

# Caracterização da perovskita $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ consolidada por sinterização assistida por campo elétrico

## *(Characterization of the perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ consolidated by field-assisted sintering)*

*E. de Carvalho<sup>1</sup>, M. Bertoletti<sup>2</sup>, I. F. Machado<sup>2</sup>, E. N. S. Muccillo<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Caixa Postal 11049, S. Paulo, S. Paulo, SP 05508-000*

<sup>2</sup>*Escola Politécnica, Universidade de S. Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2231, S. Paulo, SP 05508-010  
emsdcarvalho@gmail.com*

### Resumo

A perovskita  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  foi consolidada pela técnica de sinterização assistida por campo elétrico. Foi investigada a influência do tempo e da temperatura de sinterização na estrutura cristalina, na microestrutura e nas propriedades dielétricas da cerâmica policristalina. As amostras foram sinterizadas entre 750 e 930 °C, por tempos de 1 a 8 min. Os pós foram calcinados a 900 °C durante 18 h. As pastilhas foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de impedância. O padrão da difração de raios X apresenta a estrutura do tipo perovskita e o parâmetro de rede calculado é de 7,40 Å. A densidade hidrostática aumenta com o aumento do tempo e da temperatura de sinterização. A observação das imagens do microscópio eletrônico de varredura revelam uma microestrutura heterogênea para todas as amostras. As perdas dielétricas são inferiores aos valores apresentados por outras técnicas de consolidação. A permissividade dielétrica é aproximadamente  $10^3$  a 1 kHz. O aumento do tempo e da temperatura de sinterização torna as amostras friáveis.

**Palavras-chave:** sinterização, CCTO, propriedades dielétricas.

### Abstract

Polycrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics were prepared by the field-assisted sintering technique. The effects of the dwell time and temperature on structural, microstructural and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics have been investigated. Powder mixtures were calcined at 900 °C for 18 h before consolidation. The dwell temperatures and times range between 750 and 930 °C and 1 to 8 min, respectively. Sintered pellets were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy. X-ray diffraction patterns show evidences of a single-phase perovskite-type structure and the calculated lattice parameter is 7.40 Å. The hydrostatic density increases slightly with increasing dwell time and temperature. Scanning electron microscopy observations revealed a heterogeneous microstructure for all samples. The dielectric loss remains constant over a wide temperature range. The obtained permittivity is approximately  $10^3$  at 1 kHz. The increase of the dwell temperature was found to produce a brittle ceramic.

**Keywords:** sintering, CCTO, dielectric properties.

## INTRODUÇÃO

A tendência de miniaturizar os aparelhos eletrônicos tem sido observada nos últimos anos, mas para que isto aconteça há a necessidade de encontrar materiais dielétricos com elevado valor da constante (ou permissividade) dielétrica e simultaneamente ter baixas perdas dielétricas. Também é importante que estes materiais sejam estáveis à variação de temperatura [1, 2].

O óxido misto  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, dentro da gama de temperaturas de -238 a 1000 °C, com uma estrutura do tipo perovskita de fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , onde a posição A é partilhada pelos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  e a posição B é ocupada pelo cátion  $\text{Ti}^{4+}$  [3, 4]. Esta estrutura é distorcida devido à

incompatibilidade de tamanho e natureza dos cátions na posição A. A propriedade que vem sendo mais estudada no CCTO é a permissividade dielétrica. Desde os primeiros estudos reportados foi identificada como de origem extrínseca a constante dielétrica gigante do CCTO [3, 4]. Disso resulta uma variação considerável nos valores obtidos, dependendo das condições de preparação e de processamento. Os valores reportados para a constante dielétrica do CCTO, a 1 kHz, variam de  $10^3$  a  $10^5$  à temperatura ambiente [5].

Apesar da grande diversificação no processamento, quando o método convencional é utilizado a mistura estequiométrica dos materiais de partida é geralmente calcinada entre 900 e 950 °C, moída por tempo até 24 h e, antes da conformação, é adicionado um ligante, em geral o álcool polivinílico, PVA. Após conformação, os compactos

são sinterizados ao ar em temperaturas entre 1050 e 1100 °C por tempos de 1 a 24 h [5, 6]. O CCTO sinterizado apresenta uma microestrutura heterogênea e pouco usual, constituída de grãos semicondutores e micro domínios internos, e contornos de grão com características isolantes [5, 6]. Foi sugerido, por outro lado, que em amostras sintetizadas quimicamente a constante dielétrica varia consideravelmente de  $10^4$  a  $10^5$  [7-9].

Neste trabalho foi feito um estudo sistemático do efeito de uma técnica de sinterização diferente da convencional nas propriedades do CCTO. Para isto, foram consolidadas amostras de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  pelo método de sinterização por descarga de plasma, ou assistida por campo elétrico, ou ainda “spark plasma sintering”. Estas amostras foram utilizadas no estudo do efeito do tempo e da temperatura de sinterização na microestrutura e nas propriedades dielétricas.

## EXPERIMENTAL

A composição  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  foi preparada pelo método convencional partindo dos precursores:  $\text{CaCO}_3$  (Vetec Química Fina Ltda., 99%),  $\text{CuO}$  (Alfa Aesar, 99,7%) e  $\text{TiO}_2$  (anatase). Os pós foram pesados estequiometricamente de modo a obter a composição  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  e foram colocados em recipiente de polietileno com meios de moagem de zircônia tetragonal policristalina (TZP) e acetona, para homogeneização por 1,25 h em misturador mecânico (Turbula, T2C). Em seguida, a mistura foi seca em estufa a 40 °C e, no final, desaglomerada em almofariz de ágata. A calcinação foi a 900 °C durante 18 h. A mistura calcinada foi novamente desaglomerada em almofariz. Não foi utilizado ligante ou outro aditivo. A conformação e sinterização foram feitas simultaneamente por descarga de plasma (SPS 1050 Dr. Sinter Syntex, Inc.). Neste método de consolidação o pó solto ou pré-compactado é introduzido em um molde de grafita, que é rapidamente aquecido sob pressão. A Fig. 1 mostra uma imagem (esquerda) e o esquema da câmara de pressão com a matriz de grafita e demais componentes (direita).

