

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DE PÓS À BASE DE $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ PARA FABRICAÇÃO DE CERÂMICAS MULTIFUNIONAIS

Orrego, S. (1); Cortés, J.A. (1); Felix, A.A. (2); Ramírez, M.A. (1)

(1) Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP

(2) Instituto de Química de Araraquara, UNESP.

Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333; (12.516-410 - Guaratinguetá, SP)

Sorrego13@gmail.com

### RESUMO

*Cerâmicas de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) são de interesse científico devido a sua multifuncionalidade. Neste trabalho foram preparados pós cerâmicos por reação em estado sólido de  $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x = 0,0; 0,15; 0,30; 1,50; 2,70$  e  $3,0$ . Os pós foram caracterizados mediante técnicas como termogravimetria e análise térmica diferencial. A perda de peso ocorreu em diferentes etapas, uma reação exotérmica perto dos  $500^\circ\text{C}$  devido à saída de  $\text{CO}_2$  interagindo com o  $\text{Sr}^{2+}$  e uma segunda etapa acima dos  $700^\circ\text{C}$  devida à decomposição do  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SrCO}_3$ , sendo este pico deslocado para maiores temperaturas com o aumento do teor de  $\text{Sr}^{2+}$ . O EDS mostrou que a estequiometria experimental é próxima da teórica. A técnica de DRX mostrou a presença de várias fases para as amostras com  $x = 0,15; 0,30; 1,50$  e  $2,70$ , entretanto,*

a amostra com  $x=0,0$  mostrou a presença apenas da fase CCTO enquanto a amostra com  $x=3,0$  a fase de  $(\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{TiO}_3$ .

Palavras-chave: multifuncionalidade, caracterizados, fases.

## INTRODUÇÃO

Pesquisas científicas relacionadas a materiais cerâmicos vêm se tornando cada vez mais importantes para o mundo moderno. As descobertas realizadas nesta área contribuem intensamente com o progresso tecnológico e com tudo o que isso significa para a sociedade moderna. Devido a essas descobertas, materiais cerâmicos podem ser utilizados em memórias ferroelétricas, componentes elétricos e eletrônicos, sensores de gases, etc. Em função dos benefícios que as cerâmicas eletrônicas podem trazer, elas já são altamente empregadas em equipamentos eletroeletrônicos, podendo desempenhar inúmeras funções. Entretanto, os desafios para os pesquisadores da área, é aumentar a eficiência e o desempenho desses materiais.

As cerâmicas à base de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) têm despertado a atenção da comunidade científica desde que Subramanian *et al.* (1) no ano 2000 descobriram a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) gigante e Chung *et al.* (2) em 2004 a propriedade não ôhmica. Chung *et al.* estudaram a resposta elétrica em corrente contínua do CCTO onde foi observada uma alta não-linearidade (caracterizada pelo coeficiente  $\alpha$ ) entre tensão e corrente, com valores obtidos de  $\alpha \sim 900$ , medidos em um intervalo de corrente de 5 a 30 mA, mostrando assim um comportamento não ôhmico (varistor), além da já conhecida constante dielétrica gigante. Comparando os coeficientes de não linearidade do CCTO com os obtidos para varistores tradicionais, percebeu-se que a propriedade não ôhmica do CCTO era bastante acentuada, o que motivou o estudo dessa propriedade. Ramírez *et al.* (3) mostraram que o composto com 33,3% mol da fase de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  e 66,7% em mol de  $\text{CaTiO}_3$  apresentou  $\alpha \sim 1500$ , bem superior ao relatado por Chung *et al.* Esse valor foi obtido no intervalo de corrente de 3-30 mA. Quando medida no intervalo de corrente (ou densidade de corrente) comumente utilizado em dispositivos não ôhmicos, que é de 1-10  $\text{mAcm}^{-2}$ , a mesma amostra apresentou  $\alpha$  igual a 65. Isto demonstra que o valor de  $\alpha$  obtido por Chung *et al.* não é tão expressivo como imaginado, pois o valor de  $\alpha$  depende do intervalo de corrente ou densidade de corrente onde é calculado.

