



**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA,  
BIOTECNOLOGÍA Y MATERIALES**

# **FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CCTO MEDIANTE SPUTTERING PARA APLICACIONES COMO SENSOR DE GAS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL  
QUÍMICA E INGENIERA CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA**

**FRANCISCA ALEJANDRA CHÁVEZ ARANIS**

**PROFESOR GUÍA:**

**RODRIGO ANDRÉS ESPINOZA GONZÁLEZ**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:**

**FRANCISCO JAVIER ESTEBAN GRACIA CAROCA**

**MARCOS IVÁN FLORES CARRASCO**

**PROYECTO FONDECYT: 1191779**

**SANTIAGO DE CHILE**

**2020**

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE:** Ingeniera Civil Química e Ingeniera  
Civil en Biotecnología  
**POR:** Francisca Alejandra Chávez Aranís  
**FECHA:** Noviembre del 2020  
**PROFESOR GUÍA:** Rodrigo Espinoza González

## **FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CCTO MEDIANTE SPUTTERING PARA APLICACIONES COMO SENSOR DE GAS**

El titanato de cobre y calcio,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO), es una cerámica tipo perovskita que se puede enmarcar dentro de la familia de los semiconductores de óxidos metálicos (MOS). Es un material que genera gran interés tecnológico al poseer una constante dieléctrica muy alta, de hasta  $10^5$ , en un amplio rango de temperatura y frecuencia, y un comportamiento no óhmico, siendo prometedor para aplicaciones en condensadores, antenas, dispositivos de microondas y sensores. En el último caso, el CCTO tiene ventajas desde el punto de vista de sus nanoestructuras porosas policristalinas. Una de las propiedades más importantes para un sensor de gas es detectar y monitorear gases y especies tóxicas sin descomposición o cambios en su microestructura. Debido a esto, muchos esfuerzos de investigación están orientados a mejorar la sensibilidad y selectividad de CCTO en sensores de gas, químicos y biosensores.

En el marco del proyecto FONDECYT N° 1191779, el presente trabajo tiene como objetivo general estudiar la influencia de los parámetros de síntesis con la técnica de pulverización catódica, o magnetron sputtering, sobre las películas cerámicas de CCTO, analizando las propiedades microestructurales y su potencial aplicación en sensores de gas. Para lo anterior, se fabricaron 7 películas delgadas de CCTO mediante magnetron sputtering RF en dos etapas, con distintos parámetros de síntesis y, el posterior recocido a  $900\text{ [}^\circ\text{C]}$  de dichas películas. Luego, las muestras se caracterizan mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se lleva a cabo un estudio del mercado de los sensores de gas en Chile para analizar la aplicación en sensores de gas de las películas delgadas de CCTO.

Como resultados se obtiene que las temperaturas nominales aplicadas al sustrato durante los depósitos de la primera etapa son bajas, consiguiéndose películas amorfas. Luego, las películas fabricadas empleando únicamente temperatura en el sustrato presentan una sobre evaporación del cobre, mientras que los depósitos a los que se les añade polarización en el sustrato lograron disminuir este elemento en las películas. De este modo, se tiene un cumplimiento parcial de los objetivos, obteniéndose posterior a los tratamientos térmicos películas delgadas de CCTO con  $\text{CuO}$  y parámetros de red que oscilan entre  $7,364$  y  $7,374\text{ [}\text{Å}\text{]}$  aproximadamente, por lo que se deben probar las propiedades como sensor de gas de estas muestras, ya que el  $\text{CuO}$  puede considerarse como dopante y podría mejorar propiedades del CCTO o hallar nuevas aplicaciones para éste. Además, se recomienda fabricar películas delgadas de CCTO con valores intermedios de polarización en el sustrato.

*Gratitud,*

## Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi comisión, especialmente a mi profesor guía Rodrigo Espinoza y a los integrantes del LabMAM, por todo el soporte entregado para la consecución de esta memoria.

A mi mamá y a mi papá por darme todas las herramientas, por siempre creer en mí y en mis capacidades y apoyarme a lo largo de todas mis decisiones y desafíos. También a mis hermanos Paula y Pablo, a mis familiares en general y a mis mascotas.

A mi querida Oti, por siempre inculcarnos la importancia de los estudios.

A Felipe Cancino por ser mi sol, y a su familia por siempre alegrarse de mis logros.

Al profesor Jorge Castillo, por darme la oportunidad de aprender y crecer en el Laboratorio de Fluidodinámica y Procesos.

A Sphera Energy, por haberme posibilitado realizar mi última práctica profesional y comenzar mi vida laboral con ellos.

A mis amigos de plan común que hicieron la vida universitaria más amena y que aún hoy en día me ayudan a romper la rutina.

A todas las personas que fueron parte de mi formación académica, con la que compartí grupo, proyectos, conocimientos y experiencias.

Muchísimas gracias.

## Tabla de contenido

1	Introducción.....	1
1.1	Motivación .....	1
1.2	Antecedentes .....	1
1.2.1	Necesidad de los sensores de gas en la tecnología actual .....	1
1.2.2	Tipos de gases a medir .....	1
1.2.3	Tecnologías actuales desde el punto de vista de los materiales .....	2
1.2.4	Consideraciones del mercado de los sensores de gas actuales .....	4
1.2.5	Aplicación del CCTO como sensor de gas .....	5
1.2.6	Titanato de cobre y calcio (CCTO) .....	7
1.2.7	Métodos de fabricación de interés .....	8
1.2.8	Recocido de muestras .....	13
1.2.9	Métodos de caracterización de muestras .....	14
1.3	Proyecto FONDECYT N° 1191779 .....	17
1.3.1	Objetivos.....	17
2	Materiales y metodología .....	18
2.1	Equipamiento .....	18
2.2	Depósito de muestras .....	21
2.2.1	Primera etapa .....	21
2.2.2	Segunda etapa .....	21
2.3	Recocido de muestras.....	21
2.4	Temperatura efectiva en el sustrato .....	22
3	Resultados y discusión.....	23
3.1	Resultados evaporación a distinta temperatura .....	23
3.1.1	Caracterización DRX .....	23
3.1.2	Caracterización SEM .....	25
3.2	Resultados evaporación 850 [°C] y polarización en el sustrato.....	27
3.2.1	Caracterización DRX .....	27
3.2.2	Caracterización SEM .....	30
3.3	Resultados recocidos de muestras .....	32
3.3.1	Muestras de la primera etapa recocidas por una hora.....	32
3.3.2	Muestras de la primera etapa recocidas por dos horas .....	34

3.3.3	Muestras de la segunda etapa recocidas por una hora.....	37
3.3.4	Caracterización SEM muestras recocidas.....	40
3.4	Análisis de resultados de difracción de rayos X.....	45
4	Comentarios y conclusiones.....	47
5	Bibliografía.....	48
6	Anexos.....	52
6.1	Anexo 1: Detalles parámetros de síntesis las muestras.....	52
6.1.1	Primera Etapa.....	52
6.1.2	Segunda Etapa.....	54
6.2	Anexo 2: Protocolo depósito de muestras.....	56
6.2.1	Primera etapa.....	56
6.2.2	Segunda etapa.....	57
6.3	Anexo 3: Resultados SEM - EDS.....	58
6.3.1	Muestra fabricada a 500 [°C] sin tratamiento térmico.....	58
6.3.2	Muestra fabricada a 850 [°C] sin tratamiento térmico.....	59
6.3.3	Muestra fabricada a 500 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.....	60
6.3.4	Muestra fabricada a 850 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.....	62
6.3.5	Muestra fabricada a 850 [°C] + 100 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.....	63
6.3.6	Muestra fabricada a 850 [°C] + 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.....	65
6.4	Anexo 4: Cálculo de parámetro de red.....	67

## Índice de Tablas

<i>Tabla 1: Resumen de las propiedades a nanoescala de materiales para detección de gas MOS [5].</i>	3
<i>Tabla 2: Mercado chileno de sensores de gas.</i>	4
<i>Tabla 3: Temperaturas efectivas de sustrato calculadas.</i>	22
<i>Tabla 4: Normalización de resultado EDS para regiones referenciales de la muestra fabricada a 500 [°C] sin recocido.</i>	26
<i>Tabla 5: Normalización de resultado EDS para la zona gris y zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] sin recocido.</i>	31
<i>Tabla 6: Normalización de resultado EDS para la zona gris y zona brillante de la muestra fabricada a 500 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.</i>	41
<i>Tabla 7: Normalización de resultado EDS para la zona gris y zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.</i>	42
<i>Tabla 8: Normalización de resultado EDS para la zona gris y zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] + 100 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.</i>	43
<i>Tabla 9: Normalización de resultado EDS para la zona gris y zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] + 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.</i>	44
<i>Tabla 10: Resultados parámetros de red para las muestras que presentan CCTO en DRX.</i>	45
<i>Tabla 11: Set de parámetros de síntesis para la muestra 1 de la primera etapa.</i>	52
<i>Tabla 12: Set de parámetros de síntesis para la muestra 2 de la primera etapa.</i>	52
<i>Tabla 13: Set de parámetros de síntesis para la muestra 3 de la primera etapa.</i>	53
<i>Tabla 14: Set de parámetros de síntesis para la muestra 4 de la primera etapa.</i>	53
<i>Tabla 15: Set de parámetros de síntesis para la muestra 1 de la segunda etapa.</i>	54
<i>Tabla 16: Set de parámetros de síntesis para la muestra 2 de la segunda etapa.</i>	54
<i>Tabla 17: Set de parámetros de síntesis para la muestra 3 de la segunda etapa.</i>	55
<i>Tabla 18: Resultado EDS para regiones referenciales de la muestra fabricada a 500 [°C] sin recocido.</i>	58
<i>Tabla 19: Resultado EDS en la zona gris de la muestra fabricada a 850 [°C] sin recocido.</i>	59
<i>Tabla 20: Resultado EDS en la zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] sin recocido.</i>	60
<i>Tabla 21: Resultado EDS en la zona gris de la muestra fabricada a 500 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.</i>	61
<i>Tabla 22: Resultado EDS en la zona brillante de la muestra fabricada a 500 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.</i>	61
<i>Tabla 23: Resultado EDS en la zona gris de la muestra fabricada a 850 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.</i>	62
<i>Tabla 24: Resultado EDS en la zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.</i>	63
<i>Tabla 25: Resultado EDS en la zona gris de la muestra fabricada a 850 [°C] + 100 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.</i>	64
<i>Tabla 26: Resultado EDS en la zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] + 100 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.</i>	64
<i>Tabla 27: Resultado EDS en la zona gris de la muestra fabricada a 850 [°C] + 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.</i>	65
<i>Tabla 28: Resultado EDS en la zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] + 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.</i>	66

## Índice de Figuras

Figura 1: Función receptora y de transductor de un sensor de gas basado en MOS [7][8].	3
Figura 2: Diagrama sensor MQ-5 [14].	5
Figura 3: Esquema del funcionamiento de un sensor electroquímico basado en CCTO [7].	6
Figura 4: Esquema general para los sensores de gas de CCTO [7].	7
Figura 5: Estructura del $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ de doble perovskita ordenada en el sitio A, donde los octaedros de oxígeno están fuertemente inclinados y los cationes de Cu adoptan una coordinación cuadrangular plana cuádruple [31].	7
Figura 6: Etapas generales del proceso de sputtering [39].	10
Figura 7: Diagrama de la descarga eléctrica que se produce en el proceso de sputtering [39].	11
Figura 8: Sección transversal de películas delgadas de CCTO fabricadas mediante sputtering RF, en donde se muestra la evolución de la morfología de las láminas delgadas de CCTO al incrementar la temperatura del sustrato desde temperatura ambiente a 300 [°C], donde a) se llevó a cabo a temperatura ambiente, b) a 200 [°C] y c) a 300 [°C] [33].	12
Figura 9: Configuración general para la difracción de rayos X [43].	14
Figura 10: Técnica de difracción de rayos X acoplado [43].	14
Figura 11: Técnica de difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasante [45].	15
Figura 12: Difracción de rayos X para una fase de CCTO [46].	15
Figura 13: Panel de control (izquierda) y equipo magnetrón sputtering (derecha).	18
Figura 14: Equipo magnetrón sputtering.	19
Figura 15: Equipo magnetrón sputtering (izquierda) y pantalla y ventiladores (derecha).	19
Figura 16: Interior cámara del equipo magnetrón sputtering, donde se observan los tres cátodos.	20
Figura 17: Difracción de rayos X acoplado obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a distintas temperaturas en la primera etapa.	23
Figura 18: Difracción de rayos X con ángulo rasante obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a distintas temperaturas en la primera etapa.	24
Figura 19: SEM con detector de electrones retrodifundidos a la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetrón sputtering RF a 500 [°C] sin recocido.	25
Figura 20: Difracción de rayos X acoplado obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a 850 [°C] con distintas aplicaciones de polarización en el sustrato.	28
Figura 21: Difracción de rayos X con ángulo rasante obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a 850 [°C] con distintas aplicaciones de polarización en el sustrato.	29
Figura 22: SEM con detector de electrones retrodifundidos a la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetrón sputtering RF a 850 [°C] sin recocido.	30
Figura 23: Difracción de rayos X acoplado obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a distintas temperaturas con tratamiento térmico de una hora.	32
Figura 24: Difracción de rayos X con ángulo rasante obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a distintas temperaturas con tratamiento térmico de una hora.	33
Figura 25: Difracción de rayos X acoplado obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a distintas temperaturas con tratamiento térmico de dos horas.	35
Figura 26: Difracción de rayos X con ángulo rasante obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a distintas temperaturas con tratamiento térmico de dos horas.	36
Figura 27: Difracción de rayos X acoplado obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a 850 [°C] con distintas aplicaciones de polarización en el sustrato y tratamiento térmico de una hora.	37
Figura 28: Difracción de rayos X con ángulo rasante obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a 850 [°C] con distintas aplicaciones de polarización en el sustrato y tratamiento térmico de una hora.	38
Figura 29: SEM con detector de electrones retrodifundidos a la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetrón sputtering RF a 500 [°C] y recocido de 900 [°C] por una hora.	40
Figura 30: SEM con detector de electrones retrodifundidos a la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetrón sputtering RF a 850 [°C] con recocido a 900 [°C] durante una hora.	41



<i>Figura 31: SEM con detector de electrones retrodifundidos a la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering RF a 850 [°C] + 100 [V] con recocido a 900 [°C] durante una hora.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 32: SEM con detector de electrones retrodifundidos a la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering RF a 850 [°C] + 300 [V] con recocido a 900 [°C] durante una hora.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 33: Región referencial del análisis EDS en la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering a 500 [°C] sin recocido. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 34: Puntos referenciales del análisis EDS en la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering a 850 [°C] sin recocido. ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 35: Puntos referenciales del análisis EDS en la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering a 500 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora. ....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 36: Puntos referenciales del análisis EDS en la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering a 850 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora. ....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 37: Puntos referenciales del análisis EDS en la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering a 850 [°C] + 100 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora. ....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 38: Puntos referenciales del análisis EDS en la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering a 850 [°C] + 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora. ....</i>	<i>65</i>

# 1 Introducción

## 1.1 Motivación

El titanato de cobre y calcio,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO), es un material que posee una gran constante dieléctrica y un comportamiento no óhmico, siendo atractivo para aplicaciones electrónicas. Los mecanismos responsables de las notables propiedades dieléctricas del CCTO pueden explotarse en aplicaciones de detección de gas, ya que las interacciones entre el material y la atmósfera circundante inducen cambios en los niveles de la barrera de potencial del límite del grano, promoviendo así la sensibilidad al gas [1].

El presente trabajo se centra en la fabricación de películas delgadas de CCTO mediante pulverización catódica por magnetron RF, también conocido como sputtering RF, para estudiar sus aplicaciones como sensor de gas. Ya ha habido trabajos sobre la síntesis de películas delgadas de CCTO a través de este método para investigar la permitividad dieléctrica y su aplicación en sensores de gas [2], pero se requiere una mayor comprensión de las características estructurales y físicas de las películas delgadas de CCTO y su relación con los parámetros de crecimiento [3], para su óptima aplicación como sensor de gas.

## 1.2 Antecedentes

### 1.2.1 Necesidad de los sensores de gas en la tecnología actual

Los sensores de gas tienen como función principal detectar gases cuya concentración sea inferior al límite olfativo humano o gases que supongan una amenaza para las personas incluso en bajas concentraciones. Por esto se utilizan ampliamente en diversos campos, como en la detección de gases explosivos y tóxicos en fábricas, análisis de aliento en el control del tránsito, monitoreos ambientales, control de calidad en industrias química, alimentaria y cosmética, monitoreo de emisiones de vehículos y procesos de combustión, entre otros [4][5].

En la actualidad, los sensores han avanzado hacia dispositivos en miniatura, siendo a menudo integrados como parte de una matriz de sensores. De este modo, son portátiles, tienen menor costo y consumo de energía. Las propiedades claves para los sensores son la sensibilidad, que se relaciona con detectar a bajas concentraciones del gas; la selectividad, que permite distinguir entre distintos gases presentes; la velocidad de respuesta o tiempo de respuesta y la estabilidad. El desafío es optimizar estas propiedades para ampliar y mejorar su uso, sobre todo ante la creciente necesidad de que los sensores operen en temperaturas elevadas y condiciones ambientales agresivas o corrosivas [4].

### 1.2.2 Tipos de gases a medir

Se busca mejorar las capacidades de detección de gases, por ejemplo, para gases que son peligrosos para los humanos, como el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), el monóxido de carbono (CO) y el óxido de nitrógeno (NO). Por un lado, la exposición al amoníaco gaseoso en concentraciones de 50 a 100 ppm puede provocar quemaduras graves en la piel, los ojos, la garganta y los pulmones, para una exposición igual o superior a 5.000 ppm puede producirse ceguera, daño pulmonar y muerte. Incluso a exposiciones bajas provoca tos

e irritación, y para exposiciones crónicas de 25 ppm aproximadamente puede causar daños en los ojos, el hígado, los riñones y pulmones. Por otro lado, exposiciones a concentraciones de alrededor de 30 ppm de CO, subproducto de reacciones de combustión incompletas, puede provocar debilitamiento de las contracciones del corazón, reducción de la capacidad para realizar tareas manuales y somnolencia general, mientras que, para concentraciones mayores a 35 ppm por más de 24 horas, puede provocar dolores de cabeza, irritabilidad, visión borrosa, falta de coordinación, náuseas, mareos y la muerte. Por último, el gas NO causa irritación general del sistema respiratorio y de los ojos en rangos de 1 a 5 ppm, si la exposición es prolongada provoca la acumulación de líquido en los pulmones, náuseas y fatiga. A concentraciones más altas de NO, puede producir hinchazón de la garganta, reducción de la oxigenación de la sangre y la muerte [6].

### 1.2.3 Tecnologías actuales desde el punto de vista de los materiales

Se han investigado diversos medios para detectar analitos químicos, incluidos los basados en la modulación inducida químicamente de las propiedades eléctricas, electroquímicas, electromecánicas u ópticas de los materiales [4]. De este modo, algunos mecanismos comunes que se pueden utilizar para la detección de gases son mediante métodos potenciométricos, capacitivos, calorimétricos, ópticos, resonantes, fluorescentes, entre otros [6].

Particularmente atractivos son los sensores quimio-resistivos, ya que presentan una mayor sensibilidad, una estructura simple, fabricación a bajo costo y potencial de miniaturización [4]. Los sensores de semiconductores de óxido metálicos (MOS) son los más estudiados entre los grupos de sensores de gas quimio-resistivos, ya que estos compuestos se reducen u oxidan según la naturaleza del gas con que reaccionan. De este modo, en este proceso los sensores de MOS intercambian electrones con el gas objetivo a una cierta tasa característica, lo que afecta la resistencia del sensor y produce una variación de corriente que se puede asociar a una señal electrónica [7].

Los MOS presentan un rendimiento superior sobre otros sensores debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas, pudiendo resistir entornos hostiles, además de tener amplios rangos de detección de concentración de gas [4][5].

Por otro lado, los MOS poseen un amplio rango de valores de brecha de energía prohibida, lo que les permite tener diversas propiedades electrónicas que pueden ser aún más intensas a nano-escala [5]. A continuación, se presenta en la Tabla 1 los materiales comúnmente empleados para detectar gases basados en MOS, con sus principales propiedades.

Tabla 1: Resumen de las propiedades a nanoescala de materiales para detección de gas MOS [5].

Material	Tipo	Banda prohibida [eV]	Gases objetivo
ZnO	Tipo n	3,37	H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , HCHO, NH <sub>3</sub> , etanol.
SnO <sub>2</sub>	Tipo n	3,60	Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , CO, etanol.
TiO <sub>2</sub>	Tipo n	3,00 – 3,40	Cl <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , etanol, COVs.
WO <sub>3</sub>	Tipo n	2,40 – 2,80	H <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> .
MoO <sub>3</sub>	Tipo n	>2,70	NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , xileno, TMA, etanol.
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tipo n	3,55 – 3,75	H <sub>2</sub> , CO, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CHO, etanol.
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tipo n	2,10	H <sub>2</sub> , CO, NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, etanol.
CuO	Tipo p	1,20	Propanol, O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> , tolueno.
NiO	Tipo p	3,60 – 4,00	CO, H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub> , COVs.
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Tipo p	1,48 – 2,19	CO, H <sub>2</sub> , etanol, COVs.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tipo p	3,40	HCHO, CO, benceno, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S.
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Tipo p	2,30	NO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , acetona, etanol.
Cu <sub>2</sub> O	Tipo p	2,17	NH <sub>3</sub> , HCHO, etanol, tolueno.

\*COV: Compuestos orgánicos volátiles, TMA: trimetilamina.

De forma más específica, el mecanismo de detección de gas de los sensores MOS se basa en dos funciones principales. La primera, dada por la superficie, es la de receptor, que consiste en el reconocimiento de un gas objetivo en la interfaz gas-sólido, la cual incluye cambios electrónicos en la superficie del óxido metálico. La segunda, dada por la microestructura de la capa sensora, es la de transductor, que implica la transducción del fenómeno de la superficie en un cambio de resistencia eléctrica en los sensores. Se debe considerar además que el elemento sensor comprende la capa sensora, electrodos para contactos eléctricos, sustrato y microcalentador integrado, lo que permite la detección del cambio en la resistencia de salida de la capa sensora [7][8].

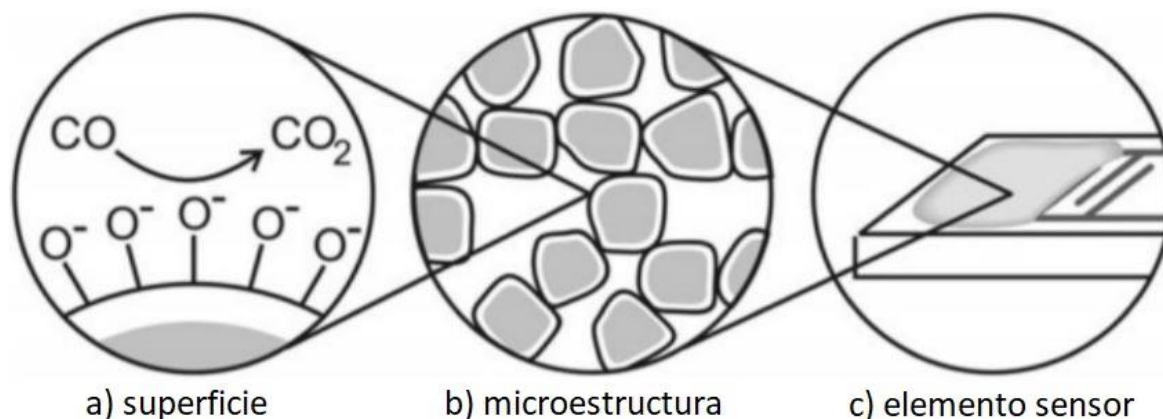


Figura 1: Función receptora y de transductor de un sensor de gas basado en MOS [7][8].

Un ejemplo del mecanismo de reacción se representa en la Figura 1, con la reacción del MOS con una molécula reductora (donante) como el CO o H<sub>2</sub>. Esta molécula, al ser adsorbida en la superficie del sensor actuará como un donante de superficie, inyectando electrones en el material, por lo que aumentará la conductividad del MOS. En cambio, una molécula oxidante (aceptora) como el NO, extraerá electrones de los sensores MOS y disminuyendo su conductividad. Luego, para semiconductores de tipo n, los gases oxidantes aumentan la resistencia de la película delgada, mientras que los gases reductores la disminuyen, siendo lo opuesto para semiconductores de tipo p [9].

#### 1.2.4 Consideraciones del mercado de los sensores de gas actuales

Para estudiar las aplicaciones como sensor de gas de los MOS, se considera comenzar realizando una búsqueda en el mercado chileno de los sensores de gas, a partir de esto, se construye la Tabla 2:

Tabla 2: Mercado chileno de sensores de gas.

