

EFEITO DO $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E DIELÉTRICAS DA PEROVSQUITA $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

T. C. Porfirio, 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

RESUMO

Neste trabalho pós de titanato de cálcio e cobre, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) foram preparados por reação em estado sólido e realizados estudos de formação de fase, densificação e propriedades dielétricas das cerâmicas sinterizadas. O principal objetivo foi verificar o efeito de um aditivo de sinterização, o disilicato de lítio, na microestrutura, densificação e propriedades dielétricas do CCTO. O teor do aditivo foi fixado em 1% em mol. As amostras foram submetidas a sinterização com temperaturas de patamar entre 1070 e 1090°C por 12 horas. Resultados de difração de raios X mostraram que a fase cúbica foi formada após a etapa de calcinação dos pós. A permissividade elétrica determinada à temperatura ambiente é da ordem de 10^4 . Foi verificado que o silicato de lítio influencia também na densificação e na microestrutura do CCTO.

Palavras-chave: perovsquta, permissividade elétrica, CCTO, aditivos.

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos têm grande importância na indústria eletroeletrônica devido a características como durabilidade e estabilidade quando expostos a condições extremas. Desta forma, óxidos simples ou compostos vêm atuando em dispositivos como sensores, atuadores, transdutores e varistores entre outros. Para aplicações em dispositivos de memória de acesso volátil ou como supercapacitores, uma das principais propriedades que estes materiais devem possuir é elevada permissividade elétrica (ou constante dielétrica) ϵ' , em geral, acima de 10^3 . Tais materiais devem ser estáveis em um amplo intervalo de temperatura e frequência e apresentar baixas perdas dielétricas ⁽¹⁾. Óxidos com estrutura cristalina tipo perovskita são bem conhecidos por apresentarem esta característica.

A composição $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CCTO, tem estrutura cristalina descrita como sendo uma perovskita distorcida, com átomos de oxigênio formando octaedros inclinados a 141° , e átomos de titânio no centro dos octaedros. Os átomos de cálcio formam uma estrutura cúbica de corpo centrado (grupo espacial $Im\bar{3}$) com átomos de cobre localizados no centro das arestas e das faces ^(2,3). O parâmetro de rede é igual a $0,7391 \text{ nm}$ ⁽⁴⁾. O CCTO apresenta valores de constante dielétrica da ordem de 10^3 e, desde sua descoberta, diversos estudos foram conduzidos tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, suportando a proposição de um mecanismo baseado em fatores extrínsecos para sua resposta dielétrica em materiais policristalinos ⁽⁵⁻¹⁰⁾. Alguns estudos mostraram que as propriedades elétricas do CCTO não estão relacionadas com mudanças de fase ou na estrutura cristalina, mas sim aos contornos de grãos nas cerâmicas policristalinas ⁽⁵⁾, e com contornos de maclas em monocristais ⁽¹¹⁾, descartando uma contribuição intrínseca para este fenômeno. Além disso, fatores como mudanças na estequiometria, estado de oxidação e segregação do Cu podem interferir nas propriedades dielétricas do CCTO.

Neste trabalho, cerâmicas de titanato de cálcio e cobre foram preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos seguido de reações em estado sólido. Após a calcinação, foi adicionado à mistura um aditivo de sinterização, o dissilicato de lítio, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (LSO) em teor de 1% em mol. O material foi compactado e sinterizado em diferentes temperaturas, visando a obtenção de cerâmicas contendo fase única e com propriedades adequadas para uso como memórias de acesso

volátil e supercapacitores. O LSO foi empregado como aditivo de sinterização com o objetivo de diminuir a temperatura de sinterização do CCTO e, conseqüentemente, evitar o desvio de estequiometria pela perda de cobre que usualmente ocorre durante o processo de sinterização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na preparação das composições estudadas foram o óxido de titânio 99,5% (Alfa Aesar), o carbonato de cálcio P.A. (Vetec) e o óxido de cobre 99,7% (Alfa Aesar).

Como aditivo de sinterização foi utilizado o dissilicato de lítio (LSO), onde os materiais de partida (Li_2CO_3 – P.A. e SiO_2 – Sigma Aldrich 99,9%) foram misturadas em meio alcóolico em um moinho de bolas por 2 horas, seguido de secagem a 50°C por 24 horas. O material foi desagregado e duplamente calcinado a 970°C por 4 horas a fim de obter-se a fase desejada.

