

SINTERIZAÇÃO A LASER E CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DE CERÂMICAS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

L. M. Jesus, L. B. Barbosa, R. S. Silva

Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil.

RESUMO

O Titanato de cálcio e cobre ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - CCTO) tem sido preparado por diversos pesquisadores utilizando o método cerâmico convencional, entretanto outros métodos de síntese vêm sendo testados nos últimos anos. Neste trabalho, estudamos a síntese do CCTO por uma rota baseada no método Pechini e sua sinterização usando um novo método, no qual um laser de CO_2 é usado como principal fonte de aquecimento. Além disso estudamos as propriedades dielétricas das cerâmicas de CCTO, afim de verificar a influência deste processo de sinterização em suas propriedades. As cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram alta densidade relativa ($95 \pm 1\%$), com microestrutura homogênea e única fase cristalina, e constante dielétrica variando de ~ 1100 a 2100 (com perda dielétrica de $\sim 0,05$), quando medidas a 1 kHz e à temperatura ambiente.

Palavras-Chave: CCTO, método pechini, constante dielétrica gigante, sinterização a laser.

1-INTRODUÇÃO

O titanato de cálcio e cobre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) faz parte da família de fases com estrutura perovskita (Fórmula geral ABO_3), em que os íons Ca^{2+} e Cu^{2+} compartilham o sítio A⁽¹⁾. Este material é cúbico de corpo centrado e até o momento, nenhuma transição de fase estrutural foi relatada no intervalo desde $-236 \text{ }^\circ\text{C}$ a $727 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁽²⁾.

Apesar de estudos estruturais com CCTO serem feitos desde os anos 1970, investigações acerca de suas propriedades elétricas somente se iniciaram recentemente. Em 2000, Subramanian *et al.* Reportaram uma alta permissividade de ~ 12000 em cerâmicas de CCTO, a qual, quando medida a 1 kHz , permanecia constante da temperatura ambiente até $300 \text{ }^\circ\text{C}$; o autor também reportou uma

diminuição da permissividade à temperatura ambiente com o aumento da frequência de medida.

Óxidos com estrutura perovskita são bem conhecidos por possuírem alta constante dielétrica (ϵ'); entretanto, constantes dielétricas acima de 1000 têm sempre sido associadas com propriedades ferroelétricas ou fenômenos de relaxação. Em ambos os casos, a constante dielétrica apresenta um pico como função da temperatura.⁽³⁾ Porém, a constante dielétrica observada no CCTO, que não apresenta uma transição ferroelétrica ou comportamento relaxor, é extraordinariamente alta.

Constantes dielétricas altas permitem menores componentes capacitivos, oferecendo assim a oportunidade de diminuir o tamanho de dispositivos eletrônicos.⁽⁴⁾ Contudo, esta é uma condição necessária, mas não suficiente para que o material seja aplicado como capacitor. Dentre outras características, ele deve possuir também uma baixa perda dielétrica ($\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'$) e uma dependência linear de ϵ' com a temperatura.

O CCTO é um material muito promissor para aplicação em capacitores cerâmicos e têm atraído muito o interesse de pesquisadores, tanto do ponto de vista tecnológico, quanto científico. Entretanto, ele ainda não tem sido aplicado, por causa de sua alta $\tan\delta$ ($\sim 0,15$) próximo da temperatura ambiente.⁽⁵⁾ Por causa disso este material tem sido preparado por diversos pesquisadores através de processamento cerâmico convencional utilizando o método de síntese no estado sólido, no intervalo de temperatura de 1000-1100 °C, com tempo de tratamento térmico de até 48 h.^(2,4,6-10) Este método demanda um trabalho tedioso, tempos de reação relativamente longos, altas temperaturas de calcinação e de outros tratamentos térmicos. Além disso, algumas fases secundárias ou subprodutos podem aparecer no pó calcinado e na cerâmica sinterizada^(6,11-16), mesmo sendo utilizadas moagens intermediárias do material reagido entre os tratamentos térmicos.⁽¹⁷⁻²¹⁾ Dessa forma, outros métodos de síntese vêm sendo procurados e testados nos últimos anos. Dentre eles podemos citar, a rota do oxalato precursor⁽²¹⁾, o método do complexo polimerizado⁽²²⁾, a rota de sol-gel convencional^(11, 14), a coprecipitação de oxalato⁽²³⁾, e a síntese de citrato assistida por gel⁽²⁴⁾.

