

## INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Ca NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO SrTiO<sub>3</sub>

T. G. Fujimoto, E. N. S. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares -IPEN

R. do Matão, Travessa R, 400, 05508-000, S. Paulo, SP, Brasil

[talita.fujimoto@usp.br](mailto:talita.fujimoto@usp.br); [enavarro@usp.br](mailto:enavarro@usp.br)

### RESUMO

*O titanato de estrôncio (SrTiO<sub>3</sub>) possui estrutura cristalina do tipo perovskita, e materiais com esta estrutura são utilizados para diversas aplicações, tais como, sensores, atuadores, supercapacitores, dentre outros. O titanato de estrôncio puro ou contendo aditivos vem sendo intensivamente investigado, devido suas interessantes propriedades. Neste trabalho, foi estudada a influência de diferentes teores de Ca (1; 2,5 e 5% mol Ca) na microestrutura e propriedades elétricas no SrTiO<sub>3</sub>. As amostras foram caracterizadas por meio de medidas de densidade, difração de raios X para identificação de fases cristalinas, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica, para análise da microestrutura, e espectroscopia de impedância para a determinação da condutividade elétrica. Os resultados obtidos mostram que amostras sinterizadas a 1500°C/6 h independente do teor de aditivo utilizado apresentam alta densidade (>99%). Amostras contendo 1% mol Ca apresentam fase única e tamanho médio de grãos de 10,6 µm. Maiores valores de condutividade elétrica foram obtidos para amostras contendo 2,5% mol Ca.*

*Palavras-chave: titanato de estrôncio, microestrutura e propriedades elétricas.*

## INTRODUÇÃO

O titanato de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) possui estrutura cristalina do tipo perovskita. Materiais cerâmicos com este tipo de estrutura são utilizados para diversas aplicações, tais como: sensores, atuadores piezoelétricos, supercapacitores, entre outros [1-3].

Devido suas interessantes propriedades físicas (termoelétrica, permissividade elétrica, armazenamento de energia), o  $\text{SrTiO}_3$  vem sendo intensamente estudado. Essas propriedades podem ser obtidas variando fatores internos, como composição, estrutura, defeitos, orientação, ou variando fatores externos, como temperatura e pressão [4-6].

A distorção dos parâmetros de rede, ocasionada pela utilização de dopantes, tem importante influência na estrutura do cristal. Os efeitos do uso de dopantes no  $\text{SrTiO}_3$  têm sido bastante investigados quanto à sua microestrutura, defeitos, densidade, propriedades elétricas e dielétricas, dentre outras [7-9].

Mais recentemente, os efeitos resultantes da introdução de aditivos nas propriedades elétricas e dielétricas do  $\text{SrTiO}_3$  tem recebido atenção. Zhang e colaboradores [10] estudaram os efeitos da adição de Ca nas propriedades de armazenamento de energia e na condutividade elétrica do  $\text{SrTiO}_3$ . A energia de ativação do processo de condução resultou em valores entre 0,9 e 1,03 eV dependendo do teor de Ca. Concluíram que o Ca tem pouco impacto na condutividade elétrica do  $\text{SrTiO}_3$ .

Neste trabalho, foi utilizado o Ca como aditivo no  $\text{SrTiO}_3$  comercial. Os compactos foram sinterizados pelo método convencional em diversas temperaturas e tempos de patamar. O principal objetivo deste trabalho foi relacionar a microestrutura com as propriedades elétricas do  $\text{SrTiO}_3$  contendo Ca como aditivo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste trabalho foram o  $\text{SrTiO}_3$  comercial (99%, Sigma Aldrich) e  $\text{CaCO}_3$  (P.A., Vetec Química Fina). O álcool polivinílico, PVA (86,09 g/mol, QEEL) foi utilizado como auxiliar na compactação.

Para a preparação do SrTiO<sub>3</sub> contendo Ca, quantidades estequiométricas dos materiais de partida previamente secos foram pesadas, misturadas em misturador mecânico (Túrbula, modelo T2C) por 1 h em álcool isopropílico e secas novamente a 40°C. O PVA foi adicionado por mistura no teor de 2% em massa.

O CaCO<sub>3</sub> (P.A., Vetec Química Fina) foi adicionado ao SrTiO<sub>3</sub> comercial por mistura dos reagentes de partida nos teores: 1; 2,5 e 5% mol de Ca.