Na preparação do CCTO, as quantidades estequiométricas dos materiais de partida (TiO_2 , CaCO_3 e CuO) foram pesados e moídos em moinho de alta energia (tipo atritor) por 30 minutos, utilizando álcool isopropílico como meio líquido. Após o processo de moagem, o material foi seco em estufa (60°C) por 24 horas. Posteriormente o pó foi desaglomerado em almofariz de ágata e calcinado a 900 e 950°C por tempo de 5 e 10 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/minuto. A etapa seguinte à calcinação foi adição de 1% em mol de LSO ao pó calcinado. O material foi compactado em matriz de aço inox de 9 mm de diâmetro. A carga aplicada foi de 350 Kgf (pressão equivalente a 54 MPa). Os compactos foram sinterizados a 1070, 1080 e 1090 por tempos de patamar de 12 horas. A detecção das fases cristalinas do pó calcinado e das pastilhas sinterizadas foi feita por meio da difração de raios X (Bruker, AXS, modelo D8 Advance). A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelo princípio de Arquimedes. As propriedades dielétricas foram determinadas por espectroscopia de impedância em um analisador Hewlett Packard, modelo 4192A, na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz com amplitude sinal AC entre 100 e 500 mV e temperaturas variando entre a ambiente e 200°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos pós calcinados a 900 e 950 °C por 5 e 10 horas.

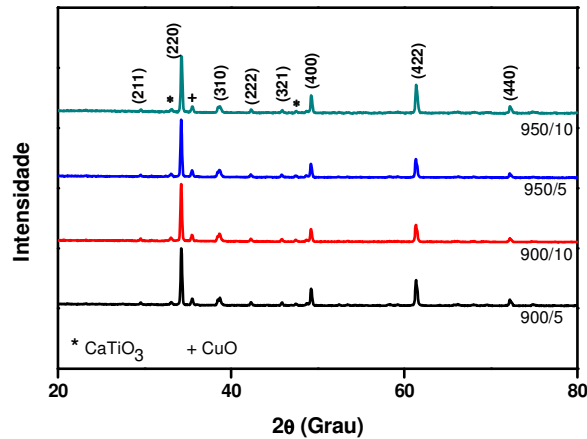


Figura 1. Difratogramas de raios X dos materiais preparados por reação em estado sólido e calcinados em diferentes temperaturas e tempos.

Os difratogramas de raios X são similares e mostram a fase cúbica do CCTO (estrutura tipo perovskita, ICDD 75-1149), com picos estreitos. No entanto, mesmo após o tratamento térmico a 950 °C e em tempos mais longos, o pó apresenta picos relativos às fases secundárias CuO e CaTiO₃, indicando desvio estequiométrico. Por esta razão, as condições de calcinação para os pós preparados por reação em estado sólido foram 900 °C por 10 horas.

A Tabela 1 lista os valores de densidade relativa das amostras contendo LSO e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Observa-se que a densidade tende a diminuir com o aumento da temperatura de sinterização. Este efeito ocorre provavelmente devido ao aumento do tamanho dos grãos em temperaturas mais elevadas. O crescimento exagerado de grãos é favorecido pela formação de fase líquida durante a sinterização. As amostras mais densas foram obtidas após sinterização a 1070 °C.

Tabela 1. Valores de densidade relativa das cerâmicas contendo LSO e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Sinterização (°C/h)	D _{relativa} (%)
	MO + 1LSO
1070/12	90,8
1080/12	83,3
1090/12	74,7

MO - Mistura de óxidos

Densidade teórica do CCTO = $4,90 \text{ g.cm}^{-3}$ (12).

Os diagramas de impedância das amostras contendo LSO são mostrados na figura 2.

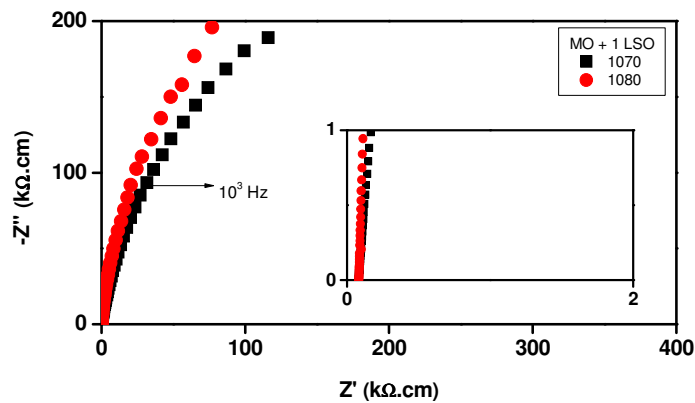


Figura 2. Diagramas de impedância das amostras contendo LSO e sinterizadas em diferentes temperaturas.