Neste trabalho, descrevemos a síntese do CCTO por uma rota baseada no método Pechini, que se baseia na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homoganeamente. Este método

consiste na formação de um quelato entre um ácido carboxílico (comumente o ácido cítrico) e o cátion metálico, com a adição de um poliálcool (etilenoglicol) para formação de um poliéster resultante da reação de esterificação entre um ácido e o poliálcool. Estudamos ainda a sinterização usando um método de sinterização novo, no qual um laser de CO₂ é usado como principal fonte de aquecimento, e as propriedades dielétricas de cerâmicas de CCTO, com o objetivo de verificar a influência do processo de sinterização a laser nas propriedades das cerâmicas produzidas.

2-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a síntese dos pós, os precursores, isopropóxido de titânio (Ti(OCH(CH₃)₂)₄, 97%, Sigma-Aldrich), nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂·3H₂O, 98%, Labsynth) e carbonato de cálcio (CaCO₃, 99%, Synth) foram pesados na proporção estequiométrica para a obtenção do CaCu₃Ti₄O₁₂. Inicialmente preparou-se o poliéster de titânio, e para tal, o ácido cítrico (AC) foi dissolvido em H₂O (0.1 g/ml) e em seguida adicionamos lentamente o Ti[OCH(CH₃)₂]₄ na razão molar 1:6 (Ti:AC). Após a total dissolução do Ti[OCH(CH₃)₂]₄, acrescentamos etilenoglicol (EG) na razão em massa 3:2 (AC:EG).

Separadamente, foram preparados os poliésteres de cálcio e cobre, em ambos os casos os precursores dos íons metálicos (Ca ou Cu) foram misturados a uma solução de AC e H₂O (0.2 g/ml) na razão molar AC:Ca = 1:3 e AC:Cu = 1:6. Após a homogeneização da solução, EG na razão em massa 3:2 (AC:EG) foi adicionado. Durante todo o processo as soluções foram mantidas sob agitação à temperatura de 70°C. Em seguida, as soluções contendo Cu, Ca e Ti foram na razão estequiométrica e, após a completa homogeneização, o pH foi ajustado em 9, com a adição de etileno diamina (Synth). Finalmente, a temperatura foi elevada até 120 °C para promover as reações de poliesterificação e eliminação do excesso de H₂O. A resina resultante foi seca em estufa a 100 °C por 24h e caracterizada por meio das técnicas de análise térmica diferencial e termogravimetria (DTA/TG, SDT 2960), da temperatura ambiente até 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético (O₂/N₂ = 1/4), e utilizando a platina como material de referência.

Para a sinterização, os pós calcinados a 800 °C por 5h foram misturados a uma solução aquosa de álcool polivinílico (0.1 g/ml), e em seguida conformados, por

prensagem uniaxial, em corpos cerâmicos cilíndricos de 1-2 mm de espessura por 4 mm de diâmetro e submetidos ao processo de sinterização a laser, em que o feixe do laser de CO₂ (GEM-100L – Coherent), em modo contínuo, foi mantido fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente.

A caracterização estrutural das amostras foi feita por meio da técnica de difratometria de raios X, utilizando o difratômetro Shimadzu XRD 6000, com radiação K α do Cu, em modo de varredura contínua, com intervalo 2 θ de 20° a 80° ao passo de 2° por minuto. A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi feita sem nenhum tratamento térmico, químico ou polimento, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol - JSM6510-LV). As medidas elétricas foram realizadas no analisador de impedância Solatron 1260 aplicando um potencial de 100 mV, no intervalo de frequência de 1 a 10⁷ Hz e utilizando eletrodo de platina.

