

## EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES Y DIELÉCTRICAS DE TITANATO DE COBRE CALCIO OBTENIDO POR DOS RUTAS DE AUTOCOMBUSTIÓN

*Alex Lopera*<sup>\*1</sup>, *Claudia García*<sup>2</sup>, *Miguel Ramírez*<sup>3</sup>, *Carlos Paucar*<sup>2</sup>, *Jairo Marín*<sup>4</sup>

1: Ingeniero Físico. Magister en Ingeniería Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia, Grupo de Cerámicos y Vítreos. Medellín, Colombia.

2: Docente. Universidad Nacional de Colombia, Grupo de Cerámicos y Vítreos. Medellín, Colombia

3: Docente. Universidad Estadual Paulista, Araraquara, Brasil

4: Docente, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia

\*Contacto: aalopera@unal.edu.co

### RESUMEN

Polvos de titanato de cobre calcio (CCTO) no puro y puro (CCTO1, CCTO2) fueron obtenidos por una ruta de autocombustión, utilizando como precursores los nitratos respectivos (CCTO2) y formiato de titanio (CCTO1). El control en el pH de la solución de los nitratos, así mismo como la estabilización de las materias primas y el tratamiento térmico juega un papel importante en la obtención de la fase pura del CCTO. La difracción de rayos X de las muestras obtenidas por la ruta CCTO2 no mostró la presencia de fases secundarias mientras que las muestras obtenidas con formiato de titanio (CCTO1) evidenciaron la presencia de fases secundarias de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}_2$ , y  $\text{CaTiO}_3$ . Los tamaños de grano de los polvos estuvieron en un intervalo de 0,1-0,2  $\mu\text{m}$  en el caso del CCTO2, mientras que en los polvos del CCTO1 el tamaño de grano estuvo entre 2 $\mu\text{m}$  y 36 $\mu\text{m}$ . La caracterización dieléctrica mostró una reducción en pérdida dieléctrica y constante dieléctrica para las muestras con fases secundarias.

*Palabras clave: CCTO, Auto combustión, Propiedades dieléctricas*

### ABSTRACT

Pure and no pure CCTO powers were obtained through auto combustion route using the respective nitrates (CCTO2) and titanium formiate (CCTO1) as precursors. pH control in the nitrates solution, the stabilization of the raw materials solutions and the thermic treatment were the most important factors obtaining the pure phase of CCTO. Samples obtained through CCTO2 route produced DRX without secondary phases whereas samples obtained through CCTO1 route produced DRX with  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}_2$ , y  $\text{CaTiO}_3$  as secondary phases. CCTO2 size particles were between 0,1-0,2  $\mu\text{m}$ . CCTO1 size particles were between 2 $\mu\text{m}$  y 36 $\mu\text{m}$ . Dielectric characterization showed reduction in dielectric loss and dielectric constant for samples with secondary phases.

*Key words: CCTO, Auto combustion, Dielectric properties*

## **1 INTRODUCCIÓN**

El titanato de cobre calcio ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) es una perovskita cúbica centro-simétrica que presenta una alta constante dieléctrica ( $10^5$ ) a frecuencias bajas y buena estabilidad térmica entre 100 k-300 K [1]. Estas características hacen de este material un candidato potencial en aplicaciones en microelectrónica, electrónica y sensorica [2, 3] pero antes deben superarse algunas deficiencias como la fuerte dependencia de las propiedades dieléctricas del material con la ruta de procesamiento, y la frecuencia de operación [4, 5].

El CCTO se obtiene normalmente por reacciones en estado sólido de los óxidos precursores, involucrando altas temperaturas y tiempos prolongados de sinterización que pueden afectar considerablemente las propiedades micro-estructurales y dieléctricas del material, además la posibilidad de formar fases secundarias [6] [7] [8].