A descoberta da resposta dielétrica gigante do CCTO (constantes dielétricas variando de  $10^4$ - $10^5$ ) desencadeou uma extensa pesquisa para entender a física subjacente a este fenômeno peculiar. Cálculos teóricos realizados no CCTO mostraram que este composto apresenta constantes dielétricas entre 40 e 50 (5). Portanto, a constante dielétrica “gigante” observada, parece provir de uma natureza extrínseca inerente ao processamento e a pequenas mudanças estequiométricas (6-8). Muitos resultados experimentais mostraram que a constante dielétrica é bastante sensível ao processamento, propondo o modelo de camadas capacitivas IBLC, como um modelo adequado para explicar a resposta dielétrica do material (4, 5, 9). No entanto, Zhu (10) propõe que a alta constante dielétrica do CCTO é devida à desordem nas posições ocupadas pelo  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Os átomos de  $\text{Cu}^{2+}$  ocupando as posições do  $\text{Ca}^{2+}$  irão sofrer um desvio em seu comportamento de metal alcalino-terroso, gerando uma resposta parecida com a de um metal e aumentando significativamente a propriedade dielétrica.

Existem alguns estudos na literatura sobre a substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  (0,99 Å) pelo  $\text{Sr}^{2+}$  (1,13 Å) no CCTO (12-13). Estes trabalhos mostraram que o aumento na quantidade de  $\text{Sr}^{2+}$  gera um aumento no parâmetro de rede devido ao maior tamanho do cátion  $\text{Sr}^{2+}$  em comparação com o  $\text{Ca}^{2+}$ . Xue *et al.* (11) relataram valores de permissividade à 10 kHz de 16421 para o CCTO, de 20681 para 5% de substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  pelo  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ), de 34678 para 10% ( $\text{Ca}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) e de 13074 para 20% ( $\text{Ca}_{0,80}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ). As medidas de perda dielétrica para essas estequiometrias foram de 0,04, 0,06, 0,08 e 0,04 respectivamente. A substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  pelo  $\text{Sr}^{2+}$  no CCTO proporciona um aumento de mais do dobro no valor da constante dielétrica para 20% da substituição, entretanto, valores superiores a esta porcentagem (30% por exemplo) mostraram que existe uma tendência à diminuição no valor da constante dielétrica. Foram realizadas medidas do coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ) mostrando que a variação de  $\alpha$  não é diretamente proporcional a quantidade de  $\text{Sr}^{2+}$  substituído na rede do CCTO, isto é, a medida que aumenta o nível de substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  pelo  $\text{Sr}^{2+}$  o  $\alpha$  não aumenta consideravelmente. Apesar dos resultados encontrados, esses estudos não foram muito conclusivos e se limitam a analisar poucos níveis de adição (12). Existem alguns estudos na literatura (13-16) do

que ocorre com as propriedades dielétricas do CCTO quando o átomo que é substituído é o  $\text{Cu}^{2+}$  pelo  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Para o caso do  $\text{Mg}^{2+}$  foi encontrado uma constante dielétrica ( $\epsilon$ ) muito elevada de 86084 a uma temperatura de 500 K (17-18). Neste trabalho os átomos de  $\text{Cu}^{2+}$  foram substituídos parcial e totalmente por átomos de  $\text{Sr}^{2+}$ , sendo analisado inicialmente o comportamento térmico dos pós cerâmicos preparados por reação em estado sólido, assim como as fases formadas e a morfologia dos pós.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Cerâmicas à base de  $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $0,0 \leq x \leq 3,0$ ), especificamente com valores de “x” de (0,0; 0,15; 0,30; 1,50; 2,70 e 3,0), foram preparadas pelo método convencional de mistura dos reagentes. Os reagentes precursores utilizados foram:  $\text{CaCO}_3$  (Aldrich),  $\text{CuO}$  (Aldrich),  $\text{TiO}_2$  (Aldrich) e  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich), todos de grau analítico. Para obter homogeneidade do pó, os reagentes foram misturados mecanicamente em moinho rotatório durante 24 horas usando um pote de polietileno, bolas de zircônia estabilizadas com ítria e álcool isopropílico P.A. em relação de 20 mL/10g de pó. A homogeneização usando meio alcoólico possibilita uma secagem mais rápida e minimiza a formação de aglomerados. Após secagem em estufa por 12 horas, os pós foram desaglomerados em almofariz, granulados em peneira 200 mesh e calcinados a duas temperaturas dependendo do teor de  $\text{Sr}^{2+}$  da amostra: as amostras com teores de 0,0; 0,15 e 0,30 foram calcinadas a uma temperatura de 950°C e as amostras com teores de 1,5; 2,7 e 3,0 a uma temperatura de 1050°C, todas elas com um tempo de permanência de 12 horas. Estas temperaturas foram obtidas por meio da técnica de termogravimetria. Dois tipos de técnicas de análise térmica foram usadas: análise termogravimétrica TG (Termogravimétrica) e DTG (Termogravimétrica diferencial). Ambas técnicas importantes para determinar as perdas de massa e as temperaturas de calcinação. Para a análise termogravimétrica foi utilizado um TG-DTA de célula vertical, marca Netzsch, modelo STA 409, com temperatura variável até 1100 °C. As condições de medida para esta técnica foram: temperatura de início de 20°C até 1050°C com taxa de aquecimento de 10°C por minuto em atmosfera estática.