3-RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Síntese

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de DTA/TG da resina precursora do CCTO seca. Pode ser observada uma perda de massa na curva de TG de aproximadamente 20% da temperatura ambiente até ~300 °C, esta perda é atribuída principalmente à reações de desidratação. De 300 °C a 600 °C observa-se uma perda de massa em torno de 75% acompanhada de um pico altamente exotérmico na curva de DTA, este estágio de decomposição térmica pode ser associado a reações de combustão de oxi/redução e subsequente cristalização da fase CCTO. Acima de 600 °C nenhuma perda de massa significativa é observada na curva de TG e a curva de DTA apresenta um pico endotérmico com *onset* próximo a 1050 °C (detalhe na Fig.1), este pico indica a fusão do CCTO.

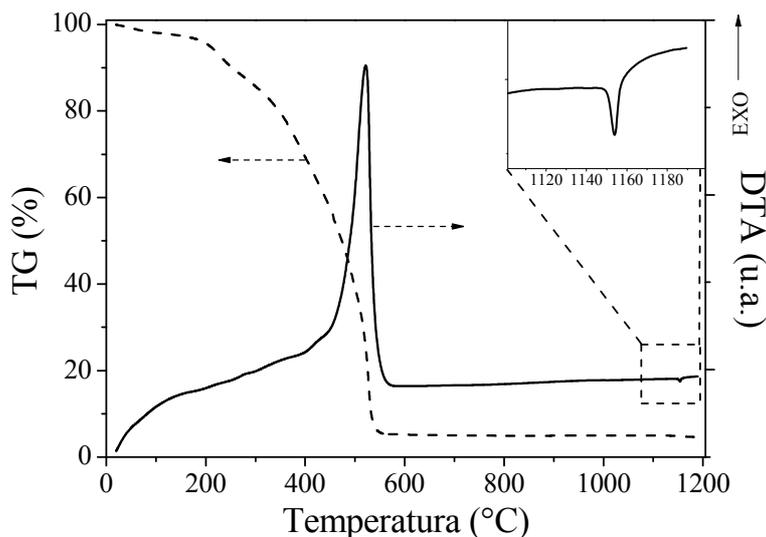


Figura 1 – Curvas de DTA/TG da resina precursora do CCTO após secagem a 100 °C/24h.

Com base nos resultados de análise térmica, que sugerem a formação de fase cristalina e eliminação de toda matéria orgânica acima de 600 °C, a resina de CCTO passou por um primeiro tratamento térmico a 600 °C por 5h, seguido pela desagregação em almofariz de ágata e finalmente a calcinação em temperaturas distintas.

Na Figura 2 apresentamos os difratogramas de raios X do pó calcinado a 700 °C, 800 °C, 900 °C ou 1000 °C por 5h. Nos pós calcinados a 700 °C, 800 °C e 900 °C observa-se além da fase majoritária de CCTO, observamos pequenas quantidades das fases CuO e TiO₂, que diminuem à medida que a temperatura aumenta, e a 1000 °C o pó apresenta fase cristalina única.

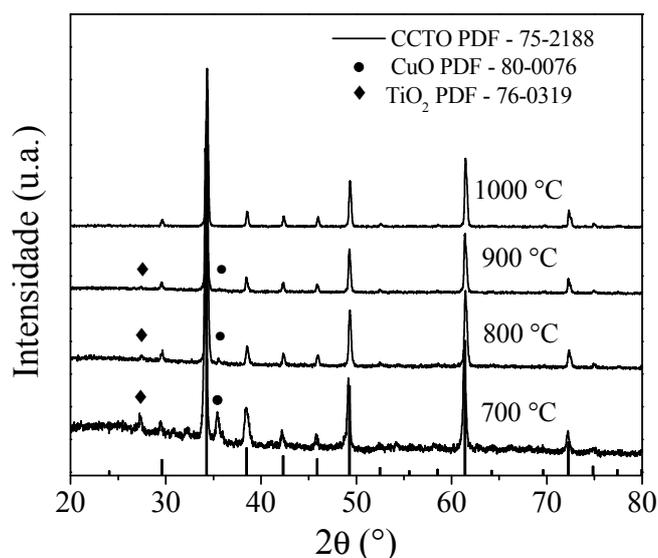


Figura 2 – Difractometria de raios X dos pós calcinado a diferentes temperaturas 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C por 5h.

A partir dos resultados apresentados até aqui, foi escolhido o pó calcinado a 800 °C por 5h para sinterização em corpos cerâmicos. Neste processo as fases espúrias ainda presentes no pó são difundidas na matriz de CCTO, como será mostrado mais adiante.

