

DENSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ CONTENDO LIF

T. C. Porfirio, 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

RESUMO

A tecnologia de capacitores cerâmicos compreende uma variedade de produtos baseados em materiais dielétricos destinados à armazenagem de energia elétrica, fazendo com que tais componentes sejam de grande importância na indústria eletrônica. Para tais aplicações, as principais propriedades que estes materiais devem possuir são elevada permissividade elétrica ϵ' (acima de 10^3) e baixas perdas dielétricas, além de serem estáveis em um amplo intervalo de temperatura e frequência. Neste trabalho, pós de CCTO foram preparados pelo método de reação em estado sólido e, frações equivalentes a 0,5 e 1% em mol de LiF foram adicionados ao material sintetizado com o objetivo de diminuir a temperatura de sinterização dos compactos e assim, minimizar o desvio estequiométrico de cobre nas cerâmicas. Os resultados indicaram a possibilidade de obter materiais com densidade relativa acima de 91% da densidade teórica quando sinterizados em temperaturas abaixo daquelas usualmente empregadas. O tamanho e o formato dos grãos das amostras contendo aditivo são mais homogêneos do que aqueles observados nas amostras puras. Além disto, o LiF promoveu diminuição dos valores de perdas dielétricas sem que houvesse prejuízo nos valores de permissividade elétrica (valores acima de 30.000).

Palavras-chave: perdas dielétricas, permissividade elétrica, CCTO, aditivos.

INTRODUÇÃO

A perovskita $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CCTO, de estrutura cúbica de corpo centrado tem atraído a atenção de pesquisadores devido à sua elevada permissividade elétrica (ϵ' acima de 10^3) associada a baixos valores de perdas dielétricas ($\tan \delta$ inferiores a 1). Além disto, esses materiais possuem boa estabilidade em um amplo intervalo de temperatura e frequência ⁽¹⁾. Tais propriedades fazem deste material um candidato para aplicações como supercapacitores e memórias de acesso volátil em dispositivos eletrônicos como, por exemplo, computadores pessoais e celulares.

Muitos trabalhos mostraram que as propriedades dielétricas do CCTO estão relacionadas a fatores extrínsecos⁽²⁻⁴⁾. Além disto, mudanças na estequiometria, estado de oxidação e segregação do cobre podem interferir nestas propriedades, uma vez que sinterizações em elevadas temperaturas (acima de 1090°C) são necessárias para obter-se cerâmicas densas. Uma forma de contornar o problema seria a utilização de aditivos com o intuito de diminuir a temperatura de sinterização destes materiais e, conseqüentemente, evitar o desvio de estequiometria causado pela perda de cobre durante a etapa de sinterização.

A literatura traz alguns trabalhos nos quais se fez uso de aditivos à base de lítio ^(4,5), os quais apresentam temperatura de fusão abaixo de 1000°C e que, podem auxiliar no processo de densificação em temperaturas mais baixas.

Neste trabalho, cerâmicas de titanato de cálcio e cobre foram preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos seguido de reações em estado sólido. Após a etapa de calcinação, foi adicionado à mistura, o fluoreto de lítio (LiF) como aditivo de sinterização, em teores equivalentes a 0,5 e 1% em mol. No caso das amostras padrão, foi utilizado apenas 2% em massa de PVA como ligante. Os materiais foram compactados e sinterizados em diferentes temperaturas, visando a obtenção de cerâmicas contendo fase única e com propriedades adequadas para uso como memórias de acesso volátil e supercapacitores.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na preparação das composições estudadas foram o óxido de titânio 99,5% (Alfa Aesar), o carbonato de cálcio P.A. (Vetec) e o óxido de cobre 99,7% (Alfa Aesar). Como aditivo de sinterização foi utilizado o Fluoreto de Lítio 99,99% (Alfa Aesar). O ligante utilizado foi o álcool polivinílico, PVA, de massa molecular ($100.000 \text{ g.mol}^{-1}$).