Posteriormente ao processo de calcinação, os pós foram novamente homogeneizados em moinho rotatório em meio alcoólico durante 12 horas, desaglomerados em almofariz e peneirados em peneira de 200 mesh.

A morfologia e o tamanho das partículas foram analisados usando microscopia eletrônica de varredura (microscópio marca Zeiss, ebol S15 nos modos de elétrons secundários e mediante o uso do detector EDS).

A análise das fases presentes foi realizada usando a técnica de difração de raios X nas amostras na forma de pó (após o processo de calcinação). Para isto foi utilizado um difratômetro de raios X rotatório (RIGAKU®, modelo RINT2000) operado em 50kV/120mA e utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre. As análises foram feitas em ângulo normal no intervalo de ângulos de Bragg de 10-90 graus com passo de 0,02 graus com tempo de coleta de 10 graus por minuto. Os difratogramas obtidos foram comparados com as cartas padrões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) utilizando-se o *software Search Match*®.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados da técnica de análise termogravimétrica para os diferentes pós sintetizados por reação em estado sólido. Da Figura pode-se determinar que a temperatura ideal de calcinação é de 950°C para as amostras com baixo teor de  $Sr^{2+}$  (0,00; 0,15 e 0,30) e 1050°C para as de alto teor de  $Sr^{2+}$  (1,50; 2,70 e 3,00), devido a que nesta temperatura o material atinge o equilíbrio térmico. Desta Figura pode-se observar que a perda de massa das amostras se apresenta em diferentes etapas.

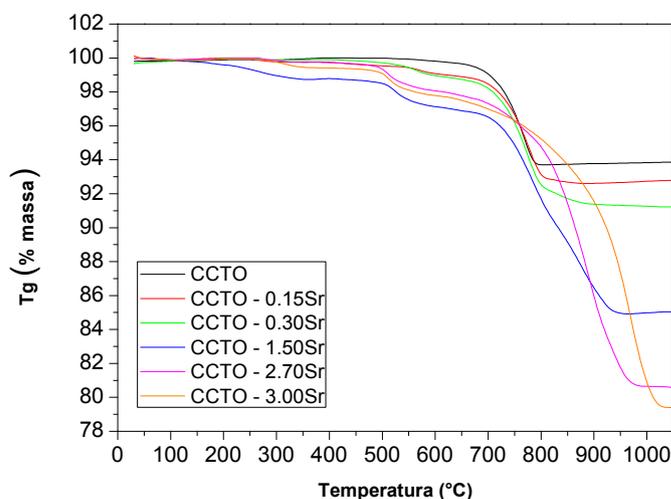


Figura 1. Análise termogravimétrica para os pós cerâmicos à base de  $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $0,0 \leq x \leq 3,0$ ).

