

INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE VO₂ EN LA MICROESTRUCTURA Y EN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y DIELECTRICAS DEL CaCu₃Ti₄O₁₂/CaTiO₃

Ramajo, L¹; Parra, R¹; Varela, J²; Avila, H¹; Ramirez, M²; Reboredo, M¹; Castro, M¹

¹Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)
(CONICET – UNMdP), Juan B Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.

² Instituto de Química de la Universidad Estatal de San Pablo (UNESP),
R. Francisco Degni, s/n Bairro Quitandinha (14800-900), Araraquara, Brasil.

RESUMEN

Se investigó el efecto de pequeñas cantidades de VO₂ sobre la microestructura y las propiedades eléctricas y dieléctricas de CaCu₃Ti₄O₁₂/CaTiO₃ (CCTO/CTO). El material fue obtenido mediante a la reacción en estado sólido de los precursores a 900°C. Posteriormente, se incorporó el VO₂ (0 a 3%mol) y el polvo resultante de la mezcla fue prensado y sinterizado a 1075°C durante 2h. Los resultados de EDX y SEM mostraron la presencia de fases secundarias de CTO, aunque ninguna fase de vanadio fue detectada. Asimismo, se determinó que la incorporación de dióxido de vanadio redujo el tamaño de los granos de CCTO y modificó drásticamente la microestructura y la constante dieléctrica disminuyó de 13500 a 9800ε₀. También aumentó la tensión de ruptura de 500 a 5000V/m y el coeficiente de no-linealidad α de 3 a 25.

Palabras Claves: CaTiO₃, CaCu₃Ti₄O₁₂, vanadio, propiedades eléctricas.

INTRODUCCIÓN

Debido a la continua miniaturización en la industria electrónica, el rol de materiales de elevada constante dieléctrica está cobrando cada vez más importancia en la fabricación de dispositivos para sistemas de comunicación *wireless*, memorias RAM dinámicas y dispositivos de microondas [1]. En este sentido, la perovskita cúbica distorsionada de fórmula CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) [2] presenta, en su forma policristalina, una muy elevada constante dieléctrica (>10.000ε₀),

manteniéndose invariable en un amplio intervalo de temperaturas (100 y 600 K), por lo que no impone las restricciones existentes en materiales ferroeléctricos o relaxores.

Otra característica del CCTO es que no presenta una transición de fase, como experimentan los materiales ferroeléctricos o relaxores, por lo que el origen de la elevada constante dieléctrica se debe a otros motivos. El más aceptado de ellos es el de la formación de una estructura de Condensadores de Barreras Internas (IBLC) [2].

Comparado con el compuesto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ tradicional, los sistemas con Ca en exceso y Cu en defecto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ca}_{(1+x)}\text{Cu}_{(3-x)}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ with $x=1$) tienden a la formación de un sistema polifásico que presenta 66,7% mol de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) y 33,3% mol de CaTiO_3 (CTO). La diferencia de estequiometría reduce la constante dieléctrica y aumenta el comportamiento no lineal [3]. En este sentido, han sido estudiadas otras composiciones derivadas del CCTO [3,4-6], así como el efecto de varios aditivos tales como La [7,8], Nb [9-11], Ta [12], Cr [13,14], Zr [10,14], Sn [15] y Fe [16].

En este trabajo fueron investigados los efectos del agregado de VO_2 sobre la microestructura, las propiedades eléctricas y dieléctricas del CCTO/CTO sinterizado a 1075 °C. Dado el estado del arte de estos cerámicos, los resultados obtenidos pueden servir para proveer más información sobre su comportamiento.

EXPERIMENTAL

El $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ (CCTO/CTO) fue preparado a partir del método tradicional de reacción en estado sólido. Todos los precursores fueron de grado analítico: CaCO_3 (J.T. Baker 99.99%), TiO_2 (Aldrich 99.8%), y CuO (Riedel 99%), y la relación empleada fue 66,7 mol % de CCTO y 33,3 mol % de CTO. Los precursores fueron mezclados en un molino de bolas de circonia por 24h en alcohol isopropílico. La dispersión resultante fue luego secada a 110°C y calcinada en aire a 900°C durante 12h.