Amostras cilíndricas foram obtidas por prensagem uniaxial (300 kgf = 50 MPa) seguida de isostática a frio (15.000 psi ≈ 103 MPa).

A sinterização dos compactos foi feita ao ar em forno resistivo tipo caixa (Lindberg, BlueM). A temperatura de patamar foi 1500°C e o tempo de patamar de 6 h.

A caracterização estrutural das amostras na forma de pó e de compacto foi feita por meio da técnica de difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance), no intervalo angular de 20-80°, 2θ, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 a 5 s utilizando a radiação Kα do Cu (λ=1,5405 Å) e filtro de Ni. A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação do perfil de difração experimental com o de ficha *Powder Diffraction File* (PDF) por meio do programa computacional *Search-Match*. Para identificação das fases utilizou-se a ficha PDF 79-174 [11, 12].

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelos métodos geométrico e de imersão em água destilada. Nestas medidas foram feitas 10 medições de cada parâmetro (diâmetro e espessura), para assegurar boa precisão dos resultados.

A microestrutura das amostras foi observada em microscópio eletrônico de varredura, FEG-SEM, (FEI, Inspect F50), e MEV, (Hitachi, modelo TM3000) com sistema de energia dispersiva (EDS) após polimento e ataque térmico da superfície das mesmas. O tamanho médio dos grãos foi estimado pelo método dos interceptos [13] utilizando o programa *ImageJ*. Para complementar o estudo da microestrutura foi feita a análise da superfície de algumas amostras sinterizadas por microscopia de força atômica, AFM no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. No modo de operação de AFM de contato intermitente foi possível obter imagens através do *Quantitative Nanomechanical Microscopy* (QNM) (Bruker, MultiMode 8), onde

um mapeamento das propriedades mecânicas da superfície pode ser gerado utilizando uma sonda de constante elástica adequada para o material em análise.

As medidas das propriedades elétricas foram feitas por espectroscopia de impedância, na frequência de 5 a 13 MHz, no intervalo de temperatura de 380 a 600°C. O equipamento utilizado foi um analisador de impedância HP 4192A, acoplado a um controlador HP 362. Os dados obtidos foram analisados por meio de programa computacional.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram feitas análise por difração de Raios X (Figuras 1 e 2) para as amostras de SrTiO<sub>3</sub> e contendo diferentes teores de Ca (1; 2,5 e 5% em mol) sinterizadas a 1500°C por 6 horas.

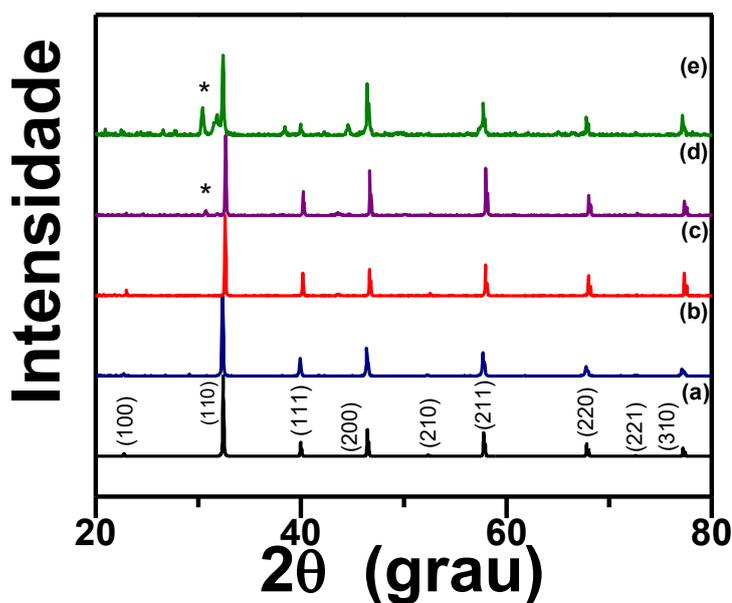


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1500°C/6 h. (a) PDF 79-174, (b) SrTiO<sub>3</sub>, (c) SrTiO<sub>3</sub> + 1% mol Ca, (d) SrTiO<sub>3</sub> + 2,5% mol Ca, (e) SrTiO<sub>3</sub> + 5% mol Ca. (\*) CaCO<sub>3</sub>