O CCTO é um material cerâmico que possui grãos semicondutores, e contornos de grãos isolantes. Por esta razão, observa-se apenas o semicírculo de baixas frequências, correspondente aos efeitos capacitivo e resistivo relacionados com os contornos de grãos. Na figura interna é mostrada a região de alta frequência, que corresponde à resistência dos grãos ou intragranular. Este resultado está de acordo com o modelo *IBLC* (*Internal Barrier Layer Capacitance*) (13-15). Nestas amostras, nota-se que com o aumento da temperatura, houve também o aumento na resistividade elétrica dos contornos de grão. O aumento na resistividade das

amostras pode estar relacionado a fatores como tipo e quantidade de impurezas presentes nos materiais de partida, fases secundárias etc.

A evolução da permissividade elétrica em função da frequência (temperatura de medida = 20 °C) e da temperatura (frequência = 1 kHz) é mostrada na figura 3.

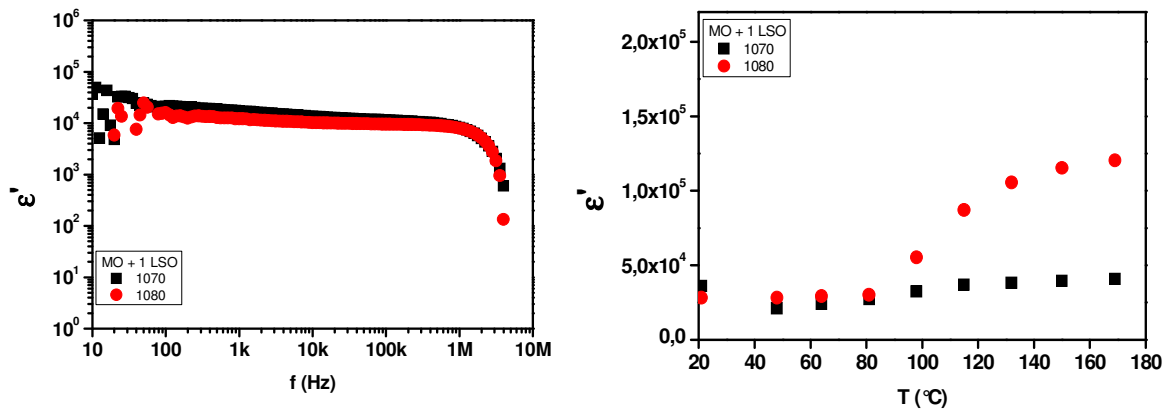


Figura 3. Permissividade elétrica em função da frequência (esquerda – temperatura = 20 °C) e da temperatura de medida (direita – frequência = 1 kHz) das cerâmicas contendo LSO.

Na figura 3 (esquerda), nota-se que as cerâmicas possuem permissividade elétrica acima de 10^4 e que, para frequências acima de 1 MHz, esta diminui abruptamente. A diminuição no valor de permissividade elétrica a altas frequências em amostras sinterizadas pode ser explicada como sendo uma consequência do desvio estequiométrico de cobre no CCTO⁽¹⁶⁻¹⁸⁾. Estes resultados estão de acordo com o trabalho publicado por Wang⁽¹⁹⁾, no qual adições do vidro SrO-B₂O₃-SiO₂ resultaram em cerâmicas com permissividade elétrica da ordem de 10^4 dentro de praticamente todo o intervalo de frequência. No caso da evolução da permissividade elétrica em função da temperatura (figura 3 direita), observa-se que a cerâmica sinterizada a 1070 °C possui permissividade elétrica praticamente constante dentro do intervalo de temperatura de medida. Aquela sinterizada a 1080 °C se mantém praticamente constante até aproximadamente 100 °C, acima desta temperatura os valores aumentam rapidamente. Cann⁽²⁰⁾ atribui a relaxação a temperaturas mais altas ao aumento dos portadores de carga formados a partir de defeitos associados com o processo de oxi-redução envolvendo íons cobre. Os valores obtidos na

temperatura ambiente são: 36.100 (1070°C) e 28.300 (1080°C). Valores inferiores deste parâmetro foram reportados em trabalhos os quais não se fez uso de aditivos de sinterização ^(1, 21).