El VO_2 (Aldrich 99.9%) fue incorporado al polvo resultante en diferentes concentraciones (0 a 3% mol). Luego, cada sistema fue molido durante 120min en un molino planetario (Fritsch, Pulverisette 5), usando bolas de circonia. Con el material resultante se conformaron pastillas por prensado isostático a 210MPa. Posteriormente, los discos fueron calcinados a 1075°C por 180min en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. La densidad de las pastillas fue determinada por el método de Arquímedes.

Las fases presentes se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro Rigaku 20000 con $\text{CuK}\alpha$ radiación. Las muestras fueron examinadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio a JEOL JSM-6460LV.

Los contactos de oro para las medidas eléctricas fueron depositados por *sputtering* sobre los especímenes sinterizados. Las medidas de tensión-corriente fueron realizadas con una fuente Keithley 237 de alta tensión. La tensión de ruptura (E_b) fue obtenida a una densidad de corriente de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Finalmente, la medidas de espectroscopía de impedancia fueron realizadas de 20hz a 1MHz empleando impedancímetro HP 4284A.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros de difracción de rayos X del CTO/CCTO dopado con diferentes porcentajes de VO_2 (0, 1, 2 y 3 mol%) y sinterizado a 1075°C por 180min son mostrados en la Figura 1. Los patrones de difracción fueron relacionados a partir de los archivos JCPDS 75-1149 y 82-0231 con estructuras perovskitas tipo CCTO y CTO, respectivamente. En concordancia, la mezcla CTO/CCTO mostró una clara diferencia entre las dos fases presentes (CTO y CCTO).

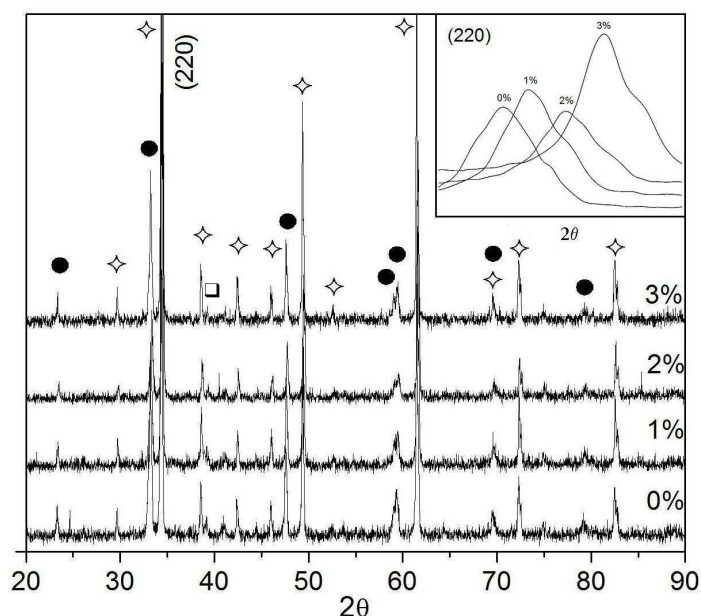


Figure 1. Patrón de DRX del sistema CTO/CCTO con distintos porcentajes de VO_2 ◇ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (JCPDS 75-2188); ● CaTiO_3 (JCPDS 81-0561). □ CuO (JCPDS 80-1917). El inserto representa el patrón ampliado en el rango de 20 a 30° 2θ .

En el espectro no pudieron identificarse segundas fases ricas en vanadio. No obstante, el pico correspondiente al plano (220) del CCTO se desplazó a mayores ángulos a medida que se incrementó la concentración de dopante. También fue confirmada por DRX la presencia de CuO (JCPDS 80-1917).