Sensor	Tipo detección	Elemento sensor	Gases detectados	Rango detección	Temperatura operación	Humedad operación	Precio del módulo sensor	Ref
MQ-2	Electroquímico	SnO <sub>2</sub>	GLP, propano, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	300 - 10.000 ppm de gas combustible	-20 a 70 [°C]	<95% RH	\$2.190	[10][11]
MQ-4	Electroquímico	SnO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	300 - 10.000 ppm de CH <sub>4</sub>	s/i	s/i	\$3.190	[12][13]
MQ-5	Electroquímico	SnO <sub>2</sub>	GLP, gas natural (CH <sub>4</sub> )	200 - 10.000 ppm de GLP y gas natural	-10 a 50 [°C]	<95% RH	\$2.635	[14][15]
MQ-7	Electroquímico	SnO <sub>2</sub>	CO	20 – 2.000 ppm de CO	-20 a 50 [°C]	<95% RH	\$6.990	[16][17]
MQ-8	Electroquímico	SnO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	100 - 10.000 ppm de H <sub>2</sub>	-10 a 50 [°C]	<95% RH	\$5.800	[18][19]
MQ-9	Electroquímico	SnO <sub>2</sub>	CO, CH <sub>4</sub> y propano	10 – 1.000 ppm de CO 100 – 10.000 ppm de gas combustible	s/i	s/i	\$3.690	[20][21]
MQ-135	Electroquímico	SnO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> , NOx, alcohol, benceno, humo, CO <sub>2</sub>	10 – 300 ppm de NH <sub>3</sub> 10 – 1.000 ppm de benceno 10 – 300 ppm de alcohol	-10 a 45 [°C]	<95% RH	\$3.415	[22][23]
MG-811	Electroquímico	NASICON	CO <sub>2</sub>	350 – 10.000 ppm de CO <sub>2</sub>	-20 a 50 [°C]	s/i	\$59.990	[24][25]
Cjmcu-811 Ccs811	s/i	Óxido metálico	CO	400 – 29.206 ppm de CO	-40 a 85 [°C]	s/i	\$17.990	[26][27]

\*s/i: sin información, Ref: referencia, GLP: gas licuado del petróleo.

Como se puede observar en la Tabla 2, los sensores tipo MQ presentan gran presencia en el mercado chileno y son en base a MOS, específicamente SnO<sub>2</sub>, material ampliamente estudiado, pero que a altas temperaturas ha mostrado tener una baja selectividad y estabilidad termodinámica [28]. A continuación, se presentan detalles técnicos del sensor MQ-5, siendo similar para todos los sensores MQ:

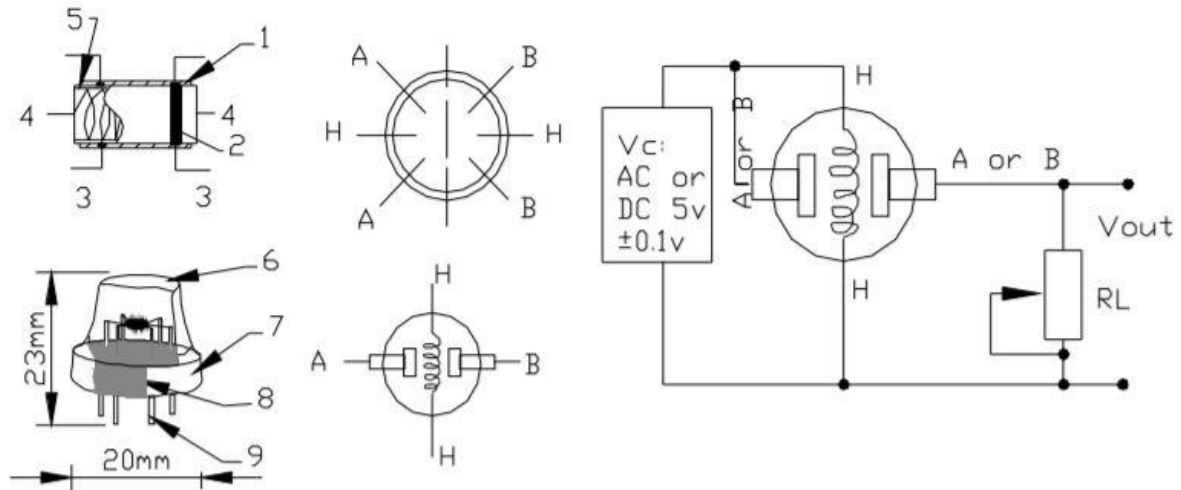


Figura 2: Diagrama sensor MQ-5 [14].

Donde las partes señaladas en la Figura 2 son: 1) Capa de detección de gas ( $\text{SnO}_2$ ), 2) Electrodo (Au), 3) Línea de electrodos (Pt), 4) Bobina del calentador (aleación de Ni-Cr), 5) Cerámica tubular ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 6) Red anti-explosión (gasa de acero inoxidable), 7) Anillo de sujeción (níquel chapado en cobre), 8) Base de resina (baquelita), 9) *Tube pin* (níquel chapado en cobre).

### 1.2.5 Aplicación del CCTO como sensor de gas

Dentro de los MOS, la cerámica CCTO es un material prometedor para ser usado como sensor de gas, pudiendo cumplir los requisitos de tener la capacidad de detectar y monitorear gases y especies tóxicas, sin descomponerse o sufrir cambios en sus disposiciones estructurales [7]. De este modo, un sensor basado en CCTO consistiría en una capa de CCTO dispuesta en un soporte sólido, donde se producirá una reacción química al entrar en contacto el analito (gas en este caso) con esta capa. Esta reacción será transformada en señal eléctrica, la cual será amplificada y convertida por un equipo de procesamiento de señal, para ser desplegada en una pantalla [7]. Un esquema de este diseño se presenta en la Figura 3:

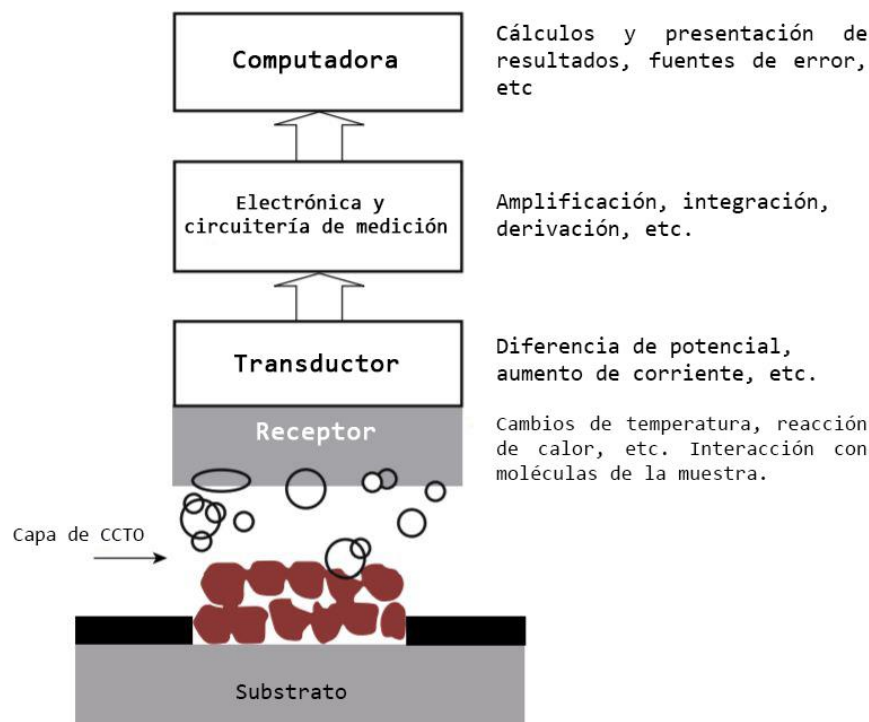


Figura 3: Esquema del funcionamiento de un sensor electroquímico basado en CCTO [7].

Respecto a las propiedades como sensor de gas del CCTO, muestras sintetizadas mediante el método precursor polimérico, las cuales consistían en películas compuestas de una sola fase de CCTO y con alta porosidad superficial, mostraron tener un comportamiento tipo n en la detección de gas y fueron capaces de detectar con alta sensibilidad y selectividad pequeñas cantidades de gases oxidantes [29]. Esto indica que las películas delgadas de CCTO son un material prometedor para ser utilizado como elemento activo en dispositivos sensores de gas para la detección de gases oxidantes [28]. También se ha reportado un comportamiento de detección de gas de tipo p de láminas de CCTO fabricadas mediante sputtering RF [1]. Lo anterior se debe a que dependiendo del método y las condiciones experimentales de fabricación de la película de CCTO, este material puede presentar un comportamiento de conductividad tipo n o tipo p [7].

En la Figura 4, se muestra una matriz de sensores, la cual consiste principalmente en un gas objetivo, un mezclador de gas multicomponente, un controlador de flujo másico (MFC), una cámara de prueba, un proveedor de energía y calentadores, y un electrómetro para medir la resistencia [7].

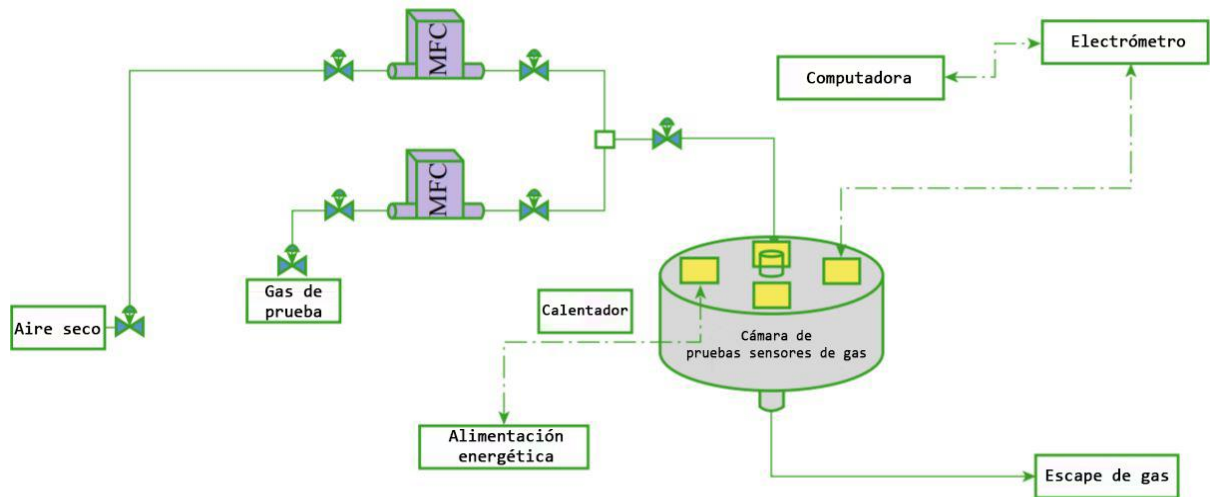


Figura 4: Esquema general para los sensores de gas de CCTO [7].

### 1.2.6 Titanato de cobre y calcio (CCTO)

Dada la relevancia del CCTO, es fundamental conocer sus principales características y propiedades.

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que presentan una polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico externo, estos se clasifican en cuatro grupos, siendo los perovskitas uno de ellos [30]. El titanato de cobre y calcio,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , es una perovskita pseudocúbica, con grupo espacial  $\text{Im}3$  y parámetro de red de  $7,391 \text{ \AA}$  [7]. En la Figura 5, se aprecia la estructura cristalina del CCTO.

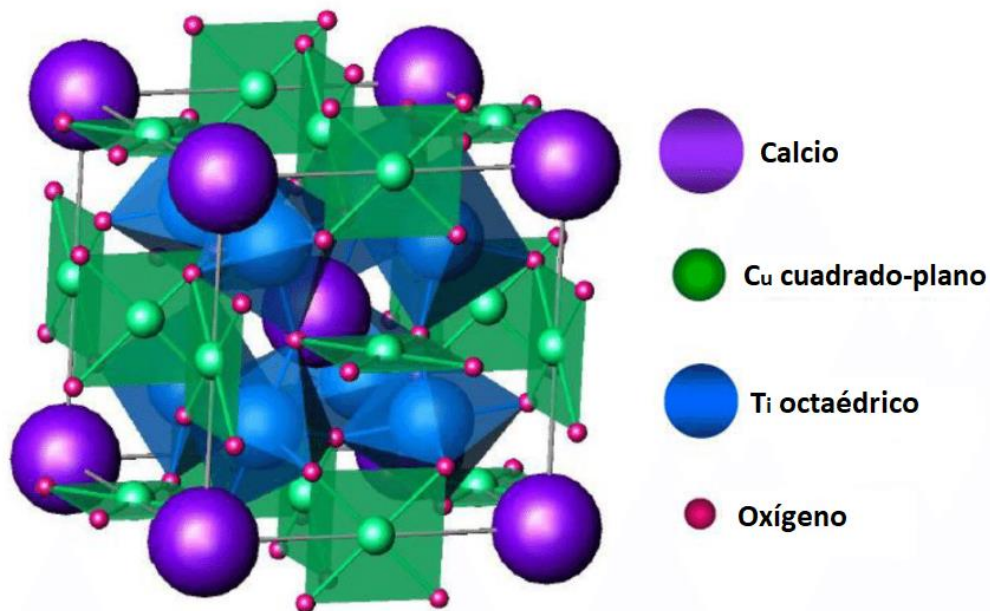


Figura 5: Estructura del  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  de doble perovskita ordenada en el sitio A, donde los octaedros de oxígeno están fuertemente inclinados y los cationes de Cu adoptan una coordinación cuadrangular plana cuádruple [31].



El CCTO es un MOS de tipo n [2], el cual genera gran interés al poseer una constante dieléctrica alta, de hasta  $10^5$ , en un amplio rango de temperatura (de 100 a 600 [K]) y frecuencia (hasta  $10^6$  [Hz]) [2][32]. Además, tiene una energía de banda prohibida de 3,4 [eV] [2], una alta permitividad dieléctrica y pérdida dieléctrica moderada [3][33], por lo cual el CCTO es un material prometedor para ser utilizado en condensadores, dispositivos de microondas y antenas, sensor de gas y humedad [2]. Actualmente, se acepta que el origen de las propiedades eléctricas excepcionales de las cerámicas de CCTO se debe a un efecto de capacitancia por capa de barrera interna, estando éstas formadas por granos semiconductores separados por límites de granos aislantes [30].

Para la aplicación prospectiva en microelectrónica se busca fabricar películas delgadas de CCTO [2]. Además, propiedades como la baja pérdida dieléctrica, la alta estabilidad electroquímica y térmica, y la energía de banda prohibida, se pueden obtener cuando el CCTO está en la forma de película delgada debido a una mejor uniformidad y alta porosidad en comparación con los materiales a granel (cerámicas o cristales individuales) [3]. Sin embargo, las muestras de películas delgadas de CCTO generalmente han presentado una permitividad dieléctrica más baja que el material a granel, lo cual puede deberse a que las primeras presentan una menor concentración de defectos planos en comparación con los cristales o las cerámicas.

Las propiedades del CCTO dependen de las condiciones de fabricación [34], y la morfología de las películas delgadas dependen de las condiciones de crecimiento y los tratamientos posteriores a la deposición [35], por lo que reproducir en las películas delgadas de CCTO las excelentes propiedades dieléctricas que tiene a granel ha resultado ser una tarea difícil [33].

Las propiedades deseadas de las películas delgadas de CCTO se pueden conseguir mediante diversas técnicas y métodos químicos y físicos, tales como síntesis de estado sólido, sol-gel, deposición por láser pulsado (PLD), la deposición química metal-orgánica de vapor (MOCVD) y la pulverización catódica de magnetron RF/DC [2].

### 1.2.7 Métodos de fabricación de interés

Como se mencionó anteriormente, existen diversos métodos físicos y químicos para sintetizar películas delgadas. En esta sección se presentan los métodos de fabricación más relevantes para la fabricación de películas delgadas de CCTO considerados en este trabajo.

#### 1.2.7.1 *Deposición de láser pulsado (PLD)*

La deposición por láser pulsado (PLD) es un método de deposición física en fase vapor, en la que pulsos de láser de alta densidad de energía se enfocan en un objetivo o blanco del material a depositar. La interacción entre el láser y el material del blanco produce un plasma, que expulsa el material perpendicularmente y se proyecta hacia un sustrato colocado en frente del blanco. Cuando el material expulsado entra en contacto sobre el sustrato se condensa y forma una película delgada. El sustrato generalmente se calienta para permitir la cristalización del material durante la deposición [36][37].

Para el crecimiento de películas delgadas de óxidos y otros materiales químicamente complejos, la herramienta PLD presenta ventajas como ser versátil, pudiendo fabricarse una amplia variedad de materiales, y proporciona una transferencia estequiométrica. Algunas desventajas del método PLD es la dificultad de controlar la tasa de deposición de las películas con precisión, el área depositada normalmente es pequeña, la aparición de partículas de tamaño micrométrico que se observan en las películas y su costo relativamente alto, principalmente asociado con los láseres [36][37].

#### *1.2.7.2 Deposición química metal-orgánica de vapor (MOCVD)*

La deposición química metal-orgánica de vapor (MOCVD) es una técnica de deposición química en fase vapor que emplea precursores organometálicos. El material precursor es inyectado a la cámara de un reactor mediante el transporte por un gas inerte, para ser absorbido en la superficie de un sustrato. En dicha superficie el precursor reacciona y forma la película delgada deseada [36].

Las ventajas que presenta esta técnica es que la tasa de deposición es alta y el control de la estequiometría de las películas es simple, también permite depositar en superficies de mayor tamaño. A modo de desventaja, el MOCVD tiene una alta complejidad de implementación, debido al proceso de reacción y la estabilidad de los precursores [36].

#### *1.2.7.3 Sol-Gel*

Dentro del tipo de deposición de solución química se encuentra el proceso sol-gel, el cual es una combinación de métodos para sintetizar materiales a partir de soluciones, teniendo dentro de su proceso la formación de gel. Generalmente, la síntesis sol-gel se basa en la hidrólisis controlada de compuestos en un medio orgánico o acuoso. Al sintetizar materiales por el método sol-gel, se tiene la conversión de fase de un “sol” obtenido a partir de precursores organometálicos o alcóxidos metálicos. Este “sol” se polimeriza a baja temperatura, consiguiéndose un gel húmedo. Finalmente, para formar el gel seco el disolvente se elimina mediante aplicación de calor [38].

Como ventajas esta técnica es económica y una de las más sencillas para la preparación de películas delgadas. Además, varios parámetros dentro del proceso sol-gel pueden adecuarse para obtener el tipo de material requerido, por lo tanto, se pueden conseguir películas delgadas con las propiedades esperadas. Como desventaja se tiene el deficiente conocimiento técnico y preciso sobre el proceso sol-gel, generando inconvenientes y dificultades como el secado del gel y la contracción extrema del volumen en el momento de la gelificación, la eliminación de los residuos no deseados y la generación de una alta porosidad [38].

#### *1.2.7.4 Sputtering*

La pulverización catódica o sputtering es un método de deposición física ampliamente usada en la fabricación de recubrimientos y películas delgadas, la cual ha alcanzado gran popularidad tanto a nivel de investigación como en numerosas aplicaciones industriales [39].

La técnica de sputtering presenta diversas ventajas sobre los otros métodos para la fabricación de películas delgadas, a continuación, se muestran las principales [3][39]:

- Posibilidad de deposición a temperatura ambiente.
- No direccionalidad de los átomos pulverizados, lo cual genera menores problemas en la homogeneidad del espesor de la capa depositada.
- Versatilidad para evaporar materiales de muy diversa naturaleza.
- Excelentes propiedades de densidad, adherencia y estabilidad a largo plazo de las capas depositadas.
- Permite una alta uniformidad para el procesamiento de grandes áreas.
- Control para los parámetros de deposición, como la tasa y velocidad de deposición, la temperatura del sustrato, la potencia de pulverización y la presión de trabajo.
- Además, para el CCTO, un material compuesto, una característica notable de la técnica de sputtering es la conservación de la composición y de la estequiometría del blanco en la capa depositada [35].

En la técnica de sputtering, el electrodo formado por el material a evaporar (también llamado blanco de sputtering), actúa como cátodo de la descarga eléctrica. Éste es bombardeado intensamente con los iones positivos producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del material hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a la fase de vapor. Los sustratos a recubrir son colocados sobre el ánodo [39]. En Figura 6 y Figura 7, se muestran las principales etapas del proceso de sputtering y un diagrama con los componentes fundamentales de este método.



*Figura 6: Etapas generales del proceso de sputtering [39].*

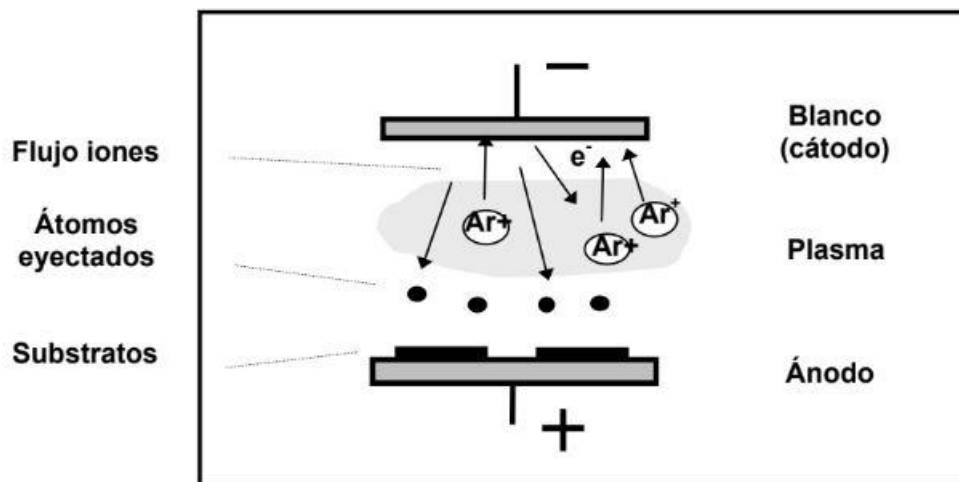


Figura 7: Diagrama de la descarga eléctrica que se produce en el proceso de sputtering [39].

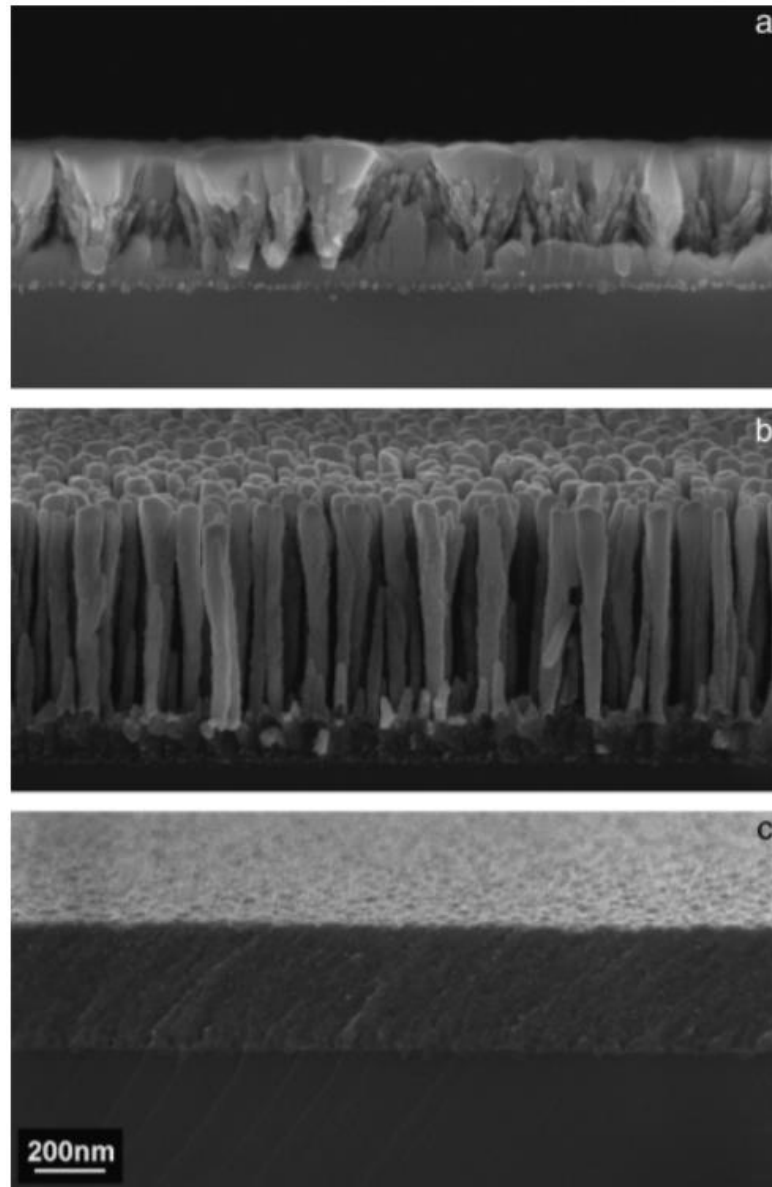
En el magnetrón sputtering se añade un campo magnético para modificar la trayectoria de las partículas del plasma, esto para conseguir un aumento en la eficiencia de ionización y una mayor corriente de descarga del plasma. Esto permite una mayor tasa de deposición, pudiéndose conseguir películas delgadas en tiempos razonables [39]. El magnetrón sputtering presenta ventajas como dar la posibilidad de sostener la descarga con un potencial más bajo y trabajar a presiones menores durante las evaporaciones, además, permite el confinamiento del plasma en la región próxima al cátodo, reduciéndose los efectos de la radiación sobre los sustratos que da lugar a la formación de defectos y otros daños en la estructura de la capa depositada [39].

