

FORMAÇÃO DE FASE E PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA PEROVSKITA $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

T. C. Porfirio, E. N. S. Muccillo

tatiane.porfirio@usp.br; enavarro@usp.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

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

RESUMO

A perovskita titanato de cálcio e cobre tem despertado grande interesse científico devido a sua gigante permissividade elétrica, o que possibilita sua aplicação em dispositivos eletrônicos como supercapacitores e memórias de acesso volátil. Neste trabalho foi realizado um estudo de formação de fase, densificação e propriedades dielétricas da cerâmica preparada a partir de pós obtidos por reação em estado sólido. Foram feitas calcinações a 900 e 950°C e sinterizações entre 1060 e 1100°C por tempos de 5 a 18 horas. As técnicas de caracterização utilizadas foram a difração de raios X, medida da densidade aparente, e da permissividade elétrica por espectroscopia de impedância. Resultados de densidade hidrostática mostraram que foi possível obter cerâmicas densas (acima de 92% da densidade teórica), que apresentam a fase cúbica e permissividade elétrica à temperatura ambiente da ordem de 10^4 .

Palavras-chave: perovskita, permissividade elétrica, difração de raios X.

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos têm grande importância na indústria eletroeletrônica devido a características como durabilidade e estabilidade quando expostos a condições extremas. As relações entre as várias características dos elementos podem levar a propriedades distintas (semicondutoras, dielétricas, ferroelétricas e supercondutoras). 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. Entretanto, uma constante dielétrica superior a 1000 tem sempre sido associada a propriedades ferroelétricas ou relaxoras sendo que os materiais, neste caso, exibem momento de dipolo mesmo na ausência de campo elétrico externo aplicado. Assim, a constante dielétrica apresenta um pico de máximo em função da temperatura. Esta dependência da constante dielétrica com a temperatura é indesejável para muitas aplicações.

A constante dielétrica é uma propriedade do material isolante utilizado em capacitores que influi na capacitância total do dispositivo. Matematicamente, $\epsilon = Q/Q_0$, ou seja, é a razão entre a carga Q , obtida com uma determinada tensão no capacitor que contém um dado dielétrico e a carga Q_0 , que é a carga que existiria se os eletrodos estivessem separados pelo vácuo. Pode ser entendida como a relação entre um capacitor com determinado dielétrico e outro capacitor com mesmas dimensões, cujo dielétrico é o vácuo.

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 nm ⁽⁴⁾.

Neste trabalho, cerâmicas de titanato de cálcio e cobre, CCTO, foram preparadas pelo método convencional de mistura seguido de reações em estado sólido. Os pós foram calcinados, compactados e sinterizados em diferentes temperaturas e tempos de patamar, visando a obtenção de cerâmicas contendo fase única e que apresentassem propriedades aplicáveis para uso como memórias de acesso volátil e supercapacitores.

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 ligante foi utilizado uma solução de PVA.

As quantidades estequiométricas dos materiais de partida (TiO_2 , CaCO_3 e CuO) foram pesados e levados a um moinho de alta energia (tipo atritor) por 30 minutos, utilizando-se 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 um período de 5 e 10 horas, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

A etapa seguinte à calcinação foi adição de 2% em massa de PVA ao pó calcinado. A mistura se deu em almofariz de ágata, seguida de secagem em estufa.

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 1060, 1070, 1080, 1090 e 1100°C por tempos de patamar variando de 5 a 18 horas.

A detecção das fases cristalinas do pó calcinado e das pastilhas sinterizadas foi feita por meio da difração de raios X (Brucker – 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 de 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 10 horas.

