

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSQUITA $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

D. Y. B. Silva, S. L. Reis, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo

Instituto 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](mailto:deborah.yohana.silva@usp.br) ; [shirley.reis@usp.br](mailto:shirley.reis@usp.br) ;  
[enavarro@usp.br](mailto:enavarro@usp.br)

### RESUMO

*Cerâmicas policristalinas com estrutura tipo perovsqita têm ampla faixa de aplicação em dispositivos eletrônicos e na microeletrônica como supercapacitores, dispositivos para armazenamento de energia e atuadores piezoelétricos dentre outras. Dentre os óxidos mistos com estrutura perovsqita que apresentam permissividade elétrica gigante (acima de 1000) e baixas perdas dielétricas (menor que 1), o  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) é um dos que tem recebido maior atenção. Recentemente foi descoberta uma nova composição com propriedades dielétricas similares àquelas do CCTO, o  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (BCTO). Neste trabalho, o BCTO foi preparado por mistura dos óxidos reagentes seguida de reação em estado sólido. A temperatura de calcinação foi variada de 850-900°C. A caracterização foi feita por meio de observação da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura, difração de raios X para a verificação de fases cristalinas. Os principais resultados evidenciam a possibilidade de obtenção da fase desejada com alta cristalinidade em 860°C. Altas densidades foram obtidas após sinterização abaixo de 1000°C.*

**Palavras chave:** perovsqita, reação em estado sólido, sinterização.

## INTRODUÇÃO

Materiais com alta permissividade elétrica, baixas perdas dielétricas e boa estabilidade térmica possuem ampla faixa de aplicação na microeletrônica e em dispositivos eletrônicos como supercapacitores, atuadores piezoelétricos, dispositivos para armazenamento de energia, dentre outras. Existe considerável importância na miniaturização destes dispositivos a fim de atender a demanda por equipamentos eletrônicos cada vez menores e mais finos.

Algumas cerâmicas policristalinas com estrutura cristalina do tipo perovskita podem apresentar propriedades dielétricas especiais tais como alta permissividade elétrica (constante dielétrica acima de  $10^3$ ) e baixa perda dielétrica (tangente de perda abaixo de um). Cerâmicas policristalinas com estrutura do tipo perovskita apresentam fases supercondutoras em altas temperaturas, o que foi associado a propriedades ferroelétricas ou relaxoras. Em ambos os casos a permissividade elétrica apresenta um ponto de máximo em função da temperatura [1]. 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 da temperatura e frequência. A estrutura da família  $ACu_3Ti_4O_{12}$  é conhecida desde 1976, mas as propriedades dielétricas inicialmente não foram examinadas [1]. Dentre esses compostos, o  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO) foi um dos que mais chamaram atenção devido a origem da sua gigante constante dielétrica (acima de 10.000) [2]. 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 cúbica do CCTO é estável abaixo de  $308^\circ\text{C}$  [3].

A origem do comportamento da constante dielétrica ou permissividade elétrica normalmente é atribuída ao mecanismo de polarização de Maxwell-Wagner. Sinclair e colaboradores [4] mostraram que o CCTO é eletricamente heterogêneo, e que sua microestrutura consiste de grãos semicondutores com contorno de grãos isolantes,

concluindo que o fenômeno da gigante constante dielétrica é atribuído a barreira capacitiva em vez de uma propriedade intrínseca associada com a estrutura do cristal.

Recentemente, outros materiais com características semelhantes foram descobertos, como o  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (BCTO), que apresenta a mesma estrutura cristalina do CCTO, e que também apresenta constante dielétrica gigante (acima de 1.000 na temperatura ambiente) [1-4]. O BCTO foi proposto e sintetizado pela primeira vez em 1989 por Bryntse e Werner [5].

