

## EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

E. de Carvalho, E. N. S. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CCTM

R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP,

E-mail: eduarda.tomas@ipen.br

### RESUMO

*O  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) policristalino com estrutura tipo perovskita tem uma constante dielétrica elevada podendo atingir o valor de  $10^4$  à temperatura ambiente, o que o torna interessante para diversas aplicações tecnológicas. Neste trabalho o CCTO foi produzido pelo processo convencional de mistura de óxidos visando identificar a influência de alguns parâmetros de processamento nas suas propriedades. Os pós foram homogeneizados em misturador mecânico, calcinados a 900 °C durante 18 h, conformados em pastilhas com diâmetro de 10 mm e sinterizados a 1050 °C por 12 e 18 horas. A densidade obtida foi de 94 e 87%, para 12 e 18 horas de sinterização, respectivamente. A difração de raios X confirma a presença da fase cúbica do tipo perovskita. Observações da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura revelam o aumento no tamanho dos grãos com o tempo de sinterização. As propriedades dielétricas apresentam características dependentes do processamento das amostras policristalinas.*

**Palavras-chave:** perovskita, constante dielétrica gigante, sinterização, propriedades dielétricas

## INTRODUÇÃO

O óxido misto  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) tem a estrutura cristalina cúbica de corpo centrada, dentro da gama de temperaturas de  $-238$  a  $1000$  °C, com uma estrutura do tipo perovskita, de fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , onde a posição A é partilhada pelos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  e a posição B ocupada pelo cátion  $\text{Ti}^{4+}$  (1, 2). Esta estrutura é distorcida devido à incompatibilidade de tamanho e natureza dos cátions na posição A. A fase  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  pertence ao grupo espacial  $Im\bar{3}$  (3, 4).

O CCTO tem uma elevada constante dielétrica, cerca de  $10^4$ , numa gama de frequências no intervalo de temperaturas de  $-137$  a  $327$  °C. Estas propriedades fazem deste material um candidato para ser aplicado em dispositivos microelectrônicos de baixa frequência, tais como telefones celulares e computadores pessoais (5, 6).

A primeira explicação para a elevada constante dielétrica do CCTO foi inicialmente dada por Subramanian e colaboradores (7). Estes autores afirmaram que a estrutura atômica justifica, por si só, a elevada constante dielétrica, mas existem indícios que a microestrutura também favorece a seu alto valor. O CCTO perde sua simetria devido à descentralização do íon  $\text{Ti}^{4+}$ , o que faz com que perca o eixo de coordenação 4, no grupo espacial  $Im\bar{3}$ , eliminando a possibilidade de uma transição para uma estrutura ferroelétrica tetragonal. Os autores sugerem que através de estudos da fase cristalina, os contornos de grão são isolantes. Adams e colaboradores (8), através de estudos de espectroscopia de impedância, mostrou que o CCTO é um material heterogêneo, sendo que os grãos têm um comportamento de semicondutor, e os contornos de grão têm com comportamento de um isolante, levando a uma elevada constante dielétrica (7, 8). Posteriormente surgiu uma outra explicação para a elevada constante dielétrica, afirmando que esta não só depende da microestrutura, mas também da formação de uma camada capacitiva entre os grãos (IBLC). Espectroscopia de impedância e os resultados experimentais de corrente contínua confirmam um modelo de barreiras tipo Schottky (IBLC) nos contornos de grão entre os grãos semicondutores (9-11). Não existe ainda,

um consenso sobre o mecanismo responsável pelas propriedades excepcionais deste material.

A composição CCTO é eletricamente heterogênea, de baixa resistência para o grão e de elevada resistência para o contorno de grão. A baixa energia de ativação para o processo de condução dos grãos é aproximadamente igual a 0,093 eV, que está relacionada com o comportamento de um semiconductor, enquanto que para o processo de condução via contornos de grão, a energia de ativação é aproximadamente 0,76 eV, que é relacionada com o comportamento de um isolante<sup>(9)</sup>.