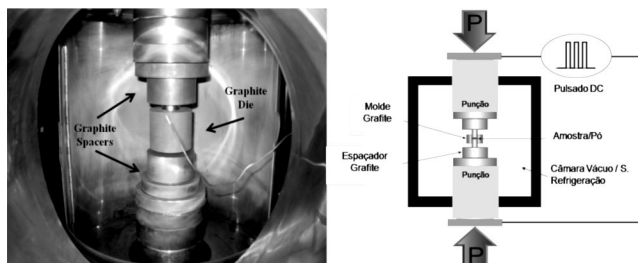


Figura 1: Imagem (esquerda) e esquema (direita) do dispositivo utilizado na sinterização assistida por campo elétrico.  
[Figure 1: Picture (left) and schematic (right) of the apparatus used in spark plasma sintering].

Os pós foram introduzidos num molde de grafita sendo revestido por uma folha de grafita nas paredes do molde e na superfície dos punções. Os principais parâmetros

Tabela I - Nomenclatura e parâmetros de sinterização.  
[Table I - Nomenclature and sintering parameters.]

Amostra #	diâmetro do molde (mm)	temperatura (°C)	pressão (MPa)	tempo (min)
2	30	750	50	2
4	30	850	50	2
6	20	900	60	1
7	20	900	60	5
8	20	915	60	2
10	20	900	60	8
11	20	930	60	2
12	20	915	60	5
13	20	900	60	2

experimentais da técnica são: temperatura e tempo de patamar, taxa de aquecimento, pressão aplicada (valor e duração) e condições de pré-aquecimento. A Tabela I lista os principais parâmetros usados nos vários experimentos. De forma geral foram variados: a temperatura (750-930 °C) e o tempo (1 e 8 min) de patamar, o diâmetro do molde (20 e 30 mm) e a pressão de compactação (50 a 60 MPa). A principal vantagem desta técnica consiste numa abordagem efetiva para se obter a densificação de compactos com pouco crescimento dos grãos.

A identificação das fases foi feita por difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) num intervalo de  $2\theta$  de 20 a 80° com passo de 0,05° por 3 s, com radiação do  $\text{CuK}\alpha$ . A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de imersão em água destilada. A microestrutura foi observada em microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL30). Estimativas da composição de materiais sinterizados foram feitas com base nos resultados de espectroscopia de energia dispersiva. Determinação de teor de carbono residual foi feita por cromatografia gasosa (Leco). O tamanho médio de grãos foi estimado pelo método dos interceptos. As medidas elétricas foram feitas por espectroscopia de impedância (HP 4192A) num intervalo de frequências de 5 Hz a 13 MHz, com sinal AC de 500 mV, desde a temperatura ambiente até 200 °C. Prata foi o material usado como eletrodo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente serão discutidos os parâmetros de sinterização utilizados para melhor se entender os seus efeitos na microestrutura e, por consequência, nas propriedades dielétricas.

A Fig. 2 mostra imagens das amostras após sinterização a 750 e 850 °C durante 2 min.

A Fig. 2 mostra, como exemplo, a foto da amostra após sinterização a 850 °C por 2 min. A amostra consolidada a 850 °C, bem como as demais amostras obtidas em temperaturas mais elevadas, apresentou resistência mecânica suficiente para manuseio. A amostra sinterizada

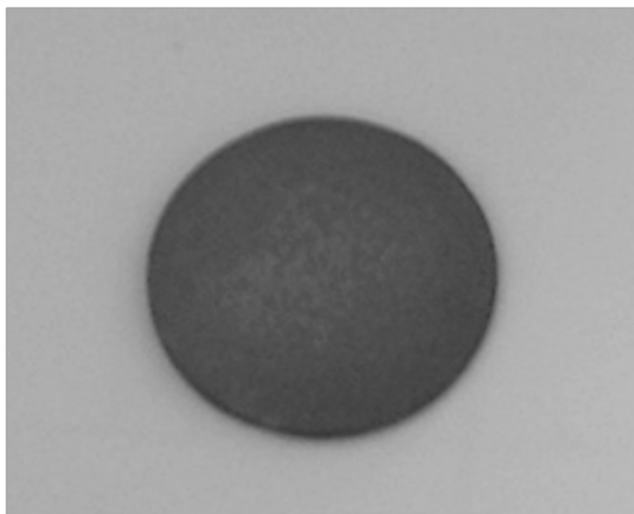


Figura 2: Foto da amostra sinterizada a 850 °C durante 2 min.  
[Figure 2: Photograph of sample sintered at 850 °C for 2 min.]

a 750 °C trincou durante a extração do molde de grafita. Todas as amostras apresentam na sua superfície externa uma camada de carbono que foi removida antes das análises.

#### Parâmetros de sinterização

A Fig. 3 mostra a evolução dos parâmetros de sinterização, num experimento típico até 850 °C com tempo de residência de 2 min.

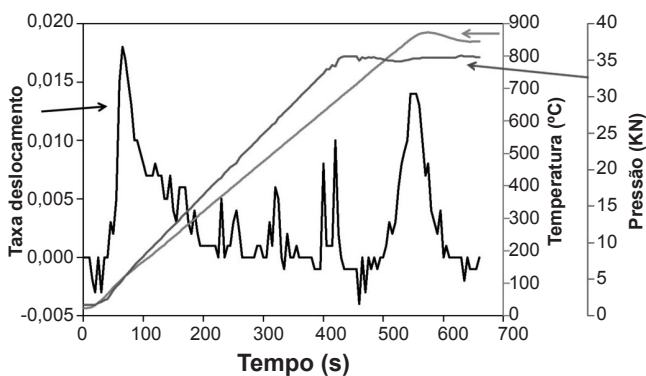


Figura 3: Evolução, em função do tempo, dos parâmetros de sinterização: taxa de deslocamento, temperatura e pressão no experimento realizado a 850 °C/2 min.

[Figure 3: Evolution of experimental parameters, displacement rate, temperature and pressure, as function of time, at 850 °C/2 min]

Durante o aquecimento a pressão aumenta linearmente até o valor máximo e permanece aproximadamente constante durante o patamar. Não é aplicada pressão durante o resfriamento. A temperatura, medida por um termopar, também aumenta linearmente até o patamar com taxa de 100 °C/min. A taxa de deslocamento exibe um máximo logo no início do processo. Este máximo está provavelmente associado com a otimização do empacotamento das partículas. O máximo na taxa de deslocamento relacionado

com a sinterização ocorre acima de 800 °C. Para as condições empregadas, o início da sinterização dá-se a cerca de 783 °C.