Luego, para este trabajo, las películas delgadas serán fabricadas mediante sputtering RF, ya que al pulverizar materiales poco conductores o aislantes, como lo es el CCTO, se generan problemas de acumulación de carga en el blanco, es por esto que se recurre a técnicas basadas en descarga en corriente alterna de alta frecuencia (sputtering RF), en donde se utiliza un circuito de autopolarización del electrodo activo que funciona como cátodo de la descarga [39]. De este modo, el sputtering RF ayuda a disminuir la resistencia eléctrica.

Como se mencionó anteriormente, las propiedades de las películas delgadas de CCTO dependen en gran medida de las condiciones de procesamiento [34]. Respecto a los parámetros de síntesis de sputtering RF para la fabricación de películas delgadas de CCTO, se ha apreciado que son clave en el proceso una distancia relativamente grande blanco-sustrato y la presión de deposición [33]. También se ha visto que la formación de fases y la calidad física de las películas dependen de la temperatura del sustrato, la presión total de la cámara del equipo y la presión parcial de oxígeno [34], siendo entonces una alternativa el uso de flujos de argón con oxígeno para la fabricación de películas delgadas de CCTO.

Se han obtenido por sputtering RF en deposiciones a bajas temperaturas de sustrato (desde temperatura ambiente hasta 300 [°C]) varillas policristalinas de CCTO alineadas verticalmente, las cuales si son empleadas en la fabricación de elementos de

detección de gas deberían entregar tiempos de respuestas más rápidos en comparación con películas densas [33]. Además, se ha apreciado que a distintas temperaturas de deposición se consiguen estructuras diferentes, como se puede apreciar en la Figura 8:



*Figura 8: Sección transversal de películas delgadas de CCTO fabricadas mediante sputtering RF, en donde se muestra la evolución de la morfología de las láminas delgadas de CCTO al incrementar la temperatura del sustrato desde temperatura ambiente a 300 [°C], donde a) se llevó a cabo a temperatura ambiente, b) a 200 [°C] y c) a 300 [°C] [33].*

Respecto al tipo de sustrato empleado para las deposiciones, se ha observado que éste no juega un papel importante en los procesos de nucleación y crecimiento de las estructuras de películas delgadas de CCTO [33]. Es por lo anterior que la fabricación de las láminas delgadas de CCTO se realizará probando distintas temperaturas de sustrato y se usará para todas las pruebas sustrato de silicio.

Otros parámetros relevantes en la síntesis de CCTO mediante sputtering RF son la potencia de evaporación y la tasa de deposición [3]. Estos parámetros se relacionan con una alta potencia, en que los iones de argón del plasma tienen más energía, por lo que los átomos pulverizados salen de la fuente a su vez con mayor energía, aumentando linealmente la tasa de deposición al incrementar la potencia de evaporación [3].

Respecto al espesor, se ha reportado que la brecha de banda directa estimada de las películas de CCTO disminuye al incrementar el espesor de la película, debido al aumento del tamaño del grano [2]. De forma más precisa, el espesor de las películas de CCTO influye en el tamaño de grano y las propiedades ópticas de ésta [3]. Además, cuando la lámina de CCTO es más delgada, los tiempos de respuesta y tiempos de recuperación son menores, lo cual es una ventaja para la aplicación en sensores de gas [2].

#### 1.2.8 Recocido de muestras

Los tratamientos térmicos posteriores a las deposiciones se usan para modificar las propiedades microestructurales de películas fabricadas mediante las distintas rutas presentadas [35]. Por ejemplo, pueden ser utilizados para tratar los defectos, reducir las impurezas en las películas y mejorar las propiedades dieléctricas [40].

De este modo, las películas delgadas de CCTO a fabricar dependerán tanto de las condiciones de deposición como del tratamiento térmico posterior de las muestras [35]. De esta forma, en este trabajo las muestras serán tratadas térmicamente mediante recocido después de la deposición, en el cual el proceso relevante es una modificación en la estructura de granos y de defectos cristalinos [41]. En particular, en el presente trabajo se empleará recocido para cristalizar las películas amorfas.

Se ha visto que tras un recocido a 950 [°C] durante una hora aparece la fase de CCTO sin impurezas en películas delgadas antes amorfas, no así en muestras recocidas por el mismo tiempo a temperaturas menores (650 y 800 [°C]), en donde sólo se obtiene CuO y TiO<sub>2</sub>, ya que la temperatura de cristalización de estos compuestos es menor a la del CCTO. Además, el recocido en las películas provoca un incremento en el tamaño de los granos y a mayores temperaturas estos serán más grandes [35].

Cabe destacar que también se han obtenido películas delgadas de CCTO con microestructura homogénea, densa y libre de fases secundarias, mediante sputtering RF a temperatura ambiente, seguido de un recocido a 600 [°C] por 2 horas [32]. Esto se debe a que no hay una única temperatura de recocido, es un rango, por lo tanto, a mayor temperatura de recocido, menor tiempo se requerirá para completar la recristalización [41].

### 1.2.9 Métodos de caracterización de muestras

A continuación, se presentan las técnicas de caracterización que se emplearán en este trabajo para estudiar las películas delgadas de CCTO.

#### 1.2.9.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva para caracterizar materiales cristalinos. Se basa en la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X y una muestra cristalina, proporcionando información sobre la estructura cristalina, la fase, la orientación preferida del cristal, entre otros [42].

En la Figura 9 se aprecia la geometría típica (geometría de Bragg–Brentano) para la difracción de rayos X:

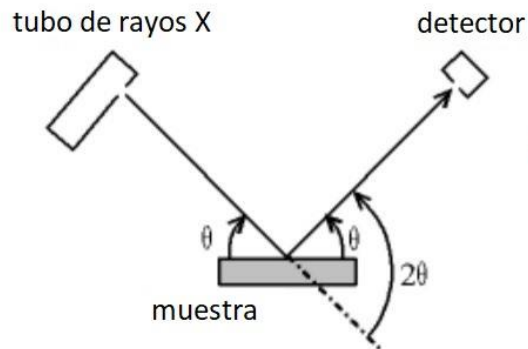


Figura 9: Configuración general para la difracción de rayos X [43].

Las muestras fabricadas mediante sputtering RF fueron caracterizadas mediante dos técnicas de difracción de rayos X: 1) acoplado y 2) ángulo rasante. En la primera, el detector y el tubo de rayos X se desplazan acoplados con el mismo paso describiendo un arco de circunferencia quedando la muestra fija en el centro, tal como se puede ver en la Figura 10:

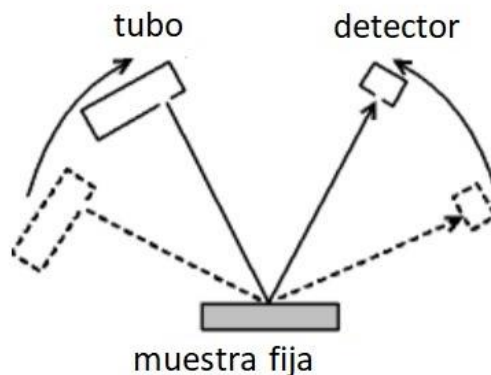


Figura 10: Técnica de difracción de rayos X acoplado [43].

Sin embargo, las mediciones de difracción de rayos X acoplado para películas delgadas no es óptimo, ya que, la penetración del haz de rayos X generalmente produce una señal menos intensa de las películas, y una señal intensa del sustrato [44]. Para subsanar lo anterior, se utiliza la segunda técnica: difracción de rayos X con ángulo de

incidencia rasante, en el cual se deja fijo el tubo de rayos X a un ángulo cercano a  $1^\circ$ , moviéndose solo el detector sobre la circunferencia, como se presenta en la Figura 11:

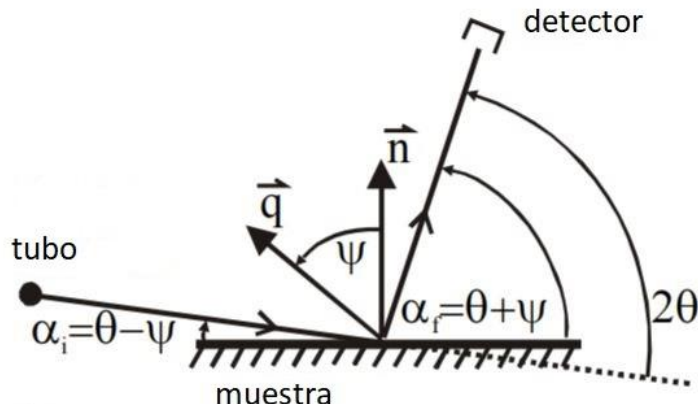


Figura 11: Técnica de difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasante [45].

De este modo, se utilizan ambas técnicas para estudiar las fases y verificar que las películas delgadas de CCTO presentan una microestructura homogénea y sin presencia de fases secundarias, y se espera conseguir los picos característicos de difracción de rayos X del CCTO, como el espectro característico que se aprecia en la Figura 12, para una muestra de polvos de CCTO.

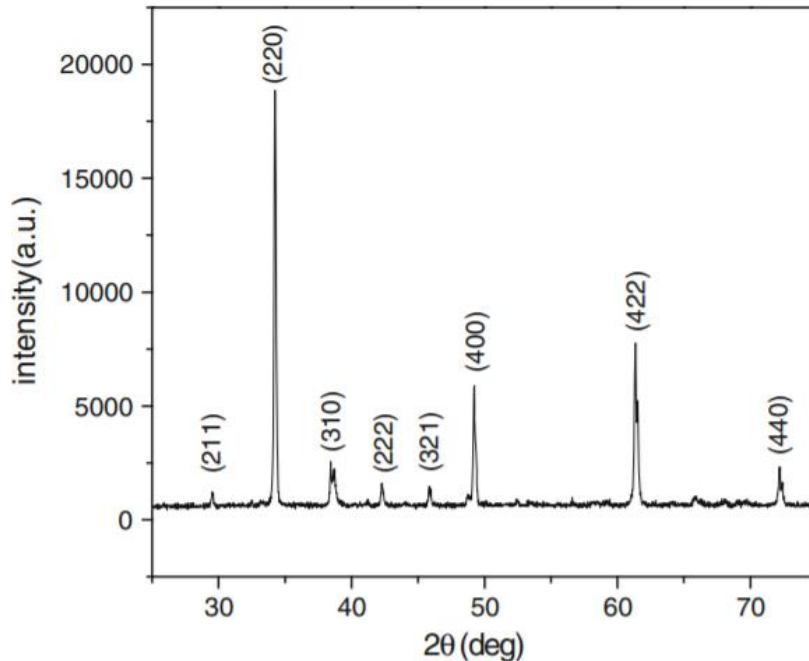


Figura 12: Difracción de rayos X para una fase de CCTO [46].



Con los resultados de difracción, se puede obtener la distancia interplanar mediante la Ley de Bragg. Esta última es un modelo para comprender las condiciones que se requieren para la difracción. Se presenta en la Ecuación 1 la Ley de Bragg [47]:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d_{hkl}$  es la distancia entre los planos de la red cristalina o distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Además, con la distancia interplanar y los índices de Miller se puede conseguir el parámetro de red para un sistema cúbico, lo anterior empleando la relación de la siguiente Ecuación [47]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $h, k$  y  $l$  son los índices de Miller y  $a$  es el parámetro de red.

#### 1.2.9.2 Espectroscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que se utiliza para observar los fenómenos superficiales de los materiales y de esta forma caracterizarlos. En SEM la muestra se expone al haz de electrones de alta energía y se obtiene información sobre topografía (textura, suavidad o rugosidad), morfología (forma y el tamaño), composición química (elementos y compuestos que constituyen el material), orientación de granos e información cristalográfica [48].

Generalmente, los equipos SEM disponen de tres detectores:

- Detector electrones secundarios: Permite obtener imágenes de máxima resolución, es decir, la información sobre la topografía se aprecia con gran detalle [49].
- Detector electrones retrodifundidos (BSD): Permite detectar variaciones de la composición en distintos puntos de la muestra analizada, ya que zonas de mayor número atómico son más eficientes en la emisión de electrones retrodifundidos y aparecen por lo tanto más brillantes en la imagen [49].
- Detector energía dispersada (EDS): Entrega información de la composición de las muestras, identificando los elementos presentes en ésta [49].

Para caracterizar las películas de CCTO fabricadas, se empleará principalmente BSD y EDS.

### 1.3 Proyecto FONDECYT N° 1191779

El presente trabajo está inserto en el proyecto FONDECYT N° 1191779, el cual tiene como objetivo general la preparación de películas delgadas y superficies nanoestructuradas de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) dopado mediante pulverización catódica con magnetrón sputtering para aplicaciones como sensor de gas. De este modo, los objetivos específicos del proyecto son:

- Estudiar los parámetros de deposición para obtener películas delgadas de CCTO puro y dopado mediante magnetrón sputtering.
- Estudiar los parámetros de deposición para preparar superficies nanoestructuradas de CCTO dopado mediante magnetrón sputtering.

#### 1.3.1 Objetivos

##### 1.3.1.1 *Objetivo general*

Dentro del marco del proyecto FONDECYT N° 1191779, el objetivo general de la tesis es estudiar la influencia de los parámetros de síntesis con la técnica de pulverización catódica sobre las películas cerámicas de CCTO, analizando las características microestructurales y su potencial aplicación en sensores de gas.

##### 1.3.1.2 *Objetivo específico*

- Fabricar películas delgadas de CCTO mediante magnetrón sputtering RF con distintos parámetros de síntesis.
- Caracterizar las películas delgadas fabricadas mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

## 2 Materiales y metodología

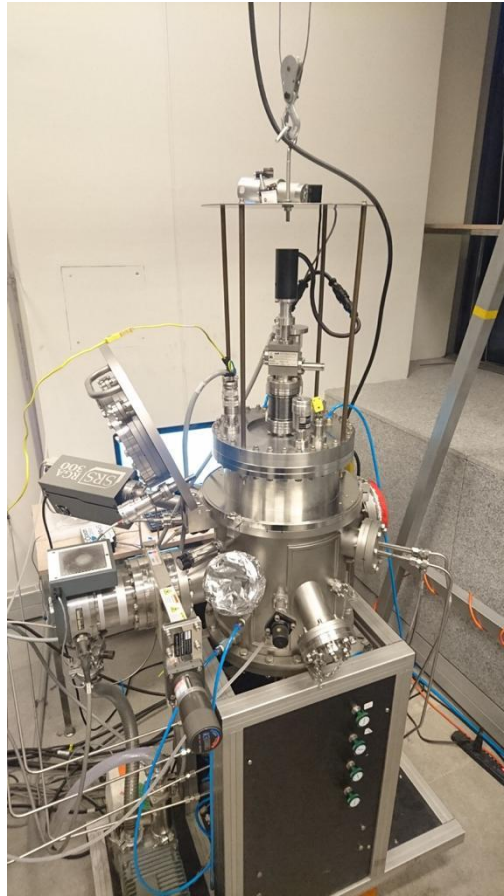
### 2.1 Equipamiento

A continuación, se muestran los equipos empleados para la elaboración del presente trabajo de título:

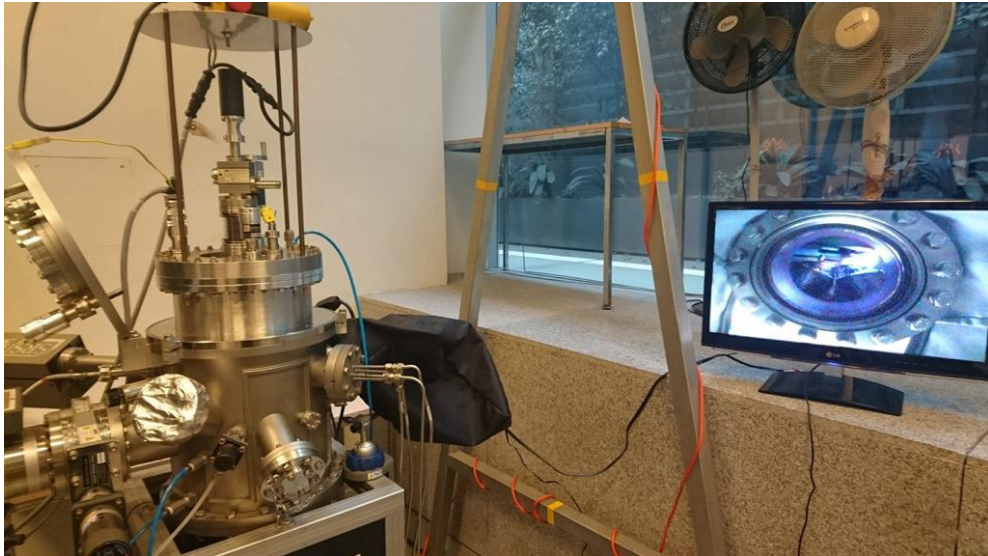
- Magnetron sputtering (pulverizador catódico), equipado con un sistema multifuente (DC, RF, HiPIMS) de tres cátodos, control de rotación y temperatura del sustrato – Universidad de Chile.



*Figura 13: Panel de control (izquierda) y equipo magnetron sputtering (derecha).*



*Figura 14: Equipo magnetron sputtering.*



*Figura 15: Equipo magnetron sputtering (izquierda) y pantalla y ventiladores (derecha).*

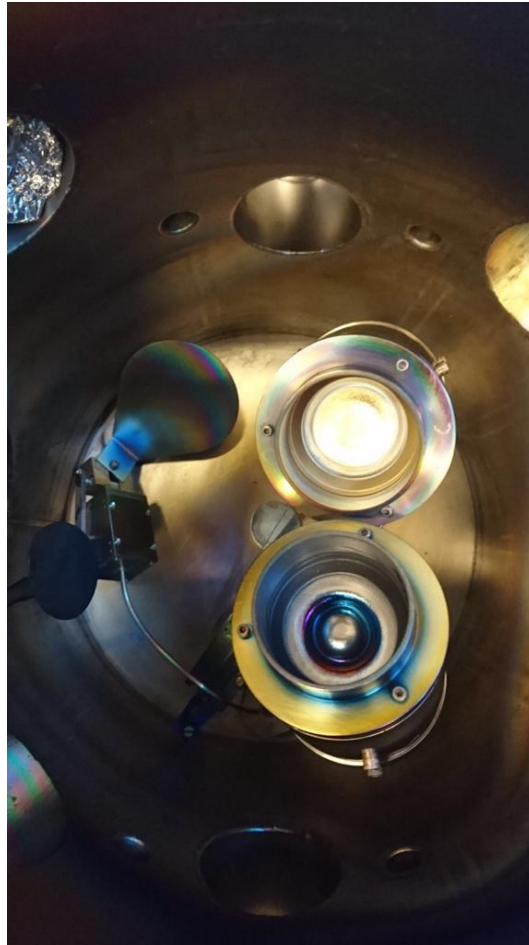


Figura 16: Interior cámara del equipo magnetrón sputtering, donde se observan los tres cátodos.

- Recocido de muestras:
  - Horno tubular Nabertherm – Universidad de Chile.
- Caracterización microestructural:
  - Difracción de rayos X – Difractómetro Bruker D8 Advance – Universidad de Chile.
  - Microscopía electrónica de barrido SEM - Microscopio Electrónico de Barrido SEM Phenom ProX de sobremesa - Universidad de Chile.
  - Microscopía electrónica de barrido - Microscopio Electrónico de Barrido FEI Quanta 250 – Universidad de Chile.

Además, se requirió el uso de materiales del Laboratorio de Materiales Avanzados Multifuncionales (LabMAM) del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales (DIQBM), siendo los principales el blanco de CCTO, sustratos de silicio y los gases (argón, nitrógeno).

## 2.2 Depósito de muestras

### 2.2.1 Primera etapa

En una primera etapa, para la fabricación de películas delgadas de CCTO mediante sputtering RF, se realizaron cuatro depósitos sobre sustratos de silicio de 10 x 10 [mm] aproximadamente y se utilizó rotación en el portamuestras, se empleó un blanco de CCTO de 2 pulgadas, un flujo de argón de 20 [sccm], una presión de  $6,7 \times 10^{-3}$  [torr] y una potencia de evaporación de 70 [W]. El tiempo de depósito fue de 2 horas y las muestras se llevaron a cabo a distintas temperaturas aplicadas al sustrato (temperatura ambiente, 250, 350 y 500 [°C]). En el Anexo 1 se presentan los parámetros de síntesis para cada muestra y en el Anexo 2 se presenta el protocolo detallado empleado para la elaboración de las muestras.

### 2.2.2 Segunda etapa

En una segunda etapa, para aumentar el espesor de las películas de CCTO, se incrementó la tasa y tiempo de deposición. De este modo, para la fabricación de películas delgadas de CCTO mediante sputtering RF, se realizaron tres depósitos en sustratos de silicio de 10 x 10 [mm] aproximadamente y se utilizó rotación en el portamuestras, se empleó un blanco de CCTO de 2 pulgadas, un flujo de argón de 15 [sccm], una presión de  $5 \times 10^{-3}$  [torr] y una potencia de evaporación de 75 [W]. El tiempo de depósito fue de 4 horas y las muestras se llevaron a cabo a distintas temperaturas aplicadas al sustrato y condiciones: la primera a 850 [°C] y una polarización en el sustrato de 300 [V] DC; la segunda a 850 [°C], y la tercera a 850 [°C] y una polarización en el sustrato de 100 [V] DC. En el Anexo 1 se presentan los parámetros de síntesis para cada muestra y en el Anexo 2 se presenta el protocolo empleado para la elaboración de las muestras.

## 2.3 Recocido de muestras

Para estudiar el efecto del recocido en las muestras de la primera etapa, se probaron dos recocidos a las láminas delgadas de CCTO fabricadas mediante sputtering RF: el primero a 900 [°C] por 1 [h] y el segundo a 900 [°C] por 2 [h].

Para lo anterior, las muestras fueron llevadas a un horno tubular junto a una muestra de silicio puro para emplearlo como blanco. Con las muestras dentro del horno, se configuró el programa, fijando la temperatura de inicio a 70 [°C], la temperatura a la que se debe llevar el horno para el recocido a 900 [°C] y el tiempo de subida a 7,5 [h]. Posteriormente, se estableció la temperatura a la que se mantiene la muestra (900 [°C]) y el tiempo para el primer experimento fue de 1 [h] y para el segundo de 2 [h]. Las láminas delgadas permanecieron dentro del equipo hasta que estuvieran a temperatura ambiente, siendo de este modo retiradas al día siguiente de iniciado el proceso de recocido.

A las muestras de la segunda etapa (todas fabricadas a 850 [°C]), se les hizo un recocido por 1 [h] a 900 [°C], dado que el recocido de 2 [h] no mostró mayor diferencia al realizado por una hora en las muestras sintetizadas mediante sputtering RF a distintas temperaturas en el sustrato.

Para lo anterior, las muestras fueron llevadas a un horno tubular. Con las muestras dentro del horno, se configuró el programa, fijando la temperatura de inicio a 70 [°C], la temperatura a la que se debe llevar el horno para el recocido a 900 [°C] y el tiempo de

subida a 7,5 [h]. Posteriormente, se estableció la temperatura a la que se mantiene la muestra (900 [°C]) y el tiempo en 1 [h]. Las láminas delgadas permanecieron dentro del equipo hasta que estuvieran a temperatura ambiente, siendo de este modo retiradas al día siguiente de iniciado el proceso de recocido.

## 2.4 Temperatura efectiva en el sustrato

Se debe tener presente que, en el procedimiento de fabricación de las películas, las temperaturas aplicadas al sustrato son nominales, es decir, las fijadas en el calefactor. De este modo, para obtener la temperatura de sustrato efectiva empleada para los depósitos, se utiliza la Ecuación 3, la cual fue conseguida previamente mediante la calibración del calefactor con el portamuestras.

$$T_{EF} = 0,5754 \cdot T_N + 222 \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde  $T_{EF}$  corresponde a la temperatura efectiva en el sustrato en Kelvin y  $T_N$  es la temperatura nominal del calefactor o temperatura aplicada al sustrato, también en Kelvin.