Neste trabalho foi investigado o efeito do tempo de sinterização na estrutura, microestrutura e na densificação do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  preparado pelo método convencional de mistura dos reagentes iniciais seguida de reação em estado sólido.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Os materiais utilizados na preparação do CCTO são  $\text{CaCO}_3$  (Vetec Química Fina LTDA, 99%),  $\text{CuO}$  (Alfa Aesar, 99,7%) e o  $\text{TiO}_2$  (anatase). Os pós foram pesados (Mettler, H315) estequiometricamente de modo a obter-se a composição  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . Os pós foram misturados em acetona, com o auxílio de um misturador mecânico (Túrbula, modelo T2C) durante 1,25 h. Em seguida, os pós foram secos em estufa a 40 °C e triturados num almofariz de ágata. Os pós foram calcinados (Forno EDG, 7000) a 900 °C ao ar por 18 horas, retirados do forno e homogeneizados novamente no almofariz. Foram feitas pastilhas com diâmetro de 10 mm, e sinterizadas a 1050 °C durante 12 e 18 horas.

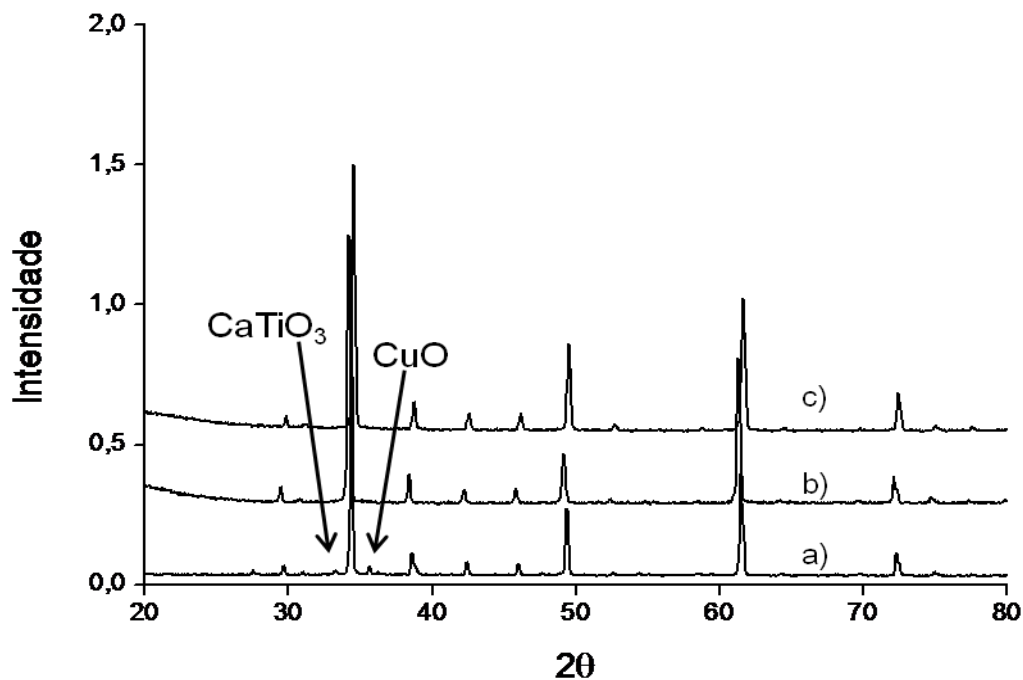
A caracterização de fases dos pós e das pastilhas foi feita por difração de raios X, DRX, num difratômetro Bruker-AXS, modelo D8 Advance, utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre com  $\lambda$  de 1,54056 Å, na faixa angular de 20 a 80°. Para se visualizar a microestrutura, tamanho e forma dos grãos foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL30 com elétrons secundários, em superfícies de fratura e polidas e atacadas termicamente. Foram feitas análises

térmicas, antes e após calcinação do CCTO, no analisador Netzsch, modelo STA 409, para se verificar as reações que ocorrem até 1000°C. A densidade das pastilhas foi calculada pelo método de Arquimedes e pelo método geométrico. Complementando a caracterização estrutural foram feitas medidas de espectroscopia Raman (Renishaw InVia Raman microscope) à temperatura ambiente com laser de comprimento de onda 633 nm e com microscópio óptico (Leica DM 2500M) acoplado, utilizando objetiva de 50x. Os espectros foram obtidos com resolução de 1 cm<sup>-1</sup> entre 100 e 1800 cm<sup>-1</sup>.

As amostras foram analisadas por espectroscopia de impedância usando o analisador Hewlett Packard modelo 4192A, as medidas foram feitas desde a temperatura ambiente até 265 °C em intervalos de 20 °C. Os dados foram adquiridos numa faixa de frequência de 205 Hz a 13 MHz e com um sinal AC de 500 mV.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X de pós de CCTO após calcinação a 900 °C por 18 h, e após sinterização a 1050 °C por 12 e 18 h.