#### Difração de raios X

A Fig. 4 mostra difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 900 °C por vários tempos.

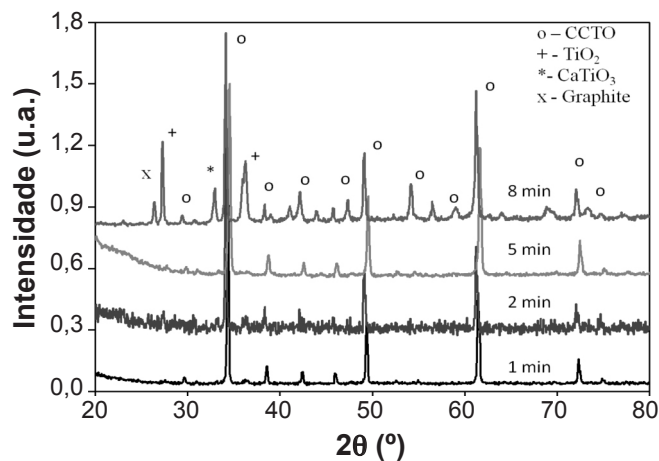


Figura 4: Difratogramas de raios X das amostras de CCTO sinterizadas a 900 °C durante 1, 2, 5 e 8 min.

[Figure 4: X-ray diffraction patterns of CCTO samples sintered a 900 °C for 1, 2, 5 and 8 min.]

Todas as amostras apresentam a fase perovskita característica do CCTO. Picos de difração típicos do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{CaTiO}_3$  também foram detectados, com maior intensidade na amostra sinterizada por 8 min e desprezível naquela sinterizada por 5 min. Resultado similar foi obtido anteriormente [10], e foi atribuído à decomposição da fase CCTO limitada à superfície das amostras. Na amostra consolidada por 8 min foi também detectado um pico a  $2\theta$  igual a  $26^\circ$  (JCPDF # 1-460) que ressalta a contaminação com carbono.

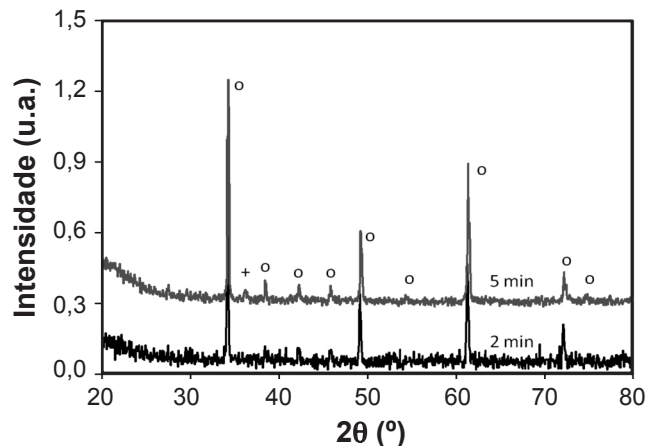


Figura 5: Difratogramas de raios X das amostras de CCTO sinterizadas a 915 °C durante 2 e 5 min.

[Figure 5: X-ray diffraction patterns of CCTO samples sintered a 915 °C for 2 and 5 min.]

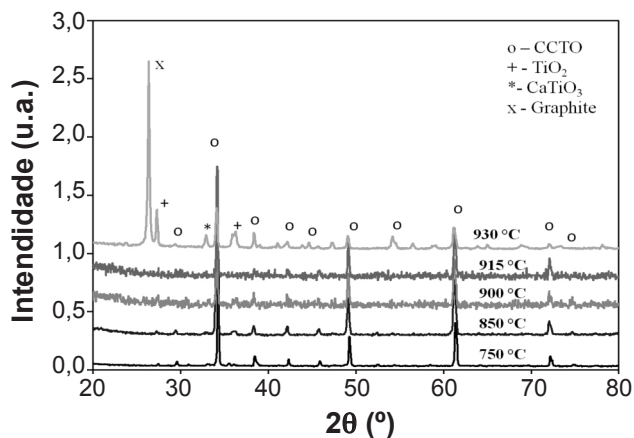


Figura 6: Difratomogramas de raios X das amostras de CCTO sinterizadas a diversas temperaturas por 2 min.

[Figure 6: X-ray diffraction patterns of CCTO samples sintered at different temperatures for 2 min.]

Os resultados de cromatografia gasosa evidenciaram que nas amostras consolidadas a 900 °C durante 2 e 8 min, a percentagem de carbono é de 0,023 e 0,214, respetivamente. Isto significa que mesmo a baixas temperaturas (< 1000 °C) a contaminação da amostra pelo molde de grafita é considerável e depende do tempo de sinterização.

A Fig. 5 mostra difratogramas de raios X das amostras consolidadas a 915 °C por vários tempos.

As amostras apresentam a fase perovskita mas só a amostra sinterizada durante 2 min apresenta esta fase como única. Na amostra sinterizada durante 5 min foi também detectado um pico extra que pertence ao  $\text{TiO}_2$ .

A Fig. 6 mostra os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 750, 850, 900, 915 e 930 °C por 2 min.

Todas as amostras apresentam a fase perovskita. O difratograma de raios X da amostra sinterizada a 915 °C por 2 min não exhibe nenhum pico de difração de fases secundárias. Isto, entretanto, pode estar relacionado com o polimento desigual das amostras para a remoção da fita de carbono. Nas amostras consolidadas a 750, 850 e 900 °C existem dois picos extras que pertencem ao  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$ . A amostra consolidada a 930 °C apresenta a fase perovskita, as fases  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$ , e uma fase do carbono introduzido na amostra durante a sinterização. Os resultados de difração de raios X das Figs. 4-6 mostram que a fase  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  é formada em todas as temperaturas empregadas neste

Tabela II: Valores de densidade relativa obtidos em função do tempo e da temperatura de sinterização.

[Table II: Relative density values obtained as function of sintering time and temperature.]