Otras formas alternativas de preparar el CCTO son las rutas químicas húmedas y semi-húmedas como sol gel, pechini, coprecipitación, autocombustión etc. [9-11] Aunque presentan ventajas como el control estequiométrico, los costos pueden ser elevados, debido a los agentes precursores, o de difícil manejo experimental; estas condiciones que pueden complicar la obtención del CCTO, es decir, que aunque con estas técnicas se puede tener un buen control estequiométrico, esto no garantiza la obtención pura de la fase de CCTO [12, 13]. La propuesta de este trabajo es sintetizar CCTO mediante una ruta química, identificando las variables principales que favorezcan la formación de CCTO con el mínimo de fases secundarias y evaluar la incidencia que la presencia de dichas fases pueden tener en las propiedades microestructurales y dieléctricas.

## **2 MATERIALES Y MÉTODOS**

Se sintetizaron partículas de CCTO puro y no puro (CCTO2 y CCTO1 respectivamente) por medio de dos rutas químicas de autocombustión en las cuales se partió de distinto precursor para el titanio. En la ruta 1 (CCTO1) se empleó el tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) y se estabilizó en forma de formiato de titanio, y en la segunda ruta (CCTO2) se utilizó isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  97%) estabilizado en forma de oxinitrato de titanio. Los precursores para el Ca y Cu fueron los respectivos nitratos  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (98 % Merck), y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (98 % Merck), en ambas rutas y mezclados según la relación 1:3:4:12. (Ca:Cu:Ti:O) El agente acomplejante fue ácido cítrico (AC) ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  - 99.5%, Panreac) manteniéndose la relación. 1:3 (Metal:AC) Las soluciones fueron secadas y llevadas a autocombustión.

El comportamiento térmico de las cenizas obtenidas se realizó mediante DSC/TG en un equipo Instrument 2920 DSC V2.2<sup>a</sup>. La estructura cristalina de los polvos calcinados fue evaluada mediante un difractómetro de Rayos X Rigaku RINT2000 42 kV/120 mA. La morfología de los polvos se evaluó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL JSM-5910LV y FEG-SEM, en un equipo Zeiss Supra 35. Las medidas eléctricas fueron hechas un impedancímetro HP 4192A con un rango de frecuencia de 102 -107 Hz a temperatura ambiente.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