3.2-Sínterização a Laser

O processo de sinterização a laser consistiu em manter o feixe de laser fixo, com diâmetro de $(4,6 \pm 0,5)$ mm, no centro da amostra, durante todo o processo. Antes da irradiação, as amostras foram aquecidas até 200 °C, a uma taxa de 50 °C/min, e mantidas a essa temperatura durante todo o processo de sinterização. Após este pré-aquecimento, a densidade de potência do laser (P) foi elevada a taxa linear de 0,01 W/mm²s (até 0,28 W/mm² permanecendo por 15s. Este primeiro estágio teve como objetivo diminuir o gradiente térmico inicial na amostra e proporcionar a evaporação do ligante orgânico, evitando assim a formação de trincas. Em seguida a densidade de potência foi elevada a uma taxa linear de 0,03 W/mm²s até o valor máximo de densidade de potência (P_{max}) permanecendo por 30s. Após a irradiação da primeira face, todo o processo foi repetido para a outra face da amostra. Nestas condições, o processo completo de sinterização a laser durou em torno de 3 minutos, o qual é extraordinariamente mais rápido que o processo de sinterização convencional em forno elétrico^(2,4,6-10).

Na Figura 3 é possível observar a evolução da densidade das amostras (medida pelo método de Arquimedes) em função da densidade de potência máxima, para um tempo de patamar de 30s. Como pode ser visto, a densidade aumenta significativamente até 1,2 W/mm², permanecendo praticamente constante para valores de potência maiores.

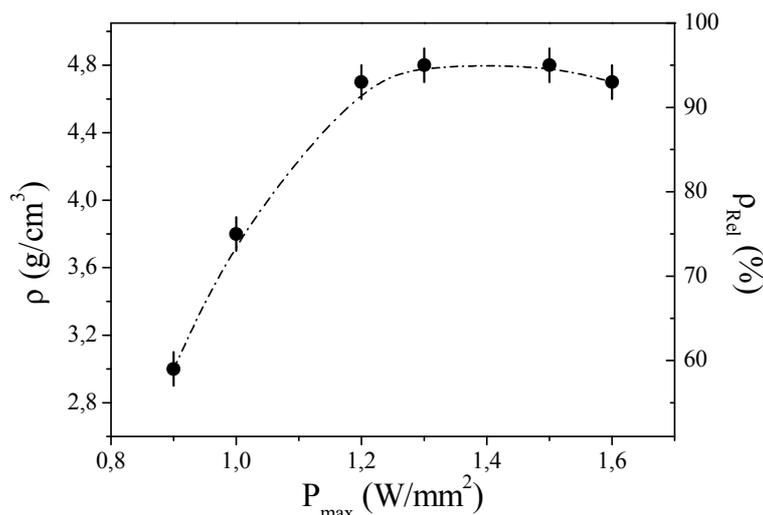


Figura 3 Densidade (ρ) e densidade relativa (ρ_{Rel}) das cerâmicas sinterizadas a laser em função da densidade de potência máxima (P_{max}), para um patamar de 30s. $\rho_0 = 5,05 \text{ g/cm}^3$ ⁽²⁵⁾. As linhas são apenas guia para os olhos.

Na Figura 4 são apresentadas imagens de MEV da superfície no centro (Fig. 4a, 4c e 4e) e na borda (Fig. 4b, 4d e 4f) das cerâmicas de CCTO sinterizadas a laser em três condições distintas. Na Tabela 1 são resumidas as condições de sinterização, densidades e tamanho médio de grãos (AGS) no centro e na borda das amostras estudadas. É possível observar pelas imagens de MEV que as amostras sinterizadas a $P_{max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$ e $1,3 \text{ W/mm}^2$ apresentam uma microestrutura homogênea, sem crescimento anômalo de grãos. Também podemos observar que praticamente não há diferença entre a borda e o centro da cerâmica sinterizada a $P_{max} = 1,3 \text{ W/mm}^2$ (Fig. 4c e 4d), indicando que, apesar do feixe laser ter perfil gaussiano, não há grande variação da temperatura entre o centro e a borda da cerâmica nesta condição. Já a amostra sinterizada a $P_{max} = 1,5 \text{ W/mm}^2$ apresentou uma microestrutura heterogênea com crescimento anômalo de grãos, o que sugere segregação de fase no contorno de grão, como é comum em processos de sinterização convencional para este material^(19,26).