Temperatura (°C)	1	2	5	8
750	-	55	-	-
850	-	76	-	-
900	75	77	93	94
915	-	84	96	-

trabalho. A decomposição está possivelmente relacionada com a mudança de valência do cobre devido à atmosfera redutora durante a consolidação. A Tabela II sumariza os resultados de densidade relativa obtidos nos diversos experimentos. O valor da densidade teórica utilizado foi 5,0336, calculado através do valor do parâmetro de rede calculado por DRX e comparado com a ficha (JCPDS 75-2188), na qual é atribuída a estrutura perovskita (grupo espacial  $Im3$ ) característica do CCTO. O parâmetro de rede calculado é de 0,740 nm, em acordo com trabalhos anteriores [1, 2, 11]. Não foram consideradas as densidades das demais fases para o efeito de cálculo.

As densidades das amostras sinterizadas por 1 e 2 min são relativamente baixas, mas aumentam consideravelmente após 5 min, tendendo a se estabilizar. Isto evidencia que para tempos superiores a 5 min o crescimento dos grãos é o efeito dominante. Quando se sinteriza a 900 °C são necessários 5 min para se obter uma densidade relativa superior a 90%.

#### Tamanho de grão

A Tabela III lista os valores de tamanho médio de grão das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas durante 2 min e sinterizadas a 900 °C a diferentes tempos.

Tabela III - Valores de tamanho médio de grão das amostras consolidadas.

[Table III: Mean grain size values for sintered samples.]

2 min, Temperatura (°C)	Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )	900 °C, Tempo (min)	Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )
750	1,06	1	1,07
850	1,16	2	1,20
900	1,20	5	1,22
915	1,35	8	1,30

O valor do tamanho médio de grão aumenta com a temperatura de sinterização e com o tempo de sinterização, como esperado, mas a variação é relativamente pequena.

#### Microestrutura

Para melhor comparação os dados de microscopia estão organizados por temperatura (900 °C) e por tempo (2 min). A Fig. 7 mostra as micrografias das amostras sinterizadas a 900 °C durante tempos diferentes.

As micrografias mostram que a microestrutura é heterogênea; existem algumas regiões densas, mas estas são intercaladas com outras com porosidade substancial. Embora ocorra crescimento de grão com o aumento do tempo de sinterização, este crescimento não é significativo.

As Figs. 8 a e b mostram uma microestrutura típica de amostras com baixa densidade, ou seja, as partículas ainda são individualizadas. A Fig. 8c existe uma região densa intercalada com uma região com porosidade. O aumento da densidade é facilmente verificado nas micrografias das Figs.



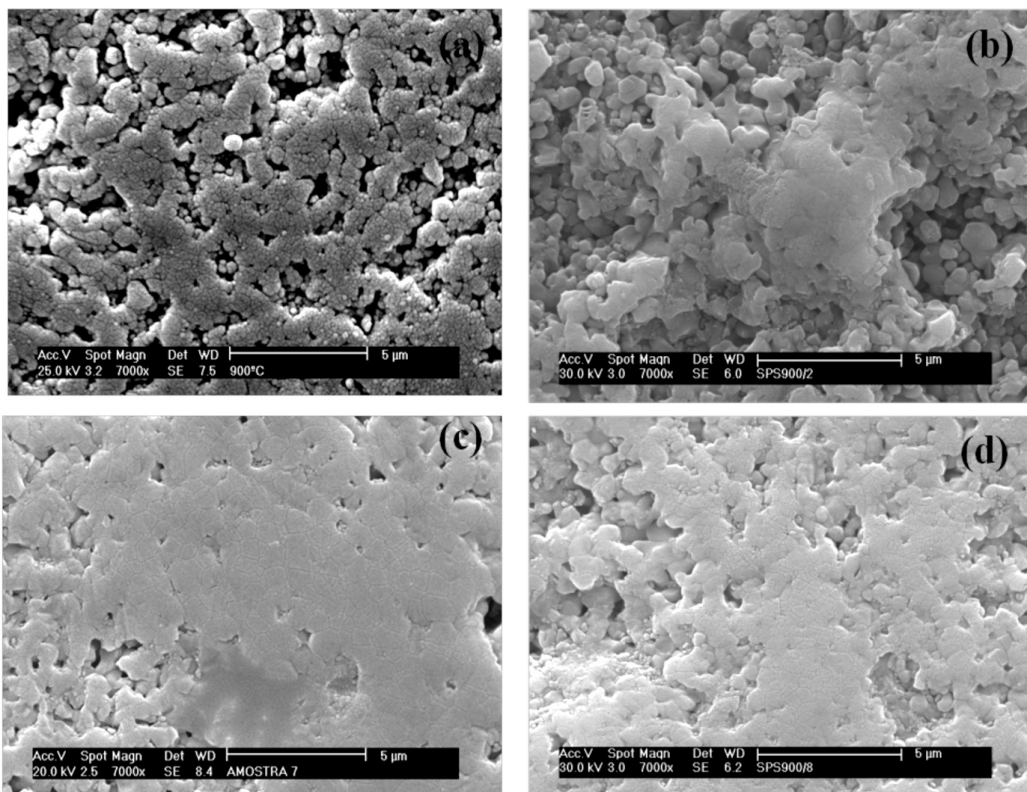


Figura 7: Micrografias obtidas em MEV da microestrutura do CCTO consolidado a 900 °C durante (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 5 min e (d) 8 min.

[Figure 7: Scanning electron microscopy micrographs of CCTO microstructure sintered at 900 °C for (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 5 min and (d) 8 min.]