**Figura 1:** Difratogramas de raios X do CCTO, a) pós calcinados a 900 °C durante 18 horas, b) pastilha sinterizada a 1050 °C durante 12 horas e c) pastilha sinterizada durante 18 horas.

Após a calcinação os pós apresentam a fase perovskita e dois picos extras correspondentes ao  $\text{CaTiO}_3$  e o  $\text{CuO}$ , mas após sinterização este picos desaparecem e as amostras apresentam a fase tipo perovskita somente.

A Tabela 1 lista os valores do parâmetro de rede e da densidade teórica do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , retirados dos resultados de DRX feito com os pós calcinados a 900 °C durante 18 horas.

**Tabela 1:** Parâmetro de rede e densidade teórica do CCTO.

Parâmetro de rede, Å	7,400
Densidade teórica, $\text{g/cm}^3$	5,033

Os valores obtidos são semelhantes aos encontrados na referência<sup>(18)</sup>. Bochu e colaboradores<sup>(17)</sup>, afirma que o parâmetro de rede é igual a 7,391Å.

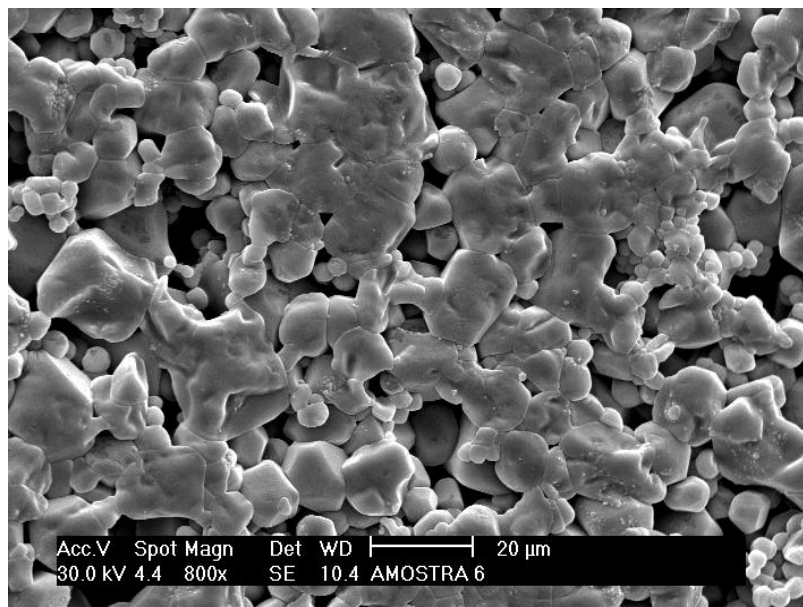
A Tabela 2 lista os valores de densidade relativa de amostras CCTO calcinadas a 900 °C e sinterizadas a 1050°C por tempos de 12 e 18 horas.

**Tabela 2:** Valores de densidade relativa para as amostras calcinadas a 900 °C, durante 18 horas e sinterizadas a 1050 °C.

Tempo sinterização, horas	Densidade, %
12	94
18	87

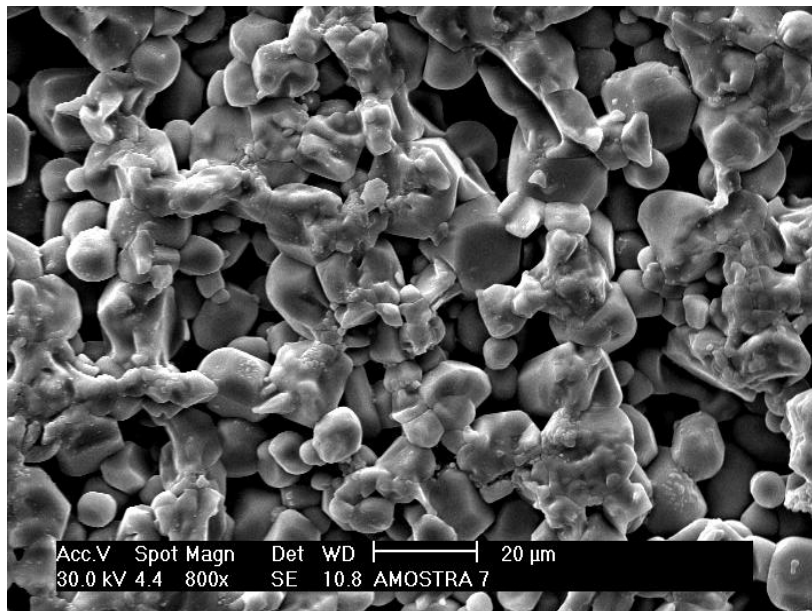
Na Tabela 2 observa-se uma diminuição da densidade quando o tempo de sinterização é aumentado de 12 para 18 horas; isto significa que em tempos longos de sinterização, no caso 18 horas, ocorre apenas crescimento de grão, mas sem densificação.