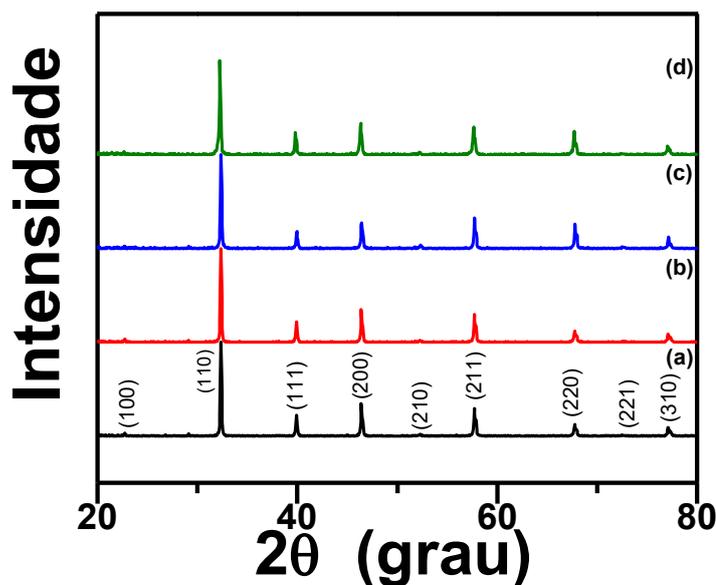


Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1500°C/6 h. (a) PDF 79-174, (b) SrTiO<sub>3</sub>, (c) SrTiO<sub>3</sub> + 2,5% mol Ca e (d) SrTiO<sub>3</sub> + 5% mol Ca.

Pode-se observar que em todos os difratogramas a fase predominante é a do SrTiO<sub>3</sub>. Porém, um pico de difração (indicado por \*) da fase cristalina CaCO<sub>3</sub> (PDF-3-670) é identificado no difratograma das amostras contendo 2,5 e 5% em mol de Ca (Figura 1). Amostras com esses teores foram lixadas e foram feitas novamente medidas de difração de raios X. A Figura 2 mostra que a fase CaCO<sub>3</sub> ocorre apenas na superfície da amostra.

Este resultado sugere que até 1% em mol de Ca no SrTiO<sub>3</sub> ocorre formação de solução sólida, e que acima deste valor há formação de fase secundária. A fase encontrada na superfície da amostra, o CaCO<sub>3</sub>, se deve provavelmente à interação de CaO com o CO<sub>2</sub> da atmosfera.

Foram realizadas observações em microscópio eletrônico de varredura e microscópio de força atômica para amostras de SrTiO<sub>3</sub> contendo Ca.

A Figura 3 mostra a micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra preparada com SrTiO<sub>3</sub> sinterizada a 1500°C/6 h.

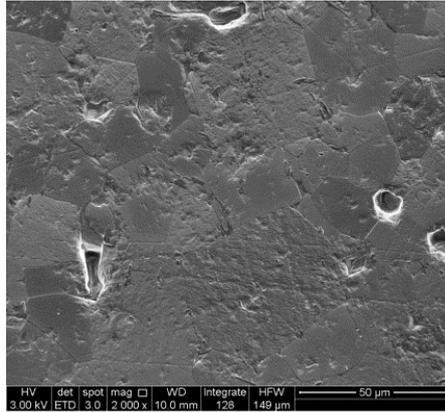


Figura 3: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra de SrTiO<sub>3</sub> comercial sinterizadas a 1500°C/6 h.

A superfície da amostra é heterogênea, alguns grãos são lisos e outros apresentam aspecto rugoso. O mesmo é possível observar nas imagens da Figura 4 obtidas em AFM, que apresentam grãos com texturas diferentes. A Figura 4 (A) foi obtida no modo de adesão em AFM, os grãos escuros possuem maior adesão e os mais claros menor.