A Figura 2 mostra os resultados obtidos mediante a técnica de DTG onde pode-se observar dois picos endotérmicos correspondentes aos principais pontos de perda de massa. A primeira perda de massa importante ocorre perto dos 500°C, sendo atribuída à saída das moléculas de  $\text{CO}_2$ , as quais tem uma interação com as moléculas do estrôncio. A segunda perda de massa ocorre acima dos 700°C e pode atingir uma temperatura de até 1050°C, esta perda é a combinação da decomposição do  $\text{CaCO}_3$  e o  $\text{SrCO}_3$ . Da literatura o  $\text{CaCO}_3$  sofre decomposição entre os 600 e 770°C, a perda de massa devida à saída do  $\text{CO}_2$  é aproximadamente de 6% (19). A perda de massa devido a esta decomposição ocorre em todas as amostras analisadas, pois todas apresentam na sua composição átomos de  $\text{Ca}^{2+}$  cujo precursor é o  $\text{CaCO}_3$ . As amostras com presença de  $\text{Sr}^{2+}$  sofrem uma perda de massa maior e esta aumenta com o aumento do teor de  $\text{Sr}^{2+}$  podendo atingir valores próximos de 20%. Finalmente com o aumento do teor de  $\text{Sr}^{2+}$  pode-se observar um deslocamento das curvas de TG para a direita, sendo necessária a utilização de uma maior temperatura de calcinação para amostras com alto teor de  $\text{Sr}^{2+}$ .

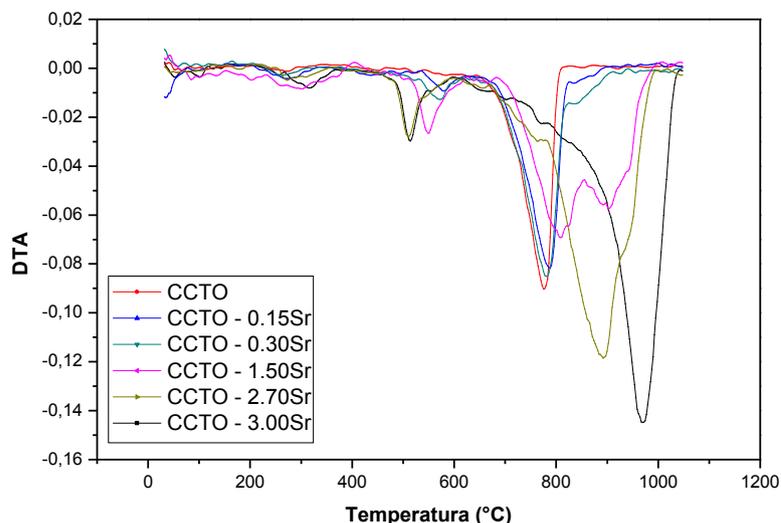
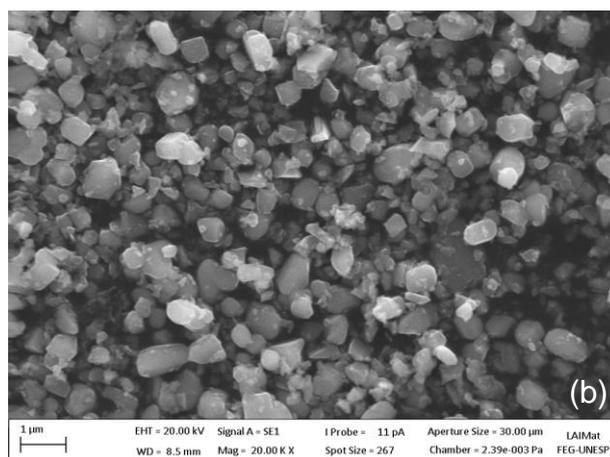
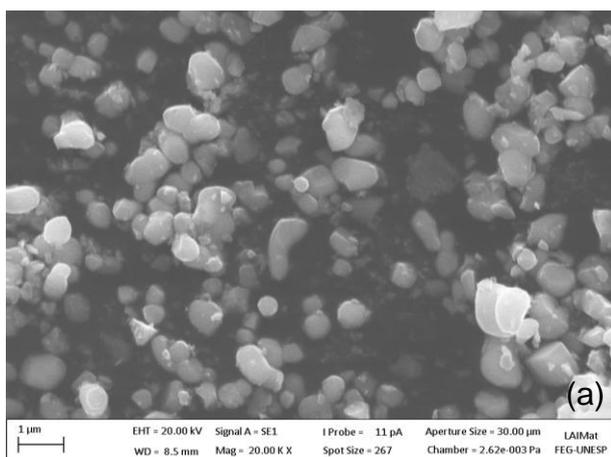


Figura 2. Análise térmico diferencial para os pós cerâmicos à base de  $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $0,0 \leq x \leq 3,0$ ).