Em 2000 Subramanian e colaboradores [1] apresentam constantes dielétricas de alguns compostos da família  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , encontrando valores de 1.871 para a permissividade elétrica e 0,065 para a perda dielétrica do BCTO na temperatura ambiente, também foi preparado 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 [3] estudaram a dependência da impedância, módulo elétrico e permissividade elétrica do BCTO com a frequência e temperatura.

Em 2008, Szwagierczak [4] desenvolveu capacitores de filmes finos com camadas dielétricas baseadas em BCTO, o qual mostrou densa microestrutura, boa compatibilidade com eletrólitos de prata e permissividade acima de 5.000. Y.Q. Tan e colaboradores [2] prepararam o BCTO por reação em estado sólido variando temperaturas de sinterização, e investigaram sua microestrutura, estrutura cristalina e propriedades elétricas e dielétricas e mostraram que o BCTO apresenta valores de permissividade elétrica gigante (acima de 100.000) para baixas frequências na temperatura ambiente e que para altas frequências a relaxação dielétrica é independente do tipo de eletrodo, consistente com o modelo *Internal Barrier Layer Capacitance* (IBLC).

Em 2015 Rajendar e colaboradores [6] propuseram a síntese da nanoestrutura do BCTO através do método de sol-gel para aumentar sua permissividade elétrica. O material nanoestruturado obtido foi utilizado como material de anodo em células solares. O estudo indicou que é possível obter uma célula fotovoltaica de baixo custo por este método.

Em 2016 Longhai Yang e colaboradores [7] obtiveram o BCTO por meio da reação em estado sólido e do método de sol-gel, concluindo que através do método sol-gel é possível obter uma constante dielétrica elevada (por volta de 10.000) e

incremento da permissividade com o aumento de frequência acima de 100 kHz, o que não ocorre para a reação em estado sólido.

Neste trabalho foram preparados óxidos mistos, especificamente o  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{TiO}_{12}$  pelo método convencional de mistura dos reagentes e subsequente reação em estado sólido. Com o intuito de diminuir a temperatura de sinterização frente ao que é encontrado na literatura, possibilitando o aumento da densificação e otimização da microestrutura e também a obtenção do BCTO sem fases secundárias foram utilizadas diversas temperaturas de calcinação.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A cerâmica policristalina  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{TiO}_{12}$  foi obtida por meio de reação em estado sólido. Os óxidos de partida são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição dos reagentes utilizados

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Alfa Aesar	99,9
CuO	Alfa Aesar	99,7
$\text{TiO}_2$	Alfa Aesar	99,7

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 para secagem, e posteriormente foi desaglomerado em almofariz de ágata. O pó resultante de cor cinza foi tratado termicamente em diferentes temperaturas de calcinação variando entre 850 e 900° C por tempo de 10 h.

Determinou-se a faixa de temperatura mais adequada da calcinação com base nos resultados obtidos por difração de raios X. Para melhorar a homogeneização da cerâmica foi incluída uma etapa de moagem intermediária.

Após a obtenção do pó proveniente da mistura dos óxidos em meio alcóolico, este foi calcinado na temperatura de 860°C durante 5 h. Em seguida o pó foi misturado com meios de moagem em um moinho de bolas durante 5 h, e então foi novamente calcinado a 860°C por mais 5 h. Após cada etapa de processamento foi realizada a caracterização dos pós por difração de raios X.

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.

A amostra compactada foi sinterizada em temperaturas variando entre 900 e 970°C com tempo fixo por 2 h. Calculou-se sua densidade geométrica 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/cm<sup>3</sup> [PDF 80-1342]. Os resultados da densidade relativa e das análises de caracterização difração de raios X serviram para escolher a faixa de temperatura mais adequada para o tratamento térmico de calcinação e sinterização da cerâmica.

Para a análise de difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) utilizou-se o intervalo 2 $\theta$ : 20 a 80°, com passo: 0,05° e tempo de contagem: 2 segundos.

