

Propriedades elétricas da perovskita $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

(Electrical properties of perovskite $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)

D. Y. B. Silva¹; S. L. Reis¹; R. Muccillo¹; E. N. S. Muccillo¹

¹Instituto 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

Materiais da família $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ tem sido amplamente estudados devido suas propriedades especiais, tais como permissividade elétrica gigante e baixa tangente de perda. Poucos trabalhos ainda tentam buscar uma relação entre as propriedades dielétricas e as características microestruturais. Um dos destaques desta família é o $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BCTO). Neste trabalho foi estudada a dependência das propriedades dielétricas e alguns aspectos da microestrutura do BCTO em função de seu processamento. O óxido misto foi preparado pelo método de mistura dos óxidos reagentes seguida de reação em estado sólido. O BCTO foi sinterizado na temperatura de 950°C com tempos de patamar variando entre 1-12 h. Os principais resultados evidenciam a possibilidade de produção de cerâmicas densas independentemente do tempo de sinterização e com fase perovskita característica. A densidade máxima foi obtida para tempo de 2 h. O modo característico de fratura do BCTO é misto (transgranular e intergranular), com grãos poligonais. A permissividade elétrica atingiu valor máximo (3.908 a 1 kHz e temperatura de 96°C) para sinterização a 950°C por 3 h.

Palavras chave: BCTO, mistura de óxidos, permissividade elétrica.

Abstract

Materials of $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ family has been extensively studied, because of their properties such as giant dielectric permittivity and low loss angle. Relatively few reports are found relating the dielectric properties and the final microstructure. One of the highlights of this family is the $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (BCTO). In this work, we investigated the relationship of dielectric properties and some microstructure characteristics of BCTO regarding the sintering time. The mixed oxide was prepared by the method of mixing of starting reagents followed by solid state reaction. The compacts of BCTO were sintered at 950°C with holding times varying to from 1 to 12 h. The main results evidenced the possibility of production of dense ceramics independently of the sintering time, and with characteristic perovskite phase. The maximum density was obtained for 2 h. The characteristic mode of fracture of BCTO is mixed (transgranular and intergranular), with polygonal grains. The dielectric permittivity reached its maximum value (3,908 at 1 kHz and temperature of 96°C) for sintering at 950°C for 3 h.

Keywords: BCTO, oxide mixture, dielectric permittivity.

INTRODUÇÃO

Materiais dielétricos possuem diversas aplicações tecnológicas, incluindo armazenamento de energia, atuadores piezoelétricos, transdutores, capacitores entre outros. Nos últimos anos tem crescido os estudos com estes dispositivos que são amplamente utilizados na indústria eletrônica e de microeletrônica devido à necessidade de otimização destes materiais. Propriedades como permissividade elétrica (ou constante dielétrica) gigante ($\epsilon' > 1.000$), baixas perdas dielétricas ($\text{tg } \delta < 1$) e boa estabilidade térmica contribuem para a miniaturização de componentes capacitivos [1].

Entre componentes de dielétricos encontram-se cerâmicas e polímeros, pois possuem características desejáveis como baixo valor de condutividade na temperatura ambiente, influenciando diretamente valores da permissividade elétrica. Algumas cerâmicas apresentam fases supercondutoras em altas temperaturas, o que pode ser associado com propriedades ferroelétricas ou relaxoras. Em ambos os casos a permissividade elétrica apresenta um ponto de máximo em função da temperatura [2]. Esta dependência da constante dielétrica em relação à temperatura é inviável para muitas aplicações.

Contudo, existem óxidos mistos com estrutura tipo perovskita que apresentam alta permissividade elétrica com uma pequena dependência com a temperatura e frequência. A estrutura da família $ACu_3Ti_4O_{12}$ é conhecida desde 1976, mas as propriedades dielétricas inicialmente não foram examinadas [2]. Dentre esses compostos, o $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) foi um dos que mais chamaram atenção devido sua gigante constante dielétrica (acima de 10.000) [3]. Estudos têm sido realizados buscando relacionar a gigante permissividade elétrica do CCTO e sua microestrutura, tanto do ponto de vista teórico como experimental. O CCTO é descrito como uma perovskita distorcida com estrutura cúbica de corpo centrado.

Constantes dielétricas gigantes de materiais com estrutura tipo perovskita geralmente estão relacionadas com os deslocamentos atômicos dentro de uma estrutura não centrossimétrica, porém a estrutura cubica do CCTO é estável abaixo de 308°C [4].