En la Figura 2 y se aprecia la evolución de la microestructura del CCTO/CTO en función de la concentración de vanadio. Las muestras sin dopar o dopadas con hasta 1% presentan granos de tamaño y forma similares, aunque ambos (tamaño y forma) varían dramáticamente con el incremento de la concentración de VO_2 . Las muestras con 2%mol registran una morfología completamente diferente con respecto a los especímenes sin dopar, con granos cúbicos de caras achatadas.

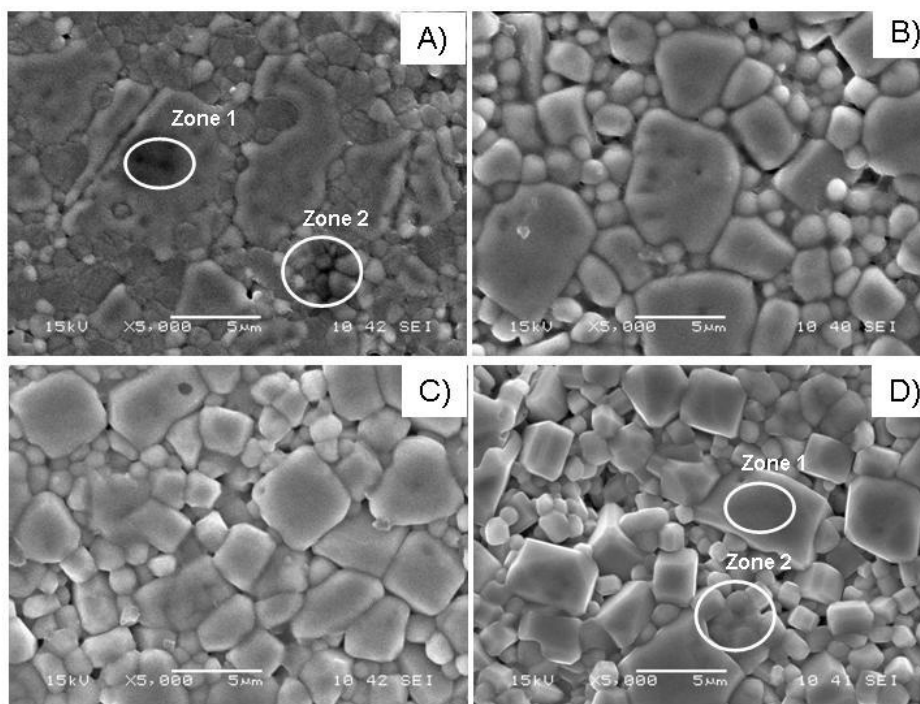


Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del $\text{CaTiO}_3/\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopado con; (A) 0%, (B) 1%, (C) 2%, y (D) 3%mol de VO_2 .

El tamaño promedio de los granos más grandes decrece de $4,8 \pm 1,7 \mu\text{m}$, en los sistemas sin dopar, a $3,0 \pm 1,1 \mu\text{m}$ en los sistemas dopados con 3% mol (Tabla 1), aunque el tamaño de los granos más pequeños no se ve afectado. La densidad se redujo hasta $4,47 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ a medida que la concentración de vanadio aumentó.

Muestra	ρ (g/cm ³)	D (μ m)	
		Grano pequeño	Grano grande
CCTO/CTO-0%VO ₂	4,57±0,05	1,45±0,6	4,85±1,7
CCTO/CTO-1%VO ₂	4,50±0,01	1,49±0,4	4,27±1,5
CCTO/CTO-2%VO ₂	4,49±0,01	1,48±0,3	3,59±1,0
CCTO/CTO-3%VO ₂	4,47±0,01	1,32±0,3	3,03±1,1

Tabla 1. Valores de densidad y tamaño de grano de granos pequeños y grandes de muestras con diferente grado de dopado (0 a 3%mol).