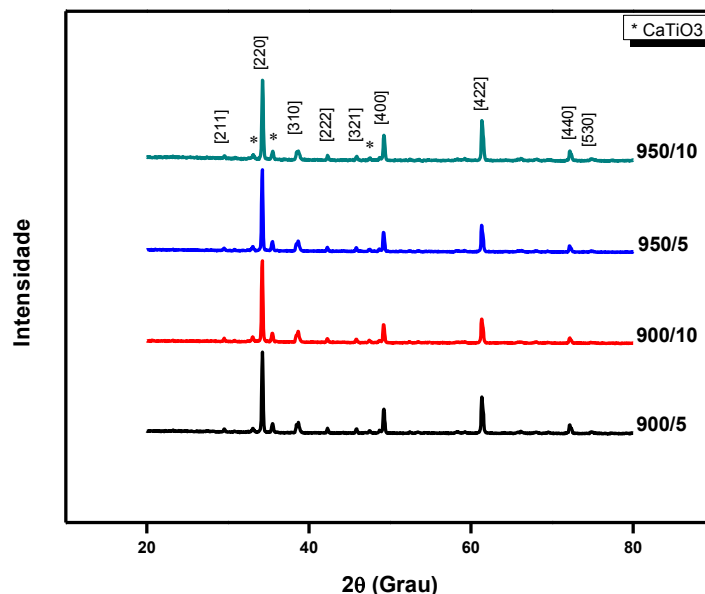


Figura 1 – Difratogramas de raios x dos pós calcinados a 900 e 950°C por 5 e 10 horas.

Os difratogramas de raios X indicam a formação da fase cúbica (estrutura perovskita) (ICDD 75-1149), com picos estreitos. No entanto, o material ainda não apresenta fase única, nota-se a presença de picos relativos a uma pequena fração de CaTiO₃. Trabalhos da literatura relatam a formação da fase do CCTO, calcinando o pó em temperaturas abaixo de 900°C ^(5, 6, 7).

A figura 2 mostra os difratogramas de raios X das pastilhas preparadas a partir de pós calcinados a 900°C (acima) e 950°C (abaixo) e sinterizadas em diferentes temperaturas e tempo de patamar de 12 horas.