Tabela 1 - condições de sinterização, densidades e tamanho médio de grãos (AGS) das amostras estudadas.

P_{max} (W/mm ²)	ρ_{Rel} (g/cm ³)	AGS (nm), centro	AGS (nm), borda
1,2	93 ± 1	648 ± 342	530 ± 307
1,3	95 ± 1	886 ± 458	823 ± 397
1,5	95 ± 1	-	-

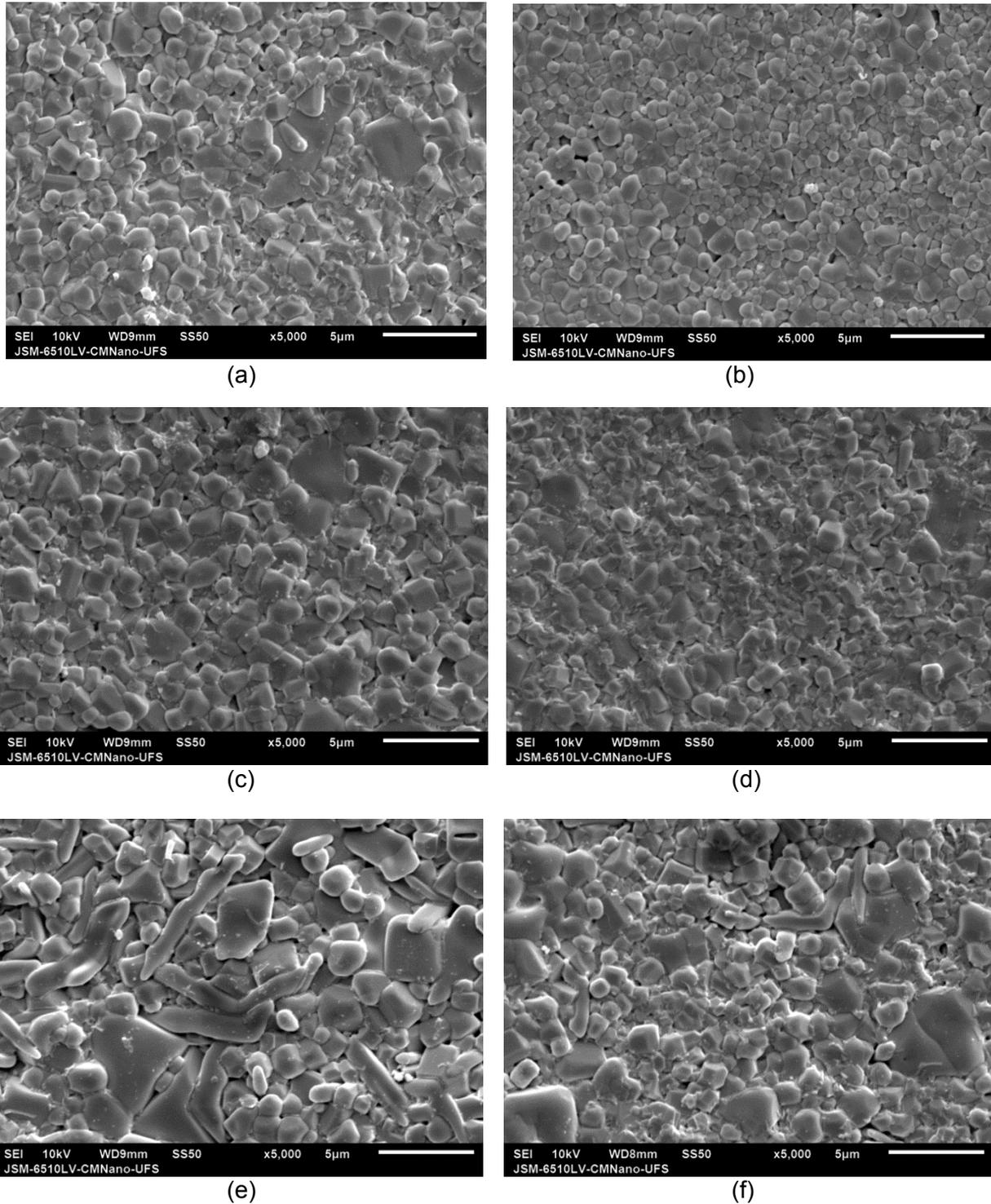


Figura 4 – Micrografia da superfície das cerâmicas sinterizadas: (a) e (b) $P_{max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$, centro e borda, respectivamente; (c) e (d) a $P_{max} = 1,3 \text{ W/mm}^2$, centro e borda, respectivamente; (e) e (f) a $P_{max} = 1,5 \text{ W/mm}^2$, centro e borda, respectivamente.

A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas em diferentes potências com patamar de 30s. As medidas foram realizadas nos pós, obtidos através o maceramento das cerâmicas em almofariz de ágata. Apesar do pó

inicial, calcinado a 800 °C/5h, não apresentar fase única fase cristalina, em todas as potências as cerâmicas apresentaram somente a fase cristalina CCTO, como é claramente observado.

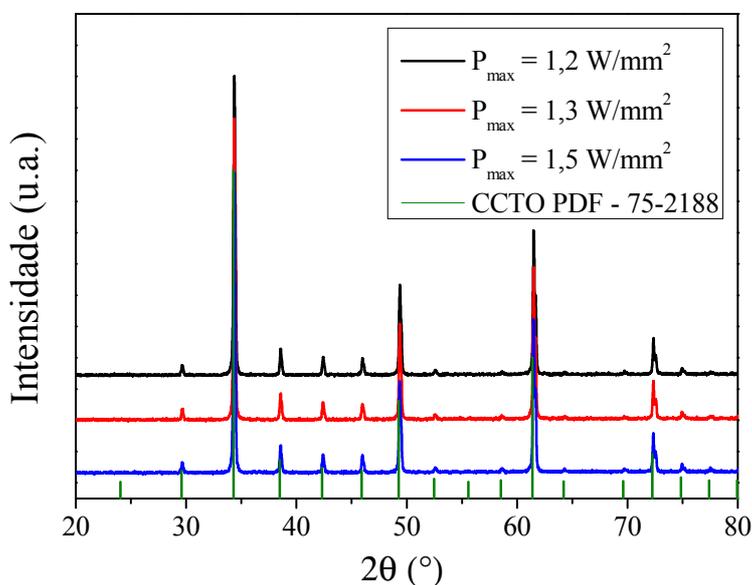


Figura 5 – Difratoograma de raios X das cerâmicas sinterizadas a laser em três densidades de potências distintas: $P_{max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$, $1,3 \text{ W/mm}^2$ e $1,5 \text{ W/mm}^2$ por 30s.

3.3-Characterização Dielétrica

Nas Figuras 6 (a) e (b) apresentamos os as curvas de permissividade relativa (ϵ') e perda dielétrica ($\text{tg}\delta$), respectivamente, em função da temperatura para três valores de potência distintos, medidos a 1 kHz. Como pode ser visto, a permissividade relativa á temperatura ambiente e medida a 1 kHz, aumenta com o aumento da potência (temperatura) durante a sinterização, variando de ~ 1100 ($P_{max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$) a 2100 ($P_{max} = 1,5 \text{ W/mm}^2$) e apresenta uma baixa perda dielétrica ($\text{tg}\delta \sim 0,05$), quando comparada com valores da literatura. Tanto a ϵ' quanto a $\text{tg}\delta$ aumentam com a elevação da temperatura de medida. Este comportamento sugere uma maior contribuição dos processos condutivos à constante dielétrica e consequentemente a perda dielétrica aumenta.