Na preparação do CCTO, as quantidades estequiométricas dos materiais de partida (TiO_2 , CaCO_3 e CuO) foram pesados e moídos em moinho de alta energia (tipo atritor) por 30 minutos, utilizando esferas de zircônia (diâmetro 2mm) como meios de moagem e álcool isopropílico como meio líquido. Após o processo de moagem, o material foi seco em estufa (60°C) por 24 horas. Posteriormente o pó foi desaglomerado em almofariz de ágata e calcinado a 900°C por 10 horas, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$. A etapa seguinte à calcinação, no caso das amostras padrão, foi adição de 2% em massa de PVA. Enquanto que na preparação do pó de CCTO + LiF, frações entre 0,5 e 1% em mol do aditivo foi adicionado ao pó calcinado. O material foi compactado em matriz de aço inox de 8 mm de diâmetro. A pressão aplicada foi equivalente a 55 MPa. O CCTO puro, ou seja, sem adições de aditivos foi sinterizado em temperaturas entre 1070 e 1090°C por 12 horas, enquanto que aqueles contendo o aditivo foram sinterizados em temperaturas entre 1000 e 1090°C por tempos de patamar de 12 horas.

A detecção das fases cristalinas das pastilhas sinterizadas foi feita por meio da difração de raios X (Brucker, AXS, modelo D8 Advance). A densidade relativa das amostras sinterizadas foi determinada pelo princípio de Arquimedes. As propriedades dielétricas foram determinadas por espectroscopia de impedância em um analisador Hewlett Packard, modelo 4192A, na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz com amplitude sinal AC correspondente a 100 mV e temperaturas variando entre a ambiente e 200°C .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos pós calcinados a 900 e 950°C por 5 e 10 horas.

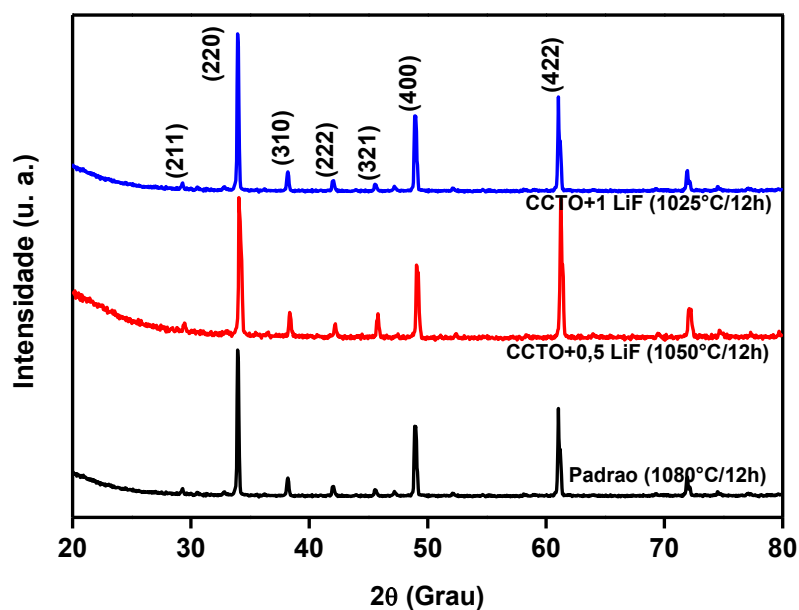


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras padrão e contendo aditivos sinterizadas em diferentes temperaturas.

Os difratogramas de raios X de todas as amostras são similares e mostram a fase cúbica do CCTO (estrutura tipo perovskita, ICDD 75-1149), com picos estreitos. Nota-se que após a introdução de diferentes frações de LiF e sinterização em temperaturas inferiores à da amostra padrão é possível obter a fase desejada sem que sejam detectadas inflexões relativas a fases secundárias, tais como CuO, CaTiO₃ e ainda compostos contendo Li.

A Tabela 1 lista os valores de densidade relativa das amostras padrão e contendo LiF sinterizadas em diferentes temperaturas.

Tabela 1. Valores de densidade relativa das cerâmicas padrão e contendo LiF e sinterizadas em diferentes temperaturas.