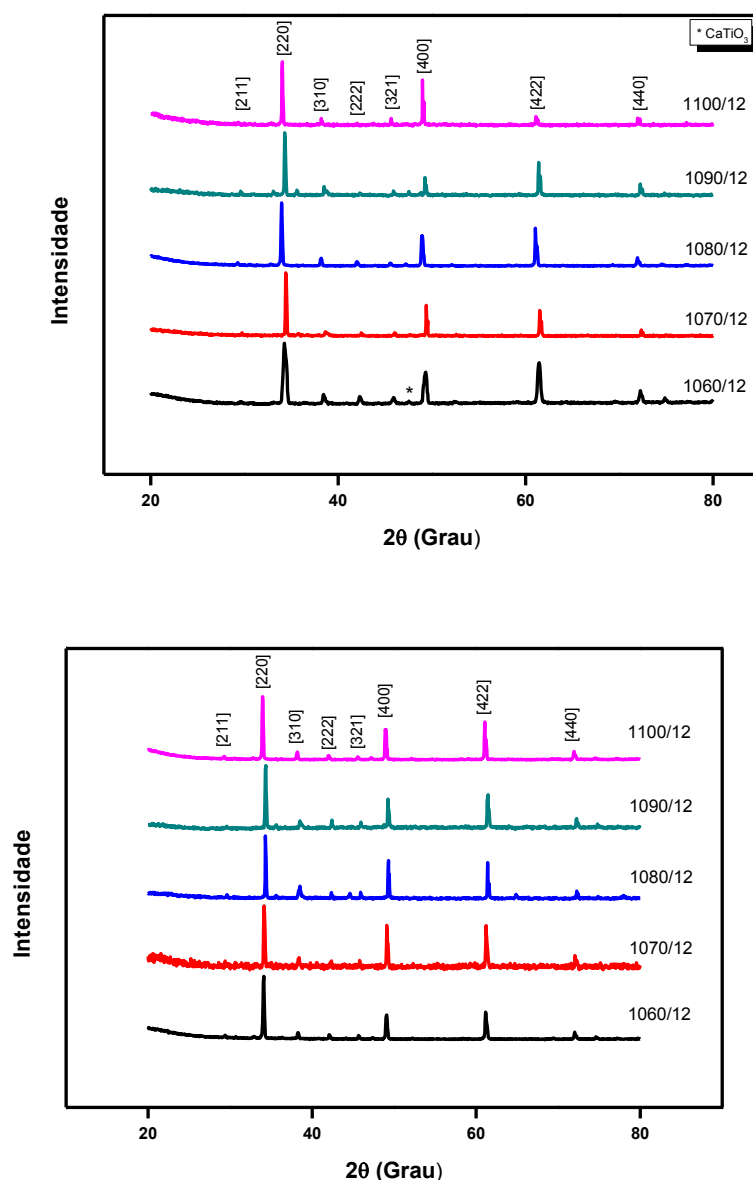


Figura 2 - Difrátogramas de raios X das pastilhas preparadas a partir de pós calcinados a 900°C (superior) e 950°C (inferior) e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Os difratogramas das pastilhas preparadas a partir de pós calcinados a 900°C (figura 2 superior) e sinterizadas em diferentes temperaturas apresentaram picos relativos à fase perovskita, com exceção da amostra sinterizada a 1060°C por 12 horas, que ainda apresenta uma pequena fração de CaTiO_3 . Este fato não é observado nas pastilhas preparadas a partir de pós calcinados a 950°C (figura 2 inferior). Para as amostras sinterizadas a temperaturas mais altas, as mesmas

apresentaram a fase perovskita, com picos estreitos indicando alta cristalinidade e não foram observados picos relativos a fases intermediárias.

As figuras 3 e 4 mostram a evolução da densidade aparente das amostras.

Na figura 3 são observados os valores de densidade aparente das amostras calcinadas a 900 e 950°C e sinterizadas em diferentes temperaturas e tempo de patamar de 12 horas.

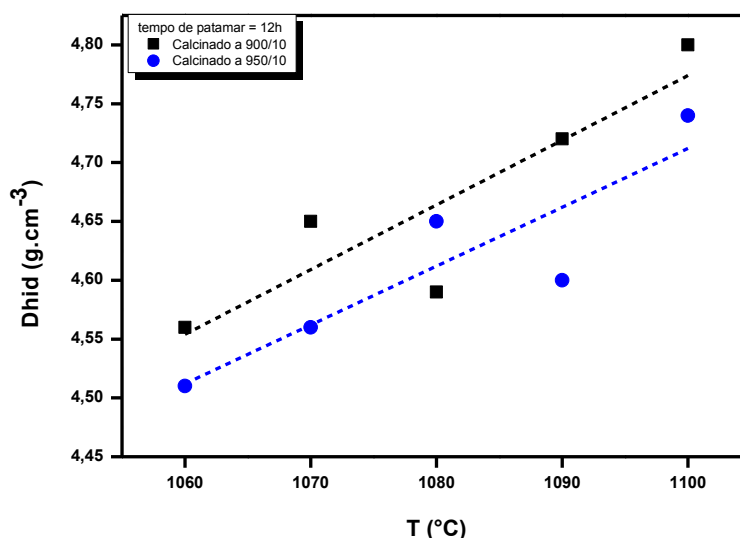


Figura 3 – Densidade aparente das amostras calcinadas a 900 e 950°C e sinterizadas em diferentes temperaturas.

A densificação aumenta com a temperatura e, de forma geral, os melhores valores obtidos foram das pastilhas sinterizadas a 1100°C. Porém, quando analisados separadamente os resultados das amostras calcinadas a 900 e 950°C, percebe-se que as pastilhas preparadas a partir de pós calcinados a 900°C apresentam os maiores valores, atingindo 97,7 e 98,5% da densidade teórica (densidade teórica = 4,90 g.cm⁻³) do material a 1080°C e 1100°C respectivamente.