Recentemente, outros materiais com características semelhantes foram descobertos, como o $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ (BCTO), que apresenta a mesma estrutura cristalina do CCTO, e que também apresenta constante dielétrica gigante (acima de 1.000 na temperatura ambiente) [1-7]. O BCTO foi proposto e sintetizado pela primeira vez em 1989 por Bryntse e Werner [7].

Em 2000 Subramanian e colaboradores [2] apresentaram valores de constante dielétrica de alguns compostos da família $ACu_3Ti_4O_{12}$ com valores de 1.871 para a permissividade elétrica e 0,065 para as perdas dielétricas do BCTO na temperatura ambiente, e também

prepararam pela primeira vez o $\text{BiCu}_3\text{Ti}_4\text{FeO}_{12}$. Entretanto a constante dielétrica encontrada para o material não o tornou um composto promissor, uma vez que era menor do que aquela do BCTO. Jianjun Liu e colaboradores [4] estudaram a dependência da impedância elétrica, módulo elétrico e permissividade elétrica do BCTO com a frequência e temperatura.

Diante do que foi exposto podemos definir os principais objetivos deste trabalho que consiste em obter a cerâmica $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{TiO}_{12}$ pelo método convencional de mistura dos reagentes e subsequente reação em estado sólido e estudo de suas propriedades dielétricas em função do tempo de sinterização. Estudos anteriores mostraram a importância das etapas de calcinação e da temperatura de sinterização para obtenção de BCTO [8].

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 utilizando Bi_2O_3 (99,9%), CuO (99,7%) e TiO_2 (99,7%) como materiais de partida. 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 o pó resultante de cor cinza foi desaglomerado em almofariz de ágata. Em seguida, a mistura foi calcinada na temperatura de 860°C durante 5 h, moída em moinho de bolas por 5 h e novamente calcinado a 860°C por 5 h. O pó calcinado de cor marrom foi misturado com álcool polivinílico (PVA) na proporção de 3% em volume. A mistura então, 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 a 950°C variando o tempo entre 1 e 12 h. Calculou-se sua densidade geométrica por medidas de massa e dimensões, e hidrostática pelo método de Arquimedes. Com os valores da densidade aparente, foi possível calcular a densidade relativa da cerâmica, sendo a densidade teórica do BCTO igual a 5,806 g/cm³ (PDF 80-1342).

A estrutura cristalina foi analisada por difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) no intervalo de 2 θ de 20 a 80°, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 segundos. A morfologia dos grãos foi observada por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletrostática (FEI, Inspect F50), em amostras previamente fraturadas. Para a determinação da permissividade elétrica e tangente de perdas foram feitas medidas de espectroscopia de impedância (HP 4192A), aplicando tensão senoidal de 200 mV com frequência de 5 Hz a 13 MHz. Prata foi utilizada como eletrodo nessas medidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de densidade geométrica e hidrostática das amostras de BCTO sinterizadas a 950°C por diferentes tempos são sumarizados na Tabela 1.

Nota-se que o BCTO sinterizado a 950°C apresenta alta densidade na faixa de temperatura utilizada, o aumento do tempo de sinterização não promoveu alterações significativas na densidade geométrica do material para tempos superiores a 2 h. Variações da densidade hidrostática e geométrica entre 0,5 e 4,3% indicam formação de poros na sinterização da amostra. Isto pode acontecer por diversos motivos incluindo perda de cobre. A maior densidade encontrada foi para a amostra sinterizada por 2 horas, obtendo 97,4% do valor da densidade teórica (5,806 g/cm³).

Tabela 1: Valores de densidade relativa das amostras sinterizadas a 950°C.

Tempo (h)	Densidade geométrica (%)	Densidade Hidrostática (%)
1	86,0	91,0
2	91,2	97,4
3	89,4	92,1
5	90,3	93,7
8	89,1	88,6
12	89,4	94,7

A figura 1 apresenta difratogramas de raios X com os picos da fase cúbica do Bi_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂ identificados pelos índices de Miller (estrutura tipo perovskita, ICSD-069169).

Para a amostra sinterizada por 12 horas notam-se picos de difração de baixa intensidade (indicados pelo número 1) que não correspondem aos da fase matriz, indicando desvio de estequiometria para tempos longos de sinterização. Este efeito pode estar relacionado com um início da reação de decomposição ocorrendo na superfície do material. Com isto pode-se dizer que o tempo de sinterização de 12 horas é excessivo para a síntese do BCTO.