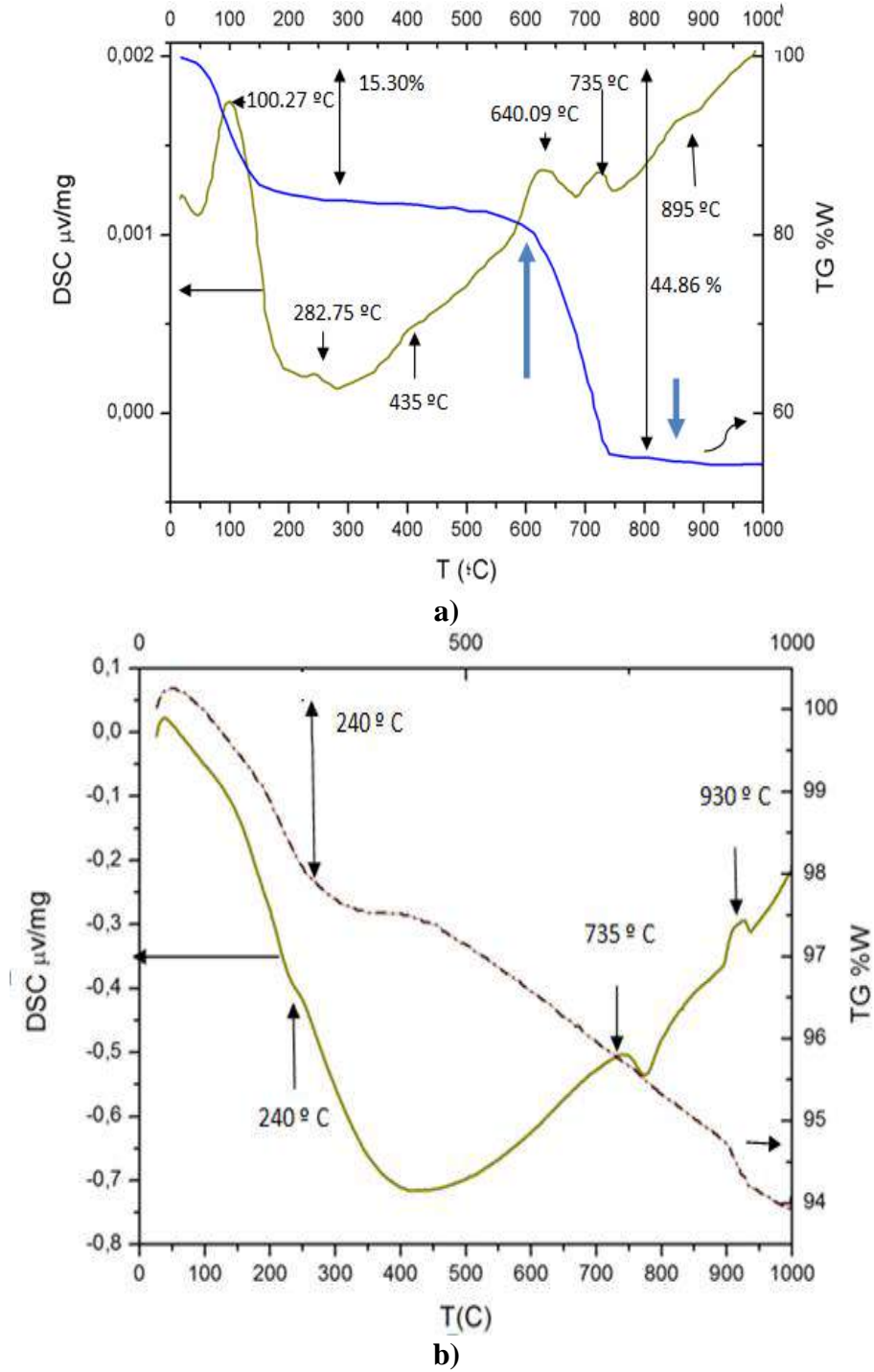
#### 3.1 Determinación del pH óptimo

A través de una simulación realizada con el software *hydramedusa*<sup>®</sup>, se determinó que los valores de pH a los cuales se forman la mayor cantidad de complejos citratos estables para ambos metales, está en el intervalo entre 4 y 5. Esto favorece la homogeneidad de la solución inicial y una óptima combustión potencializando la formación de CCTO [14], [15].