En la Figura 3 se aprecian los valores de permitividad real e imaginaria en función de la frecuencia y la concentración de vanadio. Se observa una clara relación entre el contenido de vanadio y la constante dieléctrica y las pérdidas. En general, los compuestos presentaron enormes valores de permitividad ($>10^4 \epsilon_0$), muy influenciados por la frecuencia y el contenido de dopante. Las muestras con bajo grado de dopante (≤ 2 mol%), registraron altos valores de permitividad en un amplio intervalo de frecuencias, mientras que las muestras con 3%mol de VO₂ mostraron baja permitividad y altas pérdidas a alta frecuencia (a partir de 10kHz). Este comportamiento puede atribuirse a diferencias en la composición y tamaño de los granos (IBLC y/o efectos dipolares) y/o defectos en la región del bordes de grano (defectos catiónicos o vacancias de oxígeno).

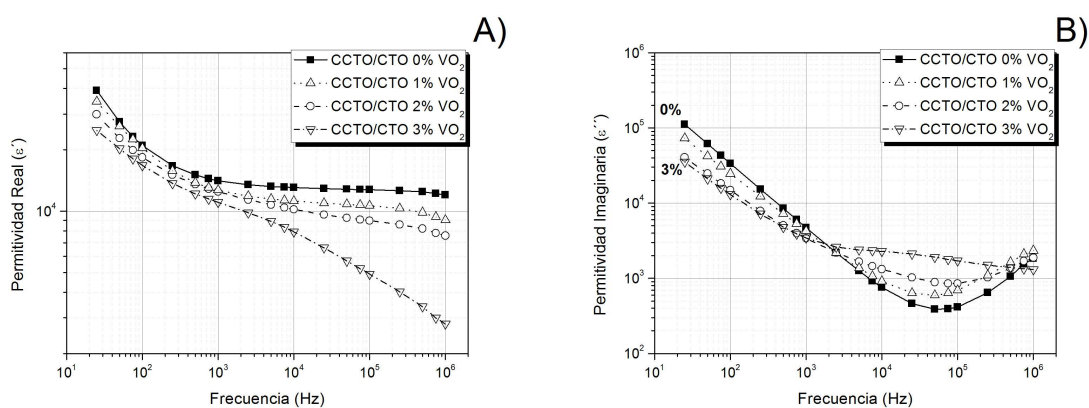


Figura 3. Curvas de permitividad real (A) e imaginaria (B) del CaTiO₃/CaCu₃Ti₄O₁₂ en función de la frecuencia y porcentaje de VO₂ (a 30°C).

El espectro de impedancia compleja (Z^*) fue analizado con el objetivo de observar la respuesta dieléctrica de los granos y bordes de grano del CCTO/CTO y CCTO/CTO dopado. La Figura 4 representa el diagrama de impedancia Cole-Cole a temperatura ambiente en el intervalo de 20Hz a 1MHz. Sólo una fracción de los arcos de bordes de grano (y/o electrodos), puede ser observada como ligera inclinación a baja frecuencia, debido a la elevada resistencia de borde de grano $R_{gb} > 10^6 \Omega$ a $\omega_{max} < 20\text{Hz}$. Sin embargo, un arco a frecuencias intermedias, asociado con la resistencia de borde de grano (R_{gb}), es observado en las muestras sin dopar. Lo que sugiere que las especies dopadas tienen menor conductividad dc y ac que los cerámicos CCTO/CTO sin dopar [17]. Por otra parte, las resistencias del grano (R_b) de las muestras fue $\sim 28, 56, 65$ y 135Ω para sistemas con 0, 1, 2 y 3mol% vanadio, respectivamente. Como se visualiza en la Figura 4b, que corresponde a una ampliación a alta frecuencia de la Figura 4a, la resistencia del grano de las muestras sin dopar es menor que los valores previos (muestras dopadas), sugiriendo que la mayoría de los defectos catiónicos o las vacancias de oxígeno se forman en el interior del grano [18].