A figura 4 mostra a densidade das amostras calcinadas a 900 e 950°C e sinterizadas a 1100°C com patamares de 5, 12 e 18 horas.

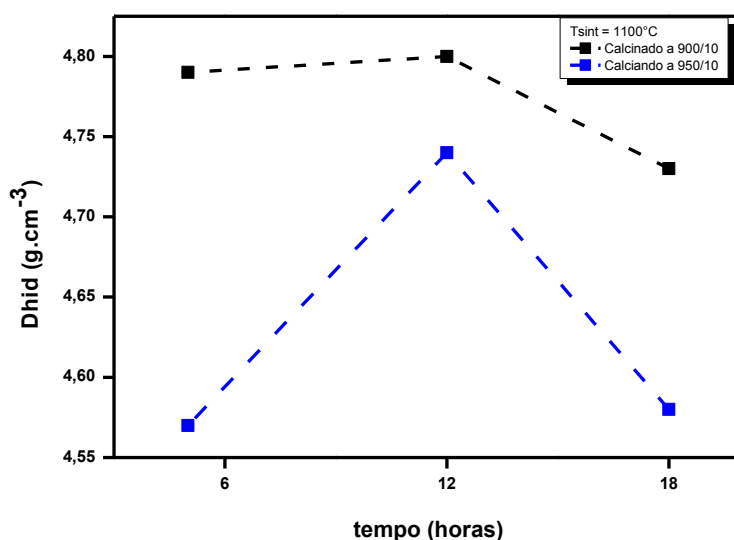


Figura 4 - Densidade aparente das amostras calcinadas a 900 e 950°C e sinterizadas a 1100°C por diferentes tempos.

Os melhores resultados foram obtidos para pastilhas preparadas a partir de pós calcinados 900°C e sinterizadas a 1100°C com patamares de 12 horas. A diminuição no valor da densidade das amostras sinterizadas em patamares de 18 horas pode estar relacionada com a perda de estequiometria devido à difusão do cobre, que apresenta baixa temperatura de fusão, aproximadamente 1200°C.

A figura 5 mostra os diagramas de impedância obtidos a 75°C, das pastilhas preparadas a partir de pós calcinados em diferentes temperaturas e sinterizadas em diferentes condições. Os diagramas são plotados com o valor da parte real (Z') da impedância no eixo x e o valor da parte imaginária ($-Z''$) no eixo y. Os valores foram normalizados para as dimensões das amostras, para fins comparativos.