#### 3.2 Análisis de calorimetría diferencial de barrido/ Termogravimétrico

En la figura 1.A se muestran las curvas correspondientes a los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DTA) y térmico gravimétrico (TG), efectuados a las muestras en polvo CCTO1. Las pérdidas de peso apreciables a 100°C y 435°C junto con el pico endotérmico a 100°C se asocian con la pérdida de agua. La segunda pérdida significativa de peso, está asociada con la eliminación de carbonos producto de la oxidación. Corroborándose con el pico semi-ancho en un intervalo de temperatura entre 180 y 400°C . [16]. El pico endotérmico ubicado a 280°C, corresponde a la remoción de material orgánico y ácido cítrico, siendo esto un indicativo de que durante la combustión la reacción de óxido-reducción entre los iones metálicos y el combustible (ácido cítrico) no se dio completamente, los picos endotérmicos ubicados a 640°C y 735°C respectivamente sugieren la formación preliminar de dos fases. El primer pico está asociado a la temperatura inicial de cristalización de CCTO, mientras que el segundo pico puede estar ligado a la descomposición de productos intermedios que no han reaccionado en su totalidad. Cerca de los 900°C se presenta un pico exotérmico sin pérdida significativa de peso, lo que sugiere la formación total de la fase final. Con base en los resultados provenientes de los análisis térmicos, se sometieron las muestras a un tratamiento térmico con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, para pasar rápidamente por el intervalo de 690°C a 735°C, y así evitar la estabilización de fases intermedias como CuO, TiO<sub>2</sub>, CaTiO<sub>3</sub>. La Figura 1.B muestra las curvas de TG/DTA para cenizas de CCTO obtenidas por la ruta CCTO 2. La pérdida de peso del 2 % entre 100° C y 200° C se debe a los procesos de desorción y secado. La banda ancha entre 200°C y 700°C corresponde a los procesos de oxidación y eliminación de materia orgánica. El pico endotérmico a 240°C da cuenta de la pérdida de masa debido a la eliminación de materia orgánica. La pérdida de este tipo de materia tan solo asciende al 1%, dando a entender la eliminación de casi la totalidad de todos los residuos orgánicos. Después de 400°C el sistema donde comienza una reorganización de las especies presentes, y se dan los procesos de oxidación no se aprecian picos entre 500°C y 700°C que indiquen la formación de fases estables durante este intervalo. A una temperatura de 735°C se presenta un pico endotérmico asociado con la baja pérdida de peso, el cual se puede interpretar como la temperatura inicial de cristalización que puede atribuirse a la formación de una fase preliminar de CCTO, en tanto que el pico a 950°C puede asociarse a la refinación de la estructura cristalina de CCTO. De estos resultados se puede concluir que por esta ruta hay una óptima formación de complejos citrato de los metales precursores, lo cual se refleja en una combustión eficiente (proceso de óxido-

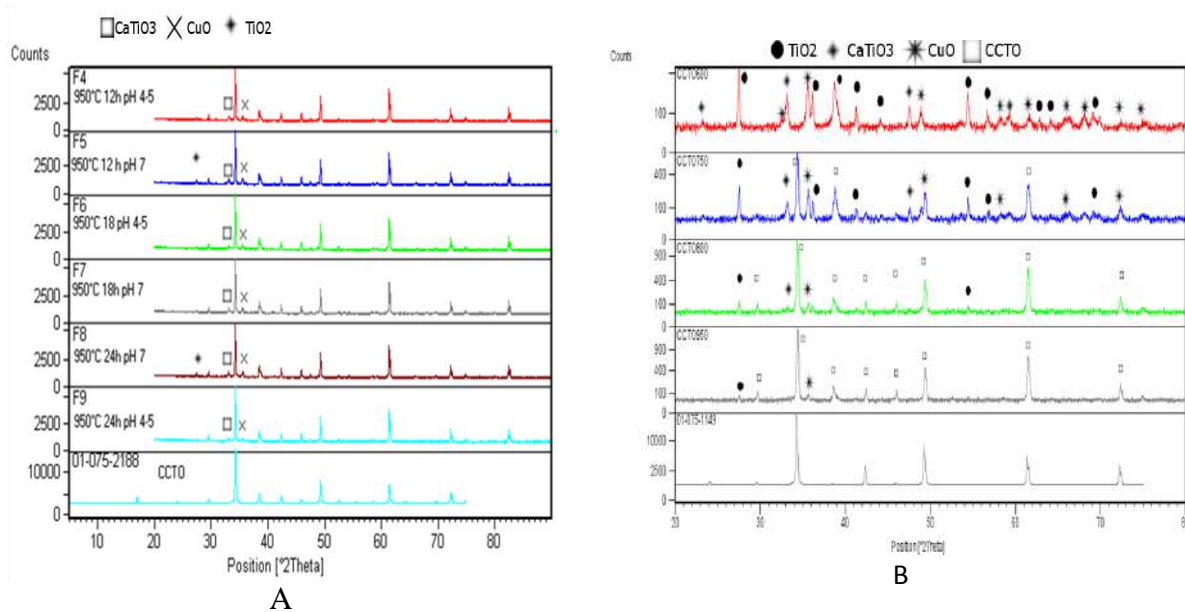
reducción entre los metales y el ácido cítrico presentes en el complejo) que elimina todo el material orgánico presente en la muestra.