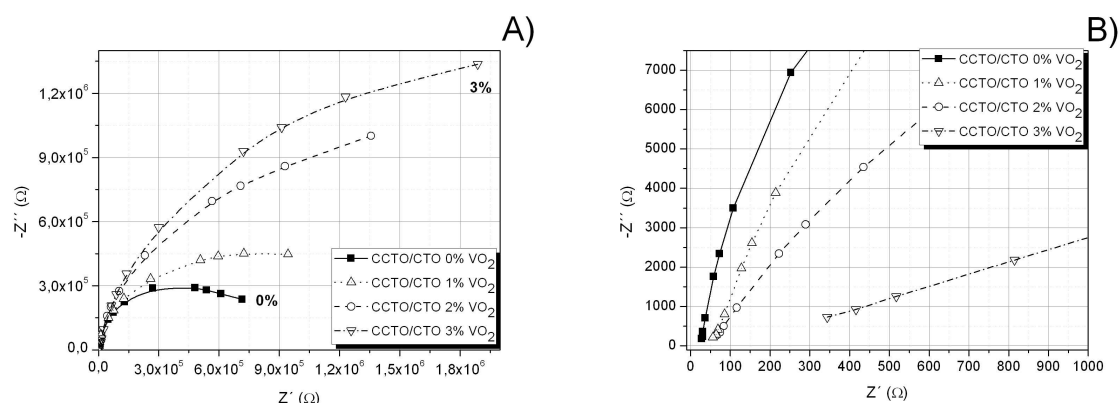


Figura 4. Diagrama Cole-Cole completo (A) y ampliado (B) del CaTiO₃/CaCu₃Ti₄O₁₂ en función del porcentaje de VO₂ (a 30°C).

En la Figura 5 y la Tabla 2 se aprecian los valores de capacidad geométrica (C_p), conductividad ac y dc , densidad de corriente de campo eléctrico (E-J) y parámetros relacionados con los sistemas CCTO/CTO con diferentes contenidos de VO₂. Mientras la conductividad ac aumenta con el contenido de vanadio, la conductividad dc se reduce, probablemente por cambios en el grano y borde de grano. Por otra parte, la reducción en los valores de la capacidad (C_p) puede atribuirse a la contribución de la conductividad eléctrica [19].

Muestra	Cp^X (pF)	σ_{ac}^X (10^{-4} S/m)	σ_{dc} (10^{-5} S/m)	E_r (V/cm)	J_l (μA)	α^*
CCTO/CTO-0%VO ₂	750	3.02	9.91	925±15	681±19	3.3±0.4
CCTO/CTO-1%VO ₂	740	3.04	8.02	1241±38	646±27	3.8±0.2
CCTO/CTO-2%VO ₂	720	3.05	4.10	2123±64	578±13	5.7±0.6
CCTO/CTO-3%VO ₂	630	3.61	0.23	6435±100	566±15	25.3±2.5

Tabla 2. Propiedades no-ohmicas de CCTO/CTO dopado y sin dopar.*Valores calculados desde 1 a 10 mA/cm². $\sigma_{ac} = 2\pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''$ (2500Hz y 30°C).

Las propiedades no-ohmicas son caracterizadas por la curva de no linealidad E-J. Dicha curva muestra que la conducción puede dividirse en dos regiones: la región óhmica antes del quiebre y la no-ohmica luego del quiebre. El VO₂ incrementa las propiedades no-ohmicas y el comportamiento tipo varistor. El campo eléctrico de ruptura (E_b) aumenta de 925 a 6435 V/cm con el contenido de vanadio, lo que puede explicarse por el incremento en el número de bordes de grano o barreras de potencial debido al menor tamaño de los granos de CCTO. Por otra parte, puede observarse que los valores de corriente de fuga (J_l) fueron relativamente, altos en todos los casos (>90μA), probablemente por la baja densidad de las pastillas de CCTO/CTO.