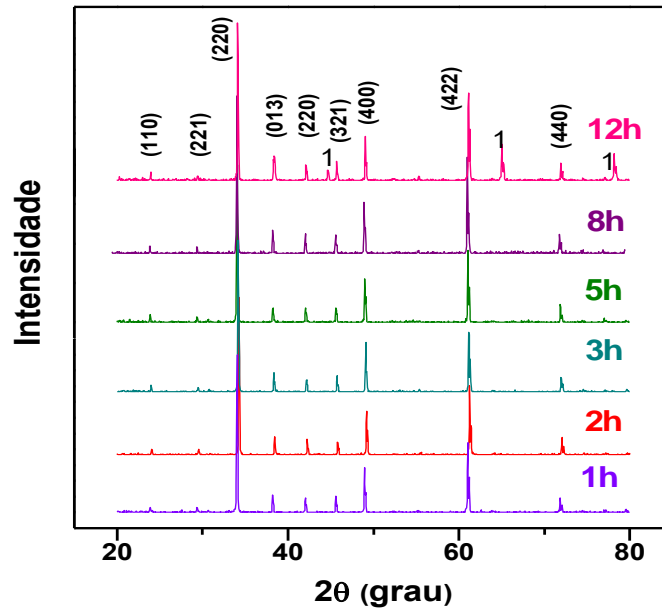


Figura 1: Difratoogramas de raios X das pastilhas após sinterização a 950°C em diversos tempos. 1-fase não identificada.

A figura 2 mostra micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras de BCTO sinterizadas por 1 e 3 h a 950°C, em diferentes aumentos.

As micrografias dessas microrregiões mostram grãos com formato poligonal e com tamanho médio entre 2 e 3 μm . O aumento do tempo de sinterização não modificou significativamente o tamanho médio dos grãos. É possível observar um padrão de fratura misto: ao longo dos contornos de grão (intergranular) e através dos grãos (transgranular). É possível também observar poros no contornos e no interior dos grãos (indicados por círculos). Os círculos vermelhos enfatizam poros nos contornos de grão enquanto os de coloração laranja mostram os poros no interior dos grãos. O aumento do tempo de sinterização não promoveu diminuição significativa da porosidade, de acordo com os resultados mostrado na tabela 1.

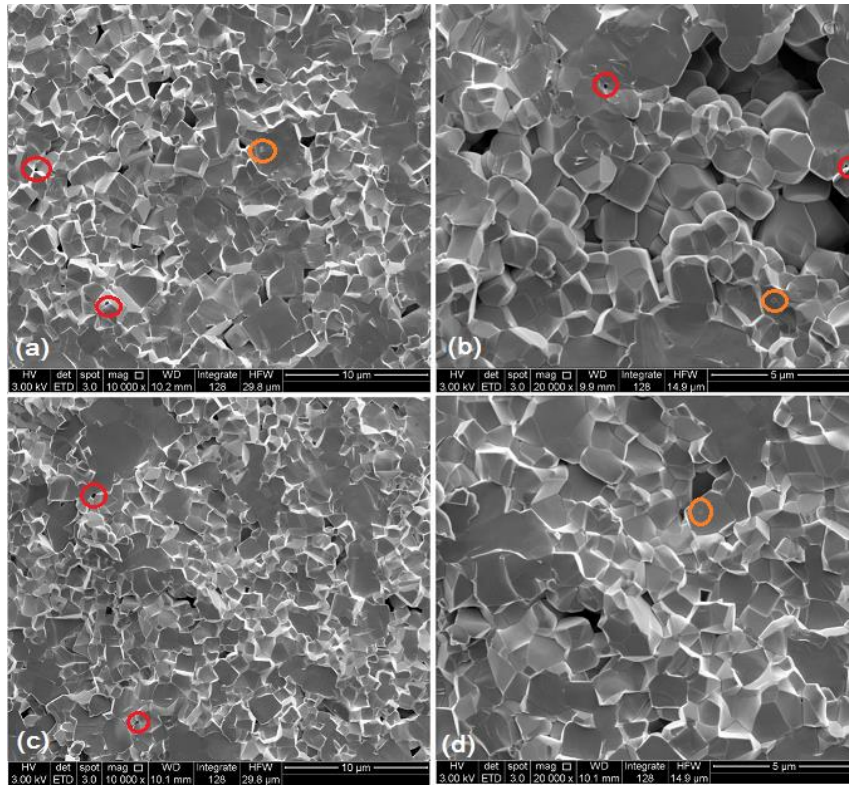


Figura 2: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de superfícies de fratura do BCTO sinterizado a 950 °C: (a) e (b) 3 h com aumentos diferentes, (c) e (d) 1 h com aumentos diferentes.