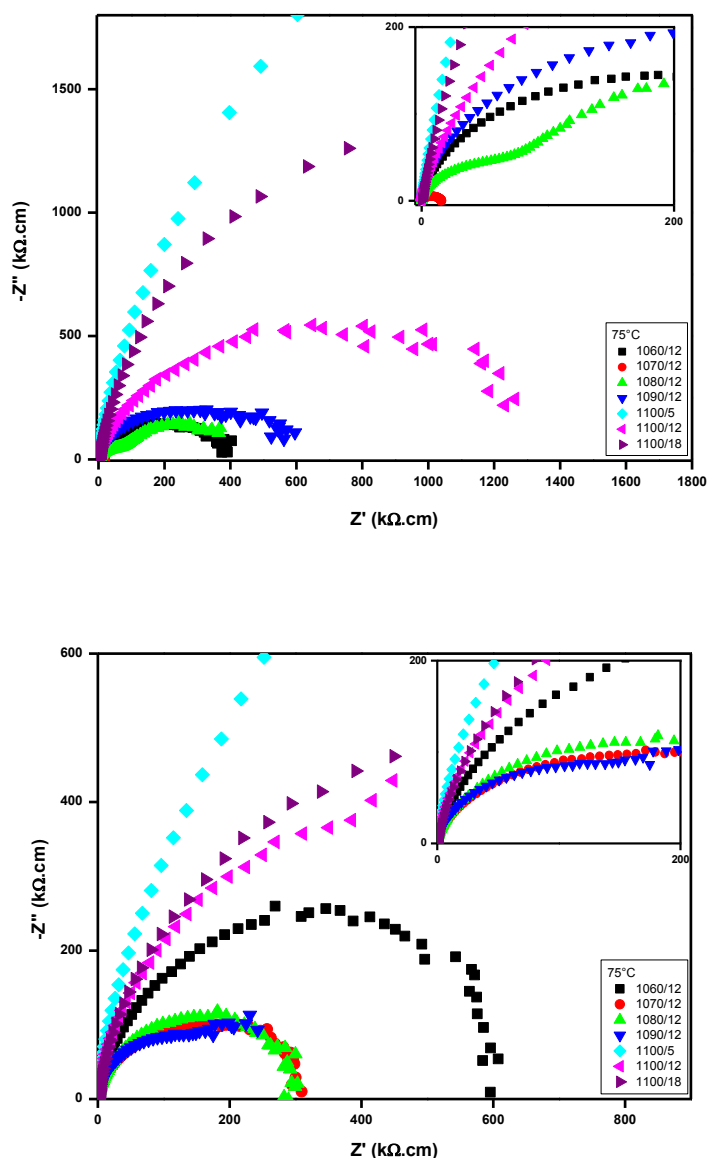


Figura 5 – Diagramas de impedância das pastilhas preparadas a partir de pós calcinados a 900°C (superior) e a 950°C (inferior) e sinterizadas em diferentes temperaturas. Temperatura de medida = 75°C.

Nas pastilhas preparadas a partir dos pós calcinados a 900°C (figura 5 superior), nota-se que com o aumento da temperatura, há também o aumento na resistividade do material. Dentre todas as amostras analisadas a mais resistiva foi aquela sinterizada a 1100°C por 5 horas e a menos resistiva foi aquela sinterizada a 1070°C por 12 horas. Praticamente o mesmo efeito é observado nas amostras preparadas a partir de pós calcinados a 950°C (figura 5 inferior), onde as amostras mais resistivas foram aquelas sinterizadas a 1100°C.

A permissividade elétrica em função da temperatura e frequência igual a 1 kHz é mostrada na figura 6.