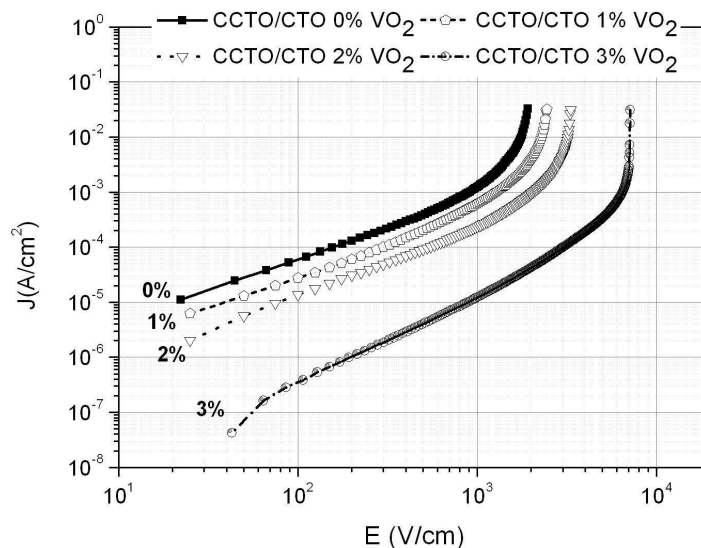


Figura 5. Curvas de Densidad de Corriente vs Campo Eléctrico (J-E) para muestras de CCTO/CTO con 0, 1, 2 y 3mol% VO₂.

CONCLUSIONES

Se caracterizó la microestructura y se midieron las propiedades dieléctricas y eléctricas de los sistemas CCTO/CTO puro y dopado con VO₂. En general, el vanadio modificó la microestructura y redujo principalmente el tamaño de los granos de CCTO. Lo que generó un aumento en la conductividad *ac* y el comportamiento varistor (no-linealidad óhmica), mientras que redujo la conductividad *dc*.

Los sistemas con mayor concentración de dopante presentaron el mejor comportamiento varistor. Con elevados valores de tensión de ruptura y aceptables coeficientes de no-linealidad α .

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico brindado por el programa Secyt-CAPES (Proyecto 029/08), y por CONICET (Argentina) y CNPQ y FAPESP (Brasil).

REFERENCIAS

- [1] MOHAMED J, HUTAGALUNG S, AIN M, DERAMAN K, AHMAD Z, Microstructure and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramic. *Mater. Lett.* v. 61, p.1835-1838, 2007.
- [2] JACOB K, SHEKHAR C, LI X, KALE G, Gibbs energy of formation of CaCu₃Ti₄O₁₂ and phase relations in the system CaO-CuO/Cu₂O-TiO₂, *Acta Mater.* v.56, p. 4798-4803 2008.
- [3] GUILLEMET-FRITSCH S, LEBEY T, BOULOS M, DURAND B, Dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ based multiphased ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* v.26, p.1245-1257, 2006.
- [4] FANG T-T, MEI L-T, HO H-F, Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of CaCu₃Ti₄O₁₂, *Acta Materialia*, v.54, p.2867-2875, 2007.
- [5] KIM K-M, LEE J-H, LEE K-M, KIM D-Y, RIU D-H, LEE S, Microstructural evolution and dielectric properties of Cu-deficient and Cu-excess CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *Mater. Res. Bull.* v.43, p. 284, 2008.
- [6] LIN Y-H, CAI J, LI M, NAN C-W, HE J, Grain boundary behavior in varistor-capacitor TiO₂-rich CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *J. Appl. Phys.* v.103, 2008.
- [7] MAURYA D, KUMAR P, SINGH D, AGRAWAL D, Effect of calcium variation on dielectric response of the sol-gel derived CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films, *Indian J. Eng. Mater.* v.15, p.107-110, 2008.