A figura 3 mostra diagramas de impedância das amostras sinterizadas a 950°C por diferentes tempos.

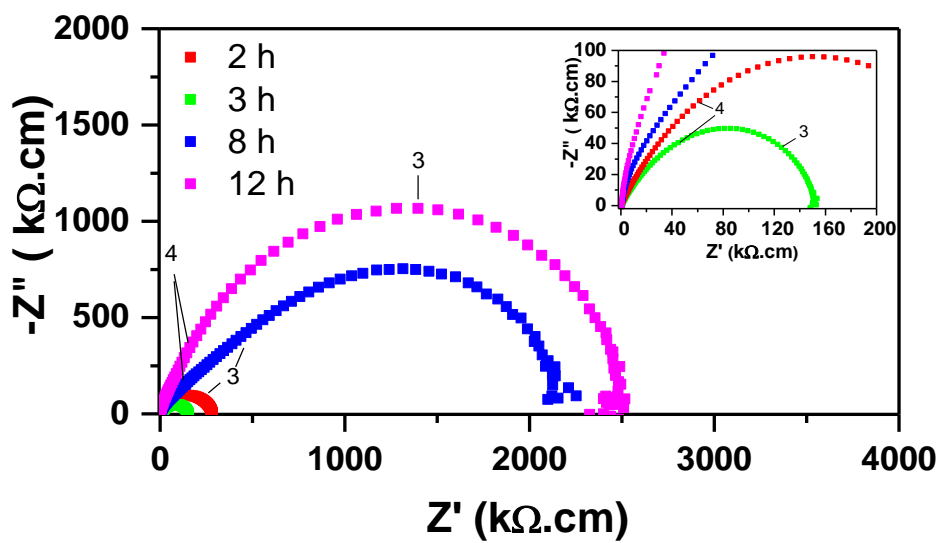


Figura 3: Diagramas de impedância a ~ 90°C para diferentes tempos de sinterização na temperatura de 950°C. Gráfico interno: ampliação da região de alta frequência.

Os diagramas de impedância consistem de um arco semicircular distorcido que não inicia na origem. O diâmetro do arco está relacionado com a resistência dos contornos do grão. A distância no eixo Z' entre a origem e o início do arco constitui a resistência dos grãos. A resistência aumenta com os tempos de sinterização na seguinte ordem: 3, 2, 8 e 12 h. A frequência de relaxação aumenta quanto mais próximo da origem, sendo identificada pela ordem de grandeza no diagrama.

A figura 4 mostra os gráficos da permissividade elétrica (esquerda) e da tangente de perdas (direita) das mesmas amostras.

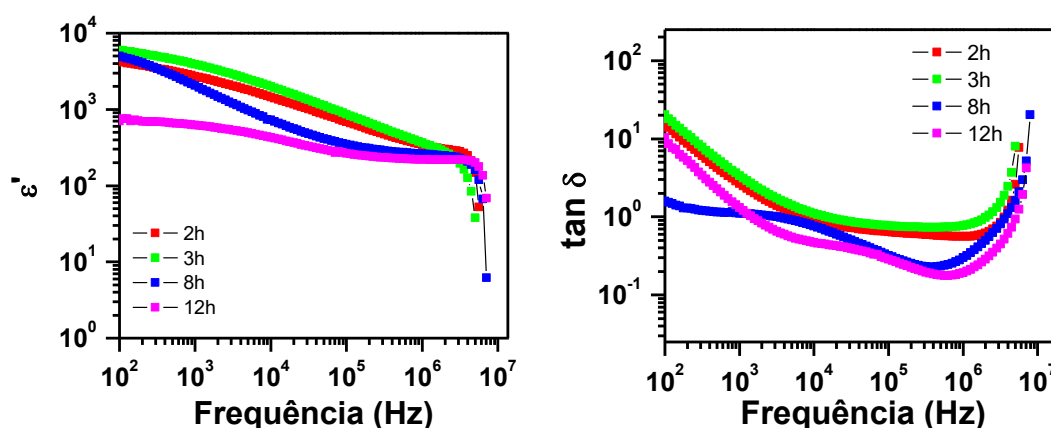


Figura 4: Evolução da permissividade elétrica (esquerda) e perdas dielétricas (direita) com a frequência, para amostras sinterizadas em diferentes tempos a 950°C.