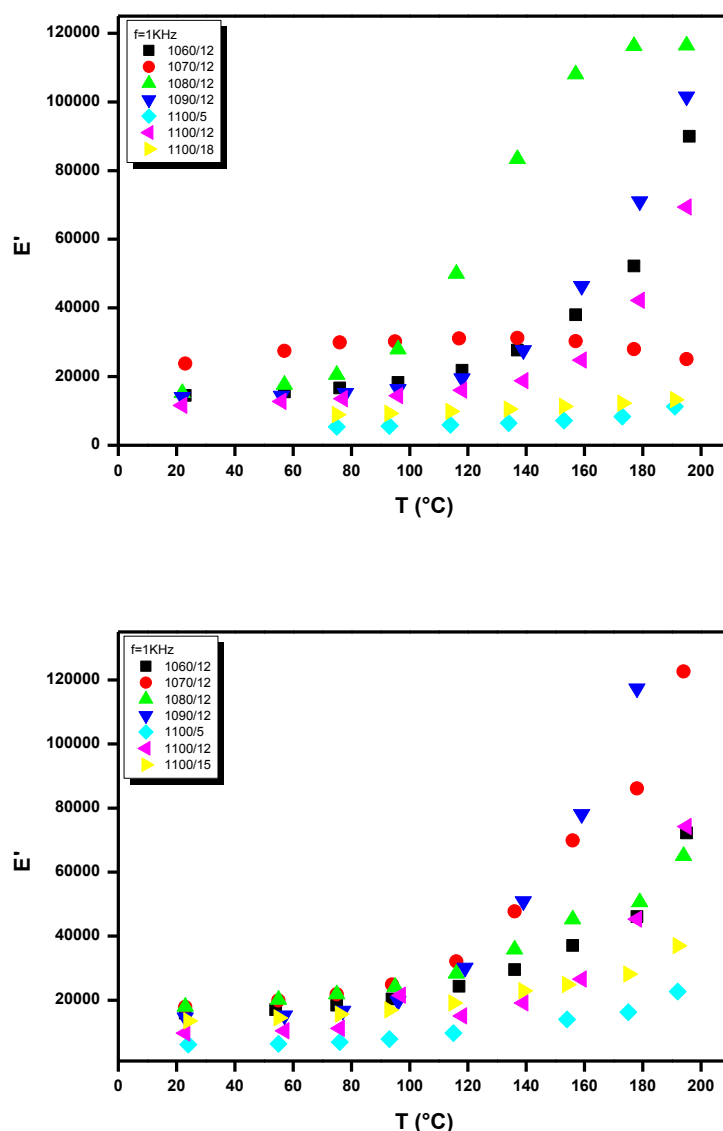


Figura 6 - Permissividade elétrica em função da temperatura das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e preparadas a partir de pós calcinados a 900°C (superior) e 950°C (inferior), na frequência de 1 kHz.

A permissividade elétrica das amostras sinterizadas, independentemente da temperatura de calcinação, é aproximadamente constante numa ampla faixa de temperatura. Em altas temperaturas a permissividade elétrica aumenta consideravelmente. Em ambos os casos, a permissividade elétrica à temperatura ambiente é da ordem de 10^4 . Para temperaturas até aproximadamente

120°C, a dependência da permissividade elétrica à temperatura é baixa, e o valor da constante dielétrica sofre pequena variação, assim como também foi observado por Ramirez ⁽⁸⁾. A curva da amostra sinterizada a 1070°C, no gráfico dos pós calcinados a 900°C (figura 6 superior) chama a atenção por não haver variações significativas nos valores de constante dielétrica em toda a faixa de temperatura estudada. As causas deste efeito ainda estão sendo estudadas. A figura 7 mostra a constante dielétrica quando variada a frequência.