- [8] SHRI PRAKASH B, VARMA K, Effect of the addition of B_2O_3 and $BaO-B_2O_3-SiO_2$ glasses on the microstructure and dielectric properties of giant dielectric constant material $CaCu_3Ti_4O_{12}$, *J. Solid State Chem.* v.180, p.1918-1927, 2007.
- [9] JIN S, XIA H, ZHANG Y, Effect of La-doping on the properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ dielectric ceramics, *Ceram. Int.* v.35, p.309-313, 2009.
- [10] DU G, LI W, FU Y, CHEN N, YIN C, YAN M, An investigation on the solid-state reactions in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ - $ZnNb_2O_6$ system, *Mater. Res. Bull.* v.43, p.2504-2508, 2008.
- [11] CHUNG S-Y, CHOI J-H, CHOI J-K, Tunable current-voltage characteristics in polycrystalline calcium copper titanate, *Appl. Phys. Lett.* v.91, 2007.
- [12] KWON S, HUANG C-C, PATTERSON E, CANN D, ALBERTA E, KWON S, HACKENBERGER W, CANN P, The effect of Cr_2O_3 , Nb_2O_5 and ZrO_2 doping on the dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$, *Mater. Lett.* v.62, p.633-636, 2008.
- [13] LERET P, FERNANDEZ J, DE FRUTOS J, FERNÁNDEZ D, Nonlinear I-V electrical behaviour of doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* v.27, p.3901-3905, 2007.
- [14] S.D. HUTAGALUNG, M.M. IBRAHIM, Z.A. AHMAD, The role of tin oxide addition on the properties of microwave treated $CaCu_3Ti_4O_{12}$, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 83-87, 2008.
- [15] SMITH A, CALVARESE T, SLEIGHT A, SUBRAMANIAN M, An anion substitution route to low loss colossal dielectric $CaCu_3Ti_4O_{12}$, *J. Solid State Chem.* v.182, p. 409-411, 2009.
- [16] CAPSONI D, BINI M, MASSAROTTI V, CHIODELLI G, MOZZATI M, AZZONI C, Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $CaCu_3Ti_4O_{12}$, *J. Solid State Chem.* v.177, p.4494-4500, 2004.
- [17] LIU L, FAN H, CHEN X, FANG P, Electrical properties and microstructural characteristics of nonstoichiometric $CaCu_{3x}Ti_4O_{12}$ ceramics, *J Alloys and Compds*, v.469, p529-534, 2009.
- [18] SHRI PRAKASH B, VARMA K, Effect of sintering conditions on the microstructural, dielectric, ferroelectric and varistor properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ and $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ ceramics belonging to the high and low dielectric constant members of $ACu_3M_4O_{12}$ (A=alkali, alkaline-earth metal, rare-earth metal or vacancy, M=transition metal) family of oxides, *Physica B: Condensed Matter*, v.403, p.2246-2256, 2008.
- [19] SINCLAIR D, MORRISON F, WEST A, Applications of combined impedance and electric modulus spectroscopy to characterise electroceramics, *Int. Ceram.* v.2, p.33-37, 2000.

INFLUENCE OF VANADIUM ON ELECTRICAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$

ABSTRACT

Microstructure, electrical properties and dielectric behavior of undoped and VO_2 -doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ (CCTO/CTO) systems, were investigated. Discs doped with 0 to 3% mol of VO_2 were sintered at 1075°C . CaTiO_3 (CTO) was found as a secondary phase in every sample, but vanadium phases were not detected. It was also observed that vanadium diminished the CCTO grain size and dramatically changed the microstructure. The dielectric constant decreased from 13500 to $9800\epsilon_0$ (at 2500Hz) for undoped to V-doped CCTO/CTO. Also, the breakdown voltage and the non-linear coefficient α increased from 500 to 5000V/m and from 3 to 25, respectively.

Keywords: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; Vanadium; Electrical properties.