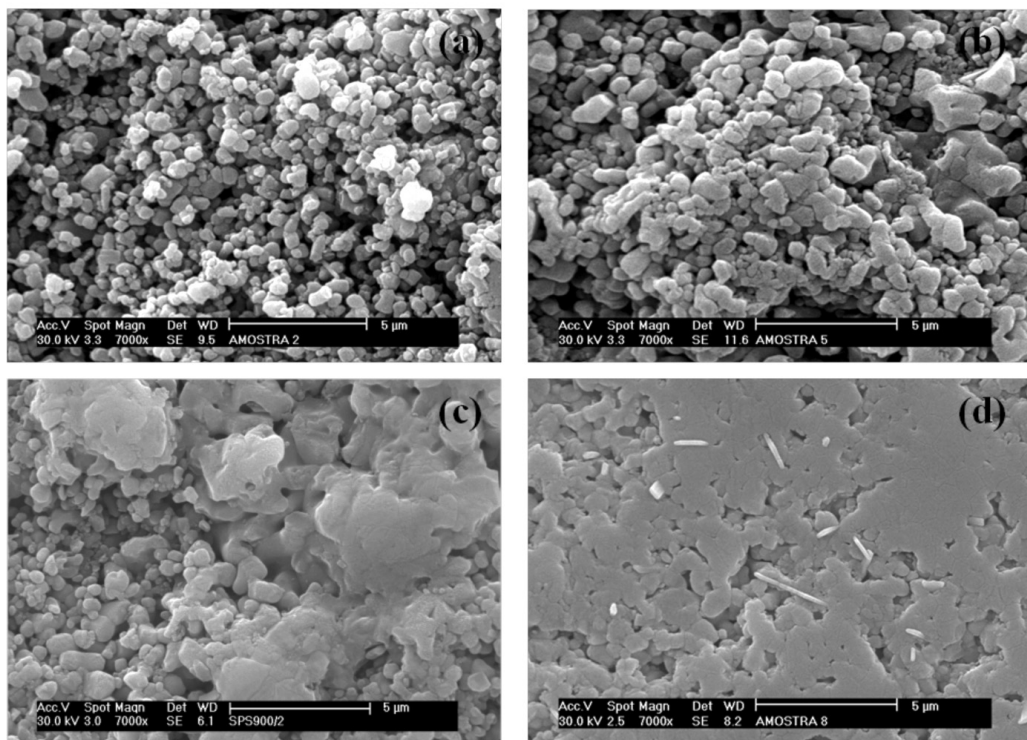


Figura 8: Micrografias obtidas em MEV da microestrutura do CCTO sinterizado durante 2 min a (a) 750 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C e (d) a 915 °C.

[Figure 8: Scanning electron microscopy micrographs of CCTO microstructure sintered for 2 min at (a) 750 °C, (b) 850 °C, (c) 900 °C and (d) 915 °C.]

8c e 8d. Na Fig. 8d a microestrutura para bem sinterizada com algumas regiões menos sinterizadas e também se observam grãos com uma forma alongada.

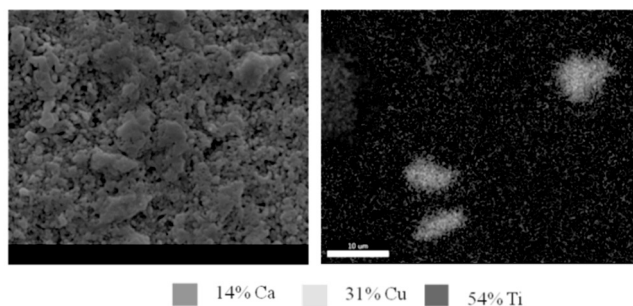


Figura 9: EDS da amostra sinterizada a 900 °C durante 2 min.  
[Figure 9: EDS image of samples sintered at 900 °C for 2 min.]

A Fig. 9 mostra o espectro de energia dispersiva, EDS (direita) da amostra sinterizada a 900 °C durante 2 min e as percentagens dos elementos da amostra. São evidenciadas regiões ricas em cálcio, cobre e titânio, em concordância com o observado por difração de raios X.

Tabela IV - Valores de teor dos elementos detetados por EDS da amostra sinterizada a 900 °C durante 2 min.

[Table IV - Values of element contents detected by EDS of the sample sintered at 900 °C for 2 min.]

Elemento	Teor (%)	[n.X/n.Ca]
Cálcio	14	1
Cobre	31	2,2
Titânio	54	3,9

Os resultados da análise semiquantitativa dos elementos, por energia dispersiva, são sumarizados na Tabela IV.

Os valores da Tabela IV mostram que houve diminuição no teor de cobre em relação à composição estequiométrica, durante a sinterização, enquanto o titânio e o cálcio mantiveram os valores aproximados aos teóricos.

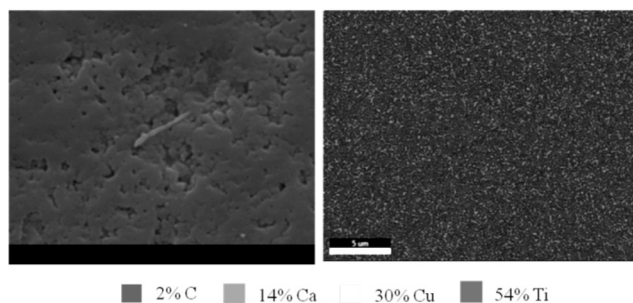


Figura 10: EDS da amostra de CCTO sinterizada a 900 °C durante 8 min.  
[Figure 10: EDS images of samples sintered at 900 °C for 8 min.]

A Fig. 10 mostra o espectro de energia dispersiva, EDS (direita) da amostra sinterizada a 900 °C durante 8 min.

Este resultado mostra que os elementos estão homogêneamente distribuídos, mas que existe perda de cobre em relação à composição estequiométrica. Os valores obtidos estão listados na Tabela V.

Tabela V - Valores dos elementos obtidos por EDS da amostra sinterizada a 900 °C durante 8 min.

[Table V: Values of elements detected by EDS from sample sintered at 900 °C for 8 min.]

Elemento	Teor (%)	[n.X/n.Ca]
Cálcio	14	1
Cobre	30	2,1
Titânio	54	3,9

Comparando os teores dos diferentes elementos nas amostras sinterizadas a 900 °C por 2 min (Tabela IV) e 8 min (Tabela V) observa-se que não há variação significativa na composição das amostras com o tempo de sinterização, e que a diminuição no teor de cobre independe deste parâmetro. Quando existe um resfriamento rápido, como no caso do método de consolidação empregado neste trabalho, há um empobrecimento de cobre, o que explica a perda de cobre significativa [12]. Ainda segundo esses autores a perda de cobre acontece em todo o volume da amostra e não apenas na superfície, o que está de acordo com os resultados de EDS obtidos neste trabalho.

#### Propriedades dielétricas

A Fig. 11 mostra a parte real da permissividade dielétrica da composição  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  após sinterização a 900 °C durante 1, 2, 5 e 8 min.