A morfologia das partículas foi observada por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletroestática (FEI, Inspect F50).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X das amostras tratadas termicamente até 900°C e sem tratamento térmico (calcinação).

A mistura sem tratamento térmico apresenta as reflexões características dos elementos constituintes (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e CuO). Após o tratamento térmico a 850°C obteve-se a fase desejada (indexada) característica do BCTO. Entretanto, reflexões de baixa intensidade revelam que a reação não estava completa. Foi possível identificar reflexões de alguns óxidos como é o caso do TiO<sub>2</sub> que esteve presente em todas as temperaturas de calcinação utilizadas. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico as intensidades das reflexões das fases secundárias diminuem, mas não favorece o desaparecimento destas.

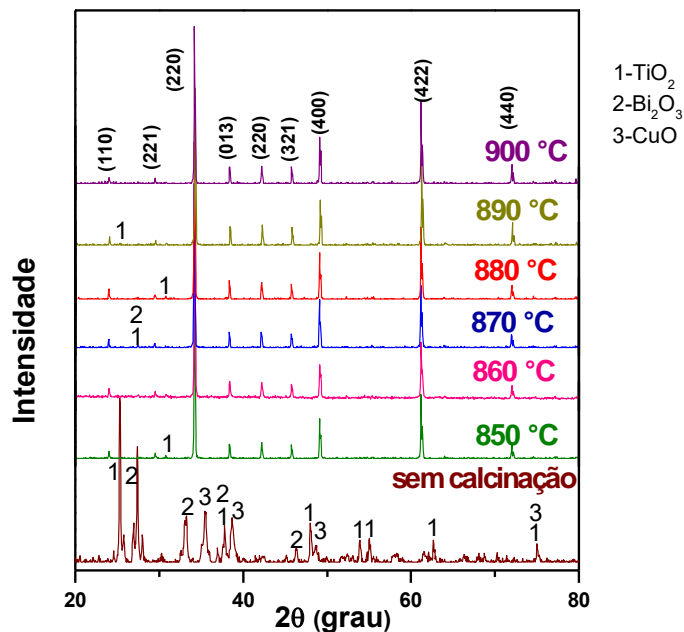


Figura 1: Difratomogramas de raios X dos pós após mistura e após a calcinação em diversas temperaturas.

As Figuras 2 e 3 mostram micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós tratados termicamente a 850, 870 e 900°C.

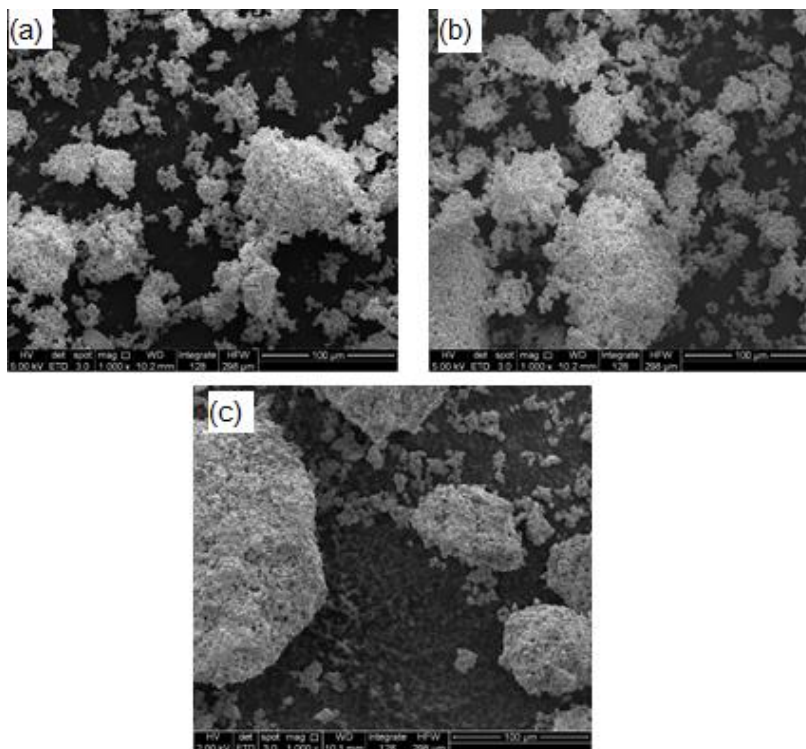


Figura 2: Micrografias obtidas em MEV do BCTO calcinado a: (a) 850°C, (b) 870°C, (c) 900°C.