En la Tabla 3, se presentan las temperaturas efectivas en el sustrato para las temperaturas utilizadas:

*Tabla 3: Temperaturas efectivas de sustrato calculadas.*

$T_N$ [°C]	$T_{EF}$ [°C]
250	250
350	308
500	394
850	596

### 3 Resultados y discusión

#### 3.1 Resultados evaporación a distinta temperatura

Se presentan los resultados de la caracterización microestructural realizada sobre las películas depositadas en la primera etapa, las cuales se realizaron a distintas temperaturas aplicadas al sustrato: temperatura ambiente, 250, 350 y 500 [°C].

##### 3.1.1 Caracterización DRX

A continuación, se presentan los resultados de difracción de rayos X acoplado y ángulo rasante para las muestras de la primera etapa posterior a la fabricación por magnetron sputtering RF:

###### 3.1.1.1 Acoplado

En la Figura 17 se presentan los difractogramas medidos de forma acoplada para las muestras fabricadas en la primera etapa:

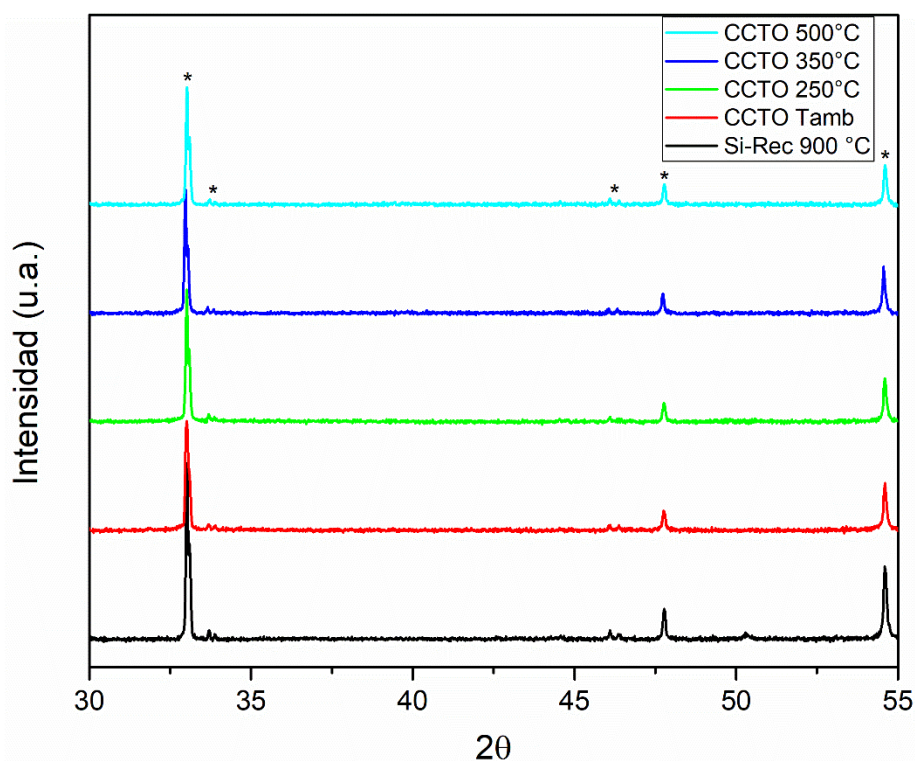


Figura 17: Difracción de rayos X acoplado obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a distintas temperaturas en la primera etapa.

En la Figura 17, se aprecia que el sustrato de silicio recocido (representado con color negro) presenta diversos picos (se marcan con un “\*” en el gráfico), los que se pueden asociar a óxidos superficiales del sustrato, los cuales ocurren a  $2\theta = 33,02^\circ$ ,  $33,80^\circ$ ,  $46,20^\circ$ ,  $47,78^\circ$ ,  $54,61^\circ$ , y son observados también en las cinco otras muestras del gráfico. Los picos asociados al silicio tienen alta intensidad, siendo lo esperado dada las características de la difracción de rayos X acoplado, que entrega señales intensas del sustrato y débiles para las láminas delgadas. Cabe destacar que en los otros gráficos de DRX acoplado se aprecian estos mismos picos en las distintas muestras, marcándose también con un “\*” y serán del mismo modo asociados al sustrato de silicio.



Se obtiene que, por un lado, las muestras sintetizadas a temperatura ambiente, 250, 350 y 500 [°C], no presentan picos de ninguna de las fases iniciales (CuO, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) o esperadas (CCTO). Esto se atribuye a que las películas son amorfas o semi-amorfas por falta de temperatura o, porque con dos horas de depósito se obtuvieron películas muy delgadas como para generar alguna respuesta por DRX.

### 3.1.1.2 Rasante

En la Figura 18, se presentan los difractogramas medidos con ángulo rasante para las muestras fabricadas en la primera etapa:

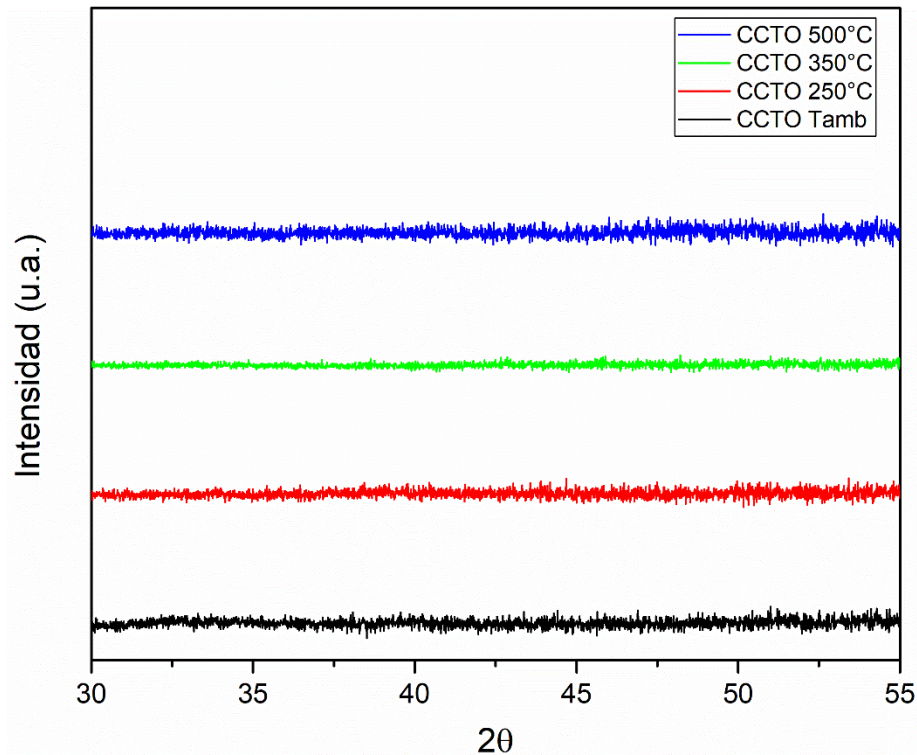


Figura 18: Difracción de rayos X con ángulo rasante obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a distintas temperaturas en la primera etapa.

Al comparar la Figura 18 con la Figura 17, se ven los espectros con más ruido y no se aprecian los picos asociados al sustrato de silicio, de este modo, la técnica de DRX con ángulo rasante efectivamente evita mostrar señales intensas del sustrato y se obtienen señales más fuertes para las películas delgadas.

Luego, para las muestras del gráfico (a temperatura ambiente, a 250, a 350 y a 500 [°C]) se obtiene la misma información conseguida de DRX acoplado, es decir, que son películas amorfas o semi-amorfas por falta de temperatura o que no se consiguen señales porque son muy delgadas.

### 3.1.2 Caracterización SEM

Para la caracterización mediante SEM, se seleccionaron algunas de las muestras fabricadas de acuerdo a los resultados obtenidos mediante DRX.

#### 3.1.2.1 Muestra fabricada a 500 [°C] sin tratamiento térmico

Se presenta la película sintetizada a 500 [°C] aplicados al sustrato y sin recocido. La imagen conseguida mediante BSD se muestra en la Figura 19:

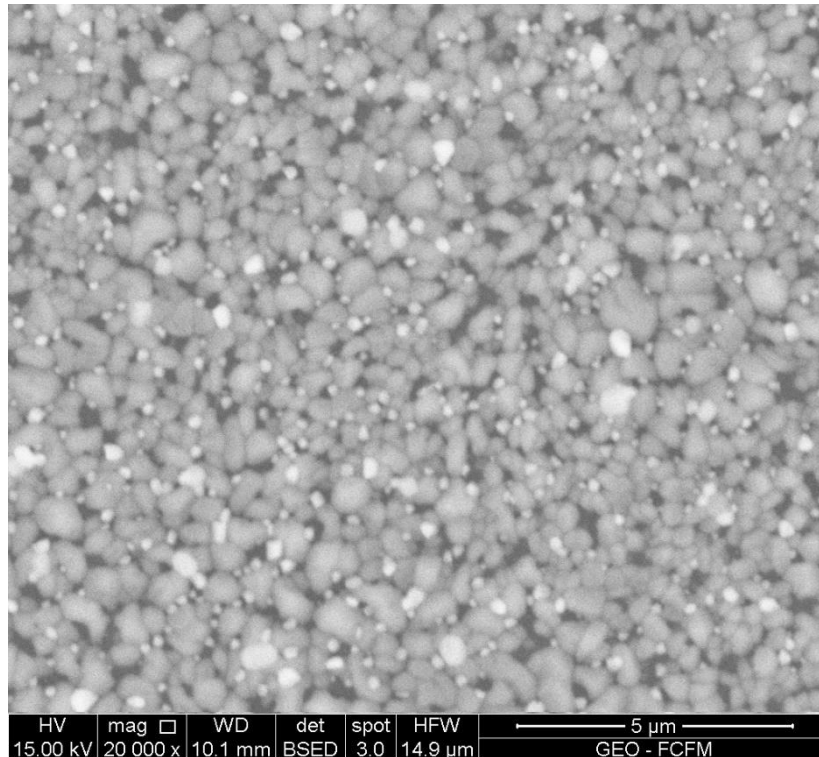


Figura 19: SEM con detector de electrones retrofundidos a la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering RF a 500 [°C] sin recocido.

En la Figura 19, se aprecia que la película no es homogénea, con granos de distintos tamaños y unos más brillantes que otros. Al ser una imagen obtenida mediante un detector BSD, se presume que los granos más brillantes corresponden a elementos de mayor masa atómica según los elementos presentes en la muestra.

Mediante el detector de análisis elemental EDS, se obtienen espectros de composición en distintas zonas de la muestra anterior, presentándose una tabla con los valores normalizados de los átomos de interés que componen la película en la Tabla 4. En el Anexo 3 se adjunta la información completa y la región referencial analizada.

Tabla 4: Normalización de resultado EDS para regiones referenciales de la muestra fabricada a 500 [°C] sin recocido.

<b>Elemento</b>	<b>Región</b>
	<b>Concentración atómica normalizada [%]</b>
Cobre (Cu)	11,5
Titanio (Ti)	7,6
Calcio (Ca)	1,9
Oxígeno (O)	79,0

En la Tabla anterior, se aprecia que la muestra presenta un porcentaje de cobre mucho mayor al del titanio, no teniéndose la estequiometría del CCTO, es decir, se tiene más cobre del esperado en las muestras.

Como análisis general para todas las muestras estudiadas mediante EDS, en las Tablas sin normalizar del Anexo 3, se aprecia que los átomos que forman parte de las películas delgadas fabricadas son calcio, cobre, titanio, oxígeno, silicio y carbono. Por un lado, los cuatro primeros son los átomos que constituyen el CCTO y el silicio proviene del sustrato empleado para la fabricación de las películas. Por otro lado, debido a las propiedades de las muestras, para caracterizarlas mediante SEM en el montaje se les adhiere una cinta de carbono, la que podría generar parte de la señal asociada a este elemento.

## 3.2 Resultados evaporación 850 [°C] y polarización en el sustrato

Luego de los resultados obtenidos por DRX de la primera etapa, se decide aumentar la temperatura aplicada al sustrato durante la evaporación a 850 [°C], siendo la temperatura máxima que puede emplearse por los equipos utilizados, incrementándose además el tiempo de depósito. De este modo, los parámetros de síntesis de las muestras de la segunda etapa son distintos a los de la primera. Al tener la segunda etapa una mayor potencia de evaporación (75 [W] en vez de 70 [W]), el blanco-sustrato 2 [cm] más cercanos, menor flujo de argón (15 [sccm] comparado con 20 [sccm]) y menor presión de trabajo (5 [mtorr] en vez de 6,7 [mtorr]), se consigue una mayor tasa de evaporación o deposición [50][3]. Sumado a lo anterior, al tener mayor tiempo de depósito, cuatro horas en vez de dos, se fabrican películas más gruesas.

Durante el presente trabajo, se vio que las películas fabricadas mediante magnetron sputtering RF únicamente empleando temperatura en el sustrato tenían más cobre del esperado, respecto a la estequiometría del CCTO. Dado a que la tasa de evaporación del cobre es aproximadamente 2,7 veces la del titanio [50], se aplica polarización en el sustrato para frenar al cobre, es decir, que éste sea repelido, para que así las tasas de deposición de las especies sean similares y se mejore y obtenga la estequiometría del CCTO. Cabe destacar que esta relación entre las tasas de evaporación es referencial, dado a que dependen tanto de los parámetros del proceso como del diseño del sistema [50].

De este modo, se presentan los resultados de las caracterizaciones microestructurales obtenidos posterior a los depósitos para las muestras fabricadas en la segunda etapa, las cuales se realizaron a 850 [°C] y se compara una llevada a cabo sólo con temperatura con otras fabricadas con aplicación de polarización en el sustrato (se prueban 100 y 300 [V] DC).

### 3.2.1 Caracterización DRX

A continuación, se presentan los resultados de difracción de rayos X acoplado y ángulo rasante para las muestras de la segunda etapa posterior a la fabricación por magnetron sputtering RF:

#### 3.2.1.1 Acoplado

En la Figura 20 se presentan los difractogramas medidos de forma acoplada para las muestras fabricadas en la segunda etapa:

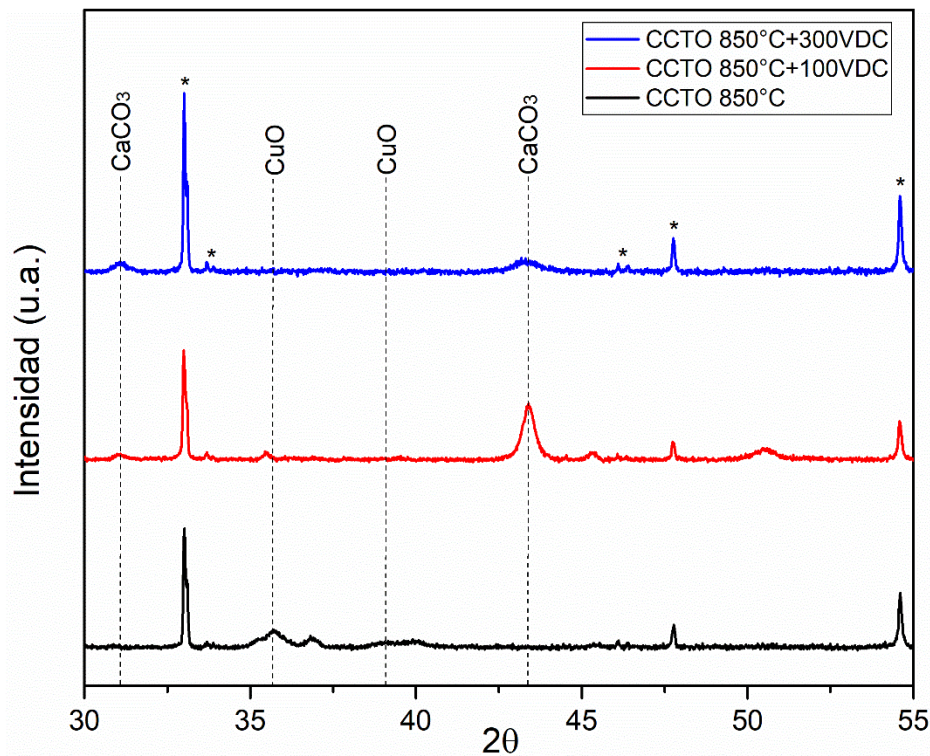


Figura 20: Difracción de rayos X acoplado obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a 850 [°C] con distintas aplicaciones de polarización en el sustrato.

En la Figura 20, la película realizada a 850 [°C] y sin polarización en el sustrato, muestra dos picos asociados a CuO: en  $2\Theta = 35,71^\circ$  y  $39,44^\circ$ , este último difuso, correspondiendo los picos aproximadamente a los planos de reflexión (002) y (200), respectivamente. Sin embargo, para la muestra a 850 [°C], la intensidad de las reflexiones de DRX del sustrato son mayores que las del CuO, lo que se atribuye principalmente al pequeño espesor que poseen las películas delgadas y a la técnica de DRX acoplado. Además, se aprecia un pico en  $2\Theta = 36,83^\circ$ .

La película delgada que se fabricó a 850 [°C] y con polarización en el sustrato de 100 [V], muestra dos picos asociados a CaCO<sub>3</sub>: en  $2\Theta = 31,08^\circ$  y  $43,39^\circ$ , siendo este último de gran intensidad, y corresponden a los planos de reflexión (006) y (202), respectivamente. También se aprecian picos en  $2\Theta = 35,44^\circ$ ,  $45,32^\circ$  y  $50,52^\circ$ .

La película delgada que se fabricó a 850 [°C] y con polarización en el sustrato de 300 [V], muestra dos picos asociados a CaCO<sub>3</sub>: en  $2\Theta = 31,08^\circ$  y  $43,30^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (006) y (202), respectivamente, por lo tanto, se formó calcita, no habiéndose obtenido CuO ni CCTO.

### 3.2.1.2 Rasante

En la Figura 21, se presentan los difractogramas medidos con ángulo rasante para las muestras fabricadas en la segunda etapa:

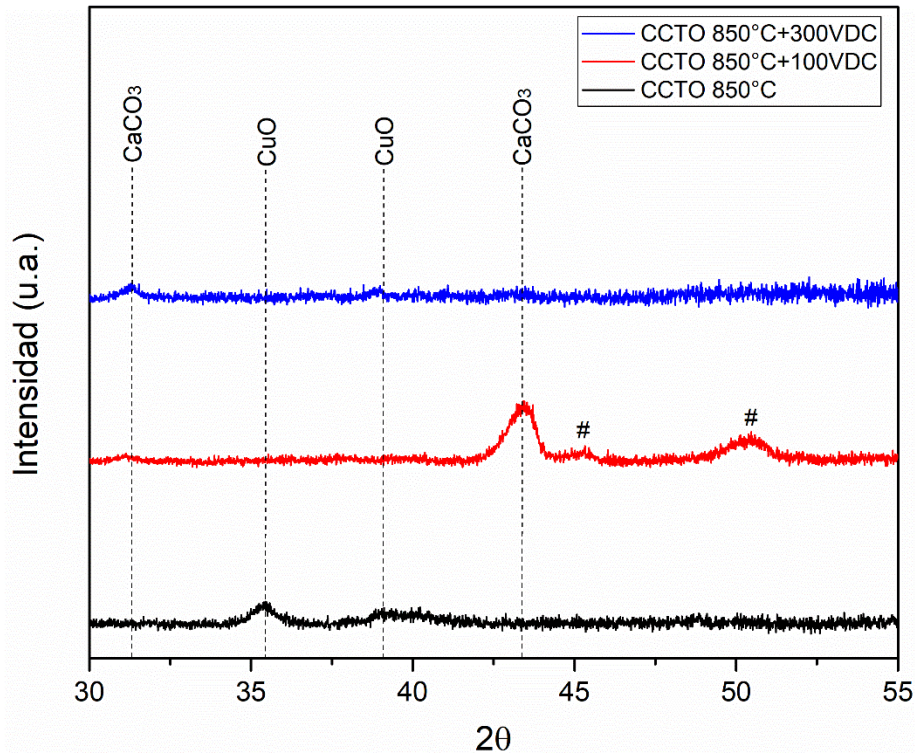


Figura 21: Difracción de rayos X con ángulo rasante obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a 850 [°C] con distintas aplicaciones de polarización en el sustrato.

De la Figura 21, para la muestra fabricada a 850 [°C] y sin polarización en el sustrato, se ve con mayor claridad los picos asociados al CuO, siendo en  $2\Theta = 35,41^\circ$  y  $39,29^\circ$ , correspondiendo igualmente a los planos de reflexión (002) y (200). Además, no se observa el pico en  $2\Theta = 36,83^\circ$  visto en la Figura 20, por lo que se concluye que esta señal provenía del sustrato de silicio, pudiendo ser por alguna impureza o defecto en éste.

La película delgada que se fabricó a 850 [°C] y con polarización en el sustrato de 100 [V], muestra en DRX con ángulo rasante, dos picos asociados a CaCO<sub>3</sub>: en  $2\Theta = 31,28^\circ$  y  $43,43^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (006) y (202), respectivamente. Comparado con DRX acoplado, no se aprecia el pico en  $2\Theta = 35,44^\circ$ , pero sí los que se hallan en  $2\Theta = 45,32^\circ$  y  $50,37^\circ$ , marcándose estos últimos con "#", ya que se desconoce su naturaleza.

El resultado de DRX con ángulo rasante para la película delgada que se fabricó a 850 [°C] y con polarización en el sustrato de 300 [V], presenta un espectro con bastante ruido. Se logran observar dos picos asociados a CaCO<sub>3</sub>, en  $2\Theta = 31,32^\circ$  y  $43,39^\circ$ , siendo el último difuso.

### 3.2.2 Caracterización SEM

Se realiza caracterización SEM a la muestra fabricada mediante magnetron sputtering RF a 850 [°C] aplicados al sustrato y sin polarización.

#### 3.2.2.1 Muestra fabricada a 850 [°C] sin tratamiento térmico

Se presenta la muestra sintetizada a 850 [°C] aplicados al sustrato y sin recocido. Las imágenes obtenidas mediante BSD con distintas magnificaciones se muestran en la Figura 22:

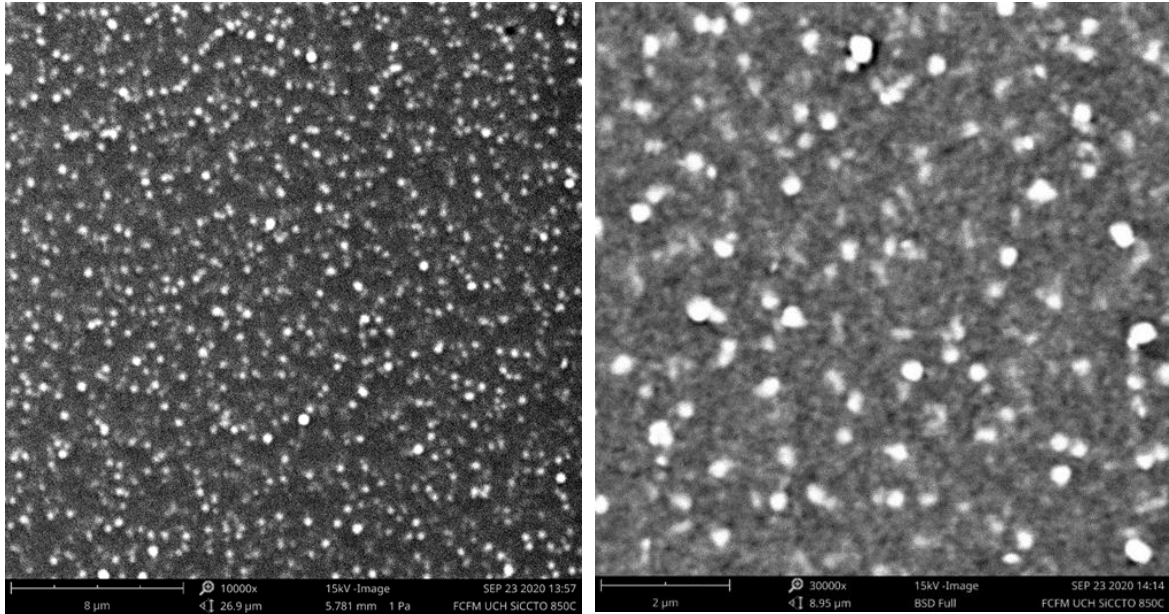


Figura 22: SEM con detector de electrones retrodifundidos a la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering RF a 850 [°C] sin recocido.