Sinterização (°C/h)	Densidade Relativa (%)		
	Padrão	CCTO + 0,5 LiF	CCTO + 1LiF
1000/12	-	92,5	96,9
1025/12	-	90,6	95,1
1050/12	-	90,5	93,8
1070/12	95,5	92,2	91,0
1080/12	95,3	90,8	91,7
1090/12	98,0	90,0	92,7

Para as amostras padrão (Tabela 1), a densificação aumenta com a temperatura de sinterização, atingindo 98% da densidade teórica do CCTO (Densidade teórica= $4,90 \text{ g.cm}^{-3}$ ⁽⁶⁾). Este efeito ocorre provavelmente devido ao aumento do tamanho dos grãos em temperaturas mais elevadas. O crescimento acelerado de grãos é favorecido pela formação de fase líquida, proveniente da fusão do CuO durante a sinterização. Efeito oposto é observado quando o LiF é introduzido como aditivo de sinterização, para as quais a densidade tende a diminuir com o aumento da temperatura de sinterização. Entretanto, valores relativamente elevados de densidade foram obtidos para sinterizações em baixas temperaturas (até 1050°C). Nestes casos, a densificação cujos valores atingiram aproximadamente 91% da densidade teórica, são devido à formação de fase líquida, proveniente da fusão do LiF na temperatura de aproximadamente 1000°C, ou seja, próximo à temperatura de sinterização. A formação de fase líquida promove a difusão das partículas de forma mais acelerada resultando em rápida densificação. No caso das amostras contendo 0,5% do aditivo, a quantidade de fase líquida formada provavelmente não foi suficiente para molhar a superfície das partículas dos compactos, resultando em valores de densidade inferiores aqueles obtidos nas amostras contendo 1% de LiF. Estes resultados revelam ser possível obter boa densificação do CCTO em temperaturas relativamente baixas minimizando, desta forma, a perda de cobre.

A seguir serão mostrados os resultados de caracterização dielétrica das cerâmicas, para tanto foram selecionadas as seguintes amostras contendo aditivos sinterizadas entre 1000 e 1050°C, as quais apresentaram os melhores valores de densidade. Para efeito comparativo, também será acrescentada a amostra padrão sinterizada a 1080°C. A figura 2 mostra os diagramas de impedância, medidos na temperatura ambiente, do CCTO padrão e contendo aditivo.

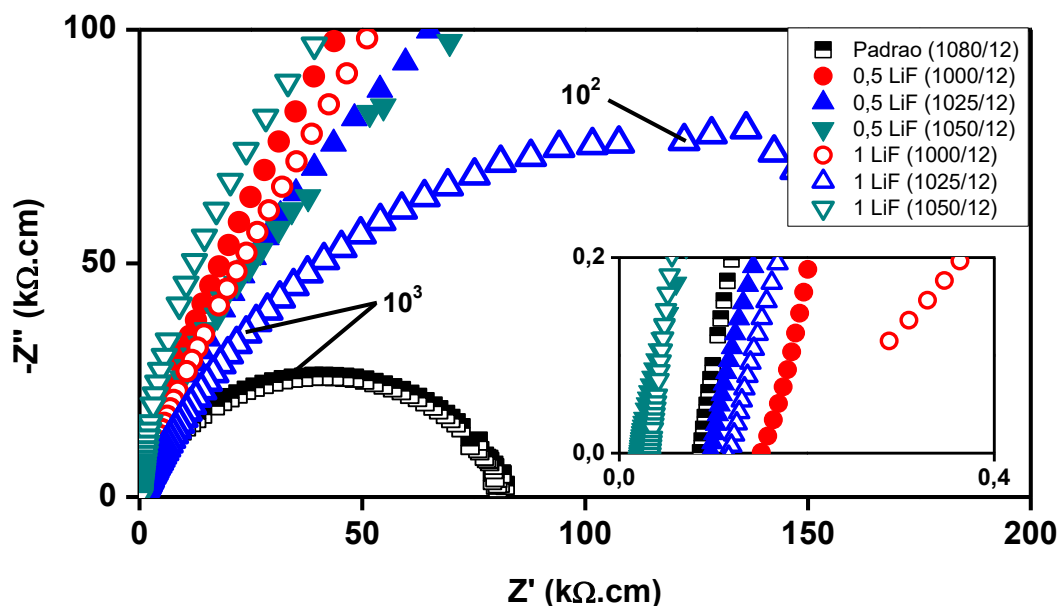


Figura 2. Diagramas de impedância das amostras contendo LSO e sinterizadas em diferentes temperaturas.