A constante dielétrica apresenta pequena diminuição com o aumento da frequência de relaxação. Nota-se que os maiores valores da constante dielétrica são encontrados para o tempo de sinterização de 3 h, seguido do tempo de 2 h. O menor valor encontrado foi para sinterizações por tempo de 12 h provavelmente devido ao desvio de estequiometria observado por DRX. Permissividades elétricas gigantes (> 1.000) são observadas para todas as amostras na frequência de 1 kHz. As perdas dielétricas na mesma frequência de 1 kHz são superiores a 1, mas são menores em 1 MHz.

Os valores obtidos para a constante dielétrica das amostras sinterizadas, na frequência de 1 kHz, são indicadas na tabela 2.

Os valores de permissividade elétrica (constante dielétrica) são similares aos reportados na literatura [2, 4]. As perdas dielétricas são mais elevadas que os valores reportados, e este efeito pode estar relacionado com a pureza dos materiais de partida.

Tabela 2: Constante dielétrica e tangente de perda para diferentes tempos de sinterização na frequência de 1.000 Hz (a 90°C).

Tempo (h)	ϵ'	$\tan \delta$
2	2726	2,67
3	3909	3,36
8	2046	1,09
12	622	1,31

A figura 5 mostra diagramas de impedância em diversas temperaturas de medida entre ambiente e $\sim 100^\circ\text{C}$. Os números sobre os pontos experimentais representam o logaritmo decimal da frequência (em Hz). Em todos os diagramas o ponto inicial não é na origem, mas próximo desta, pois os grãos do BCTO são semicondutores, como mencionado anteriormente. O semicírculo observado refere-se aos efeitos capacitivos e resistivos dos contornos de grão, que são isolantes, por isso, apresentam alta resistência elétrica.

A resistência dos contornos de grão dado pelo diâmetro do semicírculo diminui com o aumento de temperatura de medida.

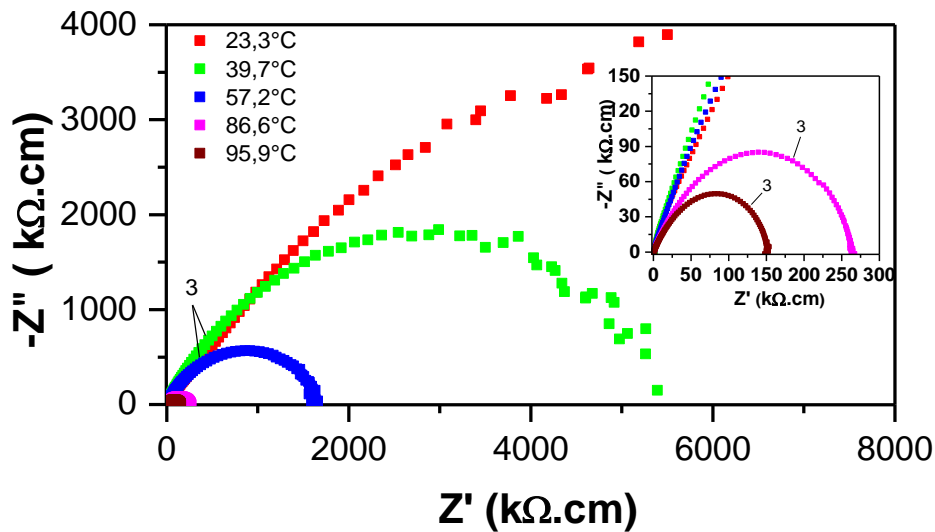


Figura 5: Diagramas de impedância para diferentes temperaturas de medida. Amostra sinterizada a 950°C por 3 h. Gráfico interno: ampliação da região de alta frequência.

A figura 6 apresenta os resultados de permissividade elétrica (esquerda) e perdas dielétricas (direita) da amostra sinterizada a 950°C por 3 h obtidos em diversas temperaturas de medida.