En la imagen anterior, se puede observar que la película delgada fabricada no es homogénea, viéndose dos fases: granos de menor tamaño gris y granos de mayor tamaño más brillantes. Dada las características del BSD, las zonas de mayor número atómico son más eficientes en la emisión de electrones retrodifundidos y aparecen más brillantes en la imagen [49]. Teniendo en cuenta que el número atómico del cobre es mayor al de los otros elementos presentes en el CCTO [51] y asociando los resultados de SEM con DRX, se deduce que los granos más brillantes son CuO, mientras que el fondo correspondería a CCTO amorfo. De este modo, el cobre difunde y forma granos en la película.

En la Tabla 5 se tienen los resultados de EDS para la muestra anterior, presentándose una tabla con los valores normalizados de los átomos de interés que componen las dos zonas apreciadas en la imagen. En el Anexo 3 se adjunta la información completa y los puntos referenciales analizados.

Tabla 5: Normalización de resultado EDS para la zona gris y zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] sin recocido.

	<b>Zona gris</b>	<b>Zona brillante</b>
<b>Elemento</b>	<b>Concentración atómica normalizada [%]</b>	
Cobre (Cu)	19,3	19,9
Titanio (Ti)	11,4	10,6
Calcio (Ca)	2,9	2,8
Oxígeno (O)	66,4	66,6

En la Tabla anterior se observa que la zona gris presenta levemente menor porcentaje de Cu que la zona brillante, pudiéndose asociar la zona brillante a CuO y la zona gris a CCTO amorfo. Sin embargo, no se obtiene la estequiometría del CCTO, ya que el Cu tiene casi dos veces la concentración atómica del Ti. Al igual que la muestra fabricada a 500 [°C] sin tratamiento térmico, las películas presentan más Cu del esperado.

Al tener la zona gris concentraciones atómicas normalizadas muy similares a la de la zona brillante, se concluye que el haz de electrones empleado en EDS no logra diferenciar bien entre las zonas, pudiendo deberse a que el tamaño del haz es mayor que los granos observados, abarcando un área mayor a la que se selecciona en los puntos.

Otra limitación de la caracterización SEM, es que se logra ver la homogeneidad o heterogeneidad de las muestras, no teniéndose la resolución para determinar claramente el tamaño de los granos.



### 3.3 Resultados recocidos de muestras

#### 3.3.1 Muestras de la primera etapa recocidas por una hora

Se realiza tratamiento térmico posterior al depósito a las muestras de la primera etapa para ver si logran cristalizar. De este modo, se llevan a cabo dos recocidos: el primero a 900 [°C] por una hora y el segundo a la misma temperatura por dos horas. Se comienza presentando los resultados de DRX del recocido durante una hora para las muestras de la primera etapa.

##### 3.3.1.1 Caracterización DRX

A continuación, se presentan los resultados de difracción de rayos X acoplado y ángulo rasante para las muestras de la primera etapa posterior al recocido por una hora a 900 [°C].

##### 3.3.1.1.1 Acoplado

En la Figura 23, se presentan los difractogramas medidos de forma acoplada para las muestras fabricadas en la primera etapa posterior al recocido por una hora a 900 [°C].

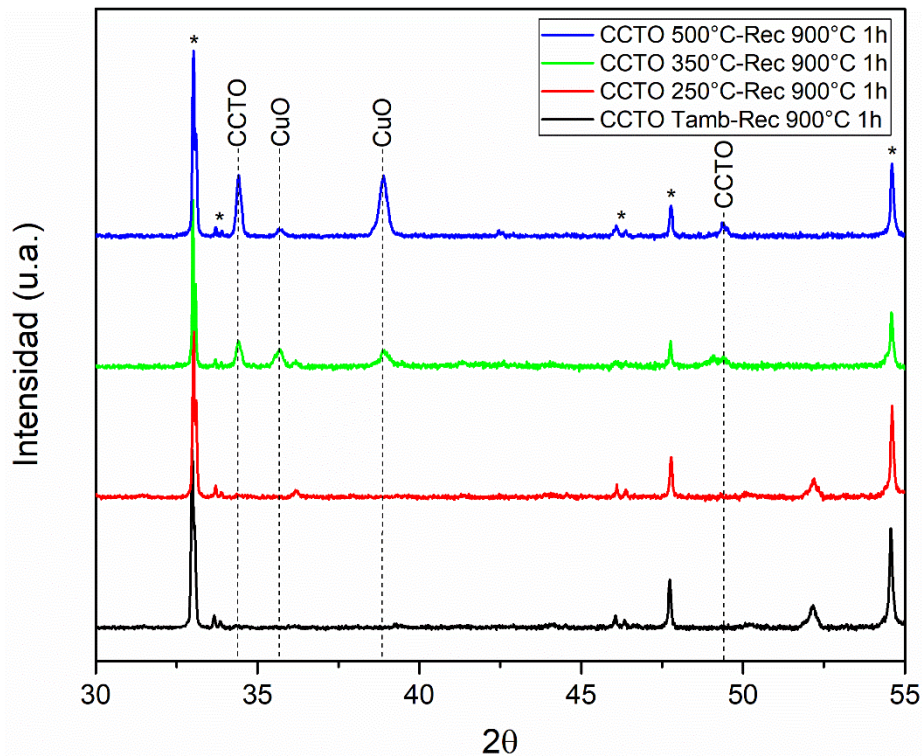


Figura 23: Difracción de rayos X acoplado obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a distintas temperaturas con tratamiento térmico de una hora.

Posterior al tratamiento térmico durante una hora a 900 [°C] realizado a las muestras de la primera etapa, se consigue la DRX presentada en la Figura 23. En ésta se observa que la película fabricada a temperatura ambiente es amorfa, pero respecto a lo visto en la Figura 17, aparece un pico en  $2\theta = 52,16^\circ$ . Del mismo modo, en la muestra a 250 [°C] también surge un pico en  $2\theta = 52,16^\circ$  y comienza a mostrar algo en  $2\theta = 36,20^\circ$ , pero de forma incipiente.

Posterior al recocido de 1 [h], en la muestra a 350 [°C] aparecen picos asociados a CCTO y a CuO, estos son de intensidades similares. Para el primero, se tiene picos en  $2\Theta = 34,42^\circ$  y  $49,21^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión del CCTO (220) y (400), respectivamente. Para el CuO se tiene picos en  $2\Theta = 35,68^\circ$  y  $38,89^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (002) y (200).

Para la muestra a 500 [°C], luego del recocido de 1 [h], se observan los mismos picos de CCTO y CuO de la muestra a 350 [°C]. Sin embargo, se puede apreciar que el pico de CCTO en  $2\Theta = 34,42^\circ$  tiene una intensidad mayor que el obtenido en la muestra a 350 [°C] y el pico de CuO en  $2\Theta = 35,68^\circ$  tiene menor intensidad que el visto en la muestra a 350 [°C]. Al ser las alturas proporcionales a la cantidad, se puede presumir que en la muestra fabricada a 500 [°C] y con recocido de una hora hay mayor CCTO y menos CuO que la realizada a 350 [°C]. Sin embargo, el pico de CuO en  $2\Theta = 38,89^\circ$  presenta gran intensidad en la película fabricada a 500 [°C], mayor a la de la película a 350 [°C].

### 3.3.1.1.2 Rasante

En la Figura 24, se presentan los difractogramas medidos con ángulo rasante para las muestras fabricadas en la primera etapa posterior al recocido por una hora a 900 [°C].

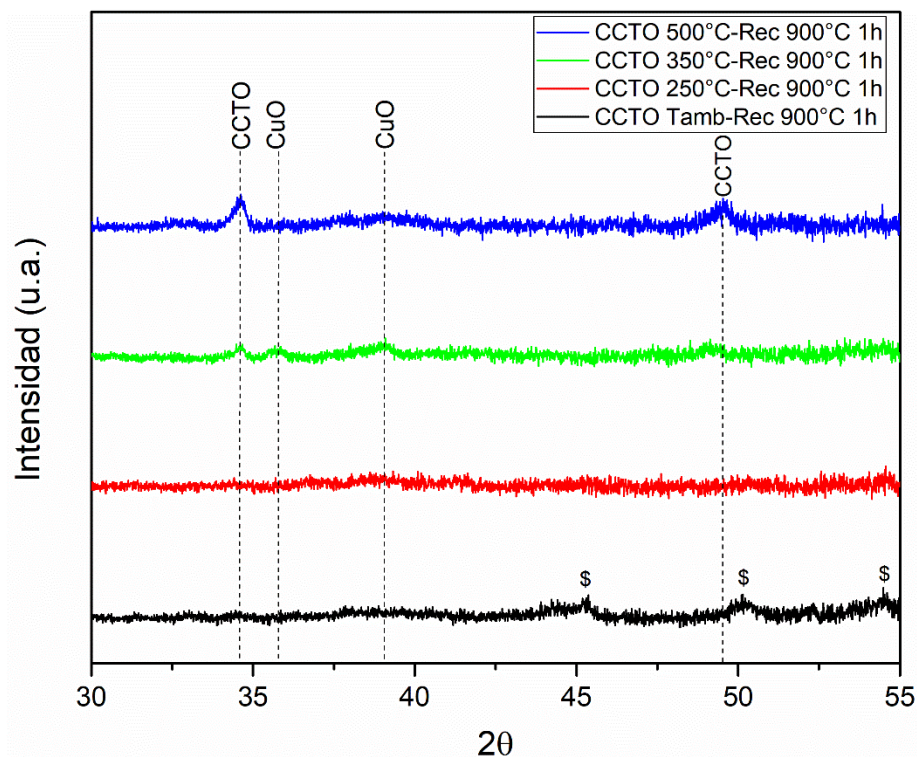


Figura 24: Difracción de rayos X con ángulo rasante obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a distintas temperaturas con tratamiento térmico de una hora.

En la Figura 24, sin las señales del sustrato de silicio, comparado con la Figura 23, se observa que la película fabricada a temperatura ambiente posee tres picos en  $2\Theta = 45,29^\circ$ ,  $50,14^\circ$  y  $54,49^\circ$ , marcándose estos últimos con “\$”, ya que se desconoce su naturaleza. Luego, la muestra sintetizada a 250 [°C] no presenta picos, no teniéndose el

apreciado en la Figura 23 en  $2\Theta = 52,16^\circ$  en esta muestra ni en la fabricada a temperatura ambiente, por lo que en ambos casos esta señal viene del sustrato en DRX acoplado.

Al igual que en la Figura 23, en la Figura 24, se ve que posterior al recocido de una hora aparecen picos asociados a CCTO y a CuO de intensidades similares en la muestra fabricada a  $350\text{ [}^\circ\text{C]}$ , hallándose los relativos al CCTO en  $2\Theta = 34,60^\circ$  y  $49,21^\circ$ , correspondiendo igualmente a los planos de reflexión (220) y (400), respectivamente. Luego, para el CuO se tiene picos en  $2\Theta = 35,76^\circ$  y  $39,09^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (002) y (200).

Para la muestra a  $500\text{ [}^\circ\text{C]}$ , luego del recocido de 1 [h], se observan los mismos picos de CCTO y CuO de la muestra a  $350\text{ [}^\circ\text{C]}$ . Los picos asociados al CCTO en  $2\Theta = 34,62^\circ$  y  $49,53^\circ$  presentan intensidad considerablemente mayor que los picos de CuO en  $2\Theta = 35,68^\circ$  y  $38,89^\circ$ . De este modo, el pico en  $38,89^\circ$  del CuO visto con gran intensidad en DRX acoplado (Figura 23) puede deberse a una señal dada por el sustrato, obteniéndose finalmente que en la muestra fabricada a  $500\text{ [}^\circ\text{C]}$  y con recocido de una hora hay mayor CCTO y menos CuO que en la realizada a  $350\text{ [}^\circ\text{C]}$ .

Con lo visto en los difractogramas de la Figura 23 y Figura 24, dado a que las muestras de la primera etapa posterior al recocido presentan señales en DRX, se concluye que el problema no era su espesor, sino que posterior al depósito eran amorfas o semi-amorfas, requiriendo mayor temperatura para cristalizar. Cabe destacar que, el recocido no debiera generar un aumento relevante del espesor de las películas, ya que éstas ya se encuentran oxidadas y no debiese haber un incremento en el volumen durante el tratamiento térmico.

### 3.3.2 Muestras de la primera etapa recocidas por dos horas

Se entregan los resultados de DRX del recocido durante dos horas para las muestras de la primera etapa.

#### 3.3.2.1 Caracterización DRX

A continuación, se presentan los resultados de DRX acoplado y ángulo rasante para las muestras de la primera etapa posterior al recocido por dos horas a  $900\text{ [}^\circ\text{C]}$ .

##### 3.3.2.1.1 Acoplado

En la Figura 25, se presentan los difractogramas medidos de forma acoplada para las muestras fabricadas en la primera etapa posterior al recocido por dos horas a  $900\text{ [}^\circ\text{C]}$ .

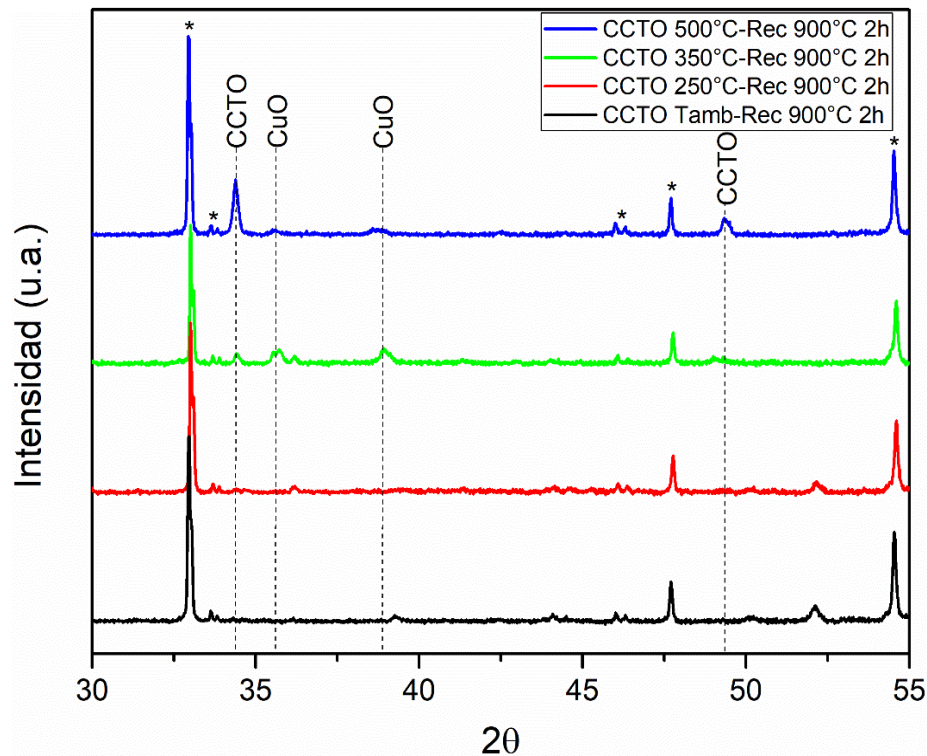


Figura 25: Difracción de rayos X acoplado obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a distintas temperaturas con tratamiento térmico de dos horas.

Posterior al tratamiento térmico durante dos horas a 900 [°C] realizado a las muestras de la primera etapa, se consigue lo presentado en la Figura 25. En ésta se observa que la película fabricada a temperatura ambiente es amorfa, pero respecto a lo visto en la Figura 17, aparecen picos en  $2\Theta = 39,27^\circ$  y  $52,15^\circ$ , siendo los resultados similares a los obtenidos en DRX con una hora de recocido.

Luego del recocido por 2 horas, la muestra a 250 [°C] exhibe un pico en  $2\Theta = 52,15^\circ$  y comienza a mostrar algo en  $2\Theta = 36,20^\circ$ , pero es muy incipiente, siendo lo anterior equivalente a lo conseguido con un tratamiento térmico de una hora.

Posterior al recocido de 1 [h], en la muestra a 350 [°C] aparecen picos asociados a CCTO y a CuO, estos son de intensidades similares. Para el CCTO se tienen picos en  $2\Theta = 34,41^\circ$  y  $49,30^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (220) y (400), respectivamente. Para el CuO se tiene picos en  $2\Theta = 35,67^\circ$  y  $38,95^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (002) y (200).

Para la muestra a 500 [°C], luego del recocido de 2 [h], se observan los mismos picos de CCTO y CuO de la muestra a 350 [°C]. Sin embargo, se puede apreciar que los picos de CCTO en  $2\Theta = 34,38^\circ$  y  $49,34^\circ$  tienen mayor intensidad que estos picos obtenidos en la muestra a 350 [°C] y los picos de CuO en  $2\Theta = 35,58^\circ$  y  $38,85^\circ$  tienen menor intensidad que en la muestra a 350 [°C].

### 3.3.2.1.2 Rasante

En la Figura 26, se presentan los difractogramas medidos con ángulo rasante para las muestras fabricadas en la primera etapa posterior al recocido por dos horas a 900 [°C].

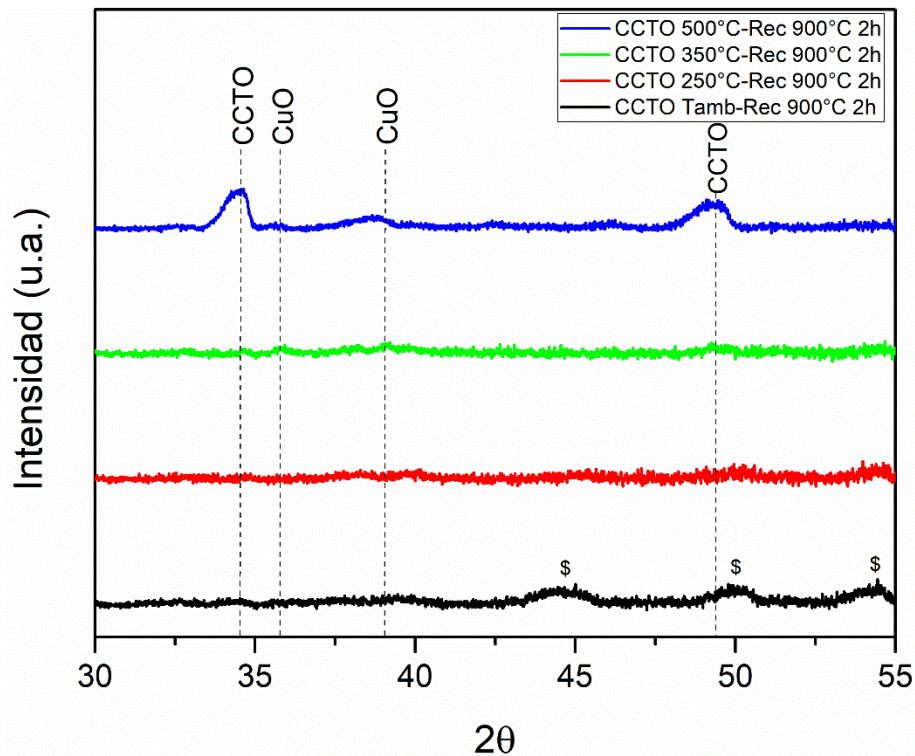


Figura 26: Difracción de rayos X con ángulo rasante obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a distintas temperaturas con tratamiento térmico de dos horas.

En la Figura 26, comparado con la Figura 25, se observa que la película fabricada a temperatura ambiente posee tres picos en  $2\Theta = 44,66^\circ$ ,  $49,93^\circ$  y  $54,44^\circ$ , marcándose estos últimos con “\$”, ya que se desconoce su naturaleza, siendo lo anterior similar a lo conseguido con un tratamiento térmico de una hora.

Luego, la película delgada sintetizada a 250 [°C] no presenta picos, no teniéndose el apreciado en la Figura 25 en  $2\Theta = 52,15^\circ$  en esta muestra ni en la fabricada a temperatura ambiente, por lo que en ambos casos esta señal viene del sustrato en DRX acoplado.

Posterior al recocido de una hora, en la muestra a 350 [°C] aparecen picos asociados a CCTO y a CuO, estos son de intensidades similares y leves. Para el CCTO se tienen picos en  $2\Theta = 34,64^\circ$  y  $49,34^\circ$ . Para el CuO se tiene picos en  $2\Theta = 35,77^\circ$  y  $39,09^\circ$ .

Para la muestra a 500 [°C], luego del recocido de 2 [h], se observan los mismos picos de CCTO y CuO de la muestra a 350 [°C]. Sin embargo, se puede apreciar que los picos de CCTO en  $2\Theta = 34,52^\circ$  y  $49,35^\circ$  tienen gran intensidad y mayor que estos picos obtenidos en la muestra a 350 [°C]. Además, los picos de CuO en  $2\Theta = 35,77^\circ$  y  $38,86^\circ$  tienen intensidad similar a los de la muestra a 350 [°C].

A partir de los resultados de DRX a las muestras de la primera etapa luego del recocido a 900 [°C] por 2 [h] y comparándolo con lo obtenido tras el recocido de 1 [h] a la misma temperatura, se concluye que el recocido de una hora no exhibe gran diferencia al de dos horas. Lo anterior se puede deber a que, dado el espesor de las películas fabricadas, un recocido a 900 [°C] por 2 horas es suficiente. De este modo, para las muestras de la segunda etapa se realiza únicamente un recocido de una hora.

### 3.3.3 Muestras de la segunda etapa recocidas por una hora

Para las películas de la primera etapa, son equivalentes los resultados de los recocidos a 900 [°C] por una hora comparado con el de dos horas a la misma temperatura, por lo que se decide realizar únicamente un recocido a 900 [°C] por una hora a las muestras de la segunda etapa.

#### 3.3.3.1 Caracterización DRX

A continuación, se presentan los resultados de DRX acoplado y ángulo rasante para las muestras de la segunda etapa posterior al recocido por una hora a 900 [°C].

##### 3.3.3.1.1 Acoplado

En la Figura 27, se presentan los difractogramas medidos de forma acoplada para las muestras fabricadas en la segunda etapa posterior al recocido por una hora a 900 [°C].

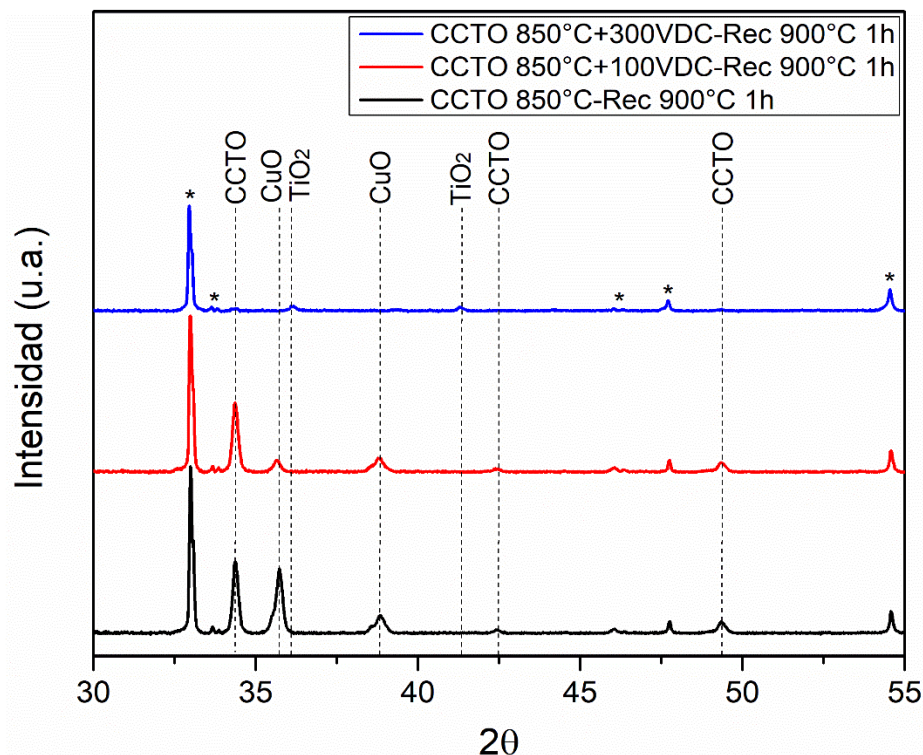


Figura 27: Difracción de rayos X acoplado obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a 850 [°C] con distintas aplicaciones de polarización en el sustrato y tratamiento térmico de una hora.

De la Figura 27, para la muestra a 850 [°C] con recocido a 900 [°C] por una hora y sin polarización en el sustrato, se observa la presencia de dos picos asociados al CuO y que aparecieron tres picos relativos al CCTO luego del tratamiento térmico. Para el CCTO se tienen picos en  $2\Theta = 34,37^\circ$ ,  $42,44^\circ$  y  $49,35^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (220), (222) y (400), respectivamente. En el CuO los picos se encuentran en  $2\Theta = 35,72^\circ$  y  $38,83^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (002) y (200).

