías y ello es debido fundamentalmente a su aplicación en el desarrollo de condensadores de alta capacidad, que tienen un interés doble: por un lado como almacenadores de energía, y por otro como elementos capacitivos en circuitos miniaturizados. Los sistemas capacitivos fabricados con materiales dieléctricos de permitividades elevadas tienen una importante cuota de mercado y son siempre elementos clave en el desarrollo de muchos componentes competitivos de los dispositivos de gran consumo de las industrias eléctricas y electrónicas actuales. Además, son elementos imprescindibles en la fabricación de transductores y actuadores, y en aplicaciones de memoria, cuando la alta constante dieléctrica va acompañada de la existencia de propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas, respectivamente, como es muy frecuente.

Actualmente los materiales que presentan las más altas permitividades dieléctricas pertenecen a la familia de los denominados "ferroeléctricos", sustancias que muestran un momento dipolar eléctrico permanente incluso en ausencia de un campo eléctrico exterior. En estos materiales, el estado ferroeléctrico aparece porque el centro de cargas positivas de la red atómica no coincide con el centro de las cargas negativas. Es decir, el origen último del estado ferroeléctrico es estructural. Usualmente los materiales ferroeléctricos pueden clasificarse en dos grupos principales: orden-desorden y de "desplazamiento". Los primeros incluyen materiales con enlaces de hidrógeno como el  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y sales isomórficas; y los segundos incluyen perovskitas del tipo  $\text{BaTiO}_3$  y compuestos relacionados.

La existencia de otros materiales ferroeléctricos alternativos basados en mecanismos exclusivamente electrónicos es un tema científico reciente de gran interés tecnológico, y actualmente materia de controversia (P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, and A. Loidl; "Origin of apparent colossal dielectric constants", *Physical Review B*, Vol. **66**, pp. 052105-1-4 (2002)). La posible existencia de este tipo de materiales suele asociarse a: 1) Sistemas con ondas de densidad de carga. 2) Materiales con transiciones del tipo metal-aislante. 3) Sistemas electrónicos altamente correlacionados.

Recientemente se han llevado a cabo medidas de capacidad y constante dieléctrica en manganitas con orden de carga, en concreto en el compuesto  $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  que presenta una transición de orden de carga alrededor de 225 K, encontrando muy por debajo de temperatura ambiente (en cualquier caso a temperaturas inferiores a 225 K), un comportamiento capacitivo intrínseco, probablemente debido a la formación de dipolos eléctricos de gran momento dipolar (F. Rivadulla, M. A. López-Quintela, L. E. Hueso, C. Jardón, A. Fondado, J. Rivas, M. T. Causa, R. D. Sánchez; "Strong ferro-antiferromagnetic competition and charge ordering in  $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ ", *Solid State Communications*, Vol. **110**, pp. 179-183 (1999); C. Jardón, F. Rivadulla, L. E. Hueso, A. Fondado, J. Rivas, M. A. López Quintela, R. Zysler, M. T. Causa, P. Sande; "Experimental study of charge ordering transition in  $\text{Pr}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vols. **196-197**, pp. 475-476 (1999)).

La presente invención se relaciona con el descubrimiento de un material que a temperatura ambiente muestra constantes dieléctricas muy elevadas, y que es un óxido mixto que lleva asociado el fenómeno electrónico de orden de carga: el compuesto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4$ .

Como mostraremos en los siguientes párrafos este material presenta a temperatura ambiente valores de permitividades dieléctricas uno o dos (e incluso más) órdenes de magnitud superiores a los materiales ferroeléctricos convencionales (G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. **82**, pp. 797-818, (1999)), abriendo de este modo la posibilidad de desarrollar condensadores de alta capacidad, y de gran interés práctico para muchos dispositivos eléctricos y electrónicos de uso común en la tecnología y la vida diaria.