O CCTO é um material cerâmico que possui grãos semicondutores, e contornos de grãos isolantes. Por esta razão, observa-se apenas o semicírculo de baixas frequências, correspondente aos efeitos capacitivo e resistivo relacionados com os contornos de grãos. Na figura interna é mostrada a região de alta frequência, que corresponde à resistência intragranular. Nestas amostras, nota-se que a resistividade elétrica das amostras contendo aditivo é muito maior do que a da amostra padrão. Quando é feito o uso de aditivos de sinterização, a fase líquida formada durante o processo pode permanecer como fase secundária ou até mesmo formar compostos secundários com os elementos da matriz e depositar-se nos contornos de grãos, contribuindo para o aumento da resistividade elétrica das cerâmicas.

A relaxação dielétrica é um parâmetro importante na elucidação das propriedades dielétricas em materiais policristalinos, assim, a variação de $-Z''$ em

função da frequência é mostrada na figura 3 para amostras padrão e contendo aditivos.

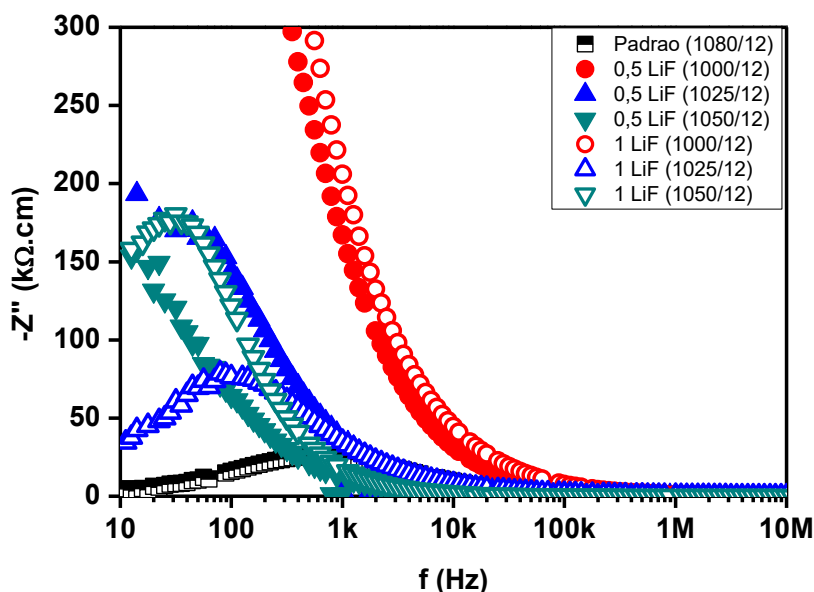


Figura 3. Gráficos de $-Z''$ x Log f das amostras padrão e contendo aditivo.

Os resultados obtidos mostram que a frequência de relaxação no ponto de máxima amplitude encontra-se pouco abaixo de 1 kHz para a amostra padrão e, próximo de 100 Hz para cerâmicas contendo LiF. Estes picos correspondem à relaxação dos contornos de grãos. Este comportamento é atribuído ao fenômeno de polarização do tipo Maxwell-Wagner, que pode ocorrer entre regiões de um mesmo material exibindo diferentes resistividades, como ocorre nos grãos e contornos de grão ⁽⁷⁾ ou entre fases distintas ⁽⁸⁾. Em frequências mais elevadas, acima de 100 kHz, não são observados pico de relaxação correspondentes aos grãos, indicando que o LiF só exerce influência nas propriedades dielétricas dos contornos de grãos. Os resultados sugerem que a solubilidade do LiF no CCTO é muito pequena.

As perdas dielétricas em função da frequência (temperatura de medida = 20°C) são mostradas na figura 4. Neste gráfico, as perdas dielétricas das amostras diminuem com o aumento da frequência até aproximadamente 100 kHz, independentemente da utilização de aditivos. Acima destes valores as perdas voltam a aumentar. Em trabalhos em que outros materiais com estrutura tipo perovskita foram sintetizados e caracterizados ⁽⁹⁻¹¹⁾, o aumento nas perdas dielétricas foi atribuído ao aumento na condutividade, ao qual está associada ao aumento no número de vacâncias de oxigênio.