**Figura 1.** Curvas DTA- TG de la muestra de polvo A) Ruta nitrato-formiato-citrato - CCTO1 B) Ruta citrato nitrato-CCTO2

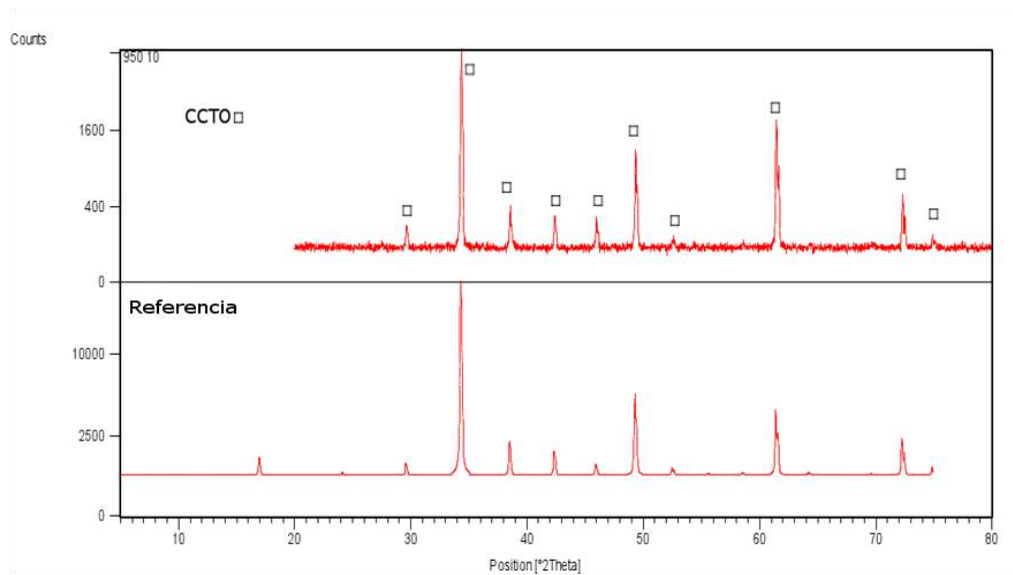
### 3.3 Difracción de rayos X

En la Figura 2.A se observan los difractogramas de rayos X de las muestras de CCTO sintetizadas a pH 4-5 y 7 mediante la ruta CCTO1, tratadas térmicamente a una temperatura de refinamiento de 950°C a diferentes tiempos de calcinación que varían desde las 12 hasta las 24 horas. Se puede observar que para aquellas muestras obtenidas con pH entre 4-5, a mayor tiempo de calcinación, menores son las intensidades de los picos asociados a las fases secundarias de CaTiO<sub>3</sub>, CuO, TiO<sub>2</sub>, mientras que para un pH de alrededor de 7 se potencia la aparición de fases secundarias indeseables. Con el fin de observar la influencia de la temperatura en la evolución de las fases cristalinas, se realizaron tratamientos térmicos a 600°C, 750°C, 850°C y 950°C durante 2 horas a una velocidad de 10°C por minuto. En la figura 2. B se muestra los difractogramas para los polvos de CCTO obtenidos a pH que varía entre 4-5 y calcinados a diferentes temperaturas durante dos horas obtenidos por la ruta CCTO2. En la muestra obtenida a 600°C (CCTO600), se detectó la presencia de rutilo (TiO<sub>2</sub>), óxido de cobre (CuO) y titanato de calcio (CaTiO<sub>3</sub>). En la muestra tratada a 750°C (CCTO750), se evidencia la formación de la fase CCTO y la disminución en la intensidad de las fases secundarias. A medida que se aumentó la temperatura, los picos de rutilo y CuO se hicieron más pequeños (CCTO 800). A una temperatura de 950°C, la fase mayoritaria fue CCTO, pero aún se puede detectar la presencia de fases de CaTiO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>.