Os pós são constituídos por aglomerados porosos de diversos tamanhos. Quanto mais alta a temperatura de calcinação, maior é o tamanho dos aglomerados.

Na Figura 3 são mostradas as micrografias obtidas para os mesmos pós da Figura 2, mas com maior amplificação. Observa-se uma estrutura heterogênea consistindo de partículas micrométricas. Para a temperatura de 850°C já se observa a formação de pescoço entre as partículas evidenciando o início da sinterização das mesmas. Para o material tratado termicamente a 900°C observa-se que os grãos já estão formados, ou seja, o pó está sinterizado. Este resultado indica que esta temperatura, que é usualmente citada na literatura, é muito elevada e deve resultar em baixa sinterabilidade da cerâmica BCTO.

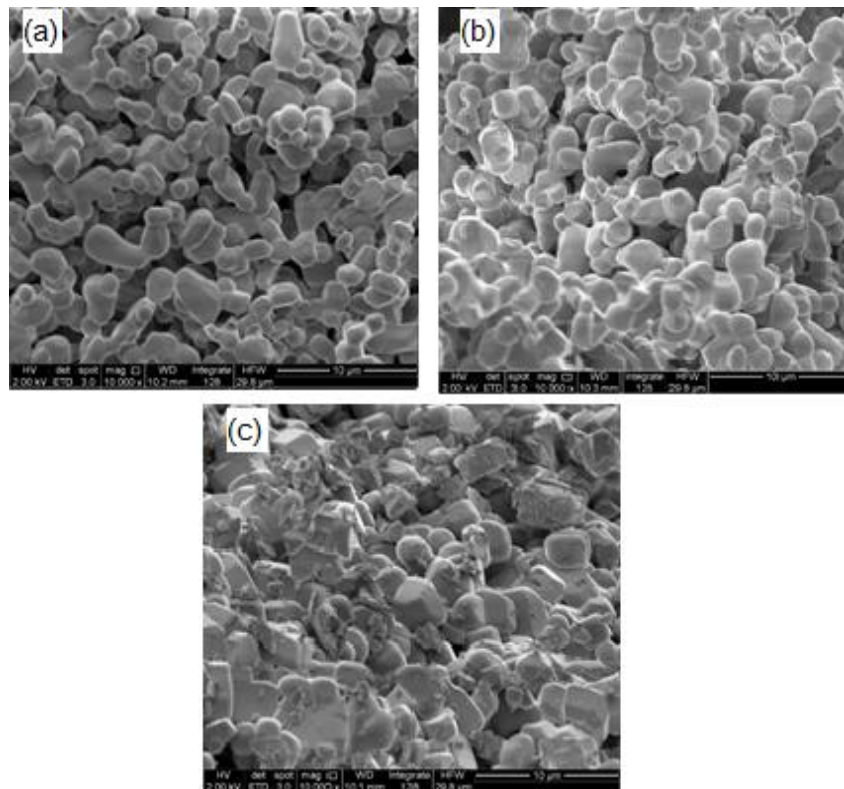


Figura 3: Micrografia de MEV do BCTO calcinado a: (a) 850°C, (b) 870°C, (c) 900°C.

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios X das etapas de calcinação a 860°C com moagem intermediária.