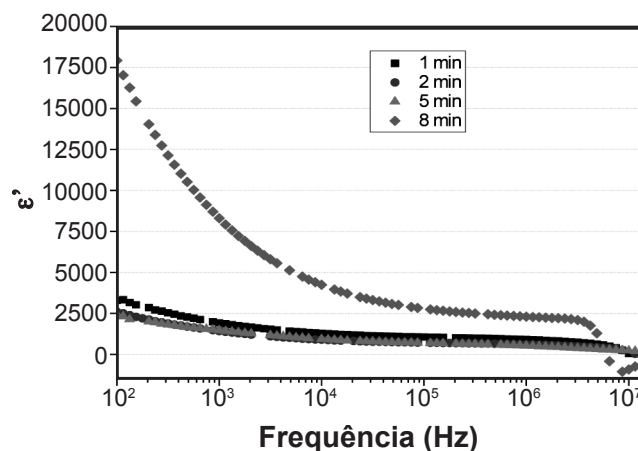


Figura 11: Parte real da permissividade dielétrica, à temperatura ambiente, após sinterização a 900 °C durante 1, 2, 5 e 8 min.  
[Figure 11: Real part of the complex permittivity, at room temperature, for samples sintered at 900 °C, for 1, 2, 5 and 8 min.]

A amostra consolidada a 900 °C durante 8 min apresenta um comportamento diferente, com a frequência e valor da constante dielétrica superior às outras amostras. Todas as

amostras apresentam duas relaxações, uma a frequências baixas e outra a frequências elevadas. A relaxação a baixas frequências está diretamente relacionada com os eletrodos, enquanto que a altas frequências corresponde à relaxação dos contornos de grão. Na amostra sinterizada por 8 min as duas relaxações são mais visíveis do que para as amostras restantes. Esta mudança pode estar relacionada com o aumento do tamanho médio de grãos.

A Fig. 12 mostra a parte imaginária da permissividade dielétrica da composição  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  após sinterização a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1, 2, 5 e 8 min.

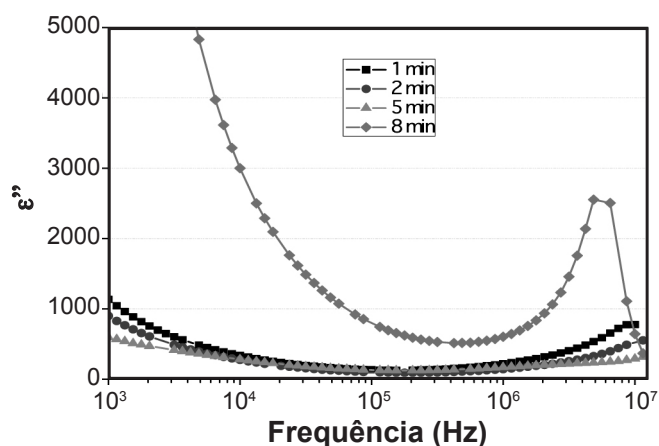


Figura 12: Parte imaginária da permissividade dielétrica da composição  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  após sinterização a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1, 2, 5 e 8 min.

[Figure 12: Imaginary part of the complex permittivity, at room temperature, for samples sintered at  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , for 1, 2, 5 and 8 min].

Este resultado confirma que existem duas relaxações na faixa de frequências investigada: uma a baixas frequências e outra a altas frequências. A amostra consolidada durante 8 min tem um comportamento diferente, como observado na Fig. 11. Pode-se afirmar que o drástico decréscimo na parte real permissividade, para frequências acima de 2 MHz, é acompanhado pelo aparecimento de um pico correspondente

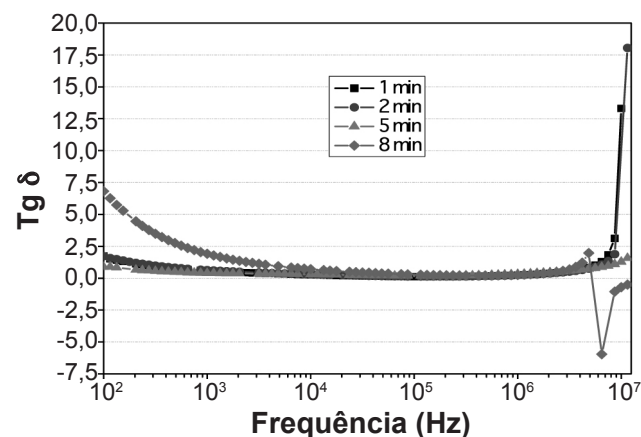


Figura 13: Perdas dielétricas em função da frequência, à temperatura ambiente, após sinterização a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1, 2, 5 e 8 min.

[Figure 13: Dielectric loss, at room temperature, for samples sintered at  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , for 1, 2, 5 and 8 min.]

no espectro da parte imaginária da permissividade dielétrica [13, 14]. Este pico pode ser devido a uma mudança na microestrutura da amostra consolidada por 8 min.

A Fig. 13 mostra a variação das perdas dielétricas em função da frequência nas amostras sinterizadas a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 1, 2, 5 e 8 min.

As curvas de perdas dielétricas têm um comportamento semelhante, excepto para a amostra sinterizada durante 8 min. Em frequências elevadas há um aumento nas perdas dielétricas, exceto para a amostra sinterizada por 8 min, para a qual as perdas são maiores a baixas frequências. Este comportamento singular da amostra sinterizada por 8 min pode estar associado com a introdução de carbono, que pode ser responsável por alterações na microestrutura.

A Tabela VI lista os valores de permissividade e das perdas dielétricas das amostras sinterizadas a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 1, 2, 5 e 8 min a 1 kHz.

Tabela VI - Valores da permissividade dielétrica,  $\epsilon'$ , e das perdas dielétricas,  $\text{tg } \delta$  para as amostras sinterizadas a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 1, 2, 5 e 8 min, a 1 kHz,  $23\text{ }^\circ\text{C}$ .

