

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DA CERÂMICA $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ COM PERMISSIVIDADE ELÉTRICA GIGANTE

D. Y. B. Silva, S. L. Reis, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000,
SP, Brasil; e-mail: deborah.yohana.silva@usp.br

RESUMO

Cerâmicas policristalinas com estrutura tipo perovskita são conhecidas por suas propriedades elétricas, como elevados valores de permissividade elétrica e baixas perdas dielétricas possuindo ampla faixa de aplicação tecnológica. Neste trabalho a cerâmica $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BCTO) foi obtida pelo método convencional de reação em estado sólido e suas propriedades elétricas e dielétricas foram investigadas por meio da técnica de espectroscopia de impedância, para diferentes temperaturas de medida, numa faixa entre 20 e 95°C. A evolução da permissividade elétrica, da tangente de perdas e do módulo elétrico em função da frequência na faixa 10^2 - 10^7 Hz foi estudada sistematicamente. Foram verificados três comportamentos de relaxação, indicando mudanças no mecanismo de polarização, relacionados com a interação da interface eletrodo-dielétrico e o mecanismo de condução de íons. Foram obtidos valores gigantes de permissividade elétrica (~ 2000) e baixas perdas dielétricas (~ 0,7) para uma ampla faixa de frequência. Foi feito também o estudo da condutividade elétrica intragranular resultando em energias de ativação de aproximadamente 0,2 eV, em concordância com o modelo IBLC (“Internal Barrier Layer Capacitance”).

Palavras-chave: BCTO, perovskita, espectroscopia de impedância, permissividade elétrica, perdas dielétricas.

INTRODUÇÃO

Desde a descoberta de valores de permissividade elétrica gigante ($\epsilon' > 1000$) do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), cerâmicas policristalinas do tipo perovskita vem sendo amplamente investigadas, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Novas composições foram descobertas com propriedades similares, como a cerâmica $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BCTO) [1-8].

Diversos métodos de síntese foram desenvolvidos [1-4], buscando otimização para a utilização em dispositivos eletrônicos, como para armazenamento de energia, capacitores, atuadores piezoelétricos, dentre outros. Nesses estudos o principal objetivo foi avaliar a permissividade elétrica, as perdas dielétricas e a estabilidade térmica das cerâmicas policristalinas. A caracterização de tais propriedades motiva o estudo sobre a origem das respostas dielétricas da cerâmica atualmente.

A origem do comportamento da permissividade elétrica normalmente é atribuída ao mecanismo de polarização de Maxwell-Wagner. Sua microestrutura consiste de grãos semicondutores com contornos de grãos isolantes, o fenômeno da gigante constante dielétrica é atribuído a uma barreira capacitiva, denominada *Internal Barrier Layer Capacitance* (IBLC), e não devido a uma propriedade intrínseca associada com a estrutura cristalina, como sugerido nos primeiros estudos [2-6].

Este modelo se mostra eficaz para a descrição da polarização na interface-dielétrico, porém a origem da semicondutividade apresentada pelo “bulk” (volume ou grãos) ainda se mostra incerta [4].

O principal objetivo deste trabalho consistiu em obter a cerâmica $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pelo método convencional de mistura dos reagentes e subsequente reação em estado sólido e verificar a dependência propriedades dielétricas e microscópicas em função do processamento do BCTO, avaliando diversas condições de temperatura e tempo de sinterização. Além disso, a caracterização da cerâmica sintetizada foi também realizada, visando obter um conjunto de dados que possibilitassem escolher o melhor roteiro, de baixo custo, para sua elaboração, com propriedades otimizadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

A cerâmica policristalina $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{TiO}_{12}$ foi obtida por meio de reação em estado sólido. Os óxidos de partida são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição dos reagentes utilizados.

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
Bi_2O_3	Alfa Aesar	99,9
CuO	Alfa Aesar	99,7
TiO_2	Alfa Aesar	99,7

Foi realizada a mistura dos óxidos na proporção estequiométrica em um misturador mecânico durante 5 h com álcool isopropílico. Após a mistura, o material foi mantido em estufa de 40°C até evaporação completa do álcool. Posteriormente, a mistura resultante de cor cinza foi desaglomerada em almofariz de ágata.