A Figura 3. apresenta a morfologia das amostras usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com uma magnificação de 20000x onde é evidente que todos os pós apresentam uma morfologia relativamente esférica. As amostras (a), (b) e (c) foram calcinadas a temperaturas de 950°C, as amostras (d), (e) e (f) com alto teor de  $\text{Sr}^{2+}$  foram calcinadas a uma temperatura de 1050°C. Pode-se observar que todas as amostras tem um tamanho de partícula homogêneo inferior a 1  $\mu\text{m}$ , embora as amostras calcinadas a maior temperatura apresentam formação de aglomerados quando comparadas com as amostras calcinadas a menor temperatura.



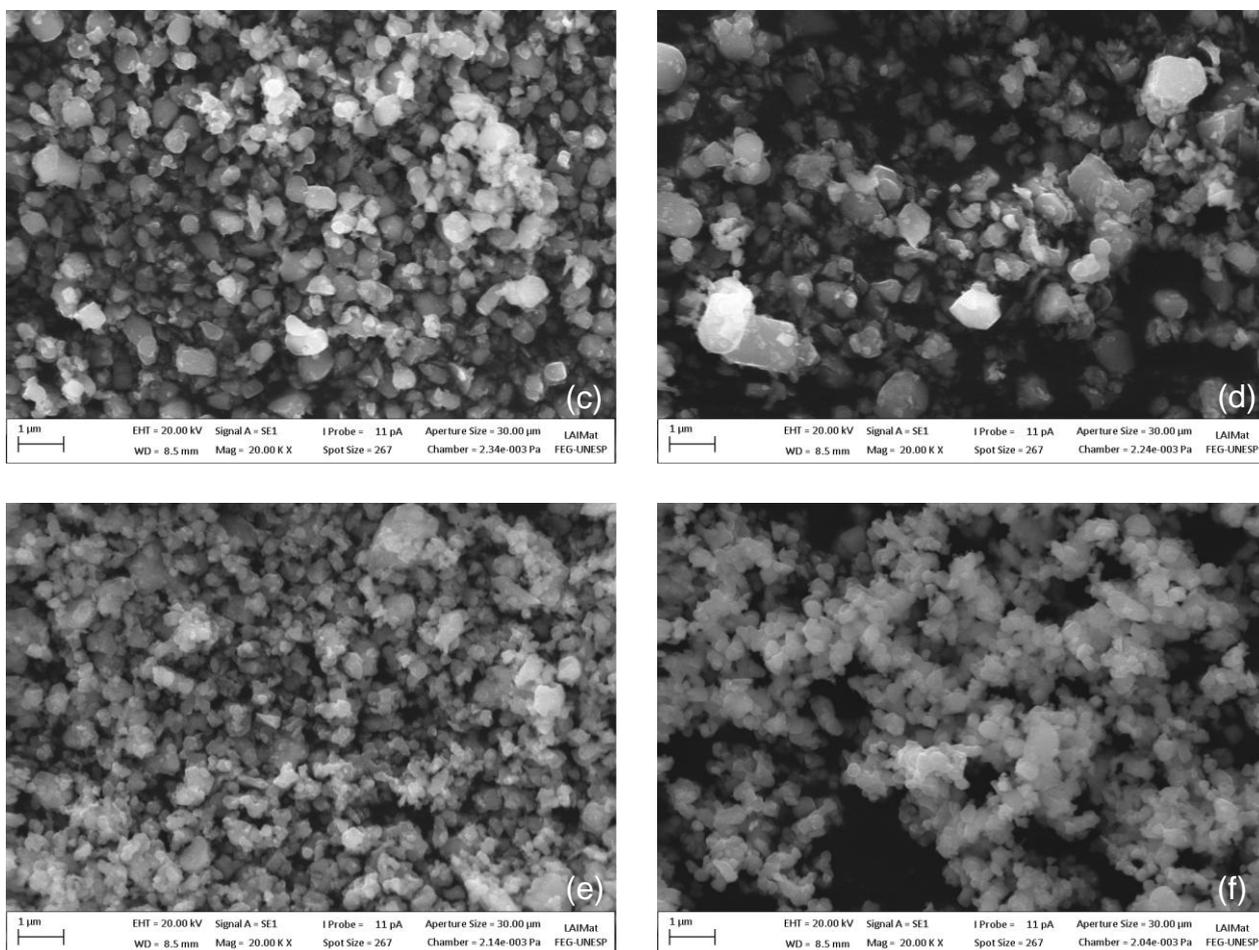


Figura 3. Micrografias realizadas com MEV das amostras com composição  $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com magnificação de 20000x, onde (a)  $x=0,00$ ; (b)  $x=0,15$ ; (c)  $x=0,30$ ; (d)  $x=1,5$ ; (e)  $x=2,7$  e (f)  $x=3,0$ .