As Figuras 2 e 3 mostram micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura exibindo as microestruturas de amostras polidas e atacadas termicamente.



**Figura 2:** Micrografia obtida em MEV da microestrutura da amostra (polida) sinterizada a 1050 °C durante 12 horas.

A micrografia da amostra sinterizada a 1050 °C por 12 h (Figura 2) evidencia uma micro-região porosa e com multiplicidade no formato e no tamanho dos grãos: pequenos, grandes, angulares, esferoidais, etc., confirmando uma microestrutura bastante heterogênea. Detalhes da heterogeneidade são evidenciados na Figura 2 onde se pode ver pequeninos grãos em relevo na superfície dos grãos maiores; relevo de linhas na superfície de vários grãos, tanto nas fronteiras como no interior, que podem resultar de diferenças composicionais, além da microestrutura tipo terraço-aresta (“terrace-ledge”) no interior dos grãos maiores, como já observado por outros autores<sup>(12)</sup>.



**Figura 3:** Micrografia obtida em MEV da microestrutura da amostra (polida) sinterizada a 1050 °C durante 18 horas.

Comparando as micrografias das Figuras 2 e 3 observa-se que o aumento no tempo de patamar de sinterização de 12 para 18 horas provocou o aumento no tamanho médio de grãos, e não se percebe nenhuma outra alteração na microestrutura.

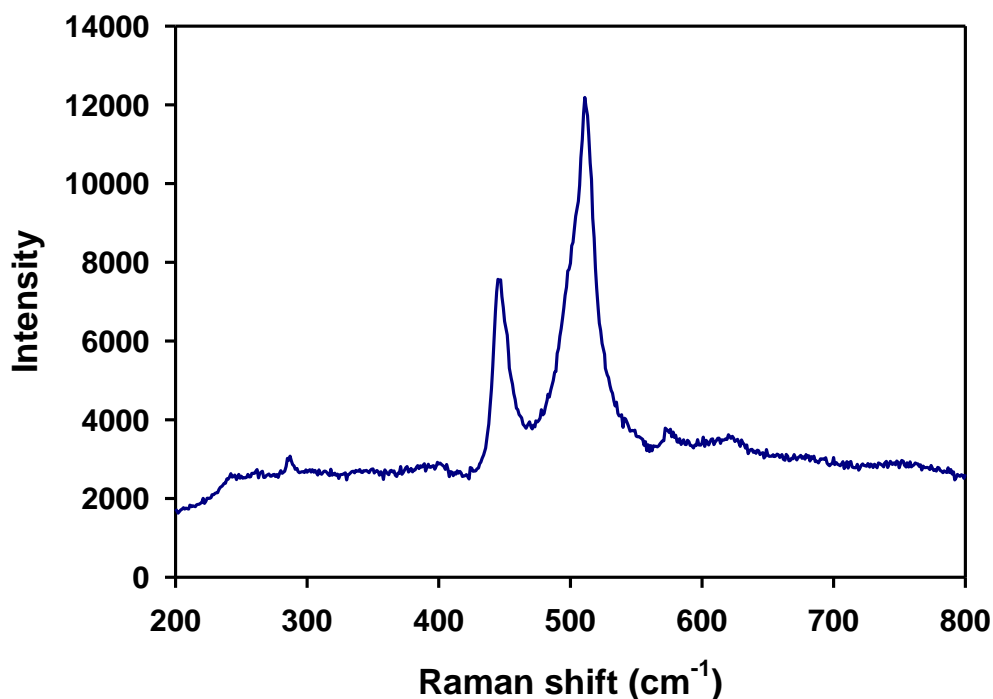
A Tabela 3 lista os valores de tamanho médio de grãos calculados pelo método do intercepto.