Posterior al recocido de 1 [h], en la muestra a 850 [°C] y polarización en el sustrato de 100 [V], se aprecian los mismos picos vistos para la muestra a 850 [°C] y tratamiento térmico, apareciendo con el recocido picos para el CCTO y no teniéndose picos asociados a la calcita. En el CCTO los picos se encuentran en  $2\Theta = 34,37^\circ$ ,  $42,46^\circ$  y  $49,36^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (220), (222) y (400), respectivamente. En el CuO los picos se encuentran en  $2\Theta = 35,64^\circ$  y  $38,83^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (002) y (200).

Para la muestra a 850 [°C], polarización en el sustrato de 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora, ya no se tienen los picos asociados a la calcita visto en la Figura 20, apareciendo con el tratamiento térmico picos asociados al TiO<sub>2</sub> en  $2\Theta = 36,15^\circ$  y  $41,30^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (101) y (111), respectivamente, del rutilo.

### 3.3.3.1.2 Rasante

En la Figura 28, se presentan los difractogramas medidos con ángulo rasante para las muestras fabricadas en la segunda etapa posterior al recocido por una hora a 900 [°C].

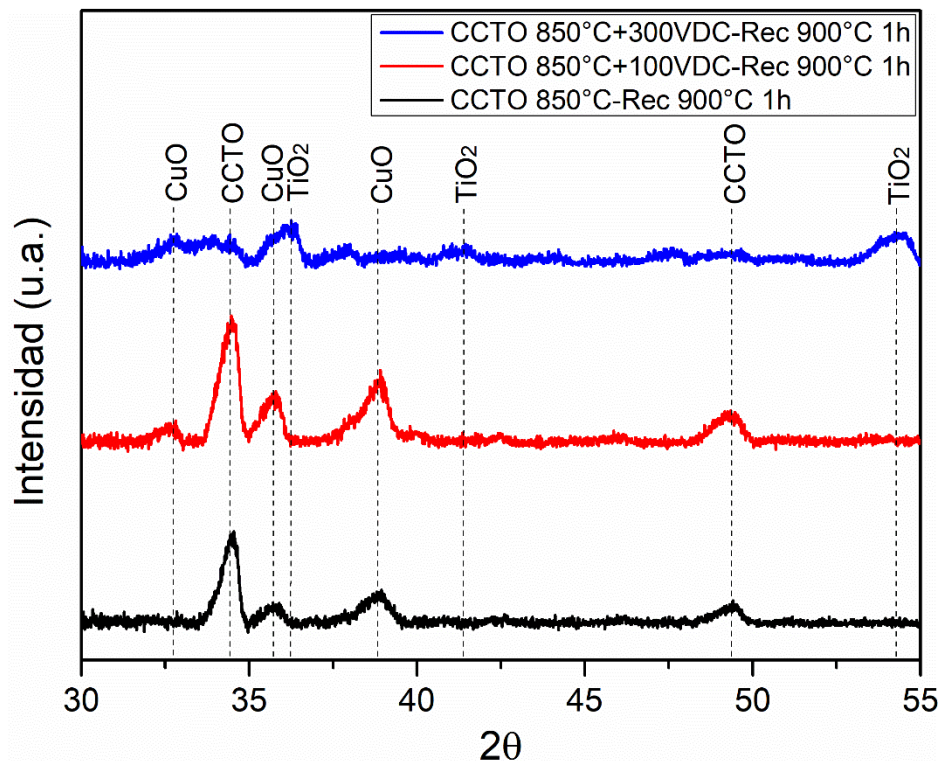


Figura 28: Difracción de rayos X con ángulo rasante obtenido para láminas delgadas de CCTO fabricadas a 850 [°C] con distintas aplicaciones de polarización en el sustrato y tratamiento térmico de una hora.

En la Figura 28, sin las señales del sustrato de silicio, comparado con la Figura 27, se observa que la película fabricada a 850 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora, tiene picos asociados a CCTO y CuO, pero se ve que el CCTO tiene una intensidad mayor que el CuO. Los picos de CCTO se encuentran en  $2\Theta = 34,49^\circ$  y  $49,42^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (220) y (400), respectivamente, no viéndose el pico en  $42,44^\circ$  de la Figura 27. Para el CuO se tienen picos en  $2\Theta = 35,70^\circ$  y  $38,88^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (002) y (200), respectivamente.

Al igual que en la Figura 27, en la Figura 28, se ve que posterior al recocido de una hora en la muestra a 850 [°C] y polarización en el sustrato de 100 [V] aparecen picos asociados al CCTO y al CuO, teniendo el CCTO mayor intensidad que el CuO. Para el CCTO se encuentran en  $2\Theta = 34,46^\circ$  y  $49,31^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (220) y (400), respectivamente, no viéndose el pico en  $42,46^\circ$  de la Figura 27. Para el CuO se tienen picos en  $2\Theta = 35,69^\circ$  y  $38,90^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (002) y (200), respectivamente.

Para la muestra a 850 [°C], polarización en el sustrato de 300 [V] y tratamiento térmico, se ve un espectro con ruido, teniéndose tres picos asociados al  $\text{TiO}_2$  en  $2\Theta = 36,25^\circ$ ,  $41,37^\circ$  y  $54,34^\circ$ , correspondiendo a los planos de reflexión (101), (111) y (211), respectivamente, del rutilo. Además, no es claro si hay un pico asociado a CuO, CCTO o a otra especie.

De este modo, con el recocido a 900 [°C] por una hora las muestras de la segunda etapa recrystalizaron, obteniéndose CCTO posterior al tratamiento térmico en las películas delgadas fabricadas a 850 [°C] y a 850 [°C] con polarización en el sustrato de 100 [V]. Además, se aprecia que al añadir polarización en el sustrato efectivamente se frena el cobre, siendo 100 [V] DC insuficientes, ya que se consigue CCTO, pero junto a picos de CuO con intensidades altas, mientras que a 300 [V] DC no se obtiene CuO, pero sí picos de  $\text{TiO}_2$  con intensidades altas. Por lo anterior, se recomienda fabricar películas delgadas con valores intermedios de polarización en el sustrato.



### 3.3.4 Caracterización SEM muestras recocidas

Se presenta la caracterización SEM para algunas de las muestras recocidas, tanto de la primera etapa como de la segunda.

#### 3.3.4.1 Muestra fabricada a 500 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora

En primer lugar, se presenta la muestra sintetizada a 500 [°C] aplicados al sustrato y con recocido a 900 [°C] durante 1 [h]. Las imágenes obtenidas mediante electrones retrodifundidos con distintas magnificaciones se muestran en la Figura 29:

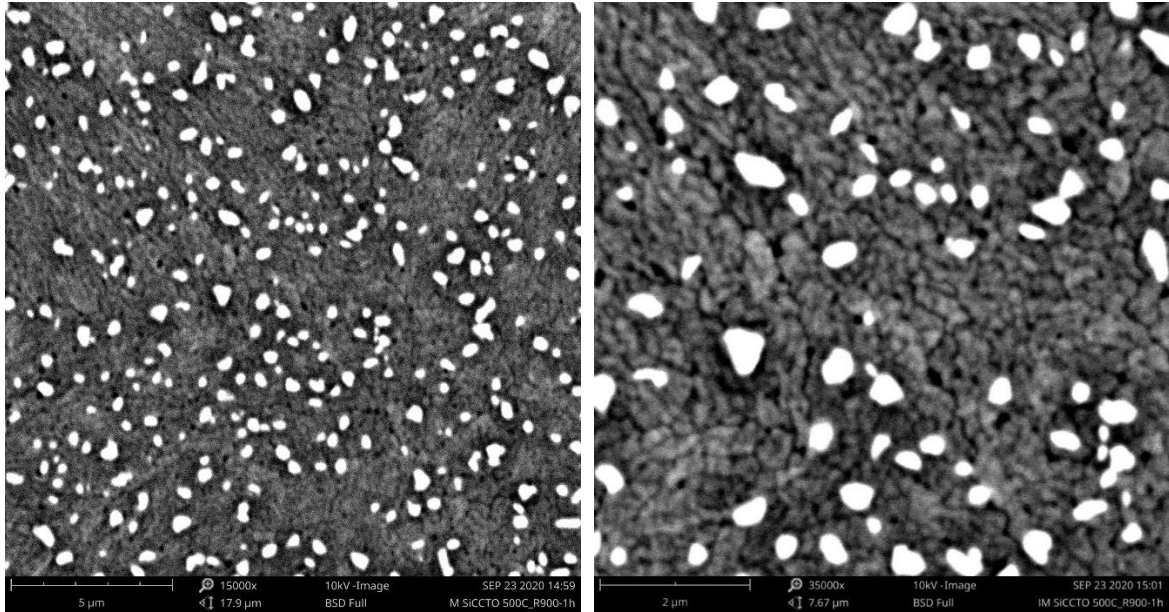


Figura 29: SEM con detector de electrones retrodifundidos a la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering RF a 500 [°C] y recocido de 900 [°C] por una hora.

De la imagen anterior, se puede observar que la película delgada fabricada no es homogénea, viéndose dos fases: granos de menor tamaño gris y granos de mayor tamaño más brillantes. De la misma manera que la imagen obtenida por SEM para la muestra a 850 [°C] y sin recocido, y asociando los resultados de SEM con DRX, se deduce que los granos más brillantes son CuO, mientras que el fondo correspondería a CCTO cristalino. Además, nuevamente se observa que el cobre difundió y formó granos en la película.

Luego, en la Tabla 6 se tienen los resultados de EDS para la muestra anterior, presentándose una tabla con los valores normalizados de los átomos de interés que componen las dos zonas apreciadas en la imagen. En el Anexo 3 se adjunta la información completa y los puntos referenciales analizados.

Tabla 6: Normalización de resultado EDS para la zona gris y zona brillante de la muestra fabricada a 500 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.

	Zona gris	Zona brillante
Elemento	Concentración atómica normalizada [%]	
Cobre (Cu)	10,6	11,1
Titanio (Ti)	10,1	10,2
Calcio (Ca)	2,1	2,2
Oxígeno (O)	77,2	76,5

En la Tabla anterior, se observa que la zona gris presenta levemente menor porcentaje de Cu que la zona brillante, pudiéndose asociar esta última a CuO, dado su mayor número atómico, y la zona gris a CCTO cristalino. Sin embargo, no se obtiene la estequiometría del CCTO en la zona gris, ya que el Cu está casi a la misma proporción que el Ti, siendo incluso mayor, cuando lo esperado es que fuera 3:4 por la fórmula química del CCTO:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . De este modo, nuevamente la película posee más Cu del esperado.

#### 3.3.4.2 Muestra fabricada a 850 [°C] con recocido a 900 [°C] por una hora

Se presenta la muestra sintetizada a 850 [°C] aplicados al sustrato y recocido a 900 [°C] por una hora. Las imágenes obtenidas mediante BSD con distintas magnificaciones se muestran en la Figura 30:

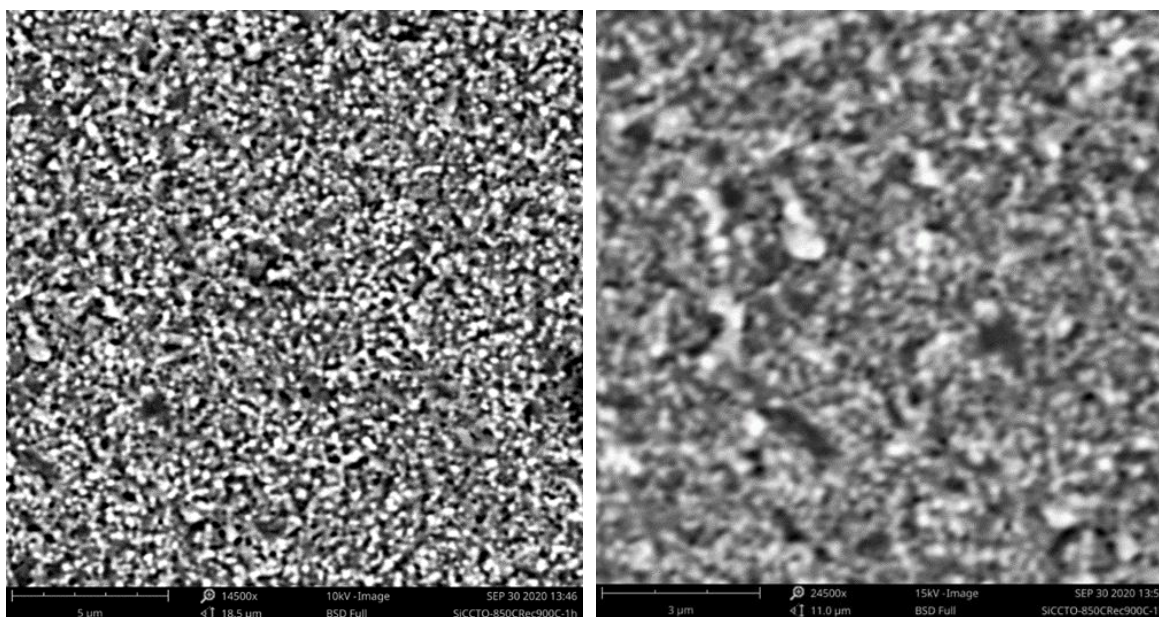


Figura 30: SEM con detector de electrones retrodifundidos a la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering RF a 850 [°C] con recocido a 900 [°C] durante una hora.

En la imagen anterior, se puede observar que la película delgada fabricada no es homogénea, viéndose distintos relieves en la muestra. Comparada con la Figura 22, se ve un tamaño de granos mayor y presencia de granos brillantes, atribuido a partículas de Cu que difundieron y formaron estructuras de mayor tamaño. Asociando los resultados de SEM con DRX, se deduce que los granos más brillantes son CuO, mientras que el fondo correspondería a CCTO cristalino.

Luego, en la Tabla 7 se tienen los resultados de EDS para la muestra anterior, presentándose una tabla con los valores normalizados de los átomos de interés que componen las dos zonas apreciadas en la imagen. En el Anexo 3 se adjunta la información completa y los puntos referenciales analizados.

Tabla 7: Normalización de resultado EDS para la zona gris y zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.

	Zona gris	Zona brillante
Elemento	Concentración atómica normalizada [%]	
Cobre (Cu)	21,0	23,8
Titanio (Ti)	11,5	6,7
Calcio (Ca)	3,0	1,8
Oxígeno (O)	64,5	67,7

En la Tabla anterior se observa que la zona gris presenta menor porcentaje de Cu que la zona brillante y casi el doble de concentración de Ti. Se aprecia que los porcentajes de Cu son aún mayores que en las muestras fabricadas a 500 [°C] con recocido a 900 [°C] por una hora y a la muestra a 850 [°C] sin tratamiento térmico. De este modo, esta muestra tiene una estequiometría más dispar al CCTO y mayor exceso de Cu, a pesar de haberse obtenido por DRX CCTO.

### 3.3.4.3 Muestra fabricada a 850 [°C] + 100 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora

Se presenta la muestra sintetizada a 850 [°C] con polarización de 100 [V] aplicados al sustrato y recocido a 900 [°C] por una hora. Las imágenes obtenidas mediante BSD con distintas magnificaciones se muestran en la Figura 31:

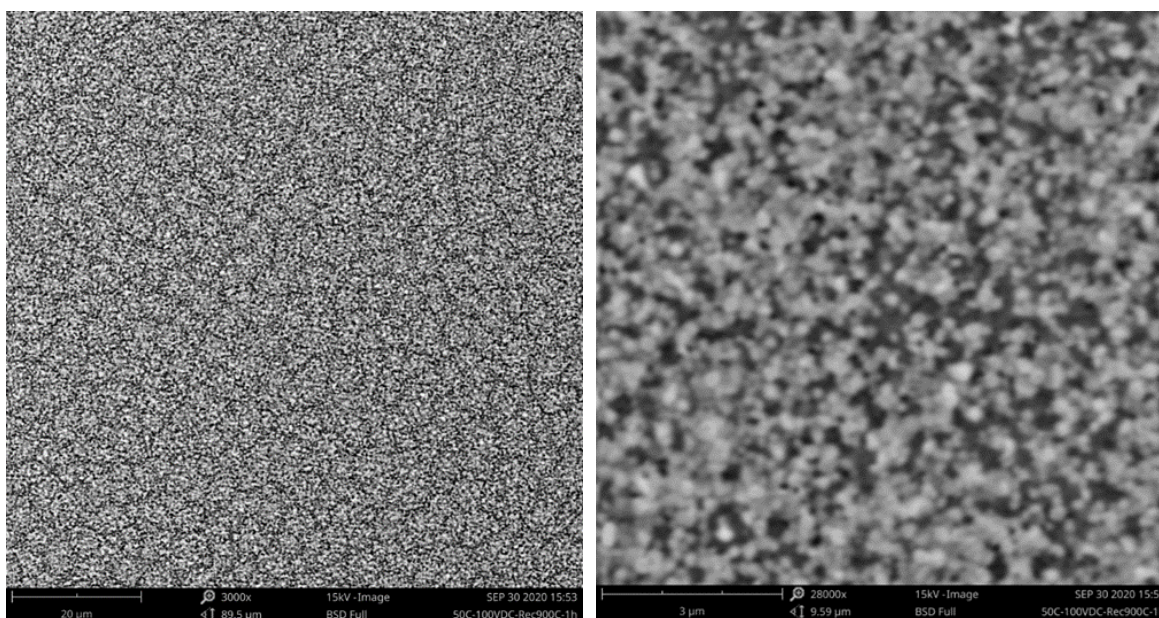


Figura 31: SEM con detector de electrones retrodifundidos a la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering RF a 850 [°C] + 100 [V] con recocido a 900 [°C] durante una hora.

En la imagen anterior, se puede observar que la película delgada fabricada no es homogénea, apreciándose que las zonas brillantes son menos intensas comparado con las muestras anteriores, pudiendo deberse a menor disponibilidad de Cu dada la polarización en el sustrato. Asociando los resultados de SEM con DRX, se deduce que los sectores más brillantes son CuO, mientras que el fondo más oscuro correspondería a CCTO cristalino.

Luego, en la Tabla 8 se tienen los resultados de EDS para la muestra anterior, presentándose una tabla con los valores normalizados de los átomos de interés que componen las dos zonas apreciadas en la imagen. En el Anexo 3 se adjunta la información completa y los puntos referenciales analizados.

*Tabla 8: Normalización de resultado EDS para la zona gris y zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] + 100 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.*

	<b>Zona gris</b>	<b>Zona brillante</b>
<b>Elemento</b>	<b>Concentración atómica normalizada [%]</b>	
Cobre (Cu)	16,4	21,4
Titanio (Ti)	12,8	10,3
Calcio (Ca)	3,3	2,7
Oxígeno (O)	67,4	65,5

En la Tabla anterior se observa que la zona gris presenta menor porcentaje de Cu que la zona brillante. Comparando la composición atómica de la zona gris con las otras muestras fabricadas a 850 [°C], se ve que la aplicación de 100 [V] DC de polarización en el sustrato disminuyó el porcentaje de Cu y aumentó el porcentaje de titanio en estos granos. Sin embargo, no se obtiene la estequiometría del CCTO a pesar de haberse conseguido por DRX la presencia de esta especie y se sigue teniendo Cu en exceso.

#### *3.3.4.4 Muestra fabricada a 850 [°C] + 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora*

Se presenta la muestra sintetizada a 850 [°C] con polarización de 300 [V] aplicados al sustrato y recocido a 900 [°C] por una hora. Las imágenes obtenidas mediante BSD con distintas magnificaciones se muestran en la Figura 32:

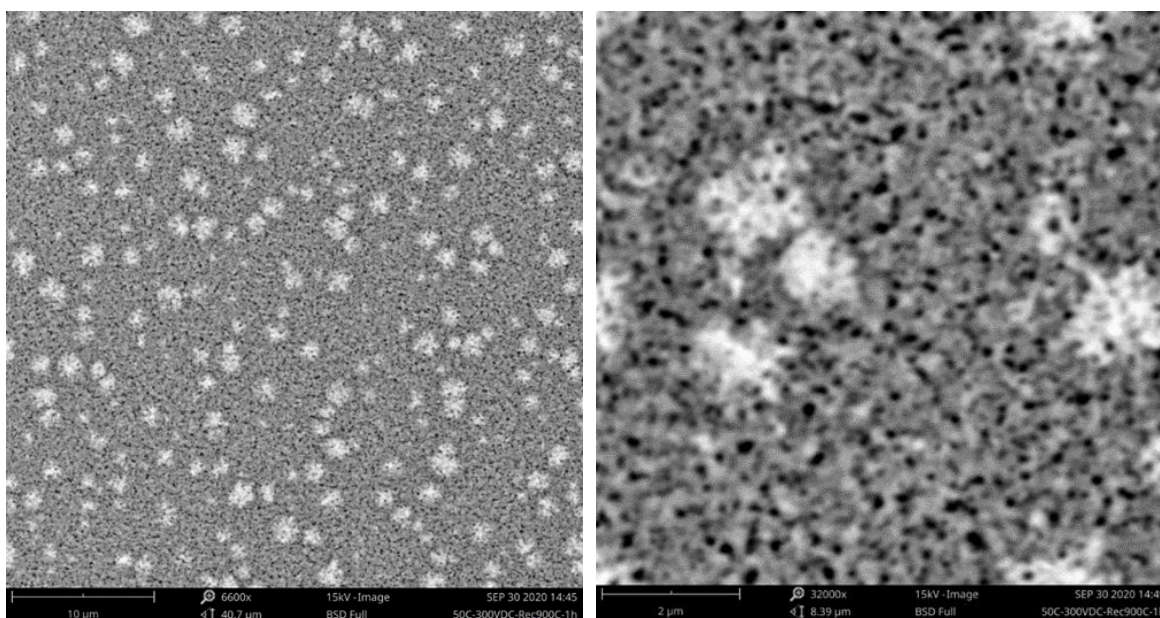


Figura 32: SEM con detector de electrones retrodifundidos a la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering RF a 850 [°C] + 300 [V] con recocido a 900 [°C] durante una hora.

En la imagen anterior, se puede observar que la película delgada fabricada no es homogénea y se aprecia que es porosa. Se logran identificar claramente zonas grises y zonas más brillantes, además, no se aprecian diferencias de relieve en la muestra, pudiendo deberse esto a que hubo una menor disponibilidad de Cu dada la polarización en el sustrato.

Luego, en la Tabla 9 se tienen los resultados de EDS para la muestra anterior, presentándose una tabla con los valores normalizados de los átomos de interés que componen las dos zonas apreciadas en la imagen. En el Anexo 3 se adjunta la información completa y los puntos referenciales analizados.

Tabla 9: Normalización de resultado EDS para la zona gris y zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] + 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.

	Zona gris	Zona brillante
Elemento	Concentración atómica normalizada [%]	
Cobre (Cu)	0	5,6
Titanio (Ti)	11,3	9,7
Calcio (Ca)	1,3	1,6
Oxígeno (O)	87,4	83,2

En la Tabla anterior se observa que la zona gris no presenta Cu, y comparando con los resultados de las cuatro muestras anteriores, se tiene una mayor concentración atómica de Ti, por lo que asociando los resultados de SEM con DRX, esta zona correspondería a TiO<sub>2</sub>. Luego, observando los porcentajes atómicos del cobre, titanio y calcio de la zona brillante, se aprecia que se asemeja a la estequiometría del CCTO, pero en DRX la muestra no posee picos asociados al CCTO, por lo que podría ser CCTO amorfo. Finalmente, la aplicación de 300 [V] DC de polarización en el sustrato efectivamente disminuyó el exceso de Cu visto en las otras muestras.

### 3.4 Análisis de resultados de difracción de rayos X

A partir de los resultados de difracción de rayos X, se puede estimar el parámetro de red, “ $a$ ”, de la fase de CCTO detectada con esta técnica mediante la Ecuación 1 y la Ecuación 2. Los resultados obtenidos para este cálculo se presentan en la Tabla 10, mientras que el detalle se adjunta en el Anexo 4 como memoria de cálculo. Los cálculos se realizaron con el pico más intenso del CCTO, que corresponde a la reflexión de los planos (220), tanto para los resultados de medidas de DRX acoplado como de ángulo rasante.

Tabla 10: Resultados parámetros de red para las muestras que presentan CCTO en DRX.