Após a obtenção do pó proveniente da mistura dos óxidos em meio alcóolico, este foi calcinado na temperatura de 860°C durante 5 h. Em seguida o pó foi misturado com meios de moagem em um moinho de bolas durante 5 h, e então foi novamente calcinado a 860°C por mais 5 h. O pó calcinado de cor marrom foi misturado com álcool polivinílico (PVA) na proporção de 3% em volume, a mistura foi compactada com pressão de 12,5 MPa durante um minuto em matriz de aço inox de diâmetro 10 mm e 2 mm de espessura.

As amostras compactadas foram sinterizadas em temperaturas variando entre 900 e 970°C com tempo fixo por 2 h, e também com tempo variando entre 1 e 12 h na temperatura de 950°C.

Para a análise estrutural por meio de difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) utilizou-se o intervalo $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 2 segundos.

A microestrutura das amostras sinterizadas foi observada por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletrostática (FEI, Inspect F50) em amostras previamente fraturadas.

Posteriormente, foram aplicados eletrodos de prata no material sinterizado para utilização em medidas elétricas. Logo após foi feita a cura da prata, para evaporação da resina, em forno resistivo na temperatura de 400°C por 15 minutos.

Para a determinação da permissividade elétrica e tangente de perdas foram feitas medidas de espectroscopia de impedância (HP 4192A), aplicando uma tensão de 200 mV na faixa de frequência entre 5 Hz a 13 MHz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi feito estudo da influência da temperatura de sinterização e os melhores resultados obtidos foram para 950°C.

A figura 1 apresenta os diagramas de impedância do BCTO sinterizado a 950°C por 5 h, para diversas temperaturas de medida.

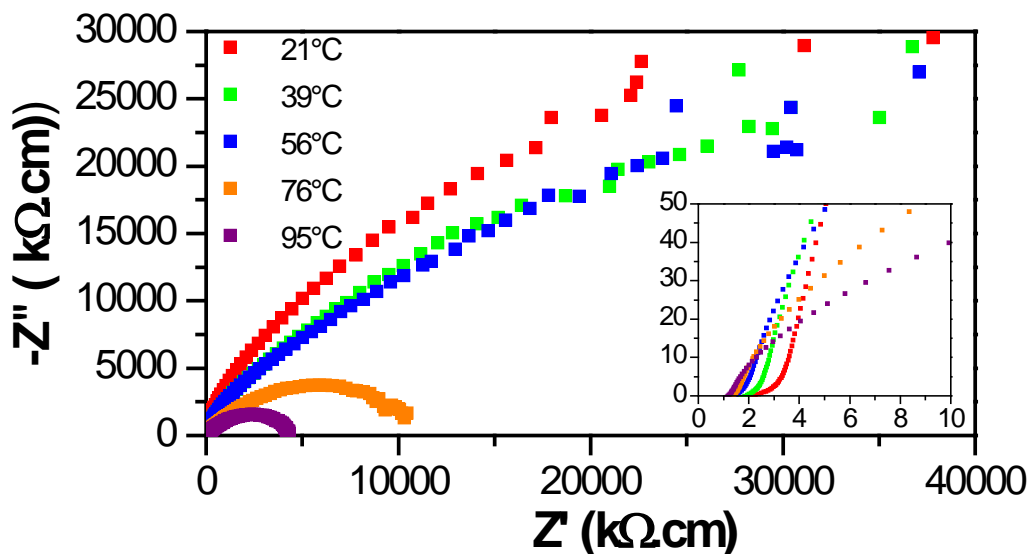


Figura 1: Diagramas de impedância do BCTO para diferentes temperaturas de medida. Amostra sinterizada a 950°C por 5 h. Gráfico interno: ampliação da região de alta frequência.