[Table VI: Values of permittivity dielectric,  $\epsilon'$ , and dielectric loss,  $\text{tg } \delta$ , for samples sintered at  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , for 1, 2, 5 and 8 min, at 1 kHz, at  $23\text{ }^\circ\text{C}$ .]

tempo (min)	$\epsilon'$	$\text{tg } \delta$
1	1921	0,59
2	1427	0,63
5	1468	0,41
8	8302	1,91

Os valores da constante dielétrica e das perdas dielétricas para os três primeiros tempos de sinterização são próximos, mas para o tempo de sinterização de 8 min o valor da constante dielétrica aumenta significativamente, embora também aumentem as perdas dielétricas. O aumento no tamanho de grão e/ou tamanho de micro domínio, poderá ser a explicação para este aumento da constante dielétrica.

A Fig. 14 mostra as curvas da parte real da permissividade

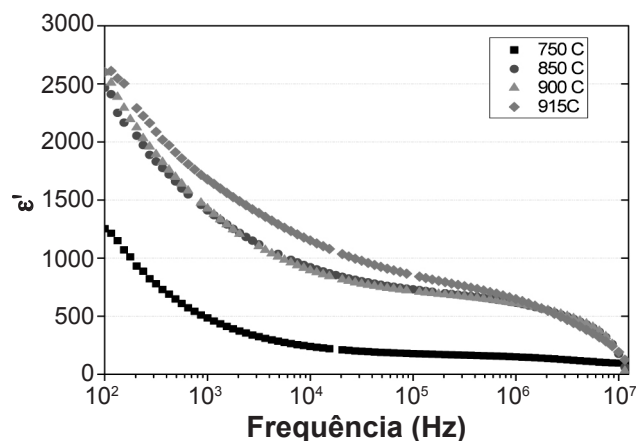


Figura 14: Parte real da permissividade complexa, à temperatura ambiente, após sinterização a 750, 850, 900 e  $915\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 min.

[Figure 14: Real part of the complex permittivity, at room temperature, of samples sintered at 750, 850, 900 and  $915\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 min.]



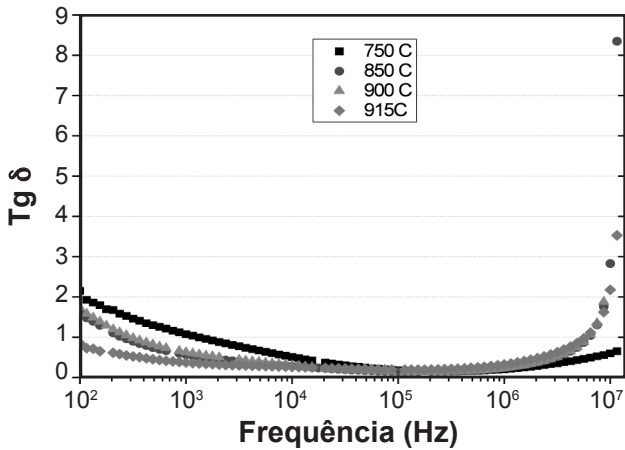


Figura 15: Perdas dielétricas em função da frequência, à temperatura ambiente, após sinterização a 750, 850, 900 e 915 °C durante 2 min.

[Figure 15: Dielectric loss, at room temperature, of samples sintered at 750, 850, 900 and 915 °C, for 2 min.]

dielétrica para as amostras sinterizadas a diferentes temperaturas e tempo de 2 min.

O valor da constante dielétrica aumenta quando a temperatura de sinterização aumenta, embora se observe que a curva obtida para a amostra consolidada a 750 °C está deslocada para valores bem inferiores aos das demais amostras, o que está provavelmente relacionado com a sua baixa densidade. Todas as curvas têm o mesmo comportamento, similar àquele das amostras sinterizadas por diferentes tempos a 900 °C.

A Fig. 15 mostra a variação das perdas dielétricas em função da frequência nas amostras sinterizadas a diferentes temperaturas por 2 min.

Na região de baixas frequências ocorre diminuição nas perdas dielétricas com o aumento da temperatura de sinterização, mas a altas frequências o comportamento se inverte, o que corresponde às duas inflexões da Fig. 14.

A Tabela VII lista os valores de permissividade dielétrica e das perdas dielétricas, para as amostras sinterizadas a 750, 850, 900 e 915 °C por 2 min a 1000 Hz à temperatura ambiente.

Tabela VII - Valores da permissividade dielétrica e das perdas dielétricas para as amostras sinterizadas a 750, 850, 900 e 915 °C durante 2 min, a 1 kHz, a 23 °C.

[Table VII - Values of permittivity dielectric,  $\epsilon'$ , and dielectric loss,  $tg \delta$ , for samples sintered at 750, 850, 900 and 915 °C, for 2 min, at 1 kHz and at 23 °C.]

Temperatura (°C)	$\epsilon'$	$tg \delta$
750	485	1,08
850	1411	0,57
900	1427	0,63
915	1678	0,37

O valor da constante dielétrica para a temperatura de sinterização de 750 °C é muito baixo quando comparado

com os das outras amostras. Isso pode ser explicado devido à baixa densidade da amostra sinterizada. As restantes amostras apresentam valores da constante dielétrica próximos, embora haja um pequeno aumento da constante dielétrica com o aumento da temperatura de sinterização. Por outro lado, as perdas dielétricas diminuem com a temperatura de sinterização. Nesta parte do trabalho são apresentados resultados comparativos de duas amostras. Uma das amostras é produzida pelo método convencional, SC (conformada a cerca de 90 MPa e sinterizada a 1050 °C durante 18 h) e a outra amostra é consolidada com aplicação de campo elétrico (a 900 °C durante 8 min). Esta última amostra apresenta os melhores valores da constante dielétrica, de todas as amostras sinterizadas por essa técnica e discutidas anteriormente.

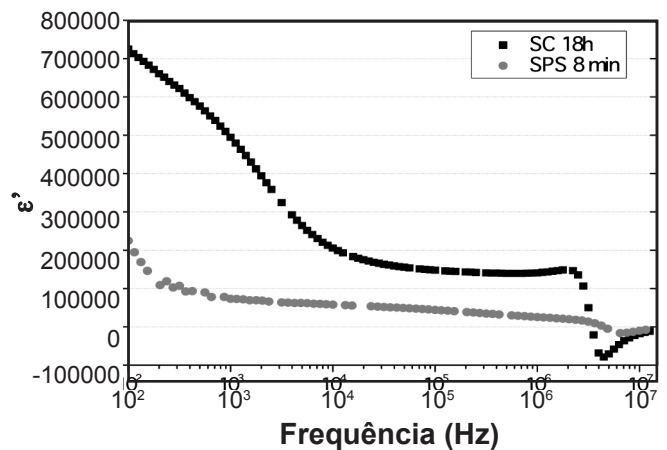


Figura 16: Parte real da permissividade complexa, à temperatura ambiente, das amostras sinterizadas pela técnica assistida por campo elétrico (SPS), sinterizada a 900 °C durante 8 min e pelo método convencional (SC), sinterizada 1050 °C durante 18 h.