A Tabela 1 mostra uma comparação entre as equações estequiométricas teóricas e as experimentais obtidas a partir dos dados da técnica semi-qualitativa EDS. Da Tabela é possível observar que a substituição de  $\text{Cu}^{2+}$  pelo  $\text{Sr}^{2+}$  tem sido efetuada de forma apropriada em cada uma das amostras, pois as equações estequiométricas experimentais são próximas às teóricas o qual outorga fiabilidade ao processo de síntese. É importante salientar que a maior diferença corresponde ao elemento oxigênio, pois este é um elemento leve o qual não é detectado com confiabilidade pela técnica de MEV-EDS, sendo necessário técnicas mais sofisticadas como TEM-EELS.

W%						
Teórica	Ca	Sr	Cu	Ti	O	Experimental
(x=0) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	4,77	---	26,61	23,94	44,67	$\text{Ca}_{0,73}\text{Cu}_{2,57}\text{Ti}_{3,07}\text{O}_{17,15}$
(x=0,15) $\text{CaSr}_{0,15}\text{Cu}_{2,85}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	4,65	1,82	23,04	22,61	47,88	$\text{Ca}_{0,72}\text{Sr}_{0,13}\text{Cu}_{2,24}\text{Ti}_{2,92}\text{O}_{18,49}$
(x=0,30) $\text{CaSr}_{0,30}\text{Cu}_{2,70}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	4,07	3,46	19,46	20,22	52,81	$\text{Ca}_{0,63}\text{Sr}_{0,25}\text{Cu}_{1,90}\text{Ti}_{2,62}\text{O}_{20,51}$
(x=1,50) $\text{CaSr}_{1,50}\text{Cu}_{1,50}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	3,87	15,15	9,62	18,69	52,68	$\text{Ca}_{0,63}\text{Sr}_{1,12}\text{Cu}_{0,98}\text{Ti}_{2,54}\text{O}_{21,41}$
(x=2,7) $\text{CaSr}_{2,70}\text{Cu}_{0,30}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	3,72	24,86	2,38	17,81	51,24	$\text{Ca}_{0,63}\text{Sr}_{1,93}\text{Cu}_{0,25}\text{Ti}_{2,53}\text{O}_{21,75}$
(x=3,00) $\text{CaSr}_{3,00}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	3,88	28,06	---	18,39	49,68	$\text{Ca}_{0,66}\text{Sr}_{2,20}\text{Ti}_{2,64}\text{O}_{21,31}$

Tabela 1. Porcentagem em massa das diferentes composições e comparação entre as equações estequiométricas teóricas e experimentais (obtidas a partir dos dados de EDS)

A Figura 4 mostra os padrões de difração de raios X para cada uma das amostras. Pode-se observar que a amostra (a) com  $x=0,00$ , é a única que tem a fase pura de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , a amostra (b) com  $x=0,15$  apresenta a fase de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  além da  $\text{CaTiO}_3$ , fase que também está presente na amostra (c) junto com uma terceira fase de  $(\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{TiO}_3$ . As amostras (d) e (e) com  $x = 1,50$  e  $2,70$  respectivamente apresentam fase de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  e uma fase secundária de  $(\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{TiO}_3$ ; finalmente a amostra (f) com  $x=3,00$  tem a fase única de  $(\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{TiO}_3$ .