O diâmetro do semicírculo diminui com o aumento da temperatura de medida, como esperado. Ao verificar o gráfico interno, nota-se que o arco está deslocado da origem. Essa distância está relacionada com a resistência dos grãos, que notavelmente é muito menor do que a resistência dos contornos de grão. O aumento de temperatura promove a diminuição de resistência tanto dos grãos quanto dos contornos de grão.

A partir dos dados obtidos na figura 1, foi possível calcular a permissividade elétrica (ϵ') e perdas dielétricas ($\tan \delta$) para o BCTO (figura 2).

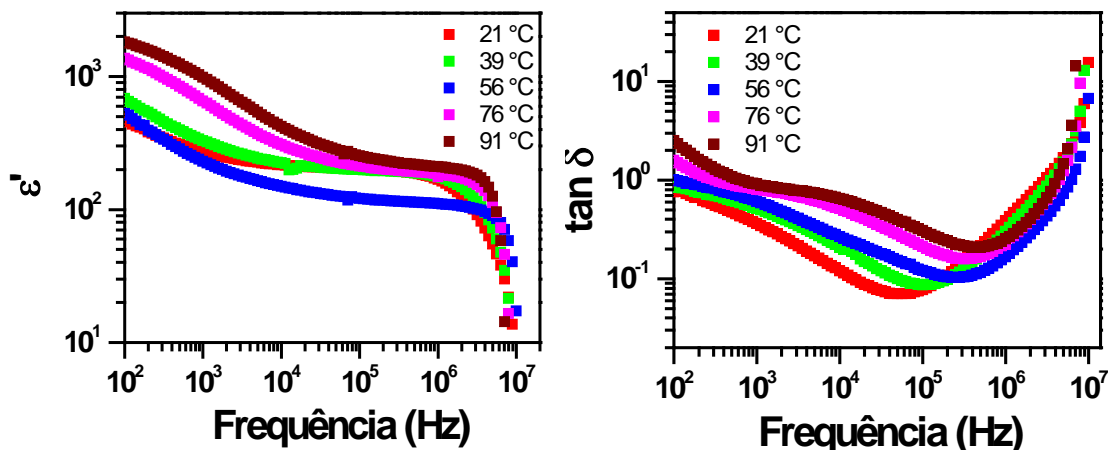


Figura 2: Permissividade elétrica (esquerda) e perdas dielétricas (direita) para diferentes temperaturas de medida de amostras de BCTO sinterizadas a 950°C por 5 h.

A permissividade elétrica aumenta ao elevar a temperatura de medida, evidenciando que a temperatura é um fator que influencia os mecanismos de polarização dos grãos. Observa-se que é possível obter valores de permissividade gigante para baixas frequências (≤ 1000 Hz), nesta região a resposta tem origem na polarização dos eletrodos, associado com a barreira Schottky, uma barreira de energia potencial sentida pelos elétrons numa junção metal-semicondutor [6]. Os valores de permissividade diminuem até se manter constante numa ampla faixa (entre 10^4 e 10^7 Hz). Observa-se comportamento constante da permissividade até sofrer uma queda abrupta em torno de 10^7 Hz. O pico referente a relaxação desloca em direção a maiores frequências com o aumento de temperatura de medida. Para altas frequências a dispersão dielétrica é causada pelo efeito IBLC, associado com grãos semicondutores e contorno de grãos isolantes.

As perdas dielétricas não são baixas ($\tan \delta > 1$) para temperaturas acima de 56°C até 10^3 Hz, após isto verifica-se um mínimo de perda a partir de 10^5 Hz, o qual se desloca em direção de maiores frequências com o aumento de temperatura de medida. Para a temperatura de 76 e 91°C existe um pico em torno de 10^4 Hz. Nesta região existe um processo de relaxação do BCTO como pode ser visto na parte imaginária da permissividade elétrica na figura 3.

Dados da permissividade elétrica e perdas dielétricas foram sumarizados na tabela 2.

Tabela 2: Permissividade elétrica e perdas dielétricas para diferentes temperaturas de medida na frequência de 1 kHz.