Muestra	DRX acoplado					DRX ángulo rasante				
	$2\theta$	( $hkl$ )	$d_{hkl}$ [Å]	$a$ [Å]	$\frac{CCTO}{CuO}$	$2\theta$	( $hkl$ )	$d_{hkl}$ [Å]	$a$ [Å]	$\frac{CCTO}{CuO}$
350 [°C] + Rec 900 [°C] 1 [h]	34,42°	(220)	2,603	7,364	1,47	34,60°	(220)	2,590	7,327	1,05
500 [°C] + Rec 900 [°C] 1 [h]	34,41°	(220)	2,604	7,366	0,85	34,64°	(220)	2,587	7,318	0,68
350 [°C] + Rec 900 [°C] 2 [h]	34,42°	(220)	2,603	7,364	0,98	34,62°	(220)	2,589	7,322	2,69
500 [°C] + Rec 900 [°C] 2 [h]	34,38°	(220)	2,606	7,372	7,82	34,52°	(220)	2,596	7,343	2,53
850 [°C] + Rec 900 [°C] 1 [h]	34,37°	(220)	2,607	7,374	1,10	34,49°	(220)	2,598	7,349	2,41
850 [°C] + 100 [VDC] + Rec 900 [°C] 1 [h]	34,37°	(220)	2,607	7,374	4,25	34,46°	(220)	2,601	7,355	1,82

\*  $\frac{CCTO}{CuO}$  es la relación entre el pico con mayor intensidad de CCTO y de CuO del difractograma para cada muestra.

Se destaca que todas las muestras que presentaron CCTO exhiben valores de parámetro de red para esta fase que oscilan entre 7,364 y 7,374 [Å], levemente menores al valor reportado en la ficha JCPDS 75-2188, que es 7,391 [Å] [7]. Los valores menores a los esperados se podrían asociar a una deficiencia de átomos de Cu en la estructura del CCTO, los que claramente tienden a difundir para formar la fase de CuO.

Por otro lado, se observa que los valores obtenidos mediante la técnica acoplado son mayores a los obtenidos mediante la técnica de ángulo rasante. Esto se podría generar por la distorsión que se produce en la medida de ángulo rasante, la que tiende a ser más ruidosa y con picos menos definidos. Así mismo, al ser una medida más superficial, se puede asociar a fracciones de la película que tendrían más defectos al estar más cerca de la superficie, como, por ejemplo, defectos o deficiencia de oxígeno en la estructura cristalina.

De forma similar, también se evaluó la relación entre las intensidades de los picos de mayor tamaño para las fases de CCTO y CuO, cuyos resultados también se presentan en la Tabla 10. Esta relación permite hacer una estimación de la cantidad relativa que está presente en las muestras, ya que la intensidad o tamaño de los picos de difracción tiene directa relación con la cantidad presente en las películas. Con relación a la influencia del tiempo de recocido, no es posible establecer una tendencia clara, ya que, para las muestras depositadas a 350 [°C], la cantidad de CCTO disminuye en comparación a la cantidad de CuO al aumentar el tiempo del tratamiento térmico, lo que se da de forma opuesta para la muestra depositada a 500 [°C].

Al contrario, sí se puede establecer que el uso de un voltaje o polarización del sustrato durante el depósito permite aumentar significativamente la cantidad de CCTO respecto al CuO, luego de los recocidos, verificando que los depósitos con polarización en el sustrato lograron disminuir el cobre en las películas. Luego, como recomendación para trabajos posteriores se deben probar valores intermedios para el depósito de las películas delgadas de CCTO. Por ejemplo, ver qué resultados se obtienen manteniendo los parámetros de la segunda etapa, pero aplicando 200 [V] DC, considerando que la muestra depositada con 300 [V] DC ya no presenta la fase de CCTO. De esta forma, se esperaría tener mejor control sobre la estequiometría de las películas.

Por último, cabe mencionar que para el cumplimiento del proyecto habría que probar las propiedades como sensor de gas de las muestras fabricadas, ya que, en materiales cristalinos se pueden emplear elementos dopantes, estos son impurezas insertadas en baja concentración que entran a la red cristalina y toman el lugar de un elemento básico del material, utilizándose así para alterar algunas propiedades eléctricas u ópticas del material [30]. El dopaje en el CCTO puede cambiar sus propiedades eléctricas, como, por ejemplo, la permitividad relativa, pérdidas y/o la temperatura de Curie, pudiendo dar lugar a otros usos de este material [30]. Dado lo anterior, que se haya obtenido CCTO con CuO podría considerarse como un dopaje, por lo que se podrían mejorar propiedades del CCTO o hallar nuevas aplicaciones para éste.

## 4 Comentarios y conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se desprenden los siguientes comentarios y conclusiones:

- a) Las temperaturas nominales aplicadas al sustrato durante las evaporaciones de la primera etapa son bajas, siendo para 500 [°C] una temperatura efectiva de 394 [°C] (ver Tabla 3), obteniéndose películas amorfas durante los depósitos. Lo anterior se condice con trabajos en que se reportó que a una temperatura de 480 [°C], la temperatura de sustrato no entregaba energía suficiente para la nucleación y crecimiento de los granos de CCTO [52].
- b) El haz de electrones en EDS no logra diferenciar entre zonas en las películas delgadas fabricadas, siendo más preciso a esta dimensión la caracterización mediante DRX.
- c) Los depósitos empleando solo temperatura y sin polarización en el sustrato, provocan una sobre evaporación del cobre, lo cual no permite alcanzar bajo estas condiciones la estequiometría esperada del CCTO. Mientras que los depósitos con polarización en el sustrato lograron disminuir el cobre en las películas.
- d) El recocido en las muestras de la segunda etapa genera una recristalización, teniéndose posterior a esto CCTO y CuO en la película fabricada a 850 [°C] + 100 [V] DC, mientras que en la muestra a 850 [°C] + 300 [V] DC únicamente TiO<sub>2</sub>.
- e) Por lo anterior, como recomendación se tiene la fabricación de películas delgadas de CCTO con valores intermedios de polarización en el sustrato, por ejemplo, ver qué resultados se obtienen manteniendo los parámetros de la segunda etapa, pero aplicando 200 [V] DC. De esta forma, se esperaría tener mejor control sobre la estequiometría de las películas.
- f) En el presente trabajo se corrobora la dependencia de la morfología de las películas delgadas de CCTO con los parámetros de procesamiento del magnetrón sputtering RF y del uso de tratamientos térmicos posteriores.
- g) Se tiene un cumplimiento parcial de los objetivos, ya que mediante magnetrón sputtering RF se logró fabricar y posteriormente caracterizar con las técnicas DRX y SEM las películas delgadas de CCTO, pero no resultaron homogéneas, presentando CuO.
- h) Finalmente, y, dado lo anterior, para continuar con el estudio de las propiedades de sensor de gas de las láminas delgadas de CCTO fabricadas, se debe evaluar su desempeño en la detección de distintos gases oxidantes y reductores, en una cámara especialmente diseñada para ello.



## 5 Bibliografía

- [1] E. Joanni, R. Savu, P. R. Bueno, E. Longo, y J. A. Varela, "P -type semiconducting gas sensing behavior of nanoporous rf sputtered Ca Cu<sub>3</sub> Ti<sub>4</sub> O<sub>12</sub> thin films", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, nº 13, 2008.
- [2] M. Ahmadipour, M. F. Ain, y Z. A. Ahmad, "Effect of thickness on surface morphology, optical and humidity sensing properties of RF magnetron sputtered CCTO thin films", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 385, pp. 182–190, nov. 2016.
- [3] M. Ahmadipour, S. N. Ayub, M. F. Ain, y Z. A. Ahmad, "Structural, surface morphology and optical properties of sputter-coated CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin film: Influence of RF magnetron sputtering power", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 66, pp. 157–161, ago. 2017.
- [4] I. D. Kim, A. Rothschild, y H. L. Tuller, "Advances and new directions in gas-sensing devices", *Acta Mater.*, vol. 61, nº 3, pp. 974–1000, feb. 2013.
- [5] H. Ji, W. Zeng, y Y. Li, "Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: A focus review", *Nanoscale*, vol. 11, nº 47. Royal Society of Chemistry, pp. 22664–22684, 21-dic-2019.
- [6] P. Hesketh, S. Graham, J. Gole, y L. Degertekin, "Evaluation Methods for Porous Silicon Gas Sensors", 2004.
- [7] M. Ahmadipour, M. F. Ain, y Z. A. Ahmad, "A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application", *Nano-Micro Letters*, vol. 8, nº 4. SpringerOpen, pp. 291–311, 01-oct-2016.
- [8] M. Weber, O. Graniel, S. Balme, P. Miele, y M. Bechelany, "On the use of mofs and ald layers as nanomembranes for the enhancement of gas sensors selectivity", *Nanomaterials*, vol. 9, nº 11, p. 1552, nov. 2019.
- [9] J. Bosco y B. Rayappan, "Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review".
- [10] "Módulo Sensor Gas GLP MQ-2 (SKU 558G3) | | HUBOT". [En línea]. Disponible en: <https://hubot.cl/product/modulo-sensor-gas-glp-mq-2-sku-558g2/>. [Accedido: 27-jul-2020].
- [11] "MQ-2 Semiconductor Sensor for Combustible Gas ". [En línea]. Disponible en: <https://www.pololu.com/file/0J309/MQ2.pdf>. [Accedido: 03-sep-2020].
- [12] "Módulo Sensor de Gas Metano MQ-4 (SKU 560G3) | | HUBOT". [En línea]. Disponible en: <https://hubot.cl/product/modulo-sensor-de-gas-metano-mq-4-sku-560g2/>. [Accedido: 13-ago-2020].
- [13] Zhengzhou Winsen Electronics Technology, "Manual MQ-4 flammable gas sensor", 2014. [En línea]. Disponible en: <https://cdn.sparkfun.com/datasheets/Sensors/Biometric/MQ-4 Ver1.3 - Manual.pdf>. [Accedido: 03-sep-2020].
- [14] Hanwei Electronics, "Technical data MQ-5 gas sensor". [En línea]. Disponible en:

- <https://www.parallax.com/sites/default/files/downloads/605-00009-MQ-5-Datasheet.pdf>. [Accedido: 03-sep-2020].
- [15] “Módulo Sensor de Gas Natural y GLP MQ-5 (SKU 561G3) | | HUBOT”. [En línea]. Disponible en: <https://hubot.cl/product/modulo-sensor-de-gas-natural-y-glp-mq-5-sku-561g2/>. [Accedido: 03-sep-2020].
- [16] “Sensor de Monóxido de Carbono CO (Gas) MQ-7 | MCI Electronics.cl”. [En línea]. Disponible en: <https://www.mcielectronics.cl/shop/product/sensor-de-monoxido-de-carbono-co-gas-mq-7-9871>. [Accedido: 15-ago-2020].
- [17] Hanwei Electronics, “Technical data MQ-7 gas sensor”. [En línea]. Disponible en: <https://www.sparkfun.com/datasheets/Sensors/Biometric/MQ-7.pdf>. [Accedido: 03-sep-2020].
- [18] “Módulo Sensor MQ-8 de Gas Hidrógeno (SKU 548G3) | | HUBOT”. [En línea]. Disponible en: <https://hubot.cl/product/modulo-sensor-mq-8-de-gas-hidrogeno-sku-548/>. [Accedido: 14-ago-2020].
- [19] Hanwei Electronics, “Technical data MQ-8 gas sensor ”. [En línea]. Disponible en: <https://static.sparkfun.com/datasheets/Sensors/Biometric/MQ-8.pdf>. [Accedido: 03-sep-2020].
- [20] “Módulo Sensor MQ-9 Monóxido de carbono, gases inflamables (SKU 547G2a) | | HUBOT”. [En línea]. Disponible en: <https://hubot.cl/product/modulo-sensor-mq-9-monoxido-de-carbono-gases-inflamables-sku-547/>. [Accedido: 15-ago-2020].
- [21] Hanwei Electronics, “MQ-9 Semiconductor Sensor for CO/Combustible Gas”. [En línea]. Disponible en: [https://hubot.cl/wp-content/uploads/2018/12/547-datasheet\\_mq9.pdf](https://hubot.cl/wp-content/uploads/2018/12/547-datasheet_mq9.pdf). [Accedido: 03-sep-2020].
- [22] “Technical data MQ-135 gas sensor”. [En línea]. Disponible en: <https://www.olimex.com/Products/Components/Sensors/Gas/SNS-MQ135/resources/SNS-MQ135.pdf>. [Accedido: 05-sep-2020].
- [23] “Sensor Gas MQ-135”. [En línea]. Disponible en: <https://rambal.com/gases-polucion/1260-sensor-gas-mq-135.html>. [Accedido: 05-sep-2020].
- [24] “Gravity: Sensor de gas CO2 con Salida Análoga (MG-811) | MCI Electronics.cl”. [En línea]. Disponible en: <https://www.mcielectronics.cl/shop/product/gravity-sensor-de-gas-co2-con-salida-analoga-mg-811-21909>. [Accedido: 05-sep-2020].
- [25] “MG811 CO2 Sensor ”. [En línea]. Disponible en: [https://www.mcielectronics.cl/website\\_MCI/static/documents/Datasheet\\_MG-811.pdf](https://www.mcielectronics.cl/website_MCI/static/documents/Datasheet_MG-811.pdf). [Accedido: 05-sep-2020].
- [26] “Sensor Cjmcu-811 Ccs811 Monóxido Carbono - CDMX Electrónica”. [En línea]. Disponible en: <https://cdmxelectronica.com/producto/sensor-cjmcu-811-ccs811-monoxido-carbono/>. [Accedido: 15-ago-2020].
- [27] “Sensor Monóxido de Carbono VOC CJMCU-811 CCS811”. [En línea]. Disponible en: <https://www.evoltapc.cl/sensores/3249-sensor-monoxido-de-carbono-voc-cjmcu-811-ccs811.html>. [Accedido: 15-ago-2020].

- [28] “Metal Additive Distribution in TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> Semiconductor Gas Sensor Nanostructured Materials - Dialnet”. [En línea]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=3079>. [Accedido: 12-oct-2020].
- [29] A. A. Felix, E. Longo, J. A. Varela, y M. O. Orlandi, “Gas sensing and conductivity relationship on nanoporous thin films: A CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> case study”, *Thin Solid Films*, vol. 604, pp. 69–73, abr. 2016.
- [30] S. Kawrani, M. Boulos, D. Cornu, y M. Bechelany, “From Synthesis to Applications: Copper Calcium Titanate (CCTO) and its Magnetic and Photocatalytic Properties”, *ChemistryOpen*, vol. 8, n° 7. Wiley-VCH Verlag, pp. 922–950, 01-jul-2019.
- [31] R. Schmidt y D. Sinclair, “CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) Ceramics for Capacitor Applications”. 2013.
- [32] C. R. Foschini, R. Tararam, A. Z. Simões, M. Cilense, E. Longo, y J. A. Varela, “CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin films with non-linear resistivity deposited by RF-sputtering”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 574. Elsevier Ltd, pp. 604–608, 2013.
- [33] E. Joanni, R. Savu, B. Jančar, P. R. Bueno, y J. A. Varela, “Low-temperature sputtering deposition of aligned polycrystalline CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> nanorods”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, n° 1, pp. 51–54, ene. 2010.
- [34] B. S. Prakash, K. B. R. Varma, D. Michau, y M. Maglione, “Deposition and dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin films deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates using radio frequency magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 10, pp. 2874–2880, mar. 2008.
- [35] T. K. Hassanen Jaber, “Impact of post-deposition annealing on RF sputtered calcium copper titanate thin film for memory application”, *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 10, p. 105356, jul. 2019.
- [36] G. Niu, G. Saint-Girons, y B. Vilquin, “Epitaxial systems combining oxides and semiconductors”, en *Molecular Beam Epitaxy*, Elsevier Inc., 2013, pp. 451–475.
- [37] J. Orava, T. Kohoutek, y T. Wagner, “Deposition techniques for chalcogenide thin films”, en *Chalcogenide Glasses*, Elsevier Ltd., 2013, pp. 265–309.
- [38] A. Kumar, R. Singh, y G. Bahuguna, “Thin Film Coating through Sol-Gel Technique”, *Res. J. Chem. Sci.*, vol. 6, pp. 65–72, 2016.
- [39] “Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones - Google Libros”. [En línea]. Disponible en: [https://books.google.cl/books?hl=es&lr=&id=0ofVZ0pBh-4C&oi=fnd&pg=PA5&dq=J.+Albella,+Ciencia+y+Tecnología+de+capas+delgadas+2003&ots=Ma4pBRoyTW&sig=o8fR17a1YX8dLK7A9FUNXFF4YaE&redir\\_esc=y#v=onepage&q=J.+Albella%2C+Ciencia+y+Tecnología+de+capas+delgadas+2003&f=false](https://books.google.cl/books?hl=es&lr=&id=0ofVZ0pBh-4C&oi=fnd&pg=PA5&dq=J.+Albella,+Ciencia+y+Tecnología+de+capas+delgadas+2003&ots=Ma4pBRoyTW&sig=o8fR17a1YX8dLK7A9FUNXFF4YaE&redir_esc=y#v=onepage&q=J.+Albella%2C+Ciencia+y+Tecnología+de+capas+delgadas+2003&f=false). [Accedido: 23-dic-2019].
- [40] A. Kahraman, “Understanding of post deposition annealing and substrate temperature effects on structural and electrical properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOS capacitor”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, n° 10, pp. 7993–8001, may 2018.
- [41] W. Smith y J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, 4<sup>a</sup>

ed. 2006.

- [42] “Powder XRD Characterization, Powder X-ray Diffraction Analytical Servi– MSE Supplies LLC”. [En línea]. Disponible en: <https://www.msesupplies.com/products/powder-x-ray-diffraction-analysis-xrd-phase-identification-mse-supplies?variant=38125653647>. [Accedido: 29-ago-2020].
- [43] L. Mamigonian Bessa, M. Cristina Cassani, y C. Boga Elisa Boanini, “Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Modified with (9R)-9-Hydroxystearic Acid”, 2014.
- [44] “Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD) analysis of thin film material | Rigaku Global Website”. [En línea]. Disponible en: <https://www.rigaku.com/applications/bytes/xrd/ultima-iv/388427460>. [Accedido: 09-sep-2020].
- [45] C. Wenzel, K. Wetzig, J. Thomas, M. Hecker, y W. Brückner, “Thin Film Preparation and Characterization Technique”, en *Metal Based Thin Films for Electronics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. 121–203.
- [46] M. H. Wang, B. Zhang, y F. Zhou, “Preparation and characterization of silica-coated CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>”, *J. Electron. Mater.*, vol. 43, n° 7, pp. 2607–2613, 2014.
- [47] “Chapter 3: Crystal Structures X-Ray Diffraction (XRD)”. [En línea]. Disponible en: [https://www3.nd.edu/~amoukasi/CBE30361/Lecture\\_X-RAY\\_diffraction.pdf](https://www3.nd.edu/~amoukasi/CBE30361/Lecture_X-RAY_diffraction.pdf). [Accedido: 22-nov-2020].
- [48] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, y A. M. Asiri, “Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization”, en *Handbook of Materials Characterization*, Springer International Publishing, 2018, pp. 113–145.
- [49] M. Ipohorski y P. B. Bozzano, “MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO”.
- [50] Kurt J Lesker, *Circular Sputtering Source Torus 1” HV - Installation & Operation Manual*. 2006.
- [51] “Tabla Periódica - Ptable”. [En línea]. Disponible en: <https://ptable.com/?lang=es#Propiedades>. [Accedido: 24-sep-2020].
- [52] W. X. Yuan, S. K. Hark, H. Y. Xu, y W. N. Mei, “Investigation on the growth of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin film and the origins of its dielectric relaxations”, *Solid State Sci.*, vol. 14, n° 1, pp. 35–39, ene. 2012.

## 6 Anexos

### 6.1 Anexo 1: Detalles parámetros de síntesis las muestras

#### 6.1.1 Primera Etapa

En la primera etapa, se fabrican 4 muestras de CCTO, siendo los parámetros de síntesis los presentados en las siguientes Tablas:

##### 6.1.1.1 Muestra 1

Los parámetros empleados para la muestra 1 (temperatura ambiente) son:

Tabla 11: Set de parámetros de síntesis para la muestra 1 de la primera etapa.

<b>Temperatura aplicada al sustrato: Temperatura ambiente</b>	
Fecha del depósito:	22/01/2019
Fuente:	RF
Blanco:	CCTO
Tipo de sustrato:	Silicio
Flujo de argón:	20 [sccm]
Presión base:	$1,1 \times 10^{-6}$ [torr]
Presión de trabajo:	$6,7 \times 10^{-3}$ [torr]
Potencia:	70 [W]
Tiempo de depósito:	2 [h]
Distancia blanco-sustrato:	8 [cm]
Rotación:	4,8 [s/vuelta]

##### 6.1.1.2 Muestra 2

Los parámetros empleados para la muestra 2 (temperatura aplicada al sustrato 250 [°C]) son:

Tabla 12: Set de parámetros de síntesis para la muestra 2 de la primera etapa.

<b>Temperatura aplicada al sustrato: 250 [°C]</b>	
Fecha del depósito:	09/01/2019
Fuente:	RF
Blanco:	CCTO
Tipo de sustrato:	Silicio
Flujo de argón:	20 [sccm]
Presión base:	$1,3 \times 10^{-6}$ [torr]
Presión de trabajo:	$6,7 \times 10^{-3}$ [torr]
Potencia:	70 [W]
Tiempo de depósito:	2 [h]
Distancia blanco-sustrato:	8 [cm]
Rotación:	4,8 [s/vuelta]

### 6.1.1.3 Muestra 3

Los parámetros empleados para la muestra 3 (temperatura aplicada al sustrato 350 [°C]) son:

Tabla 13: Set de parámetros de síntesis para la muestra 3 de la primera etapa.

<b>Temperatura aplicada al sustrato: 350 [°C]</b>	
Fecha del depósito:	15/01/2019
Fuente:	RF
Blanco:	CCTO
Tipo de sustrato:	Silicio
Flujo de argón:	20 [sccm]
Presión base:	$1,2 \times 10^{-6}$ [torr]
Presión de trabajo:	$6,7 \times 10^{-3}$ [torr]
Potencia:	70 [W]
Tiempo de depósito:	2 [h]
Distancia blanco-sustrato:	8 [cm]
Rotación:	4,8 [s/vuelta]

### 6.1.1.4 Muestra 4

Los parámetros empleados para la muestra 4 (temperatura aplicada al sustrato 500 [°C]) son:

Tabla 14: Set de parámetros de síntesis para la muestra 4 de la primera etapa.

<b>Temperatura aplicada al sustrato: 500 [°C]</b>	
Fecha del depósito:	29/01/2019
Fuente:	RF
Blanco:	CCTO
Tipo de sustrato:	Silicio
Flujo de argón:	20 [sccm]
Presión base:	$1,9 \times 10^{-6}$ [torr]
Presión de trabajo:	$6,7 \times 10^{-3}$ [torr]
Potencia:	70 [W]
Tiempo de depósito:	2 [h]
Distancia blanco-sustrato:	8 [cm]
Rotación:	4,8 [s/vuelta]

### 6.1.2 Segunda Etapa

En la segunda etapa, se fabrican 3 muestras de CCTO, siendo los parámetros de síntesis los presentados en las siguientes Tablas:

#### 6.1.2.1 Muestra 1

Los parámetros empleados para la muestra 1 son (temperatura aplicada al sustrato 850 [°C] y polarización de 300 [V]):

Tabla 15: Set de parámetros de síntesis para la muestra 1 de la segunda etapa.

<b>Temperatura aplicada al sustrato: 850 [°C] + 300 [V] DC</b>	
Fecha del depósito:	24/08/2020
Fuente:	RF
Blanco:	CCTO
Tipo de sustrato:	Silicio
Flujo de argón:	15 [sccm]
Presión base:	5,7 x 10 <sup>-6</sup> [torr]
Presión de trabajo:	5 x 10 <sup>-3</sup> [torr]
Potencia:	75 [W]
Polarización:	300 [V] DC
Tiempo de depósito:	4 [h]
Distancia blanco-sustrato:	6 [cm]
Rotación:	4,8 [s/vuelta]

#### 6.1.2.2 Muestra 2

Los parámetros empleados para la muestra 2 son (temperatura aplicada al sustrato 850 [°C]):

Tabla 16: Set de parámetros de síntesis para la muestra 2 de la segunda etapa.

<b>Temperatura aplicada al sustrato: 850 [°C]</b>	
Fecha del depósito:	26/08/2020
Fuente:	RF
Blanco:	CCTO
Tipo de sustrato:	Silicio
Flujo de argón:	15 [sccm]
Presión base:	5,8 x 10 <sup>-6</sup> [torr]
Presión de trabajo:	5 x 10 <sup>-3</sup> [torr]
Potencia:	75 [W]
Polarización:	N/A
Tiempo de depósito:	4 [h]
Distancia blanco-sustrato:	6 [cm]
Rotación:	4,8 [s/vuelta]

### 6.1.2.3 Muestra 3

Los parámetros empleados para la muestra 3 son (temperatura aplicada al sustrato 850 [°C] y polarización de 100 [V]):

Tabla 17: Set de parámetros de síntesis para la muestra 3 de la segunda etapa.