**Tabela 3:** Valores do tamanho médio de grão das amostras sinterizadas a 1050 °C durante 12 e 18 horas.

Amostra #	Tamanho de grão, $\mu\text{m}$
12 horas	17,1
18 horas	19,2

Pela observação da Tabela 3 pode afirmar-se que para a mesma temperatura de sinterização, quando se aumenta o tempo de sinterização, este vai provocar um aumento no tamanho de grão, mas não muito significativo.

Todas as amostras sinterizadas foram analisadas quanto às fases também por espectroscopia Raman sendo as medidas realizadas à temperatura ambiente. A Figura 4 mostra um espectro Raman típico.

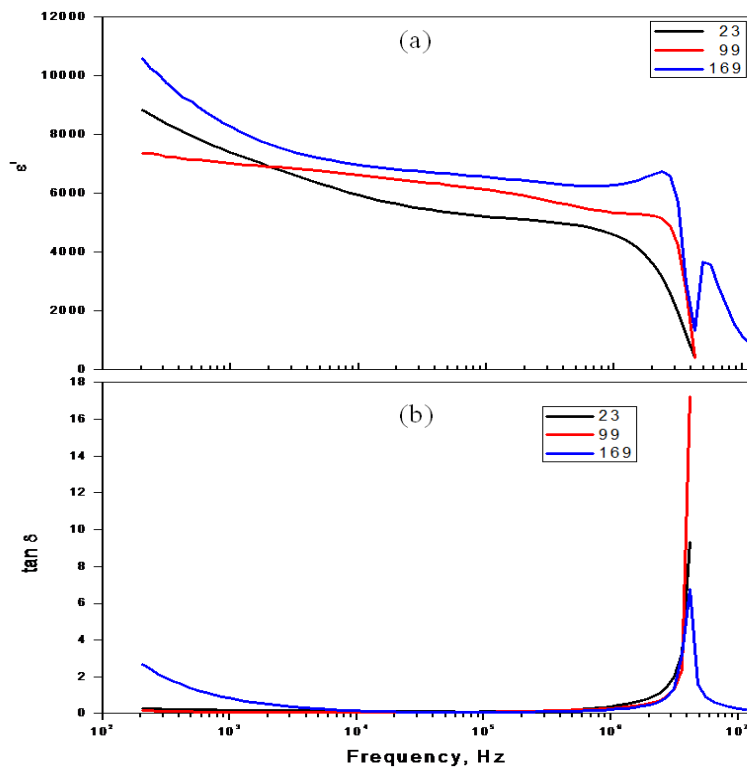


**Figura 4:** Espectro Raman da amostra de CCTO sinterizada a 1050 °C por 18 h (calcinação a 900 °C por 18 h).

Resumindo o que é conhecido, o CCTO tem 8 modos previstos permitidos, dos quais 5 são usualmente observados. As bandas centradas em 444 (Ag(1)), 453 (Fg(2)) e 510  $\text{cm}^{-1}$  (Ag(2)) são características do octaedro  $\text{TiO}_6$  (rotação e antistretching Ti-O-Ti). As bandas em 576  $\text{cm}^{-1}$  (Fg(3)) e 710  $\text{cm}^{-1}$  (Fg(4)) são atribuídas ao modo de respiro simétrico do octaedro  $\text{TiO}_6$ .

Na Figura 4 são observadas as bandas características do CCTO sendo que as bandas centradas em 444 e 510  $\text{cm}^{-1}$  são as de maior intensidade. As bandas de maior intensidade são alargadas e não simétricas. Segundo alguns autores<sup>(17)</sup> isto pode evidenciar o surgimento de outras bandas que estariam associadas a diferentes modos de rotação do octaedro  $\text{TiO}_6$  na estrutura perovskita. Em aproximadamente 620  $\text{cm}^{-1}$  há um “ombro” no espectro Raman indicando possível presença de CuO.

Figura 5 mostra (a) curvas de permissividade e das (b) perdas dieletricas, para as temperaturas de 23, 99 e 169 °C, num intervalo de frequências de 205 Hz a 13 MHz. Amostras sinterizadas a 1050 °C durante 12 horas.



**Figura 5:** (a) Parte real da permissividade complexa e (b) perdas dieletricas em função da frequência.

A curva da permissividade para a temperatura de 99 °C tem um comportamento diferente das curvas nas temperaturas de 23 e 169 °C. A curva a 99 °C não apresenta variação para baixas frequências quando comparada com as curvas a 23 e 169 °C. Para frequências elevadas todas as curvas apresentam um decréscimo na permissividade. Para a curva a 169 °C existe uma variação na permissividade para frequências acima de 1 MHz. Este decréscimo na permissividade ocorre devido à resposta intrínseca do material, associada à relaxação da fronteira de grão. O valor da permissividade na temperatura ambiente a 1 kHz é de 7400, similar ao reportado na literatura, e a perda dielétrica 0,18.