As perdas dielétricas em função da frequência (temperatura de medida = 20°C) e da temperatura (frequência = 1 kHz) são mostradas na figura 4.

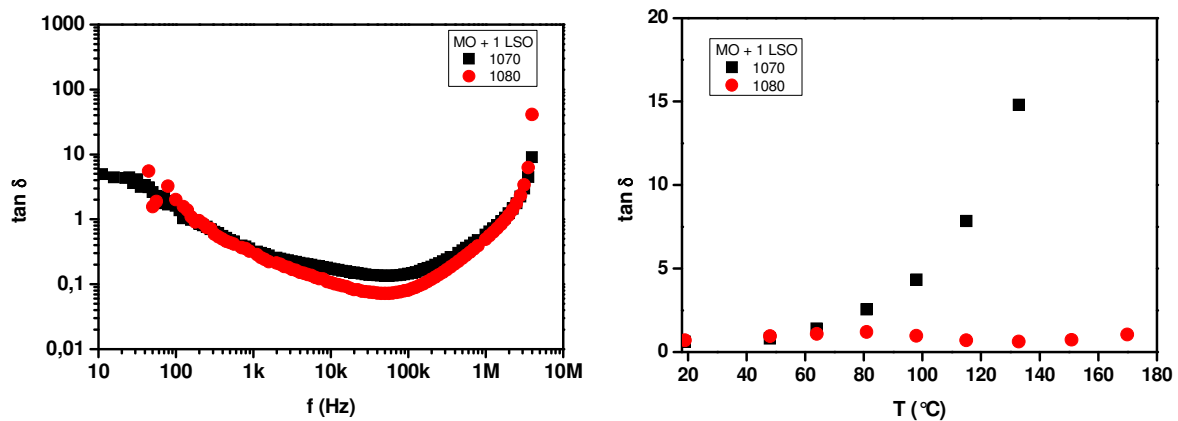


Figura 4. As perdas dielétricas em função da frequência (esquerda - temperatura de medida = 20°C) e da temperatura (direita - frequência = 1 kHz) das amostras contendo LSO.

No gráfico das perdas dielétricas em função da frequência (figura 4 esquerda), as perdas dielétricas das amostras diminuem com o aumento da frequência até aproximadamente 100 kHz. Acima destes valores as perdas voltam a aumentar. Assim como observado para a permissividade elétrica em função da temperatura, as perdas dielétricas (figura 4 direita) também se mantêm praticamente constante até aproximadamente 100°C. Acima desta temperatura, os valores aumentam substancialmente. Em trabalhos em que outros materiais com estrutura tipo perovskita foram sintetizados e caracterizados ⁽²²⁻²⁴⁾, o aumento nas perdas dielétricas foi atribuído ao aumento na condutividade, ao qual está associada ao aumento no número de vacâncias de oxigênio. Os valores obtidos na temperatura ambiente são: 0,6 (1070°C) e 0,7 (1080°C).

A figura 5 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das cerâmicas sinterizadas e, observa-se que a condutividade dos grãos (símbolos abertos) é muito maior do que a condutividade dos contornos de grãos (símbolos cheios), como esperado. As energias de ativação para o processo de condução dos

grãos são praticamente as mesmas (0,14 e 0,13 eV quando sinterizadas a 1070 e 1080 °C, respectivamente) assim como dos contornos de grãos (0,6 e 0,58 eV). Em geral, trabalhos reportam valores de energia de ativação para os contornos de grãos superiores a 0,6 eV ^(21, 25, 26). Valores mais baixos sugerem a formação de uma fase mais condutora nos contornos de grãos, como será mostrado adiante.