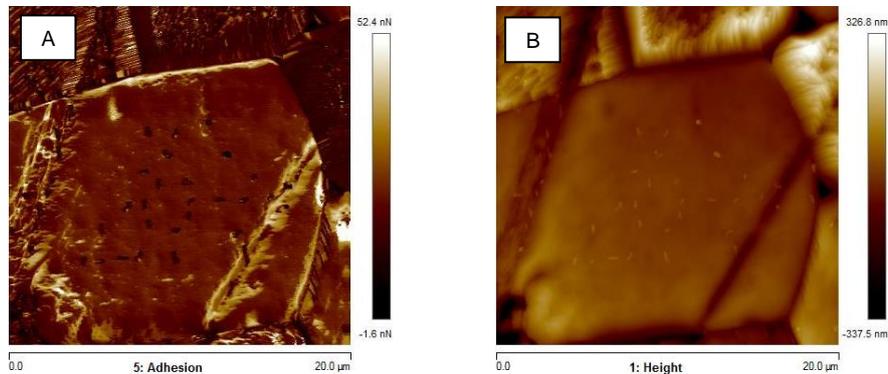


Figura 4: Micrografias obtidas em microscópio de força atômica da amostra de SrTiO<sub>3</sub> comercial sinterizadas a 1500°C/6 h. (A) Mapa de adesão (B) Altura.

A Tabela 1 sumariza os resultados de densidade relativa ( $\rho$ ) e tamanho médio de grãos (G) das amostras de SrTiO<sub>3</sub> puro e contendo Ca.

Tabela 1: Valores de densidade relativa (em  $\rho_T$ ) e tamanho médio de grãos (G) das amostras preparadas com SrTiO<sub>3</sub> contendo diversos teores de Ca sinterizadas a 1500°C/6 h.

% mol Ca	$\rho$ (%)	G ( $\mu\text{m}$ )
0	>99	28,3 $\pm$ 0,6
1	>99	10,9 $\pm$ 0,3
2,5	>99	22,1 $\pm$ 1,6
5	>99	21,0 $\pm$ 1,1

Independente o teor de aditivo foi obtida uma alta densidade. O tamanho médio de grãos diminui para 1% mol Ca e aumenta para teores até 5% mol.

A Figura 5 apresenta as amostras sinterizadas a 1500°C/6 h contendo Ca (1, 2,5 e 5% mol). Conforme o aumento do teor de Ca a coloração e geometria da amostra são alteradas. O aumento do teor diminui suas dimensões e sua coloração fica mais escura. A Tabela 1 mostra que teores de até 5% mol Ca no SrTiO<sub>3</sub> as amostras apresentam alta densidade.



Figura 5: Fotografia das amostras contendo: (a) SrTiO<sub>3</sub> + 1% mol Ca, (b) SrTiO<sub>3</sub> + 2,5% mol Ca e (c) SrTiO<sub>3</sub> + 5% mol Ca.

A Figura 6 mostra as micrografias das amostras de SrTiO<sub>3</sub> contendo Ca sinterizadas a 1500°C/6 h, elas possuem grãos grandes, poros internos e nos contornos de grãos. O aumento do teor de Ca provoca um significativo aumento do tamanho de grãos (de 1 para 2,5 e 5% mol Ca).

Pode-se observar (Figura 6) que a textura da superfície da amostra é diferente para cada grão e isto está de acordo com as imagens obtidas em AFM (Figura 7), pois a adesão dos grãos é diferente.

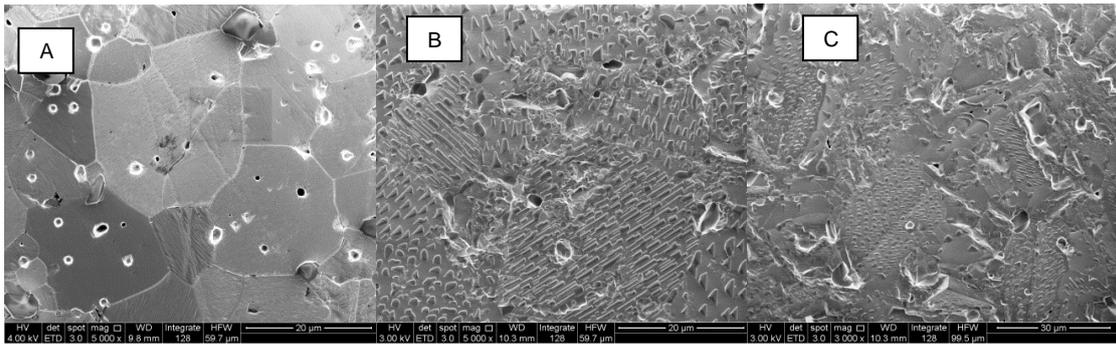


Figura 6: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra de (A)  $\text{SrTiO}_3$  + 1% mol Ca, (B)  $\text{SrTiO}_3$  + 2,5% mol Ca e (C)  $\text{SrTiO}_3$  + 5% mol Ca sinterizada a 1500/6 h.