## **CONCLUSÕES**

As amostras sinterizadas apresentam a fase perovskita, característica do CCTO. As densidades obtidas são 94 e 87% para os tempos de sinterização 12 e 18 horas, respectivamente. Existe uma diminuição na densificação quando se aumenta o tempo de sinterização de 12 para 18 horas, esta diminuição na densidade é acompanhada por um aumento no tamanho de grão, indicando que após 12 horas ocorre crescimento de grão, mas não ocorre densificação. Pela observação das micrografias pode verificar-se a existência de uma micro-região porosa e com multiplicidade no formato e no tamanho dos grãos: pequenos, grandes, angulares, esferoidais, etc., confirmando-se uma microestrutura bastante heterogênea. Os valores de permissividade e perdas dielétricas a 1 kHz na temperatura ambiente são similares aos encontrados na literatura. Existem dois momentos de dispersão dielétrica, um a baixas frequências ( $f < 1$  kHz) e outro a frequências elevadas ( $f > 1$  MHz). O primeiro está associado ao mecanismo de polarização do eletrodo e o segundo está relaxação da fronteira de grão

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à FAPESP, CNPq e CNEN pelo apoio financeiro e ao laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP pelas medidas de espectroscopia Raman. E. M. S. C. Tomás agradece à FAPESP pela bolsa de estudos.

## REFERÊNCIA

1. Bochu, B., Deschizeaux, M. N., Joubert, J. C., Collomb, A., Chenavas, J. and M. Marezio, *Journal of Solid State Chemistry*, **29**(2) (1979) p. 291-298.
2. Deschanvres, A., Raveau, B. and F. Tollemer, *Bull. Soc. Ch. France* (4077) (1967).
3. Lloyd, J., Mitchinson, J., *QI: The Book of general Ignorance*, 2<sup>nd</sup> ed, Faber and Faber, 2008, London.
4. [WWW.abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses/levy/chapter3.pdf](http://WWW.abulafia.mt.ic.ac.uk/publications/theses/levy/chapter3.pdf), 2011, [citado em 2011].
5. Almeida, A.F.L., Oliveira, R.S. de, Goes, J.C., Sasaki, J.M., Souza Filho, A.G., Mendes Filho, J., Sombra, A.S.B., *Materials Science and Engineering B*, **96** (2002) p. 275-283.
6. Brize, V., Gruener, G., Wolfman, J., Fatyeyeva, K., Tabellout, M., Gervais, M., Gervais, F., *Materials Science and Engineering B*, **129** (2006) p. 135–138.
7. Subramanian, M.A., Li, D., Duan, N., Reisner, B.A., Sleight, A.W., *Journal Solid State Chemistry*, **151** (2000) p. 323-325.
8. Adams, T.B., Sinclair, D.C., West, A.R., *Advanced Matter*, **14** (2002) p. 1321.
9. Chiodelli, G., Massarotti, V., Capsoni, D., Bini, M., Azzonic, C.B., Mozzatic, M.C., Lupotto, P., *Solid State Communications*, **132** (2004) p. 241–246.
10. Yu, H., Liu, H., Hao, H., Luo, D., and Minghe Cao, *Materials Letters*, **62** (2008) p. 1353–1355.
11. Liu, L., Fan, H., Fang, P. and Li Jin, *Solid State Communications*, **142** (2007) p. 573–576.

## ABSTRACT

*Polycrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) with the perovskite type structure has a high dielectric constant that can do up to  $10^5$ , at room temperature, which make it an interesting material to be applied at several microelectronic devices. In this work, CCTO was prepared by the conventional solid state method, in order to identify the influence of process parameters in its properties. Powders were homogenized in a mechanical mixer, calcined at 900 °C for 18 hours, pressed into 10 mm diameter pellets and sintered at 1050 °C for 12 and 18 hours. Density achieved was 94 and 87%, pellets sintered for 12 and 18 hours, respectively. X-ray diffraction confirms the presence of the cubic phase of perovskite type. The observation of micrographs shows an increase of the grain size with the sintering time. Dielectric properties present a dependence on the sample process.*

**KEY-WORDS:** Perovskite, giant dielectric constant, sintering, dielectric properties.