*Síntesis, estructura y temperatura de orden de carga del compuesto:  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4$*

\* *Síntesis mediante un método sol-gel*

La síntesis de este compuesto se realizó mediante el denominado método Pechini. Para ello se partió de las cantidades estequiométricas del óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , Aldrich, pureza 99.99%), carbonato de estroncio ( $\text{SrCO}_3$ , Aldrich, pureza 98 + %) y nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, pureza 99 + %). También se utilizaron ácido cítrico ( $\text{HOC}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ , Aldrich, pureza analítica) y etilenglicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , Probus, pureza analítica).

El procedimiento fue el siguiente: se disolvió el óxido de la tierra rara en una disolución de ácido nítrico ( $\approx 30\%$ ) que se evaporó lentamente hasta la formación del nitrato. A continuación se disolvió el nitrato obtenido, junto al carbonato de bario y al nitrato de níquel hexahidratado en 10 mL de una disolución de ácido cítrico 1M.

## ES 2 222 081 B2

Después se llevó la disolución obtenida hasta un volumen de 100 mL, añadiendo agua destilada, y finalmente se le adicionaron 10 mL de etilenglicol. Esta disolución se evaporó lentamente a 200°C, hasta la formación de un gel viscoso de color marrón y se continuó evaporando a una temperatura  $\approx 110^\circ\text{C}$  hasta su solidificación.

- 5 La resina obtenida se trató a 400°C durante una hora para eliminar la materia orgánica, y las cenizas resultantes se molieron y posteriormente se sometieron a los siguientes tratamientos térmicos detallados en la tabla, hasta obtener la fase deseada:

10	Tratamiento	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
	Temperatura (°C)	600	700	800		900	1000	
15	Tiempo (horas)	24	24	48	69	24	24	24
	Polvo/Pastilla	Polvo	Polvo	Polvo		Pastilla	Pastilla	
	Enfriamiento (°C/min.)	10	10	10		0.7	0.7	

20 Los tratamientos térmicos a temperaturas elevadas se efectuaron en hornos de mufla usando navéculas y crisoles de alúmina y después de cada tratamiento térmico se hicieron moliendas intermedias en un mortero de ágata.

El material obtenido es monofásico.

25 \* *Estructura cristalina y orden de carga*

Este compuesto presenta una estructura cristalina tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , que se puede considerar una variante laminar de la perovskita, y está constituida por planos de octaedros  $[\text{NiO}_6]$  que alternan con planos tipo cloruro sódico  $[(\text{La}/\text{Sr})\text{-O}]$  a lo largo del eje c. Desde el punto de vista electrónico presenta el fenómeno de orden de carga tipo “checkerboard” a 480 K, que se reordena a orden de carga tipo “stripes” a 180 K y orden de espín a 80 K.

### *Permitividad dieléctrica y pérdidas en función de la frecuencia*

35 La respuesta dieléctrica de los materiales en el dominio de la frecuencia es una propiedad fundamental para el futuro desarrollo de dispositivos prácticos. En general, un medio dieléctrico sometido a una campo electromagnético sinusoidal se caracteriza por la permitividad dieléctrica compleja:

$$40 \quad \epsilon_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r$$

Donde  $\epsilon_r$  es la permitividad dieléctrica relativa del medio en notación compleja;  $\epsilon'_r$  es la componente real de esta permitividad (la llamada constante dieléctrica) y  $\epsilon''_r$  es la componente imaginaria (con  $j = \sqrt{-1}$ ).

45 La componente imaginaria refleja las pérdidas asociadas al medio dieléctrico y suelen representarse en términos de la tangente del ángulo de pérdidas, definido por:

$$50 \quad \text{tg } \alpha = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r}$$

En nuestro caso hemos medido, para el material antes reseñado, la permitividad dieléctrica efectiva a temperatura ambiente (y temperaturas próximas) en función de la frecuencia. Para ello se ha utilizado un condensador de caras plano-paralelas acoplado a un medidor LCR de precisión Agilent 4284A, con la opción de rango de tensión y corriente ampliados, capaz de medir en frecuencias entre 20 Hz y 1 MHz. El condensador está montado en una caja de aluminio enfriada con nitrógeno líquido, que incorpora calefactores y termopares para ajustar la temperatura mediante un controlador diseñado a tal efecto. Todo el dispositivo está controlado por un sistema informático que permite programar rampas en temperatura y frecuencia, seleccionar el formato de salida de los datos y aplicar correcciones de fondo y similares. Por otra parte, las muestras se prepararon en forma de pastilla, con caras planas y aproximadamente paralelas. Sobre sus caras planas se depositaron por “sputtering” sendas capas de oro, lo que aseguró un buen contacto con los electrodos del condensador.