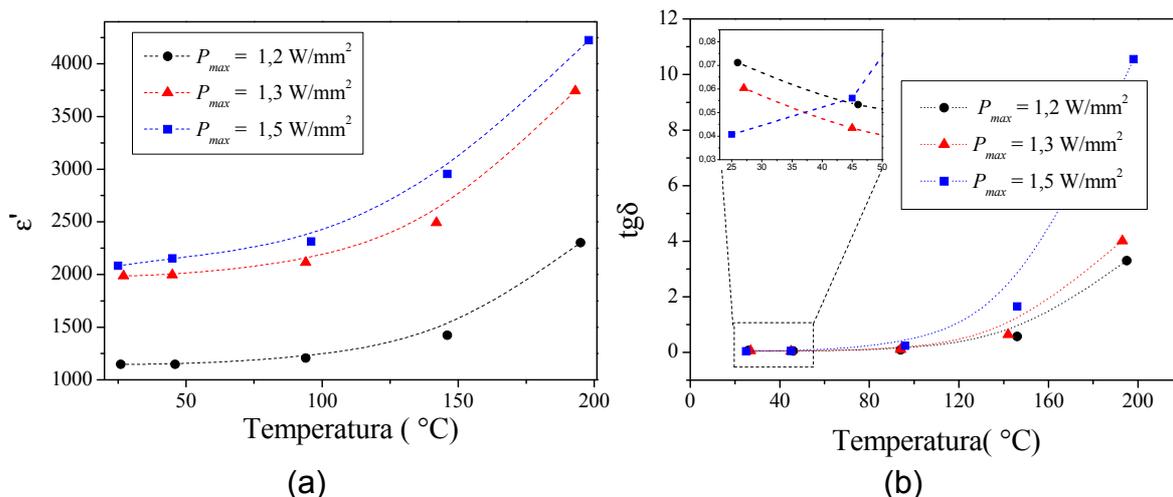


Figura 6 – Dependência da permissividade dielétrica relativa (a) e da perda dielétrica (b) com a temperatura para cerâmicas de CCTO sinterizadas em três potências distintas. As linhas são apenas guias para os olhos.

4-CONCLUSÕES

Pós de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ foram sintetizados com sucesso por meio da rota baseada no método Pechini. A metodologia desenvolvida para a sinterização a laser mostrou-se eficiente em produzir corpos cerâmicos com alta densidade relativa (95 ± 1 %), baixo dano microestrutural, microestrutura homogênea e única fase cristalina. Pela primeira vez foi realizada a sinterização a laser de corpos cerâmicos de CCTO, cujo tempo total de processamento foi de 3 min, o qual é extraordinariamente menor do que o obtido pelo processo de sinterização convencional reportado na literatura. De uma maneira geral, o tamanho médio dos grãos e a constante dielétrica aumentam com o aumento da potência (temperatura) durante a sinterização; ϵ' variou de ~ 1100 ($P_{max} = 1,2 \text{ W/mm}^2$) a 2100 ($P_{max} = 1,5 \text{ W/mm}^2$). Além disso, os corpos cerâmicos também apresentaram uma baixa perda dielétrica ($\text{tg}\delta \sim 0,05$), quando comparada com valores da literatura.

5-REFERÊNCIAS

- (1) A. DESCHANVRES, B. RAVEAU, M TOLLERMER. Substitution of copper for a bivalent metal in titanates of perovskite type. *Bulletin Soc. Chim. Fr.* 11 (1967) 4077.
- (2) T.B. ADAMS, D.C. SINCLAIR, A.R. WEST. Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse-grained $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B* 73 (2006) 094124.
- (3) 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 $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 323–325.