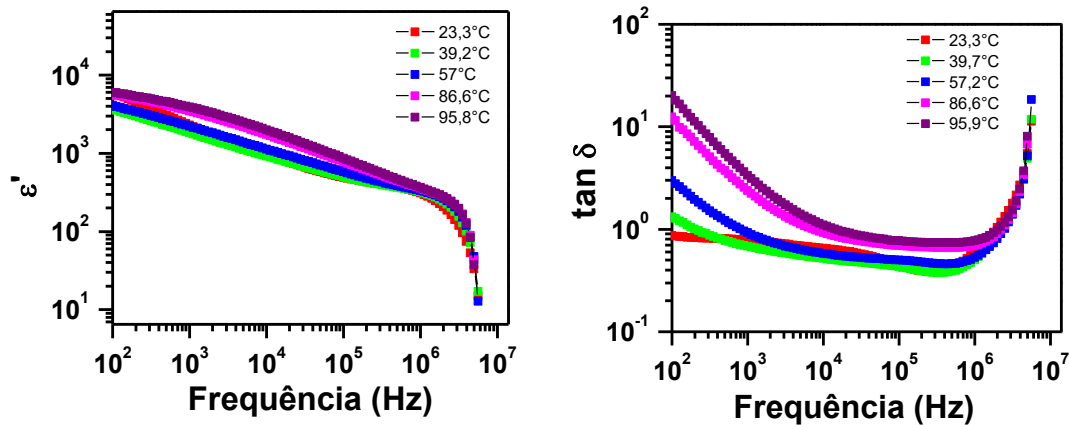


Figura 6: Evolução da permissividade elétrica (esquerda) e perdas dielétricas (direita) para diferentes temperaturas de medida de amostras sinterizadas a 950°C por 3 h.

A permissividade elétrica aumenta levemente com o aumento da temperatura de medida. Para qualquer condição de temperatura da faixa de trabalho apresenta-se permissividade elétrica gigante até pelo menos 10 kHz, este patamar pode ser mais elevado com o aumento da temperatura de medida. Em torno de 10 MHz existe queda abrupta independente da temperatura de medida devido a mudanças no mecanismo de polarização, como citado anteriormente. As perdas dielétricas ($\tan \delta$) atingem valores elevados em baixas e altas frequências e são menores que 1 quando medidas na temperatura ambiente para frequências até ~ 1 MHz.

A tabela 3 sintetiza alguns resultados de propriedades elétricas extraído dos dados para a frequência de 1.000 kHz quando o material é submetido a diferentes temperaturas de medida.

Tabela 3: Constante dielétrica e permissividade de perda para diferentes temperaturas de medida na frequência de 1.000 kHz para a amostra sinterizada a 950°C por 3h

Temperatura de medida (°C)	ϵ'	Tan δ
23,3	2291	0,79
39,2	1818	0,68
52,2	2214	0,92
86,6	3473	2,38
95,8	3909	3,36

CONCLUSÕES

É possível obter cerâmicas densas de $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_2\text{O}_{12}$ com fase perovskita em sinterizações a 950°C a partir de 1 h obtendo densidades relativas em torno de 90% para tempos de sinterização até 12 h. Tempos longos favorecem desvios de estequiometria e o surgimento de fases de impureza.

Os principais aspectos da microestrutura típica do BCTO são: grãos poligonais com porosidade residual intra- e intergranular e modo misto de fratura.

As propriedades dielétricas do BCTO são fortemente influenciadas pelas condições de preparação do material. A condição otimizada de sinterização é 950°C por 3 h, que apresenta a maior valor de constante dielétrica ($\epsilon' = 3909$) a 1000 Hz e a 96°C .

REFERÊNCIAS

- [1] Longhai Yang, Xialian Cao, Zhao Yang, Nan Zhao, Lingling Wei, Zupei Yang, *Ceram. Int.* 42 (2016) 2526-2533.
- [2] M.A Subramanian, Dong Li, N.Duan, B.A Reisner, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 323-325.
- [3] Y.Q.Tan, J. L. Zhang, W. T. Hao, G. Chen, W. B. Su, C. L. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 1100-1104.
- [4] Jianjun Liu, Chun-Gang Duan, Wei-Guo Yin, W. N. Mei, R. W. Smith, J. R. Hardy, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 144106.
- [5] D. Szwaglerczak, *J. Eletroceram.* 23 (2009) 56-61.
- [6] Vanga Rajendar, B. Rajitha, K. Venkateswara Rao, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 26 (2015) 9661-9666.
- [7] Ingrid Brytse, Per-Erik Werner, *Mater. Res. Bul.* 25 (1900) 477-483.
- [8] D. Y. B. Silva, S. L. Reis, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, *anais do 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, S.P,* 1349-1359.