En las Figuras 1 y 2 se presentan los resultados de las medidas realizadas en el material. En concreto, en la figura 1, mostramos la parte real de su permitividad compleja y en la figura 2, mostramos la tangente del ángulo de pérdidas en función de la frecuencia, a las temperaturas de  $T = 250 \text{ K}$ ,  $300 \text{ K}$  y  $340 \text{ K}$ .

A la vista de los resultados, se puede resaltar que, en general, la parte real de la permitividad compleja presenta valores muy elevados en el intervalo de frecuencias  $20 < f(\text{Hz}) < 10^5$ , manteniéndose constante en valores superiores a  $\epsilon'_r$

## ES 2 222 081 B2

$\approx 10^5$  en un rango relativamente amplio de frecuencias. Para frecuencias muy elevadas, cercanas a 1 MHz,  $\varepsilon_r'$  decrece gradualmente con el aumento de la frecuencia.

5 En cuanto al factor de pérdidas cabe señalar que aunque a baja frecuencia mantiene un valor relativamente elevado,  $\operatorname{tg} \alpha$  disminuye rápidamente cuando aumenta la frecuencia, alcanzándose un compromiso entre el valor de la constante dieléctrica y el valor de las pérdidas para frecuencias superiores a  $10^4$  Hz.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

5 1. Nuevo uso del óxido mixto  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4$  como material dieléctrico en condensadores de alta capacidad para aplicaciones en almacenamiento de energía y en elementos capacitivos en circuitos miniaturizados a la vista del alto valor de permitividad dieléctrica que presenta a temperatura ambiente y próximas y que se mantiene constante en un intervalo muy amplio de frecuencias.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Muestra  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$   
Método sol-gel