**Figura 2.** Difractogramas de rayos X para los polvos de CCTO sintetizados a diferentes pH y calcinados a 950°C por diferentes tiempos A) Ruta nitrato-formiato-citrato -CCTO1 B) Ruta citrato nitrato-CCTO2

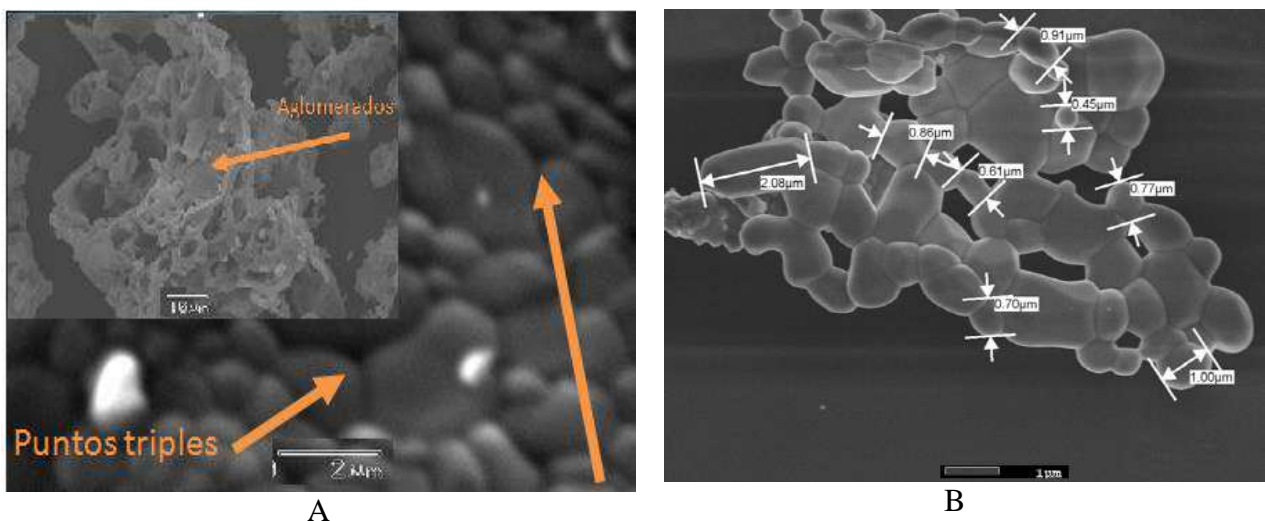
Con base en estos resultados se realizó una refinación a una temperatura de calcinación a 950°C durante 10 horas con el fin de eliminar las fases secundarias. Obteniendo la fase pura de CCTO, Figura 3, sin presencia de otras fases secundarias (JCPDS Card no 75-2188).



**Figura 3.** Difractograma de Rayos X de los polvos de CCTO obtenidos por la ruta citrato-nitrato a pH 4-5 calcinado a 950° C durante 10 horas

### 3.4 Caracterización morfológica SEM

En la Figura 4.A se muestran las fotomicrografías de microscopía electrónica de barrido, correspondientes a las muestras de polvo sintetizados por la ruta CCTO1 y tratadas térmicamente a 950°C durante 10 horas.