- (4) G. ZANG, J. ZHANG, P. ZHENG, J. WANG, C. WANG. Grain boundary effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 1824–1827.
- (5) W. KOBAYASHI, I. TERASAKI. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ composite dielectrics: Ba/Pb-free dielectric with high dielectric constants. *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 032902.
- (6) T. LI, R. XUE, J. HAO, Y. XUE, Z. CHEN. The effect of calcining temperatures on the phase purity and electric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Alloys Compds.* 509 (2011) 1025–1028.
- (7) P. LUNKENHEIMER, R. FICHTL, S.G. EBBINGHAUS, A. LOIDL. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B* 70 (2004) 172102.
- (8) S. KROHNS, P. LUNKENHEIMER, S.G. EBBINGHAUS, A. LOIDL. Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 022910.
- (9) L. FANG, M. SHEN, F. ZHENG, Z. LI, J. YANG. Dielectric responses and multirelaxation behaviors of pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 064110.
- (10) C.M. WANG, K.S. KAO, S.Y. LIN, Y.C. CHEN, S.C. WENG. Processing and properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 608–610.
- (11) L. LIU, H. FAN, P. FANG, X. CHEN. Sol–gel derived $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: Synthesis, characterization and electrical properties. *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1800–1807.
- (12) H. YU, H. LIU, D. LUO, M. CAO. Microwave synthesis of high dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Mater. Process. Technol.* 208 (2008) 145–148.
- (13) A.F.L. ALMEIDA, P.B.A. FECHINE, M.P.F. GRAÇA, M.A. VALENTE, A.S.B. SOMBRA. Structural and electrical study of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) obtained in a new ceramic procedure, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 20 (2009) 163–170.
- (14) S.K. JO, Y.H. HAN. Sintering behavior and dielectric properties of polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 20 (2009) 680–684.
- (15) S. KWON, C.C. HUANG, M.A. SUBRAMANIAN, D.P. CANN. Effects of cation stoichiometry on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *J. Alloys Compds.* 473 (2009) 433–436.
- (16) C.M. WANG, S.Y. LIN, K.S. KAO, Y.C. CHEN, S.C. WENG. Microstructural and electrical properties of CaTiO_3 – $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Alloys Compds.* 491 (2010) 423–430.
- (17) T.B. ADAMS, D.C. SINCLAIR, A.R. WEST. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Adv. Mater.* 14 (2002) 1321–1323.
- (18) D.C. SINCLAIR, T.B. ADAMS, F.D. MORRISON, A.R. WEST. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor. *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2153–2155.
- (19) B.A. BENDER, M.J. PAN. The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Mater. Sci. Eng. B* 117 (2005) 339–347.
- (20) L. NI, X.M. CHEN, X.Q. LIU, R.Z. HOU. Microstructure-dependent giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Solid State Commun.* 139 (2006) 45–50.
- (21) P. THOMAS, K. DWARAKANATH, K.B.R. VARMA, T.R.N. KUTTY. Nanoparticles of the giant dielectric material, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from a precursor route. *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 2594–2604.
- (22) C. MASINGBOON, P. THONGBAI, S. MAENSIRI, T. YAMWONG, S. SERAPHIN. Synthesis and giant dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by polymerized complex method. *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 262–270.
- (23) B. ZHU, Z. WANG, Y. ZHANG, Z. YU, J. SHI, R. XIONG. Low temperature fabrication of the giant dielectric material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by oxalate coprecipitation method. *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 746–748.

(24) S. KROHNS, J. LU, P. LUNKENHEIMER, V. BRIZÉ, C. AUTRET-LAMBERT, M. GERVAIS, F. GERVAIS, F. BOURÉE, F. PORCHER, A. LOIDL. Correlations of structural, magnetic, and dielectric properties of undoped and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Eur. Phys. J. B* 72 (2009) 173–182.

(25) B. BOCHU, M.N. DESCHIZEAUX, J.C. JOUBERT, A. COLLOMB, J. CHENAVAS, M. MAREZIO, Synthesis and characterization of series of isotype perovskite titanates of $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$. *J. Solid State Chem.* 29 (1979) 291-298.

(26) S. F. SHAO, J. L. ZHANG, P. ZHENG, W. L. ZHONG, C. L. WANG. Microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Ceramics. J. Appl. Phys.* 99 (2006) 084106.

LASER SINTERING AND DIELECTRIC CHARACTERIZATION OF $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ CERAMICS

ABSTRACT

Calcium and copper titanate ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - CCTO) has been prepared by several researchers mainly through conventional ceramic processing. However, other synthesis methods have been tested in the last years. In this work, we have studied the CCTO synthesis by a route based on the pechini method and its sintering using a new method, in which a CO_2 laser is used as the main heating source. Besides, the dielectric properties of CCTO ceramics were investigated in order to verify the influence of this sintering process on the ceramic properties. The laser sintered ceramics presented high relative density ($95 \pm 1\%$), with homogeneous microstructure and single crystalline phase and dielectric constant changing from ~ 1100 to 2100 (with dielectric loss of ~ 0.05), when measured at 1 kHz and at room temperature.

Key-words: CCTO, pechini method, giant dielectric constant, laser sintering.