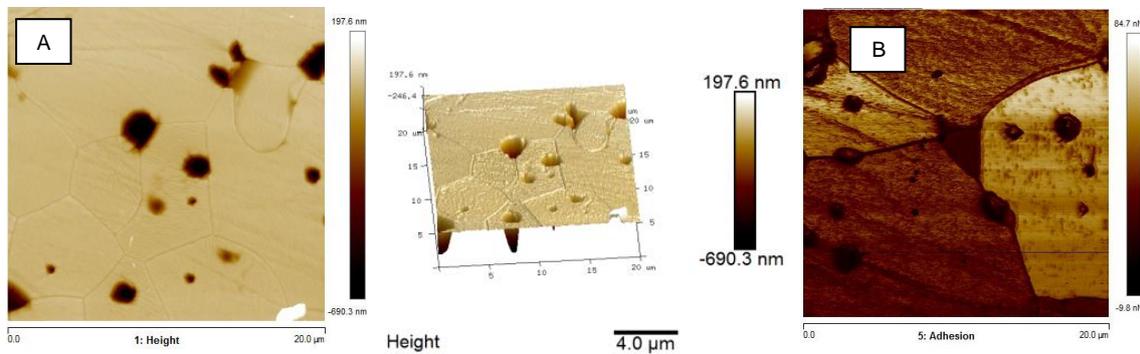
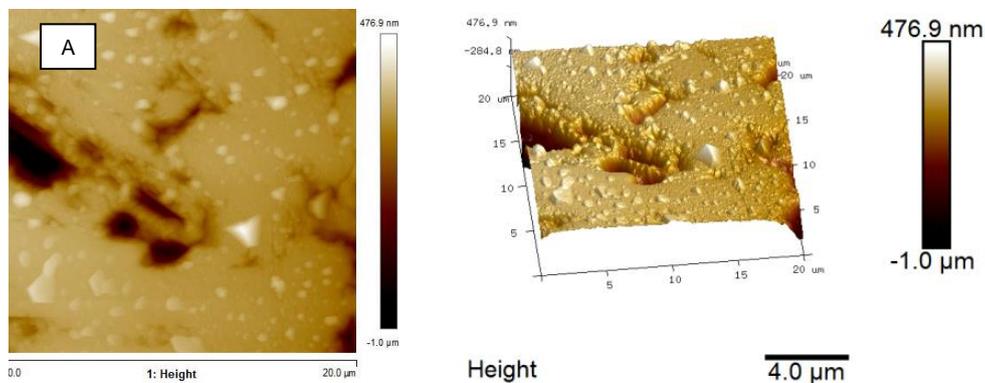


Figura 7: Micrografias obtidas em microscópio de força atômica da amostra de  $\text{SrTiO}_3$  + 1% mol Ca sinterizada a 1500°C/6 h. (A) Altura (B) Mapa de adesão.

A Figura 8 mostra imagens de AFM das amostras de  $\text{SrTiO}_3$  com 5% mol Ca sinterizadas a 1500°C por 6 horas.



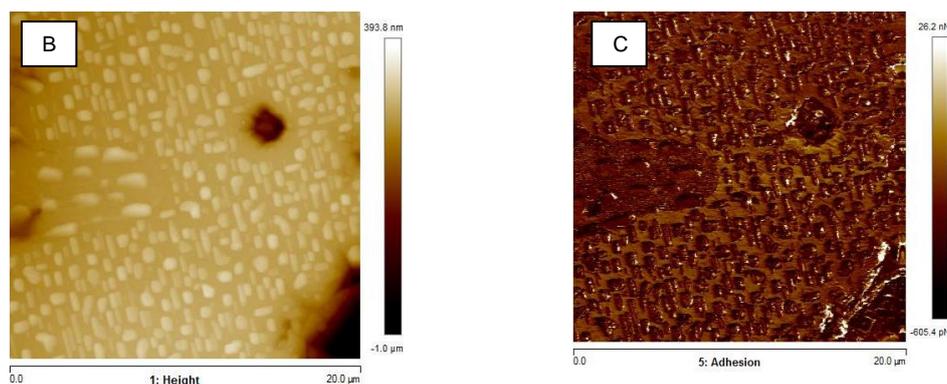


Figura 8: Micrografias obtidas em microscópio de força atômica da amostra de (A) e (B)  $\text{SrTiO}_3$  + 5% mol Ca sinterizada a 1500°C/6 h. (C) Mapa de adesão.