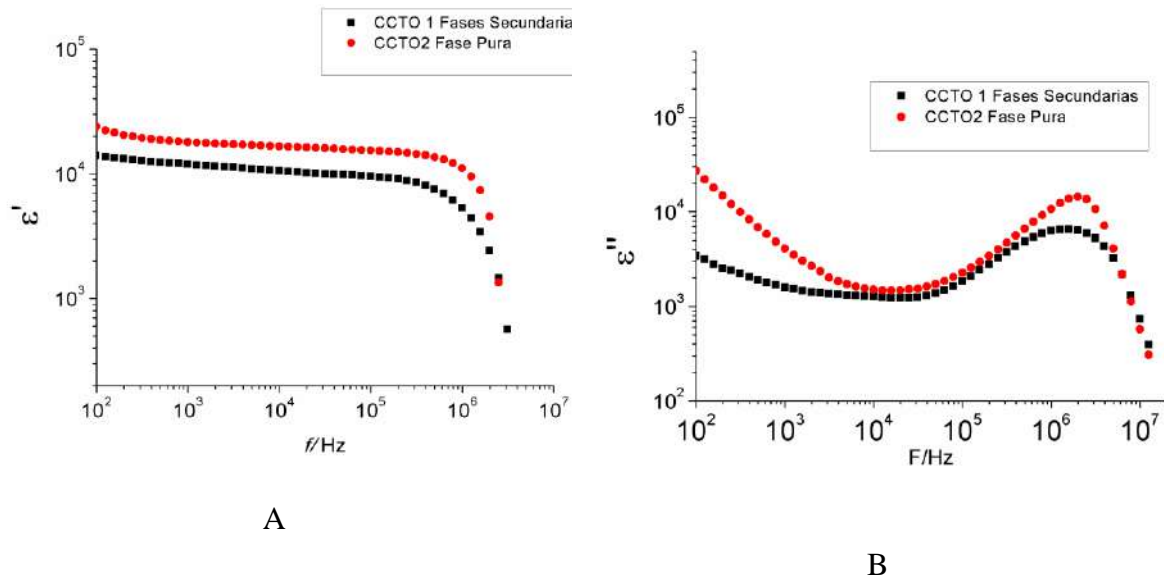
**Figura 4.** Imágenes SEM de los polvos de CCTO A) Ruta nitrato-formiato-citrato -CCTO1 B) Ruta citrato nitrato-CCTO2



A partir de estas imágenes es posible identificar agregados de hasta 10  $\mu\text{m}$  aproximadamente. La ruta CCTO2 (Figura 4.B) mostró formación de agregados de 5  $\mu\text{m}$  aproximadamente con partículas de tamaños entre 0.3  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ . Esta ruta, en relación a la citrato-nitrato-formiato, permite obtener menores tamaños de partícula y evitar la segregación de grandes cúmulos del material.

### 3.5 Caracterización eléctrica

En la figura 5 se puede observar la gráfica de constante dieléctrica en función de la frecuencia parte real (A) e imaginaria (B) de los monolitos de CCTO conformados a partir de los polvos obtenidos mediante las rutas CCTO 1 y CCTO2. Ambas muestras presentaron la estabilidad propia del CCTO para frecuencias por debajo de 1 MHz. La presencia de fases secundarias en las muestras obtenidas mediante la ruta correspondiente al CCTO1 se refleja en una disminución de la constante dieléctrica del titanato de cobre calcio en comparación con las muestras que no presentaron fases secundarias (CCTO2).



**Figura 5.** Mediciones a temperatura ambiente de las propiedades dieléctricas para los monolitos formados a partir de los polvos obtenidos por la ruta CCTO1 y CCTO2 A) Constante dieléctrica parte real B) Constante dieléctrica parte imaginaria

## 4 CONCLUSIONES

La formación de una fase preliminar de CCTO en las rutas CCTO1 y CCTO2 se estableció entre los 630°C y 780°C. En la ruta CCTO1 el precursor de Titanio TiCl<sub>4</sub> promueve la formación de fases secundarias, mientras que la ruta CCTO2 la estabilización del precursor en forma de de oxinitrato de titanio permite obtener la fase pura siempre y cuando el pH se mantenga entre 4-5 y la temperatura de tratamiento sea de 950°C y se mantenga por 10 horas. El proceso de autocombustion fue más eficiente en la ruta CCTO2 dando como

resultado menor tamaño de partícula 0,1 y 0,2  $\mu\text{m}$ , mientras que en los polvos obtenidos por la ruta CCTO1 el tamaño de grano osciló entre 2  $\mu\text{m}$  y 36  $\mu\text{m}$ .

Ambas muestras de CCTO presentaron estabilidad de sus propiedades dieléctricas a frecuencias por debajo de 1 MHz. Los monolitos de CCTO que presentan fases secundarias presentan una disminución de la constante dieléctrica y pérdida dieléctrica.