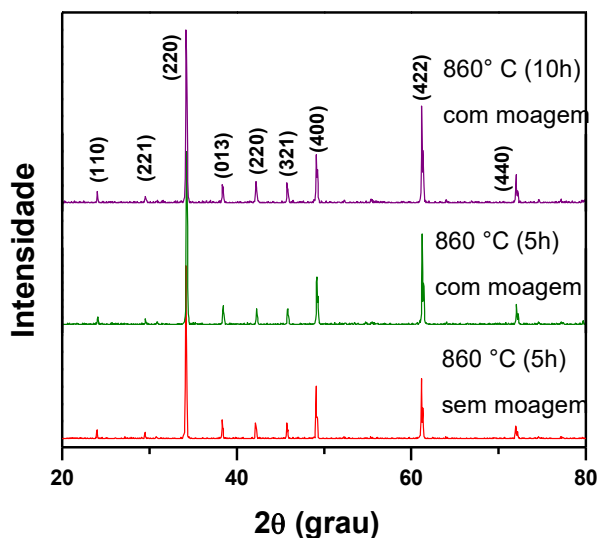


Figura 4: Difratomogramas de raios x do pó calcinado a 860°C por 5 h sem e com moagem intermediária, e calcinado por 10 h.

A fase do BCTO está indicada pelos índices de Miller. Ainda é possível identificar fases intermediárias que não desaparecem ao longo do processo, porém com reflexões de baixa intensidade. Este resultado mostra que a etapa intermediária não foi efetiva para promover total homogeneização dos componentes na mistura.

A Figura 5 mostra difratogramas de raios X das amostras sinterizadas em temperaturas variando de 900 a 970°C com o tempo de patamar fixo em 2 h.

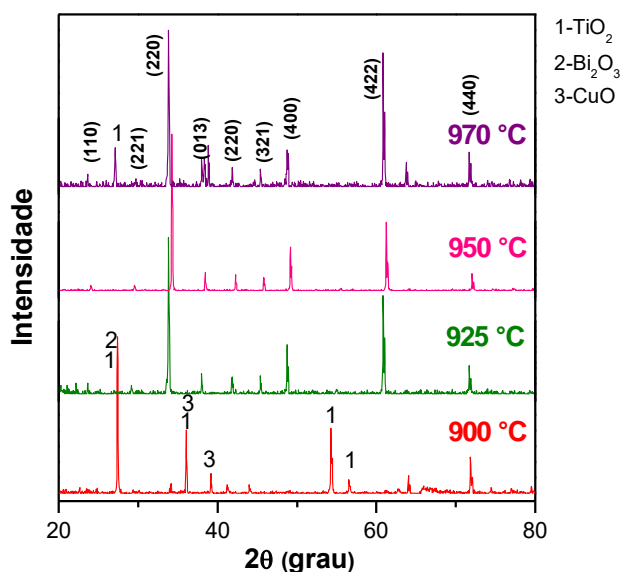


Figura 5: Difratomogramas de raio X das pastilhas após a sinterização em diversas temperaturas por 2 h.



Observa-se que após sinterização a 900°C, as amostras não apresentam os picos característicos do BCTO. Estas amostras foram preparadas com o pó calcinado a 860°C, que já apresentavam a fase desejada. Este resultado sugere que, nesta temperatura, na superfície das pastilhas houve reação de decomposição. As amostras sinterizadas a 925 e 950°C apresentam predominantemente a fase característica do BCTO, e reflexões de muito baixa intensidade de fase secundária. Embora o teor das fases secundárias não tenha sido determinado, este é desprezível, dentro da precisão da técnica utilizada. Na temperatura de 970°C a amostra mudou de coloração. O difratograma de raios X apresenta picos característicos do TiO<sub>2</sub> em meio às fases do BCTO. Isto mostra que esta temperatura já é muito elevada, e que há tendência de decomposição da fase desejada.

A Tabela 2 sumariza os resultados de densidade relativa para as diversas temperaturas de sinterização.