É possível observar regiões elevadas, que são características de precipitação de fase secundária. As alturas dessas regiões variam de 50 a 400 nm. A Figura 8 (C) apresenta o mapa de adesão desta amostra, onde é possível perceber diferença nas superfícies dos grãos e observar o contorno de grão.

Para finalizar, serão mostrados resultados de medidas da condutividade elétrica de algumas amostras.

A Figura 9 mostra um único segmento de reta referente a condutividade elétrica dos grãos (esquerda) e contornos de grãos (direita) de  $\text{SrTiO}_3$  contendo 1% mol Ca, onde a energia de ativação do grão é 0,9 eV e a do contorno de grão é 1,7 eV. Para as amostras contendo 2,5 e 5 % mol de Ca o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (esquerda) apresentam dois segmentos de retas e os valores da energia de ativação são: 0,9 eV e 1,7 eV.

Esta mudança de inclinação pode estar relacionada com a fase secundária encontrada nestas amostras. É importante notar que a condutividade dos grãos e contornos de grão aumenta de 1 para 2,5% mol Ca indicando aumento na concentração de defeitos na estrutura cristalina do  $\text{SrTiO}_3$ .

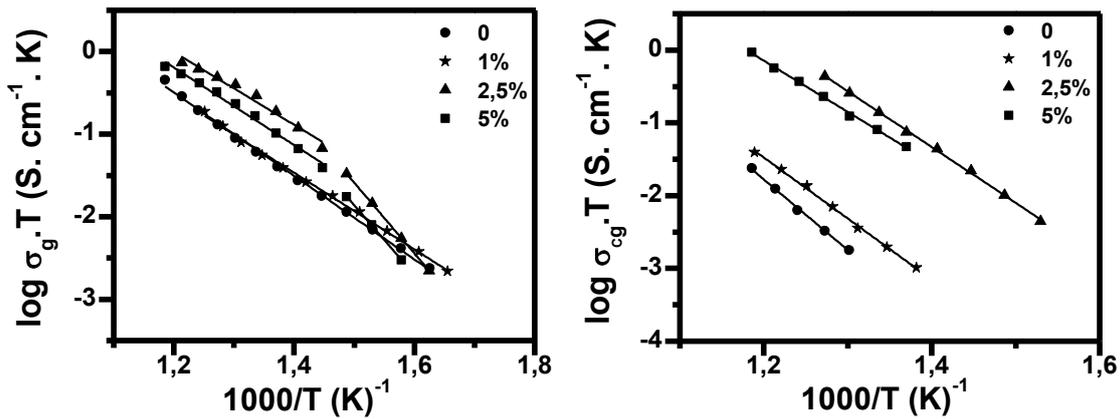


Figura 9: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (esquerda) e contornos de grãos (direita) das amostras de SrTiO<sub>3</sub> contendo 1, 2,5 e 5 % mol de Ca sinterizadas a 1500°C/6 h.

A Figura 10 mostra a condutividade elétrica dos contornos de grãos normalizada pelo tamanho médio de grãos para amostras sinterizadas a 1500°C por 6 horas de SrTiO<sub>3</sub> puro e contendo 1; 2,5 e 5% mol Ca.