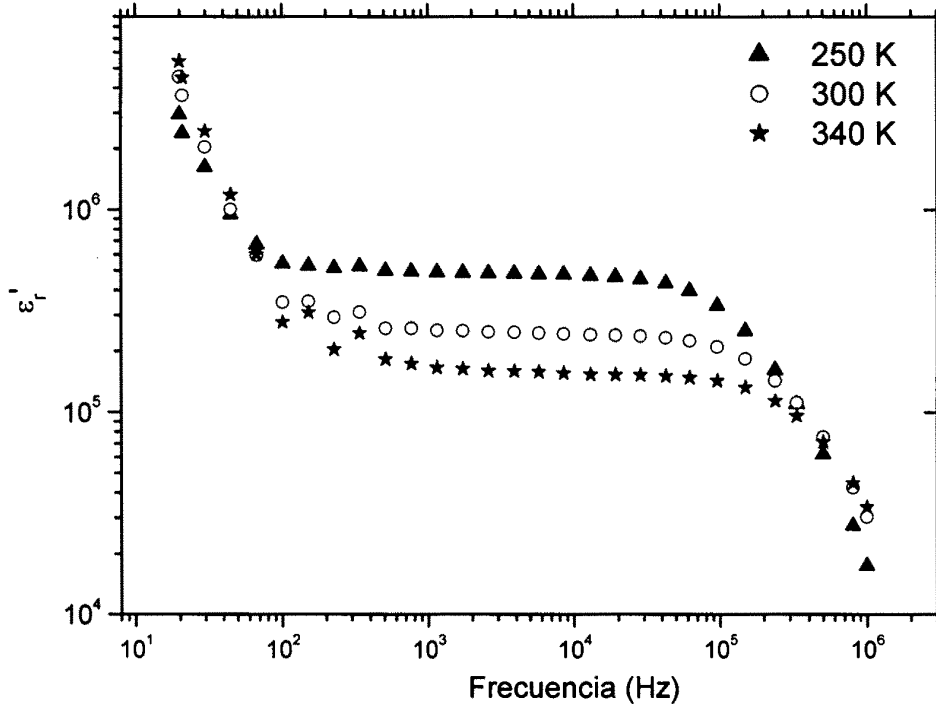


Figura 1

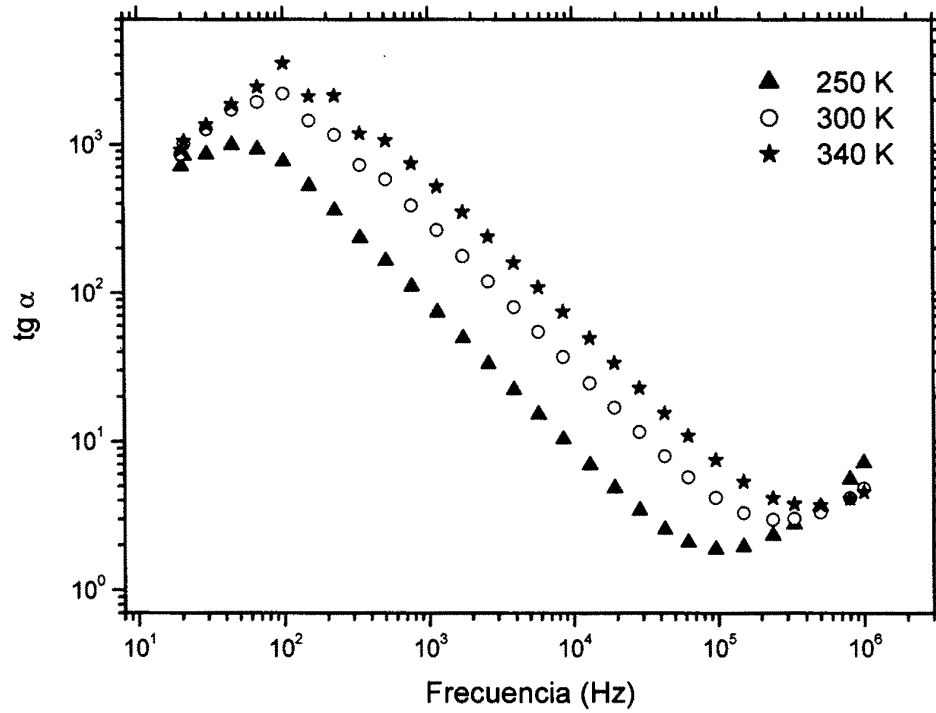


Figura 2



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 222 081

② N° de solicitud: 200300702

③ Fecha de presentación de la solicitud: 25.03.2003

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C04B 35/50, H01L 41/187

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	RAVEAU, B. et al. "What about the role of B in the CMR properties of ABO <sub>3</sub> perovskites?". Journal of Alloys and Compounds. 24.07.1998. Vol. 275-277. Páginas 461-467. Todo el documento.	1-2
X	VASHOOK, V.V. et al. "Oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of the solid solutions La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> NiO <sub>y</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5)". Solid State Ionics. 02.07.1998. Vol. 110. Páginas 245-253. Todo el documento.	1-2
X	KAO, Ch-F.; JENG, Ch-L. "Preparation and characterisation of lanthanum nickel strontium oxides by combined coprecipitation and molten salt reactions". Ceramics International. Abril 2000. Vol. 26. Páginas 237-243. Todo el documento.	1-2
A	MAIGNAN, A. et al. "Nickel-induced metal-insulator transition in the small A cations manganites Ln <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> ". Materials Research Bulletin. Julio 1997. Vol. 32, N° 7. Páginas 965-972.	

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

<b>Fecha de realización del informe</b> 30.11.2004	<b>Examinador</b> V. Balmaseda Valencia	<b>Página</b> 1/1
---	--	----------------------