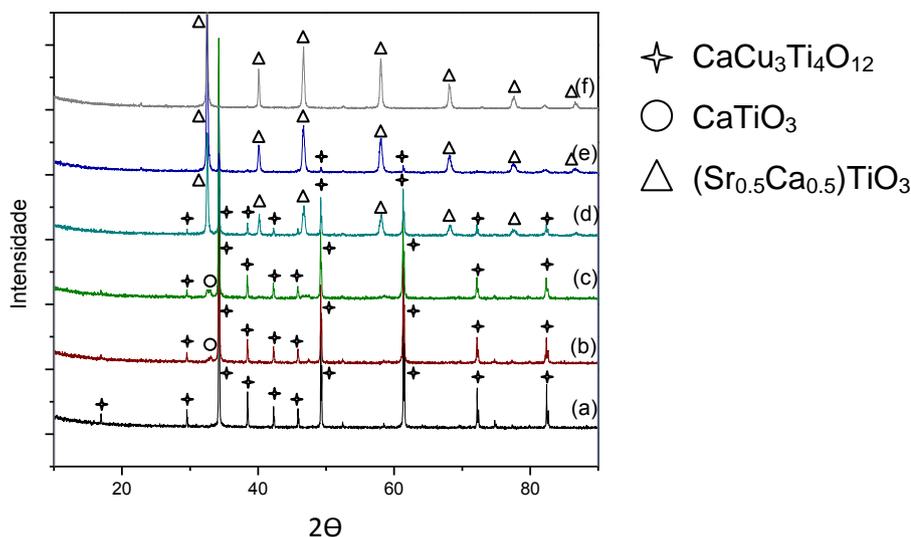


Figura 4. Padrões de DRX das amostras com composição

$\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  onde (a)  $x=0,00$ ; (b)  $x=0,15$ ; (c)  $x=0,30$ ; (d)  $x=1,5$ ; (e)  $x=2,7$  e (f)  $x=3,0$ .

## CONCLUSÕES

A substituição gradativa do  $\text{Cu}^{2+}$  pelo  $\text{Sr}^{2+}$  na cerâmica  $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  tornou necessário o uso de duas temperaturas de calcinação,  $950^\circ\text{C}$  para as amostras com baixo teor de  $\text{Sr}^{2+}$  e  $1050^\circ\text{C}$  para as de alto teor de  $\text{Sr}^{2+}$ . O estudo morfológico realizado com a técnica MEV mostrou que todos os pós apresentam partículas relativamente esféricas, sendo que a maior temperatura de calcinação favoreceu a formação de aglomerados. Os pós cerâmicos à base de  $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  com  $x=0,00$ ;  $x=0,15$ ;  $x=0,30$ ;  $x=1,5$ ;  $x=2,7$  e  $x=3,0$  foram obtidos com sucesso, pois as equações estequiométricas teóricas, apresentam a mesma relação de átomos quando comparadas com as equações estequiométricas experimentais (obtidas a partir dos dados de EDS). A caracterização estrutural realizada pela técnica de difração de raios X, indicou a presença da fase pura de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  para a amostra com  $x=0,00$ , presença das fases  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $(\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{TiO}_3$  para composições intermediárias e para  $x=3,0$  a formação da fase única de  $(\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{TiO}_3$ .

## REFERÊNCIAS

- 1 - Subramanian, M.A., et al., High dielectric constant in  $ACu_{(3)}Ti_{(4)}O_{(12)}$  and  $ACu_{(3)}Ti_{(3)}FeO_{(12)}$  phases. *Journal of Solid State Chemistry*, (2000). 151(2): p. 323-325.
- 2 - Chung, S.Y., I.D. Kim, and S.J.L. Kang, Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. *Nature Materials*, (2004), 3(11): p. 774-778.
- 3 - Ramírez M. A., Bueno P. R., Varela J. A., Longo E.. Nonohmic and dielectric properties of  $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$  polycrystalline system. *Applied Physics Letters*, (2006), 89: 212102,
- 4 – Subramanian M. A. and Sleight A. W.,  $ACu_3Ti_4O_{12}$  and  $ACu_3Ru_4O_{12}$  perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy. *Solid State Sciences*, (2002), 4: 347.
- 5 – He L., Neaton J. B., Cohen M. H. and Vanderbilt D.. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ . *Physical Review*, (2002), 65.
- 6 - Huang Y.M., Liu L.J., Shi D.P., Wu S.S., Zheng S.Y., Fang L., Hu C.Z., Elouadi B.. Giant dielectric permittivity and non-linear electrical behavior in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  varistors from the molten-salt synthesized powder. *Ceramics International*, (2013), 39: p. 6063-6068.
- 7 - Jingchang Z., Jia L., Guang M.. Preparation, characterization and dielectric properties of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramics. *Ceramics International*, (2012), 38: p. 1221-1225.
- 8 - Yanyan L., Pengfei L., Xiaolian C., Zupei Y., Preparation of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramics with low dielectric loss and giant dielectric constant by the sol–gel technique. *Ceramics International*, (2013), 39: p 7879-7889.
- 9 – Sinclair D. C., Adams T. B., Morrison F. D. and West A. R..  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ : One-step internal barrier layer capacitor. *Applied Physics Letters*, (2002), 80.
- 10 – Zhu Y., Zheng J. C., Wu L., Frenkel A. I., Hanson J., Northrup P. and Ku W.. Nanoscale disorder in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ : A new route to the enhanced dielectric response. *Physical Review Letters*, (2007), 99.