Tabela 2: Densidades relativas das amostras compactada e sinterizadas.

Temperatura (°C)	Densidade geométrica (%)	Densidade hidrostática (%)
-	41,5 <sup>&amp;</sup>	-
900	80,9	-
925	87,5	92,0
950	91,5	97,0
970	92,2	97,4

<sup>&</sup> densidade a verde.

O aumento da temperatura de sinterização promoveu aumento da densidade, como esperado. A partir dos resultados obtidos, foi possível determinar que a temperatura de sinterização mais adequada é 950°C, para a temperatura de calcinação de 860°C.

## CONCLUSÕES

A cerâmica Bi<sub>2/3</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> foi preparada pelo método convencional de reação em estado sólido em diferentes temperaturas de calcinação. Foi possível obter a

fase perovskita em temperaturas inferiores às usuais (acima de 900°C) com apenas 850°C. A temperatura de 860°C foi a mais adequada no processo, pois foi a que apresentou menor teor de fases secundárias.

Elevadas temperaturas de calcinação promoveram a sinterização do pó, o que pode prejudicar a densidade final do material.

A sinterização foi efetiva para produzir cerâmicas densas de BCTO com fase perovskita característica a 925°C.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] M.A Subramanian, Dong Li, N.Duan, B.A Reisner, A.W. Sleight, “High Dielectric constant in  $ACu_3Ti_4O_{12}$  and  $ACu_3FeO_{12}$  phases”, *Journal of Solid State Chem.* 151 (2000) 323-325.

[2] Y.Q.Tan, J. L. Zhang, W. T. Hao, G. Chen, W. B. Su, C. L. Wang, “Giant Dielectric-Permittivity Property and Relevant Mechanism of  $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$  Ceramics”, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 1100-1104.

[3] Jianjun Liu, Chun-Gang Duan, Wei-Guo Yin, W. N. Mei, R. W. Smith, J. R. Hardy, “Large Dielectric Constant and Maxwell-Wagner Relaxation in  $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ ”, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 144106.

[4] D. Szwaglerczak “Dielectric behavior of  $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$  ceramic and thick films” *J. Electroceram.* 23 (2009) 56-61.

[5] Ingrid Brytse, Per-Erik Werner, “Synthesis and structure of a perovskite related oxide,  $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ ”, *Mater. Res. Bul.*, 25 (1990) 477-483.

[6] Vanga Rajendar, B. Rajitha, K. Venkateswara Rao, “Novel sol-gel method for synthesis of  $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$  (BCTO) and its light harvesting applications” *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 26 (2015) 9661-9666.

[7] Longhai Yang, Xialian Cao, Zhao Yang, Nan Zhao, Lingling Wei, Zupei Yangm “Dielectric constant voltage and non-Ohmic characteristics of  $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$  ceramics prepared by different methods” *Ceram. Int.* 42 (2016) 2526-2533.

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ PEROVSKITE

*Polycrystalline ceramics with perovskite type structure have wide range of application in electronic devices and in the microelectronics as supercapacitors, energy storage devices and piezoelectric actuators. Among the mixed oxides with perovskite structure with giant electric permittivity (above 1,000) and low dielectric loss (lower than 1), the  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) has received great attention. Recently, a new compound,  $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (BCTO), with dielectric properties similar to those of CCTO was found. In this work, BCTO compound was prepared by the conventional method of mixing of the starting reagents followed by solid state reaction. The calcinations temperature was spanned from 850 to 900°C. Characterization of the product material was carried out by scanning electron microscopy and X-ray diffraction experiments for microstructure observation and phase characterization, respectively. The main results evidence the possibility of reduction of the calcinations temperature to 860°C to obtain the crystalline phase characteristic of BCTO avoiding premature sintering of the powder particles. Relatively high densities were obtained after sintering below 1000°C.*

**Keywords:** perovskite, solid state reaction, sintering.