## **AGRADECIMIENTOS**

Este proyecto es parcialmente financiado por el Banco de la Republica de Colombia a través del proyecto 3028.

## **5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. M. A. Subramanian, and A. W. Sleight, "ACu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> and ACu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub> perovskites: High dielectric constants and valence degeneracy," *Solid State Sciences*, vol. 4, no. 3, pp. 347-351, (2002).
2. M. A. Ramirez, A. Z. Simões, A. A. Felix, R. Tararam, E. Longo, and J. A. Varela, "Electric and dielectric behavior of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>-based thin films obtained by soft chemical method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 41, pp. 9930-9933, 2011.
3. R. Parra, R. Savu, L. A. Ramajo, M. A. Ponce, J. A. Varela, M. S. Castro, P. R. Bueno, and E. Joanni, "Sol-gel synthesis of mesoporous CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin films and their gas sensing response," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, no. 6, pp. 1209-1214, 2010.
4. S. Aygün, X. Tan, J.-P. Maria, and D. Cann, "Effects of processing conditions on the dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>," *Journal of electroceramics*, vol. 15, no. 3, pp. 203-208, 2005.
5. R. Kashyap, T. Dhawan, P. Gautam, O. P. Thakur, N. C. Mehra, and R. P. Tandon, "Effect of processing conditions on electrical properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics," *Modern Physics Letters B*, vol. 24, no. 12, pp. 1267-1273, 2010.
6. M. Veith, S. Ren, M. Wittmar, and H. Bolz, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, pp. 2930-2936, 2009.
7. M. Veith, S. Ren, M. Wittmar, and H. Bolz, "Giant dielectric constant response of the composites in ternary system CuO-TiO<sub>2</sub>-CaO," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, no. 10, pp. 2930-2936, 2009.
8. C. M. Wang, Lin, S. Y., K. S. Kao, Y. C. Chen, and S. C. Weng, "Microstructural and electrical properties of CaTiO<sub>3</sub>-CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 491, no. 1-2, pp. 423-430, 2009.
9. F. Amaral, M. Valente, and L. C. Costa, "Synthesis and characterization of calcium copper titanate obtained by ethylenediaminetetraacetic acid gel combustion," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, no. 1, pp. 580-586, 2011.



10. J. Liu, Y. Sui, C. G. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, and J. R. Hardy, "CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: Low-temperature synthesis by pyrolysis of an organic solution," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 16, pp. 3878-3882, 2006.
11. N. Banerjee, and S. B. Krupanidhi, "An aqueous-solution based low-temperature pathway to synthesize giant dielectric CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> - Highly porous ceramic matrix and submicron sized powder," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 12, pp. 4381-4385, (2011).
12. C. K. Yeoh, M. F. Ahmad, and Z. A. Ahmad, "Effects of Cu and Ti excess on the dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> prepared using a wet chemical method," *Journal of alloys and compounds*, vol. 443, no. 1, pp. 155-160, 2007.
13. W. Yang, S. Yu, R. Sun, and R. Du, "Nano- and microsize effect of CCTO fillers on the dielectric behavior of CCTO/PVDF composites," *Acta Materialia* vol. 59 pp. 5593–5602, 2011.
14. Kashinath C. Patil , S.T. Aruna , and T. Mimani., "Combustion synthesis: an update," *Current Opinion in Solid State and Materials Science* vol. 6, pp. 507–512, 2002.
15. "HANDBOOK of SOL–GEL SCIENCE and TECHNOLOGY Processing, Characterization and Applications," *SOL–GEL PROCESSING*, H. K. Sumio Sakka, ed.
16. N. Banerjee, and S. B. Krupanidhi, "An aqueous-solution based low-temperature pathway to synthesize giant dielectric CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> —Highly porous ceramic matrix and submicron," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509 pp. 4381–4385, 2011.