11 – Xue H., Guan X., Yu R., Xiong Z.. Dielectric properties and current–voltage nonlinear behavior of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, (2009), 482: p. L14–L17.

12 – Schmidt R., Sinclair D.C.. Anomalous Increase of Dielectric Permittivity in Sr-Doped CCTO Ceramics  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 0.2$ ). *Chemical of Materials Communication*, (2010), 22: p. 6–8.

13 – Fang T-T., Mei L-T. and Ho H-F.. Effects of Cu stoichiometry on the micro structures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Acta Materialia*, (2006), 54: p. 2867–2875.

14 - Kim K-M., Lee J-H., Lee K-M., Kim D-Y., Riu D-H., Lee S.B.. Microstructural evolution and dielectric properties of Cu-deficient and Cu-excess  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Materials Research Bulletin*, (2007), 43: p. 284-291.

15 - Shao S.F., Zhang J.L., Zheng P., Wang C.L.. Effect of Cu-stoichiometry on the dielectric and electric properties in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Solid State Communications*, (2007), 142: p. 281–286.

16 - Capsoni D., Bini M., Massarotti V., Chiodelli G., Mozzatic M.C., Azzoni C.B.. Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Solid State Chemistry*, (2004), 177: p. 4494–4500.

17 - Singh L., Rai US., Mandal K.D.. Dielectric, modulus and impedance spectroscopic studies of nanostructured  $\text{CaCu}_{2.70}\text{Mg}_{0.30}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  electro-ceramic synthesized by modified sol-gel route. *Journal of Alloys and Compounds*, (2013). 555: p. 176-183.

18 - Singh L., Rai U.S., Mandal K.D.. Dielectric properties of zinc doped nanocrystalline calcium copper titanate synthesized by different approach. *Materials Research Bulletin*, (2013). 48: p. 2117-2122.

19 – Sreedhar B., Satyavani Ch., Devi D. Keerthi.. Bioinspired synthesis of morphologically controlled  $\text{SrCO}_3$  superstructures by natural gum acacia. *Crystal Research and Technology*, (2011). 46: p. 485-492.

## SINTESIS AND STRUCTURAL AND THERMAL CHARACTERIZATION OF POWDERS BASED ON $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ TO FABRICATED MULTIFUNCTIONAL CERAMICS

### ABSTRACT

Ceramics of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) are object of scientific interest by their functionality. In this work were prepared ceramic powders by solid state reaction of  $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  with  $x = 0,0; 0,15; 0,30; 1,50; 2,70$  and  $3,0$ . The powders were characterized by techniques like thermogravimetric and differential thermal analysis. The mass loss occurs in different stages initially a exothermic reaction close to  $500^\circ\text{C}$  by the exit of  $\text{CO}_2$  interacting with the  $\text{Sr}^{2+}$  and a second stage up to the  $700^\circ\text{C}$  by the decomposition of  $\text{CaCO}_3$  and the  $\text{SrCO}_3$ , being this peak displaced to higher temperatures with the increase of the content of  $\text{Sr}^{2+}$ . The EDS show an experimental stoichiometry close to the theory one. The XRD technique exhibit the presence of several phases to the samples with  $x = 0,15; 0,30; 1,50; 2,70$ , meanwhile, the sample with  $x = 0,0$  show the presence of just the phase of CCTO while the sample with  $x = 3,0$  the phase of  $(\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{TiO}_3$ .

KEYWORDS: Functionality, characterized, phases.