Temperatura de medida (°C)	ϵ'	Tan δ
21	2290	0,8
39	1817	0,7
56	2213	0,9
76	3472	2,4
91	3908	3,4

O resultado mais significativo de acordo com a tabela 2 é aquele obtido na temperatura ambiente (21 °C) com constante dielétrica (ou permissividade elétrica) gigante (> 1.000) e baixa (tan $\delta < 1$) perda dielétrica.

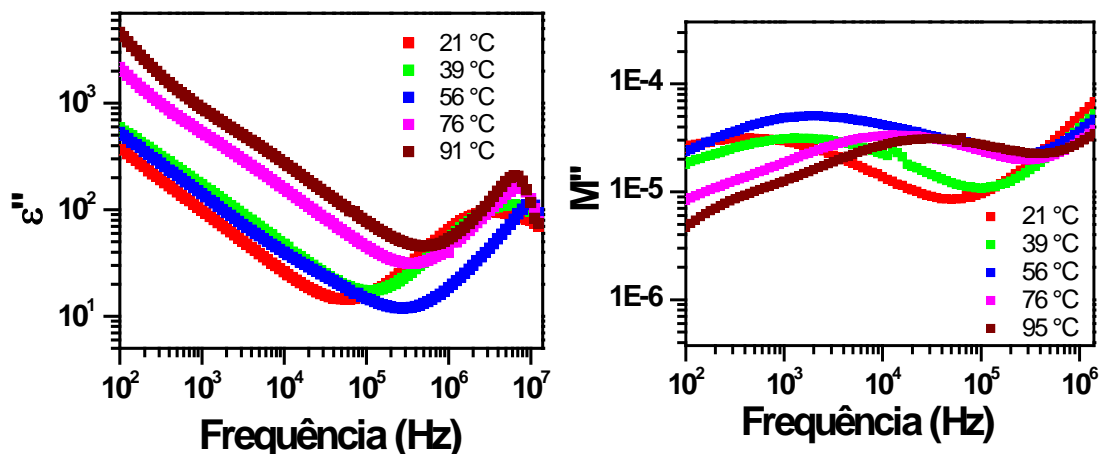


Figura 3: Evolução da permissividade imaginária (esquerda) e do módulo elétrico (direita) em função da frequência para diferentes temperaturas de medida para o BCTO sinterizado a 950°C por 5 h.

Verificando a parte imaginária da permissividade elétrica (ϵ''), figura 3, nota-se que a relaxação característica em torno de 10^5 Hz se desloca em direção a altas frequências com o aumento de temperatura de medida.

As perdas dielétricas são dadas por:

$$tg(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (A)$$

Nota-se que a relaxação observada no gráfico da perda dielétrica (figura 2) para as temperaturas de 76° e 95 °C em torno de 10^4 Hz é devido a contribuição da parte

real da permissividade, e o mínimo observado em torno de 10^7 Hz é devido a contribuição da parte imaginária da permissividade elétrica. Os valores da permissividade imaginária não são baixos na região de baixa frequência, o que pode ser atribuído a processos de condução [5].

Efeitos da contribuição dos grãos de uma cerâmica podem ser intensificados quando analisado o formalismo do módulo elétrico (M). Para o gráfico do módulo imaginário (M'') em função da frequência (figura 3) notam-se picos que se deslocam na direção de altas frequências. A intensidade do pico nesta faixa de temperatura está associado com a capacitância do grão, como a amplitude se mantém constante para as diversas temperaturas é possível afirmar que essas temperaturas de medida apresenta baixa influência na capacitância do grão. Os picos das temperaturas de 76° e 95°C estão próximos de 10^4 Hz, o que evidencia um possível processo de relaxação, como citado anteriormente na discussão da figura 2. Como grãos e contorno de grãos não são elementos RC ideais, os picos de M'' são mais largos que picos Debye, tal comportamento indica um processo não exponencial, como correlação entre movimento de difusão de íons, ou não uniformidade na microestrutura do material que leva a uma distribuição local de condutividade e tempo de resposta elétrica [6].

Para observar melhor os processos de resposta elétrica da cerâmica BCTO foi feito o estudo da condutividade elétrica, sendo possível obter a energia de ativação do processo de condução através dos grãos, a partir da aproximação do modelo de Arrhenius.