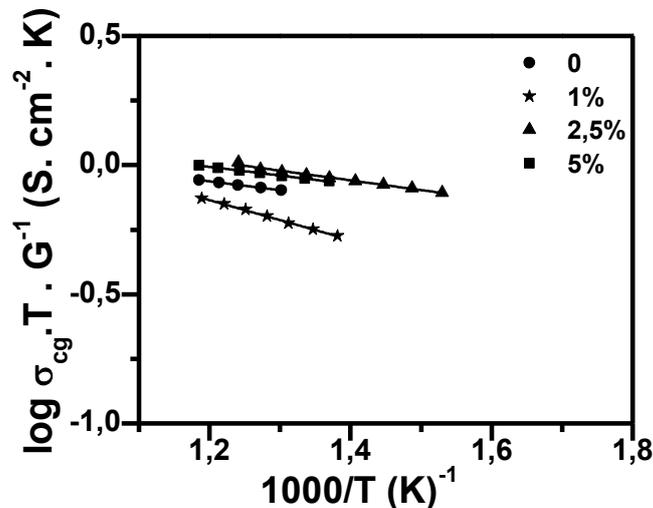


Figura 10: Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grãos normalizada pelo tamanho médio de grãos das amostras de SrTiO<sub>3</sub> e SrTiO<sub>3</sub> + 1% mol Ca, SrTiO<sub>3</sub> + 2,5% mol Ca e 5% mol Ca.

A condutividade elétrica dos contornos de grãos normalizada pelo tamanho médio de grãos diminui para 1% mol Ca, mas é mais elevada para amostras contendo 2,5%, seguida de 5% mol Ca.

## CONCLUSÕES

A fase do SrTiO<sub>3</sub> foi obtida até 1% mol de Ca no SrTiO<sub>3</sub>, acima deste valor ocorre formação de fase secundária.

A microestrutura das amostras sinterizadas consiste de grãos poligonais com tamanho médio micrométrico. Densidades relativas próximas à teórica foram obtidas na temperatura de sinterização empregada (1500°C/6 h) independente do teor de aditivo.

As medidas de condutividade elétrica mostram que a amostra contendo a adição de 1% mol Ca possui apenas um segmento de reta (como esperado) e as que contem 2,5 e 5% mol Ca apresentam dois segmentos de retas referentes à condutividade elétrica dos grãos. A amostra de SrTiO<sub>3</sub> contendo 2,5% mol Ca apresenta maior condutividade elétrica dos grãos e contornos de grãos.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FAPESP e CNEN pelo suporte financeiro. À CAPES pela bolsa de Mestrado de um dos autores (T. G. Fujimoto).

## REFERÊNCIAS

- [1] M. Fujimoto, W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. 8 (1985) 169.
- [2] J.-H. Jeon, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 1045.
- [3] X. Zhou, O. T. Sorensen, Y. Xn, Sensors & Actuators B. 41 (1997), 177.
- [4] K. C. B. Naidu, T. S. Sarmash, M. Maddaiah, P. S. Reddy, D. J. Rani, T. Subbarao, J. Aus. Ceram. Soc. 52 (2016) 95.
- [5] K. Maca, V. Pouchly, Z. Shen, Integ. Ferroel. 99 (2008) 114.
- [6] H. Chang, K. Liu, J. Mater. Res. 10 (1995) 2052.
- [7] P. Blennow, A. Hagen, K. K. Hansen, L.R. Wallenberg, M. Mogensen, Solid State Ionics 179 (2008) 2047.
- [8] E. R. Vance, J. V. Hanna, J. H. Hadley, Adv. in App. Ceram. 111 (2012) 94.
- [9] O. Jongprateep, J. Palomas, Ceram. Int. 41 (2015) 192.
- [10] G.-F. Zhang, H. Liu, Z. Yao, M. Cao, H. Hao, J. Mater Sci: Mater Electron 26 (2015) 2726.
- [11] S. A. Howard, J. K. Yau, H. U. Anderson, J. Appl. Phys. 65 (1989) 1492.
- [12] Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997).
- [13] M. J. Mendelson, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 443.

## INFLUENCE OF Ca ON MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SrTiO<sub>3</sub>

### ABSTRACT

*Strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>) has a perovskite crystalline structure, materials with this structure are used in many applications, such as, sensors, actuators, supercapacitors, and others. Due to these interesting properties, either pure or doped SrTiO<sub>3</sub> have been extensively investigated. In this work, the influence of Ca addition (1, 2.5 and 5% mol Ca) on the microstructure and electrical properties of SrTiO<sub>3</sub> was investigated. Samples were characterized by density measurement, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and impedance spectroscopy. The results show that samples sintered at 1500°C/6 h exhibit high densities (>99%), independent on the additive content. The average grain size of SrTiO<sub>3</sub> with 1 mol% Ca samples is  $10.6 \pm 0.6 \mu\text{m}$ . High electrical conductivity was obtained for 2.5% mol Ca addition.*

*Keywords: strontium titanate, microstructure and electrical properties.*