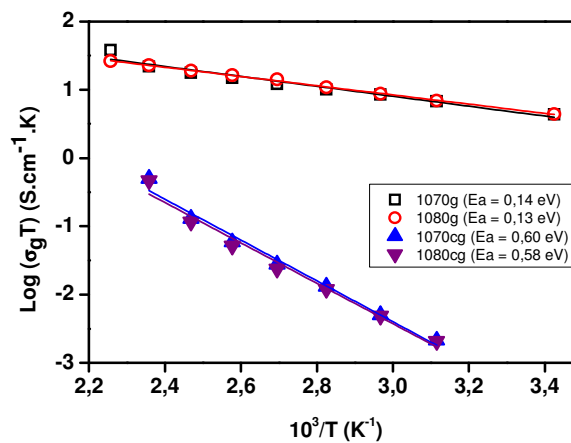


Figura 5. Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (símbolos abertos) e contornos de grãos (símbolos cheios) das cerâmicas sinterizadas contendo LSO.

É esperado que o aditivo utilizado promova mudanças na microestrutura. As micrografias obtidas em MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra contendo LSO e sinterizada a 1080 °C é mostrada na figura 6.

A região mostrada na micrografia apresenta distribuição bimodal de tamanho de grãos, com pequena quantidade de arrancamentos e, ainda é possível notar grãos com fases arredondadas, indicando sinterização por fase líquida. Os elevados valores de permissividade elétrica encontrados para as cerâmicas contendo LSO podem ser justificados devido à concentração de fase vítrea, proveniente do dissilicato de lítio, depositado nos contornos de grãos.

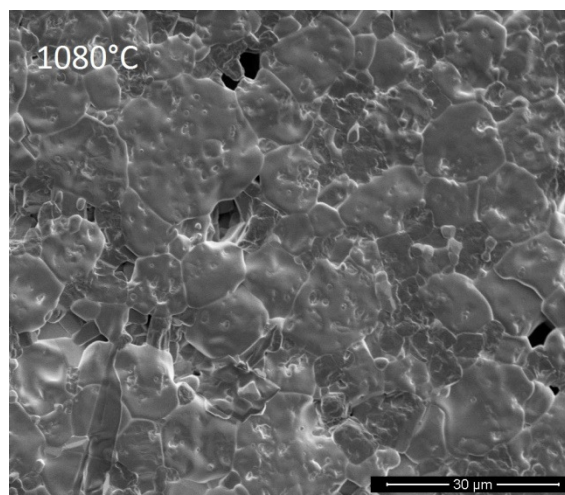


Figura 6. Micrografia obtida em MEV da superfície polida e atacada termicamente da amostra sinterizada a 1080 °C contendo LSO.

CONCLUSÕES

O composto CCTO foi sintetizado por reação em estado sólido e apesar do material possuir picos relativos à fase cúbica tipo perovskita, o material ainda apresentou CuO e CaTiO₃ como fases secundárias.

A densificação variou inversamente com a temperatura de sinterização. A fase vítrea formada durante a sinterização foi responsável pelas altas resistividade e permissividade elétrica do material.

Todas as amostras apresentaram diagrama de impedância típico do CCTO: grãos semicondutores (baixa resistividade) e contornos de grãos isolantes (alta resistividade).

Para todas as amostras, a permissividade elétrica apresenta fraca dependência com a frequência (até aproximadamente 1 MHz) e com a temperatura entre a ambiente e aproximadamente 100°C. O mesmo efeito observa-se para as perdas dielétricas.

Os valores de energia de ativação para a condutividade dos grãos é de aproximadamente 0,1 eV, enquanto que para os contornos de grãos, entre 0,58 e 0,60 eV.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro (CNPq 142375/2011-0).