A condutividade elétrica em função da temperatura pela lei de Arrhenius é dada por:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/K_b T} \quad (\text{B})$$

onde E_a é a energia de ativação do processo de condução e K_b é a constante de Boltzmann.

A partir da relação (B) foi possível obter valores da energia de ativação para o BCTO sinterizado em diferentes condições de temperatura e tempo, como mostrado nas figuras 4 e 5.

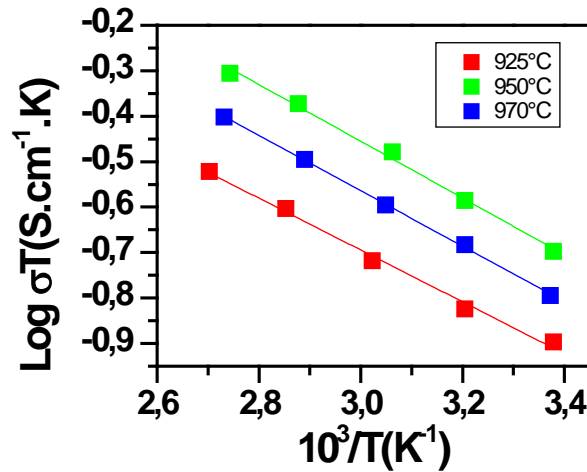


Figura 4: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular, para amostras de BCTO sinterizadas por 2 h em diferentes temperaturas.

Observam-se três segmentos de reta paralelos. Os valores da energia de ativação são 0,202; 0,282 e 0,250 eV para as temperaturas de sinterização de 925, 950 e 970°C, respectivamente. A energia é baixa, o que indica a facilidade de condução de cargas elétricas através dos grãos, consistente com o modelo IBLC, com grãos semicondutores e contornos de grão isolantes. Os valores são mais elevados que aqueles da bibliografia de 0,06 eV [4].

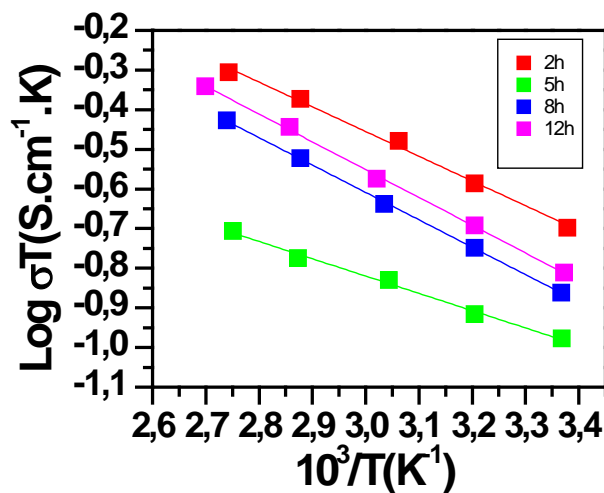


Figura 5: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular, para amostras de BCTO sinterizadas a 950°C por diferentes tempos.

Nota-se que o tempo de sinterização influencia no processo de condução através dos grãos, uma vez que a inclinação das retas sobre mudanças ao modificar o parâmetro. Os valores de energia de ativação encontrados foram 0,282; 0,200; 0,289 e 0,301 eV para os tempos de sinterização de 2, 5, 8 e 12 h, respectivamente.

Os valores encontrados são baixos pois o grão se comporta como um semicondutor. Todos os valores obtidos são similares e as pequenas diferenças observadas podem ser relacionadas com os erros experimentais.

CONCLUSÕES

O BCTO mostra-se viável candidato como material dielétrico aplicável em diversas tecnologias, possuindo elevados valores de permissividade elétrica (em torno de 2.000) e baixas perdas dielétricas (aproximadamente 0,7) para uma ampla faixa de frequência. Valores de permissividade elétrica para regiões de baixa frequência são referentes a interface eletrodo-dielétrico, para regiões de alta frequência ocorre dispersão devido a diferentes frequências de relaxação. A variação de temperatura não promove mudanças bruscas de permissividade elétrica como em ferroelétricos, entretanto ainda é possível concluir que há influência térmica nos mecanismos de polarização.