[Figure 16: Real part of the complex permittivity, at room temperature, of samples sintered by spark plasma sintering (SPS), sintered at 900 °C for 8 min and by conventional method (SC), sintered at 1050 °C for 18 h.]

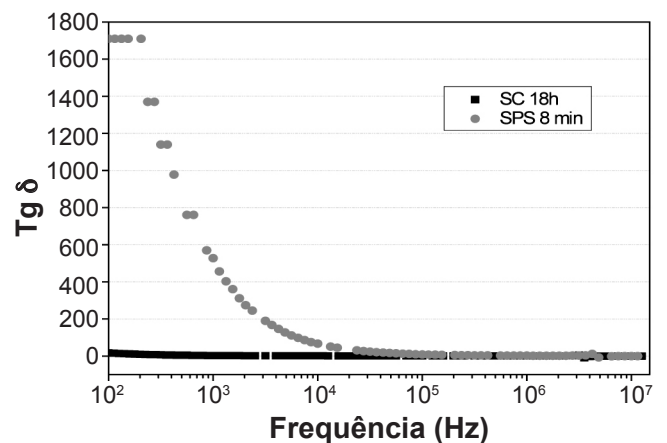


Figura 17: Perdas dielétricas em função da frequência, à temperatura ambiente, sinterizadas, por SPS a 900 °C durante 8 min e pelo método convencional sinterizada a 1050 °C durante 18 h.

[Figure 17: Dielectric loss, at room temperature, of samples sintered by spark plasma sintering (SPS), sintered at 900 °C for 8 min and by conventional method, sintered at 1050 °C for 18 h.]



A Fig. 16 mostra a parte real da permissividade dielétrica em função da frequência para as amostras sinterizadas pelos dois métodos, para fins comparativos.

A amostra preparada pelo método convencional apresenta melhores valores da constante dielétrica, o que confirma a importância do tamanho médio de grãos para este parâmetro.

A Fig. 17 mostra a evolução das perdas dielétricas para as duas amostras sinterizadas por diferentes métodos.

Os valores das perdas dielétricas para baixas frequências são muito superiores no caso da amostra consolidada por sinterização assistida por campo elétrico, mas a altas frequências os valores das perdas dielétricas são próximos. As perdas a baixas frequências podem estar relacionadas com a relaxação dos eletrodos, pois quando aumenta o campo elétrico ocorre um drástico decréscimo na permissividade  $\epsilon'$ , neste caso, as perdas também diminuem.

## CONCLUSÕES

As amostras de CCTO foram conformadas/sinterizadas pela técnica de sinterização assistida por campo elétrico. Todas as amostras apresentam a fase da perovskita característica do CCTO, mas a difração de raios X evidencia fases secundárias resultantes da decomposição que acontece durante a consolidação. As densidades obtidas variam entre 55 e 96% para todas as amostras estudadas. Verifica-se uma melhoria para os valores de densidade quando se aumenta a temperatura e o tempo de sinterização; o mesmo comportamento também se verifica para o tamanho médio de grão. As imagens de MEV apresentam uma microestrutura heterogênea com algumas regiões bem densificadas alternando com regiões com porosidade. A porosidade diminui com o aumento do tempo e/ou temperatura de sinterização. Todas as amostras apresentam valores elevados da constante dielétrica, excepto a amostra consolidada/sinterizada a 750 °C por 2 min. As perdas dielétricas têm comportamento contrário

ao da permissividade com a temperatura de consolidação.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP, ao CNPq e à CNEN pelo apoio financeiro. E. de Carvalho agradece à FAPESP pela bolsa de pós-doutorado.

## REFERÊNCIAS

- [1] C.-H. Mu, P. Liu, Y. He, J.-P. Zhou, H.-W. Zhang, J. Alloys Compd. **471** (2000) 137-141.
- [2] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, A. P. Ramirez, Science **293** (2001) 673-76.
- [3] B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, J. Solid State Chem. **29** (1979) 291-298.
- [4] A. Deschanvres, B. Raveau, F. Tollemer, Bull. Soc. Ch. France (1967) 4077.
- [5] L. Cao, P. Liu, J.-P. Zhou, Y.-J. Wang, L. N. Su, C. Liu, H.-W. Zhang, J. Ceram. Proc. Res. **11**, 4 (2010) 453-459.
- [6] C.-M. Wang, K.-S. Kao, S.-Y. Lin, Y.-C. Chen, S.-C. Weng, J. Phys. Chem. Solids **69** (2008) 608-610.
- [7] P. Thomas, K. Dwarakanath, K. B. R. Varma, T. R. N. Kutty, J. Thermal Anal. Calorim. **5** (2009) 267-272.
- [8] F. Amaral, M. Valente, L. C. Costa, Mater. Chem. Phys. **124** (2010) 580-586.
- [9] J. Liu, R. W. Smith, W.-N. Mei, Chem. Mater. **19** (2007) 6020-6024.
- [10] M. Li, Z. Shen, M. Nygren, A. Feteira, D. C. Sinclair, A. R. West, J. Appl. Phys. **106** (2009) 104106.
- [11] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, A. W. Sleight, J. Solid State Chem. **151** (2000) 323-25.
- [12] S. Kwon, D. P. Cann, J. Mater. Sci. **44** (2009) 4117-4123.
- [13] T. B. Adams, D. C. Sinclair, A. R. West, Adv. Mater. **14** (2002) 1321-23.
- [14] S. F. Shao, J. L. Zhang, P. Zheng, W. L. Zhong, C. L. Wang, J. Appl. Phys. **99** (2006) 084106.  
(*Rec. 12/09/2012, Ac. 10/11/2012*)