REFERÊNCIAS

- (1) LI, J. R., **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation** 11 [3] (2004) 534.
- (2) BOCHU, B., DESCHIZEAUX, M. N., JOUBERT, J. C., **Journal of Solid State Chemistry** 29 (1979) 291.
- (3) HOMES, C. C., VOGT, T., SHAPIRO, S. M., WAKIMOTO, S., SUBRAMANIAN, M. A., RAMIREZ, A. P., **Physicas Review B** 67 (2003) 092106.
- (4) SUBRAMANIAN, M. A., LI, D., DUAN, N., REISNER, B. A., SLEIGHT, A. W. **Journal of Solid State Chemistry** 151 (2000) 323.
- (5) SINCLAIR, D. C., ADAMS, T. B., MORRISON, F. D., WEST, A. R., **Applied Physics Letters** 80 (2002) 2153.
- (6) HE, I., NEATON, J. B., COHEN, M. H., VANDERBILT, D., HOMES, C. C., **Physics Review B** 65 (2002) 214112.
- (7) COHEN, M. H., NEATON, J. B., HE, I., VANDERBILT, D., **Journal of Applied Physics** 94 (2003) 3299.
- (8) TSELEV, A., BROOKS, C. M., ANLAGE, S. M., ZHENG, H., SALAMANCA-RIBA, L., RAMESH, R., SUBRAMANIAN, M. A., **Physics Review B** 70 (2004) 144101.
- (9) GRUBBS, R. K., VENTURINI, E. L., CLEM, P. G., RICHARDSON, J. J., TUTTLE, B. A., SAMARA, G. A., **Physics Review B** 72 (2005) 104111.
- (10) KALININ, S. V., SHIN, J., VEITH, G. M., BADDORF, A. P., LOBANOV, M. V., RUNGE, H., GREENBLATT, M., **Applied Physics Letters** 86 (2005) 102902.
- (11) FANG, T. T., LIU, C. P., **Chemistry of Materials** 17 (2005) 5167.

- (12) ZHANG, J. L., ZHENG, P., WANG, C. L., ZHAO, M. L., LI, J. C., WANG, J. F., **Applied Physics Letters** 87 (2005) 142901/1.
- (13) FERRARELLI, M. C., SINCLAIR, D. C., WEST, A. R., DABROWSKA, H. A., DABROWSKI, A., LUKE, G. M., **Journal of Materials Chemistry** 19 (2009) 5916.
- (14) FELIX, A. A., ORLANDI, M. O., VARELA, J. A., **Solid State Communications** 151 (2011) 1377.
- (15) RUBIA, M. A. de la, LERET, P., FRUTOS, J. de, FERNÁNDEZ, J. F., **Jornal of American Ceramic Society** 95 [6] (2012) 1866.
- (16) SHAO, S. F., ZHANG, J. L., ZHENG, P., WANG, C. L., **Solid State Communications** 142 (2007) 281.
- (17) ROMERO, J. J., LERET, P., RUBIO-MARCOS, F., QUESADA, A., FERNÁNDEZ, J. F., **Journal of the European Ceramic Society** 30 (2010) 737.
- (18) YEOH, C. K., AHMAD, M. F., AHMAD, Z. A., **Journal of Alloys and Compounds** 443 (2007) 155.
- (19) WANG, B., PU, Y., WU, H., CHEN, K., XU, N., **Journal of Materials Science: Materials Electronics** 23 (2012) 612.
- (20) CANN, D. P., AYGUN, S., TAN, X., Extended Abstracts of the 11th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, Sapporo, Japan, 2003.
- (21) FAN, H., ZHENG, Q., PENG, B., **Materials Research Bulletin** 48 (2013) 3278.
- (22) RAEVSKI, I. P., PROSANDEEV, S. A., BOGATIN, A. S., MALITSKAYA, M. A., JASTRABIK, L., **Journal of Applied Physics** 93 (2003) 4130.
- (23) LEE, S. -B., LEE, K., KIM, H., **Japanese Journal of Applied Physics** 41 (2002) 5266.
- (24) LI, Y., YAO, I., ZHANG, L., **Ceramics International** 30 (2004) 1283.
- (25) SHAO, S. F., ZHANG, J. L., ZHENG, P., WANG, C. L., **Solid State Communications** 142 (2007) 281.

(26) THONGBAI, P., PUTASAENG, B., YAMWONG, T., AMORNKITBAMRUNG, V., MAENSIRI, S., **Journal of Alloys and Compounds** 582 (2014) 747.

EFFECT OF $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ADDITION ON THE MICROSTRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

ABSTRACT

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) powder mixtures were prepared by solid state reaction with addition of 1 mol% $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ as sintering aid. The main purpose of this work was to verify the effect of the sintering additive on the final microstructure and dielectric properties of CCTO. Green compacts were sintered at 1070 and 1090°C for 12 h. X-ray diffraction patterns show that the cubic perovskite-like phase characteristic of CCTO was obtained after calcinations. After sintering, the electric permittivity at room temperature and 1 kHz is $\sim 10^4$. The additive exerts a strong influence on the microstructure of the sintered specimens.

Keywords: perovskite, electric permittivity, CCTO, additives.