Grãos apresentam comportamento semicondutor, o que evidencia que o modelo IBLC é eficaz para descrever a cerâmica. Valores de energia de ativação do processo de condução em torno de 0,2 eV foram obtidos, em concordância com o modelo IBLC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V. Rajendar, B. Rajitha, K. V. Rao, “Novel sol-gel method for synthesis of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BCTO) and its light harvesting applications” *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 26 (2015) 9661-9666.
- [2] L. Yang, X. Cao, Z. Yang, N. Zhao, L. Wei, Z. Yan “Dielectric constant voltage and non-Ohmic characteristics of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by different methods”, *Ceram. Int.* 42 (2016) 2526-2533.
- [3] P. Gautama, A. Kharea, S. Sharma, N. B. Singh, K. D. Mandal. “Characterization of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics synthesized by semi-wet route”, *Prog. Natural Sci.: Mater. Int.* 26 (2016) 567–571.
- [4] L. M. Jesus, L. B. Barbosa, D. R. Ardila, R. S. Silva, J.-C. M'Peko. “Effect of conventional and laser sintering on the (micro)structural and dielectric properties of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthesized through a polymeric precursor route”, *J. Alloy. Compd.* 735 (2018) 2384-2394.

- [5] L. Yang, G. Huang, T. Wang, H. Hao, Ye Tian. "Colossal dielectric permittivity and relevant mechanism of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics", *Ceram. Int.* 42 (2016) 9935–9939
- [6] J. Liu, C.-G. Duan, W.-G. Yin, W. N. Mei, R. W. Smith, J. R. Hardy, "Large Dielectric Constant and Maxwell-Wagner Relaxation in $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ", *Phys. Rev. B* 70 (2004) 144106.
- [7] D. Szwaglerczak "Dielectric behavior of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic and thick films" *J. Electroceram.* 23 (2009) 56-61.
- [8] Y. Q. Tan, J. L. Zhang, W. T. Hao, G. Chen, W. B. Su, C. L. Wang, "Giant Dielectric-Permittivity Property and Relevant Mechanism of $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics", *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 1100-1104.
- [9] M. A Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A Reisner, A. W. Sleight, "High Dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{FeO}_{12}$ phases", *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 323-325.
- [10] I. Brytse, Per-Erik Werner, "Synthesis and structure of a perovskite related oxide, $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ", *Mater. Res. Bul.* 25 (1900) 477-483.
- [11] D. Y. B. Silva, S. L. Reis, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, "Preparação e caracterização da Perovsqita $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ", *Anais do 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica* (2016) 1349-1359.
- [12] D. Y. B. Silva, S. L. Reis, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo. "Propriedades elétricas da perovsqita $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ", *Anais do 61º Congresso Brasileiro de Cerâmica* (2017) 1458-1467.

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ CERAMIC WITH GIANT ELECTRIC PERMITTIVITY

ABSTRACT

Polycrystalline ceramics with perovskite structure are known for their electrical properties, such as high electrical permittivity values and low dielectric losses. These characteristics turn those ceramic materials potential candidates for technological applications. In this work the ceramic $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BCTO) was obtained by the conventional method of solid state reaction and its electrical and dielectric properties were investigated by means of the impedance spectroscopy technique in a wide temperature range (20 to 95°C). The evolution of the electric permittivity, the loss angle and the electric modulus as a function of the frequency in the range 10^2 - 10^7 Hz was studied systematically. Three relaxation behaviors were observed, indicating changes in the polarization mechanism, related to the interaction of the electrode-dielectric interface and the ion conduction mechanism. Giant values of electric permittivity (~2000) and low dielectric losses (~ 0.7) were obtained over a wide frequency range. The activation energy of the intragranular (grains) determined by impedance spectroscopy is approximately 0.2 eV, in agreement with the IBLC ("Internal Barrier Layer Capacitance") model.

Keywords: BCTO, perovskite, impedance spectroscopy, electrical permittivity, dielectric losses.