<b>Temperatura aplicada al sustrato: 850 [°C] + 100 [V] DC</b>	
Fecha del depósito:	01/09/2020
Fuente:	RF
Blanco:	CCTO
Tipo de sustrato:	Silicio
Flujo de argón:	15 [sccm]
Presión base:	$3,8 \times 10^{-6}$ [torr]
Presión de trabajo:	$5 \times 10^{-3}$ [torr]
Potencia:	75 [W]
Polarización:	100 [V] DC
Tiempo de depósito:	4 [h]
Distancia blanco-sustrato:	6 [cm]
Rotación:	4,8 [s/vuelta]



## 6.2 Anexo 2: Protocolo depósito de muestras

Se presentan los protocolos de depósitos de muestras para las dos etapas llevadas a cabo.

### 6.2.1 Primera etapa

- Se abrió el cilindro de argón, se apagó el sensor de cátodo frío, se encendió el *chiller*, el rotador y la pantalla.
- Cuando se utilizó temperatura en el sustrato, se pusieron ventiladores, se fijó la temperatura deseada, se encendió el calefactor y se esperaron 30 [min] para alcanzar la temperatura.
- Transcurridos los 30 [min], se dio un flujo de argón a 30 [sccm] y se cerró la válvula de compuerta a 25% para llevar la presión a  $2,5 \times 10^{-2}$  [torr].
- Se fijó lentamente la fuente a 10 [W] y se mantuvo durante toda la deposición la fuente con la resistencia de referencia en 0 [W].
- Se dio la fuente RF y se verificó en la pantalla que el plasma se formó.
- Se ajustan las condiciones de trabajo, es decir, se bajó el flujo de argón a 20 [sccm] y se abrió la compuerta a 50% aproximadamente para llegar a la presión deseada:  $6,7 \times 10^{-3}$  [torr].
- Se subieron las revoluciones de la turbomolecular de 19.040 a 19.600 [RPM].
- Se subió lentamente la potencia de evaporación a 70 [W], una vez alcanzada, se esperaron 5 [min].
- Terminados los 5 [min], se abrió el *shutter* que cubre el sustrato y se comenzaron a contar las 2 [h] de deposición.
- Al finalizar la deposición, se cerró el *shutter* y se apagó el calefactor.
- Se bajó lentamente la potencia, a los 30 [W] se bajó a 15 [sccm] el flujo de argón.
- Al llegar la fuente a los 0 [W], se esperaron 10 [min] para apagarla.
- Se dejó enfriar la cámara 1 hora con el flujo de argón en 15 [sccm].
- Transcurrida la hora, se cortó el flujo de argón.
- Se abrió completamente la válvula de compuerta, se apagó el *chiller* y la pantalla y se cerraron los gases.

### 6.2.2 Segunda etapa

- Se abrió el cilindro de argón, se encendió el *chiller*, el rotador y la pantalla.
- Para agregar la temperatura en el sustrato, se pusieron ventiladores, se fijó la temperatura deseada, se encendió el calefactor y se esperaron 15 [min] para alcanzar la temperatura y que se estabilizara.
- Se apagó el sensor de cátodo frío.
- Se cerró la válvula de compuerta a 25% y se dio un flujo de argón a 38 [sccm] para llevar la presión a  $2,5 \times 10^{-2}$  [torr].
- Se fijó lentamente la fuente a 15 [W] y se mantuvo durante toda la deposición la fuente con la resistencia de referencia en 0 [W].
- Se dio la fuente RF y se verificó en la pantalla que el plasma se formó.
  - o Cuando se empleó polarización en el sustrato, se agregó el voltaje una vez se formó el plasma.
- Se ajustan las condiciones de trabajo, es decir, se bajó el flujo de argón a 15 [sccm] y se abrió la compuerta a 50% aproximadamente para llegar a la presión deseada:  $5 \times 10^{-3}$  [torr].
- Se mantuvieron las revoluciones de la turbomolecular a 19.040 [RPM] aprox.
- Se subió lentamente la potencia de evaporación a 75 [W], una vez alcanzada, se esperaron 5 [min].
- Terminados los 5 [min], se abrió el *shutter* que cubre el sustrato y se comenzaron a contar las 4 [h] de deposición.
- Al finalizar la deposición, se cerró el *shutter* y se apagó el calefactor.
- Se bajó lentamente la potencia, al llegar la fuente a los 0 [W], se esperaron 10 [min] para apagarla.
- Se dejó enfriar la cámara 1 hora con el flujo de argón en 15 [sccm].
- Transcurrida la hora, se cortó el flujo de argón.
- Se abrió completamente la válvula de compuerta, se apagó el *chiller* y la pantalla y se cerraron los gases.

### 6.3 Anexo 3: Resultados SEM - EDS

En este Anexo, se adjuntan los detalles para la obtención de los resultados de SEM, particularmente EDS, para las muestras caracterizadas por este método.

#### 6.3.1 Muestra fabricada a 500 [°C] sin tratamiento térmico

En la Figura 33, para la muestra fabricada mediante magnetron sputtering RF a 500 [°C] sin recocido, se detalla una región referencial del análisis EDS para la película.

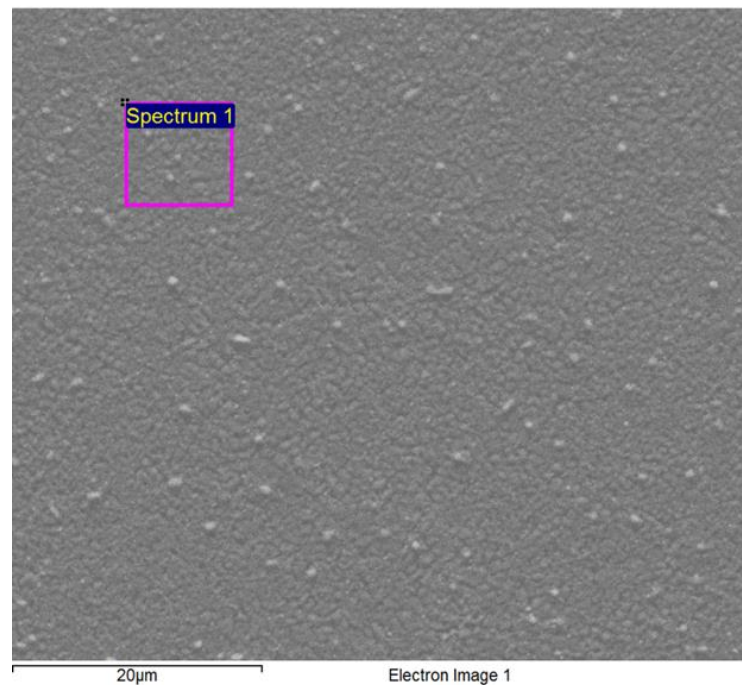


Figura 33: Región referencial del análisis EDS en la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetron sputtering a 500 [°C] sin recocido.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 18:

Tabla 18: Resultado EDS para regiones referenciales de la muestra fabricada a 500 [°C] sin recocido.

<b>Elemento</b>	<b>Concentración atómica [%]</b>	<b>Concentración en peso [%]</b>
Silicio (Si)	70,8	65,9
Oxígeno (O)	13,8	22,5
Carbono (C)	2,6	5,6
Cobre (Cu)	8,0	3,3
Titanio (Ti)	4,0	2,2
Calcio (Ca)	0,8	0,6

### 6.3.2 Muestra fabricada a 850 [°C] sin tratamiento térmico

En la Figura 34, para la muestra fabricada mediante magnetrón sputtering RF a 850 [°C] sin recocido, se detallan puntos referenciales del análisis EDS tanto para la zona gris como para la zona brillante.

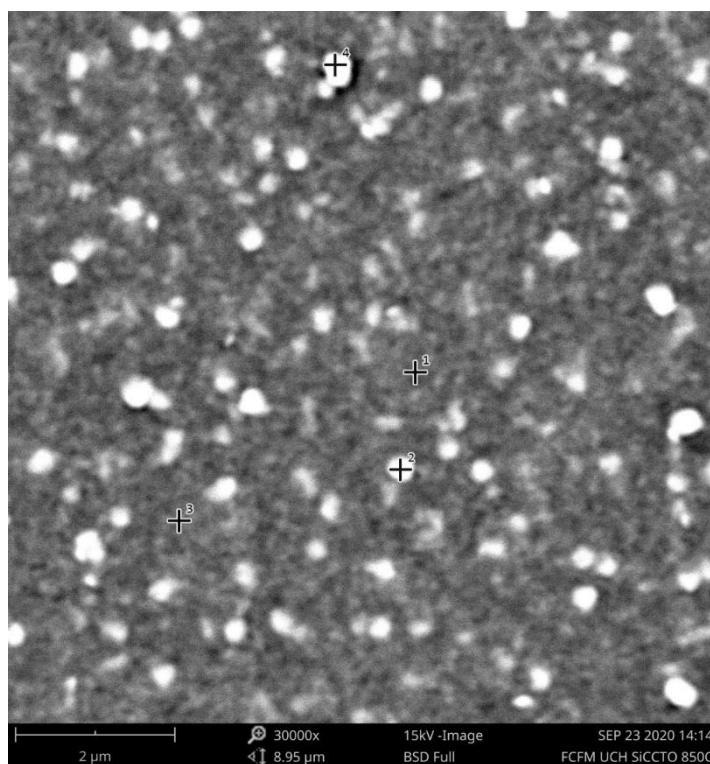


Figura 34: Puntos referenciales del análisis EDS en la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetrón sputtering a 850 [°C] sin recocido.

Los resultados obtenidos se presentan en las siguientes Tablas, siendo la primera para la zona gris y la segunda para la zona brillante:

Tabla 19: Resultado EDS en la zona gris de la muestra fabricada a 850 [°C] sin recocido.

Elemento	Concentración atómica [%]	Concentración en peso [%]
Silicio (Si)	9,9	12,2
Oxígeno (O)	36,8	24,8
Carbono (C)	34,3	17,5
Cobre (Cu)	10,7	28,4
Titanio (Ti)	6,3	12,7
Calcio (Ca)	1,6	2,7

Tabla 20: Resultado EDS en la zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] sin recocido.

Elemento	Concentración atómica [%]	Concentración en peso [%]
Silicio (Si)	8,2	9,8
Oxígeno (O)	42,3	27,4
Carbono (C)	28,2	13,9
Cobre (Cu)	12,6	32,2
Titanio (Ti)	6,7	13,0
Calcio (Ca)	1,8	2,9

### 6.3.3 Muestra fabricada a 500 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora

En la Figura 35, para la muestra fabricada mediante magnetrón sputtering RF a 500 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora, se detallan puntos referenciales del análisis EDS tanto para la zona gris como para la zona brillante.

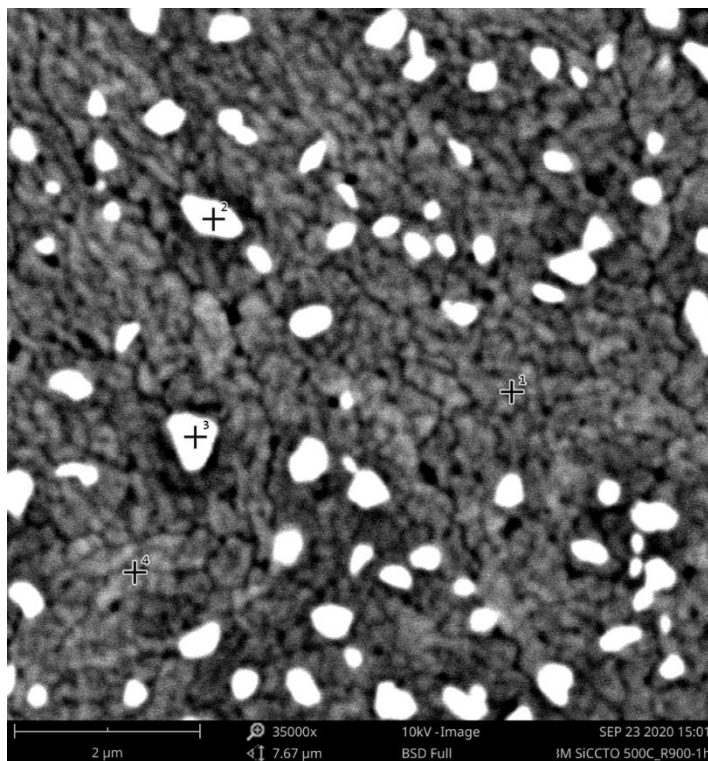


Figura 35: Puntos referenciales del análisis EDS en la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetrón sputtering a 500 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.

Los resultados obtenidos se presentan en las siguientes Tablas, siendo la primera para la zona gris y la segunda para la zona brillante:

Tabla 21: Resultado EDS en la zona gris de la muestra fabricada a 500 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.

<b>Elemento</b>	<b>Concentración atómica [%]</b>	<b>Concentración en peso [%]</b>
Silicio (Si)	36,0	44,9
Oxígeno (O)	28,4	20,2
Carbono (C)	27,3	14,6
Cobre (Cu)	3,9	11,0
Titanio (Ti)	3,7	7,9
Calcio (Ca)	0,8	1,4

Tabla 22: Resultado EDS en la zona brillante de la muestra fabricada a 500 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.

<b>Elemento</b>	<b>Concentración atómica [%]</b>	<b>Concentración en peso [%]</b>
Silicio (Si)	34,6	43,3
Oxígeno (O)	28,6	20,4
Carbono (C)	28,0	15,0
Cobre (Cu)	4,2	11,8
Titanio (Ti)	3,8	8,2
Calcio (Ca)	0,8	1,5

### 6.3.4 Muestra fabricada a 850 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora

En la Figura 36, para la muestra fabricada mediante magnetrón sputtering RF a 850 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora, se detallan puntos referenciales del análisis EDS tanto para la zona gris como para la zona brillante.

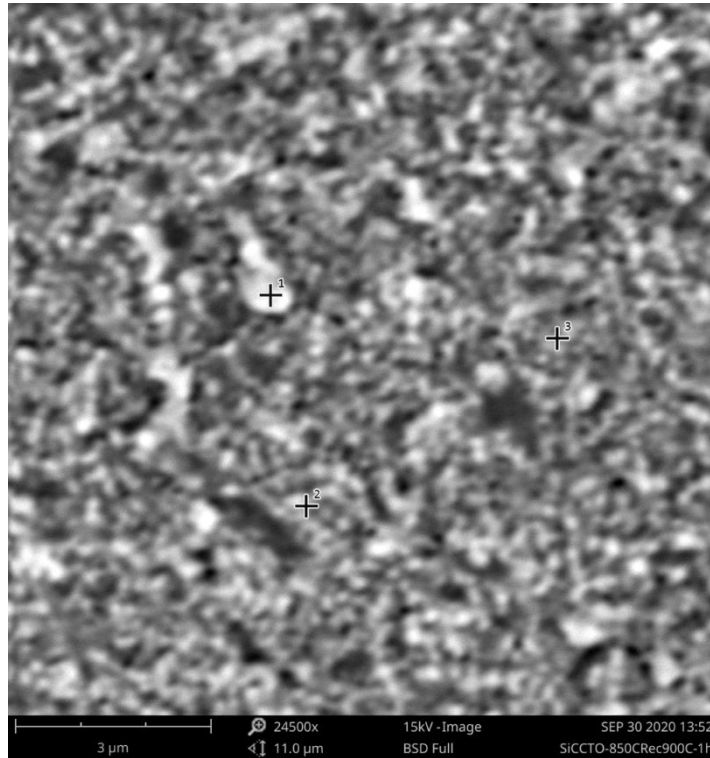


Figura 36: Puntos referenciales del análisis EDS en la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetrón sputtering a 850 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.

Los resultados obtenidos se presentan en las siguientes Tablas, siendo la primera para la zona gris y la segunda para la zona brillante:

Tabla 23: Resultado EDS en la zona gris de la muestra fabricada a 850 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.

Elemento	Concentración atómica [%]	Concentración en peso [%]
Silicio (Si)	32,2	30,5
Oxígeno (O)	43,8	23,7
Carbono (C)	0	0
Cobre (Cu)	14,2	30,5
Titanio (Ti)	7,8	12,6
Calcio (Ca)	2,1	2,8

Tabla 24: Resultado EDS en la zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora.

Elemento	Concentración atómica [%]	Concentración en peso [%]
Silicio (Si)	14,6	13,8
Oxígeno (O)	57,8	31,2
Carbono (C)	0	0
Cobre (Cu)	20,3	43,6
Titanio (Ti)	5,7	9,3
Calcio (Ca)	1,6	2,1

### 6.3.5 Muestra fabricada a 850 [°C] + 100 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora

En la Figura 37, para la muestra fabricada mediante magnetrón sputtering RF a 850 [°C] + 100 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora, se detallan puntos referenciales del análisis EDS tanto para la zona gris como para la zona brillante.

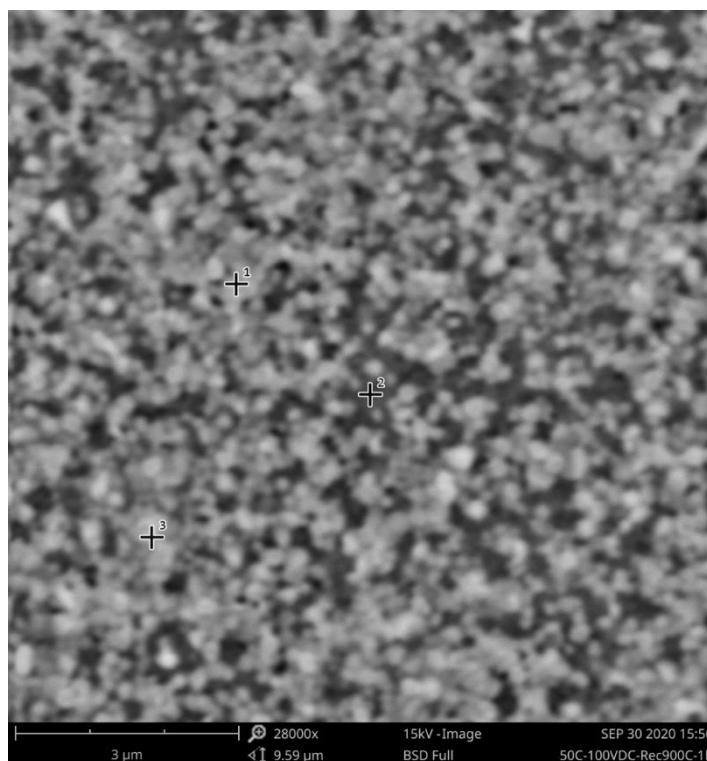


Figura 37: Puntos referenciales del análisis EDS en la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetrón sputtering a 850 [°C] + 100 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.

Los resultados obtenidos se presentan en las siguientes Tablas, siendo la primera para la zona gris y la segunda para la zona brillante:



Tabla 25: Resultado EDS en la zona gris de la muestra fabricada a 850 [°C] + 100 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.

<b>Elemento</b>	<b>Concentración atómica [%]</b>	<b>Concentración en peso [%]</b>
Silicio (Si)	33,3	32,9
Oxígeno (O)	45,0	25,3
Carbono (C)	0	0
Cobre (Cu)	10,9	24,4
Titanio (Ti)	8,6	14,4
Calcio (Ca)	2,2	3,1

Tabla 26: Resultado EDS en la zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] + 100 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.

<b>Elemento</b>	<b>Concentración atómica [%]</b>	<b>Concentración en peso [%]</b>
Silicio (Si)	27,6	27,5
Oxígeno (O)	41,8	24,0
Carbono (C)	17,1	7,8
Cobre (Cu)	13,7	31,0
Titanio (Ti)	6,6	11,2
Calcio (Ca)	1,8	2,5

### 6.3.6 Muestra fabricada a 850 [°C] + 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora

En la Figura 38, para la muestra fabricada mediante magnetrón sputtering RF a 850 [°C] + 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora, se detallan puntos referenciales del análisis EDS tanto para la zona gris como para la zona brillante.

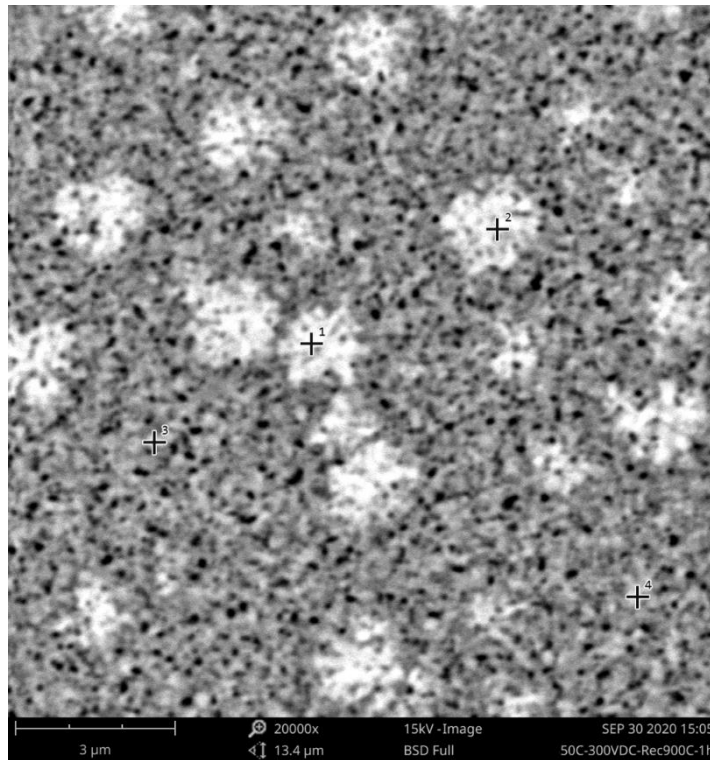


Figura 38: Puntos referenciales del análisis EDS en la película delgada de CCTO fabricada mediante magnetrón sputtering a 850 [°C] + 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.

Los resultados obtenidos se presentan en las siguientes Tablas, siendo la primera para la zona gris y la segunda para la zona brillante:

Tabla 27: Resultado EDS en la zona gris de la muestra fabricada a 850 [°C] + 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.

Elemento	Concentración atómica [%]	Concentración en peso [%]
Silicio (Si)	52,4	63,5
Oxígeno (O)	29,2	20,1
Carbono (C)	14,2	8,0
Cobre (Cu)	0	0
Titanio (Ti)	3,8	7,8
Calcio (Ca)	0,4	0,7

Tabla 28: Resultado EDS en la zona brillante de la muestra fabricada a 850 [°C] + 300 [V] y recocido a 900 [°C] por una hora.

<b>Elemento</b>	<b>Concentración atómica [%]</b>	<b>Concentración en peso [%]</b>
Silicio (Si)	42,1	52,9
Oxígeno (O)	29,2	20,9
Carbono (C)	22,9	12,4
Cobre (Cu)	2,0	5,6
Titanio (Ti)	3,4	7,3
Calcio (Ca)	0,6	1,0

## 6.4 Anexo 4: Cálculo de parámetro de red

Para calcular el parámetro de red  $a$ , se emplea la Ley de Bragg presente en la Ecuación 1:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{Ecuación 1}$$

En primer lugar, de la Ecuación 1 se despeja la distancia interplanar, consiguiéndose:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta} \quad \text{Ecuación 4}$$

Por un lado, el ángulo  $\theta$  está asociado al pico de CCTO con mayor intensidad, teniéndose en los difractogramas  $2\theta$ , por lo que se divide en dos el ángulo obtenido, se transforma a radianes y se aplica la función seno. Por otro lado,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X, la cual corresponde a 1,5406 [Å].

Se emplea como ejemplo los resultados de DRX con ángulo rasante para la muestra a 350 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora. Primeramente, en la Figura 25 se tiene que  $2\theta$  es 34,60°, por lo que  $\theta$  en radianes es 0,30, quedando la expresión de la Ecuación 4 como:

$$d_{hkl} = \frac{1,5406 \text{ [Å]}}{2 \cdot \sin(0,30)} = 2,590 \text{ [Å]} \quad \text{Ecuación 5}$$

Luego, en la Ecuación 2 se tiene la siguiente relación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Ecuación 2}$$

Se despeja  $a$  de la Ecuación 2 y se obtiene la Ecuación 6:

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Ecuación 6}$$

Continuando con el ejemplo, el  $2\theta$  igual a 34,60° está asociado con los índices de Miller (220) del CCTO, por lo tanto,  $h$  y  $k$  son igual a 2, mientras que  $l$  es 0. Luego, se emplea el resultado de la Ecuación 5 y se consigue:

$$a = 2,590 \text{ Å} \cdot \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2} = 7,327 \text{ [Å]} \quad \text{Ecuación 7}$$

Siendo entonces el parámetro de red de la película a 350 [°C] y recocido a 900 [°C] por una hora igual a 7,327 [Å]. Se procede del mismo modo para las otras muestras.