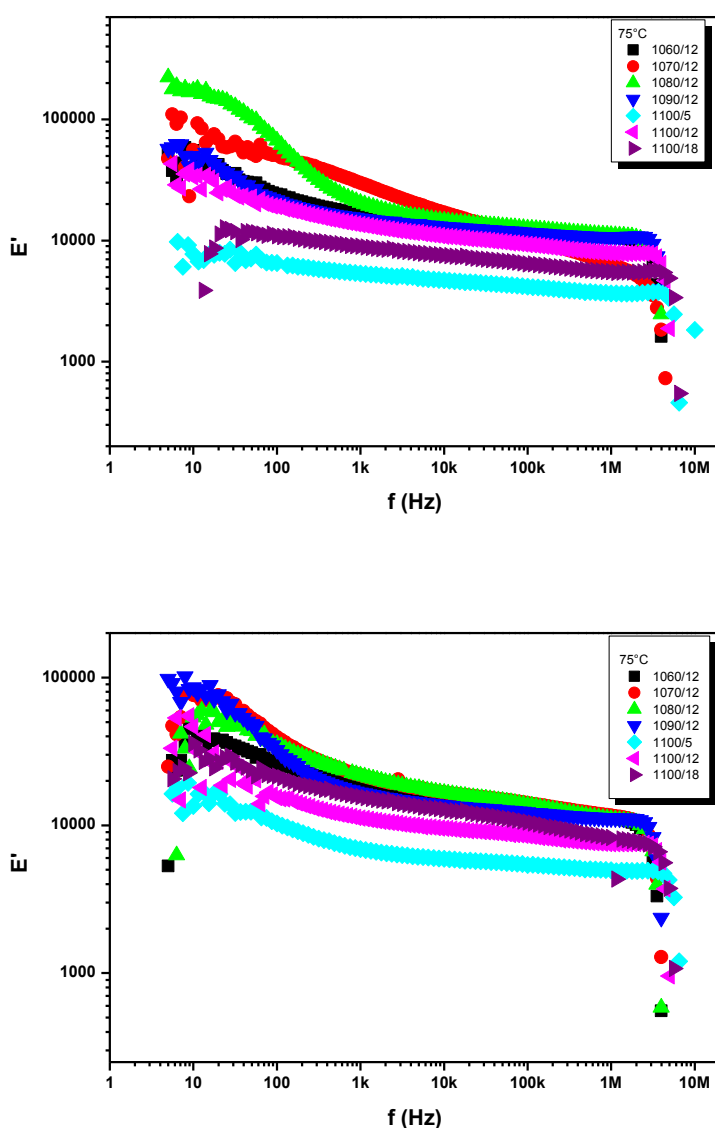


Figura 7 - Permissividade elétrica das amostras sinterizadas em diferentes condições e medidas a 75°C, preparadas a partir de pós calcinados a 900°C (superior) e 950°C (inferior).

A figura 7 mostra que as cerâmicas apresentam elevada constante dielétrica, variando de 5000 a 30000 para as pastilhas preparadas com pós calcinados a 900°C e de 7000 a 22000 para aquelas preparadas com pós calcinados a 950°C na frequência de 1 kHz, quando medidas a 75°C. O valor da constante dielétrica diminui com o aumento da frequência, variando de 4000 a 11000 (pó calcinado a 900°C) e 5000 a 12000 (pó calcinado a 950°C). Este efeito já foi relatado por Subramanian e colaboradores anteriormente ⁽⁴⁾.

CONCLUSÕES

Foram preparadas cerâmicas de titanato de cálcio e cobre (CCTO) pela técnica convencional de mistura de pós, e após a calcinação, a fase perovskita já havia sido formada. Após a sinterização, foram obtidas cerâmicas densas, acima de 92% da densidade teórica do material. Os valores de permissividade elétrica ficaram entre 5.000 e 30.000, característicos do CCTO e ideal para aplicações como supercapacitores e memórias de acesso volátil. A temperatura de calcinação de 900°C é a que permitiu obter maior densificação. A permissividade dielétrica aumenta com a temperatura de sinterização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP e CNEN pelo apoio financeiro. T. C. Porfírio agradece ao CNPq pela bolsa de doutorado.

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., **Physics 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) LU, J., WANG, D., ZHAO, C., **Journal of Alloys and Compounds** 509 (2011) 3103.
- (6) ZHU, B. P., WANG, Z. Y., ZHANG, Y., YU, Z. S., SHI, J., XIONG, R., **Materials Chemistry and Physics** 113 (2009) 746.
- (7) MASINGBOON, C., THONGBAI, P., MAENSIRI, S., YAMWONG, T., SERAPHIN, S., **Materials Chemistry and Physics** 109 (2008) 262.
- (8) RAMIREZ, A. P., SUBRAMANIAN, M. A., GARDEL, M., BLUMBERG, G., LI, D., VOGT, T., SHAPIRO, S. M., **Solid State Communications** 115 (2000) 217.

PHASE FORMATION AND DIELECTRIC PROPERTIES OF THE
PEROVSKITE-LIKE STRUCTURE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

ABSTRACT

The perovskite-like structure compound titanate and calcium copper has attracted great scientific interest due to its giant electric permittivity, which enables its application in electronic devices such as supercapacitors and access memories volatile. In this paper, a study of phase formation, densification and dielectric properties of ceramics prepared from powders obtained by solid state reaction were made. Calcinations were performed at 900 and 950°C and sintering between 1060 and 1100°C for times from 5 to 18 hours. The characterization techniques used were X-ray diffraction, density measurement, and the electrical permittivity by impedance spectroscopy. Hydrostatic density results showed that was possible to obtain high densification (over 92% of theoretical density), with cubic phase (perovskite-like structure) and electrical permittivity around 10^4 at room temperature.

Key-words: perovskite, electrical permittivity, X-ray diffraction.