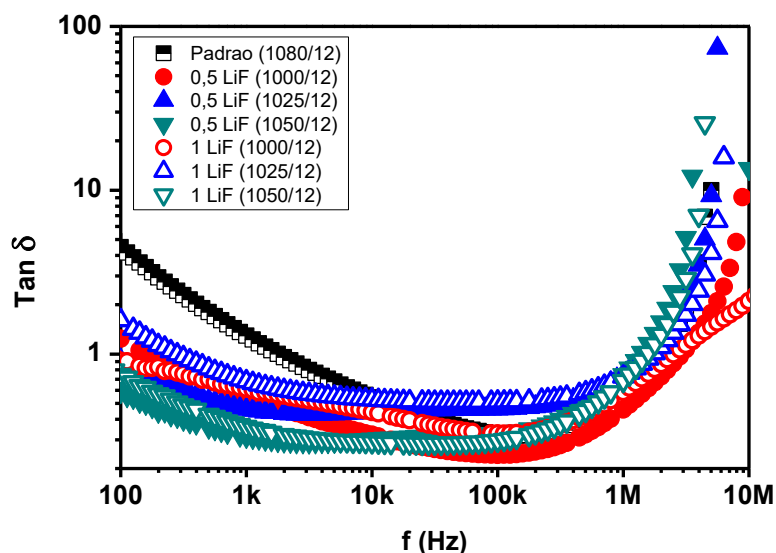


Figura 4. Perdas dielétricas em função da frequência de medida (temperatura ~ 20°C) das amostras padrão e contendo aditivo.

A evolução da permissividade elétrica em função da frequência (temperatura de medida = 20°C) é mostrada na figura 5.

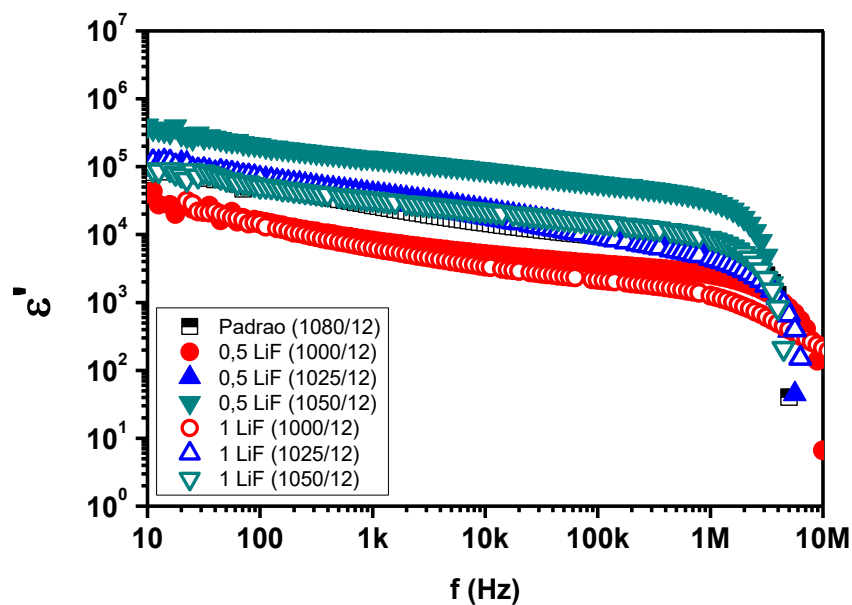


Figura 5. Permissividade elétrica em função da frequência de medida (temperatura ~ 20°C) das amostras padrão e contendo aditivo.

Nota-se que as cerâmicas possuem permissividade elétrica acima de 10^4 e que, para frequências acima de 1 MHz, esta diminui abruptamente. Além disto, as

amostras contendo LiF e sinterizadas a 1025 e 1050°C, possuem permissividade elétrica mais alta do que a da amostra padrão.

A Tabela 2 lista os valores de permissividade elétrica, perdas dielétricas e capacitância das amostras padrão e contendo aditivos e, sinterizadas em diferentes temperaturas.

Tabela 2. Valores de permissividade elétrica (ϵ'), perdas dielétricas ($\tan \delta$) e capacitância (C), medidos na temperatura ambiente e frequência de 1 kHz, das amostras padrão e contendo aditivo.

Sinterização (°C/h)	Padrão			MO + 0,5 LiF			MO + 1 LiF		
	ϵ'	$\tan \delta$	C (nF.cm ⁻¹)	ϵ'	$\tan \delta$	C (nF.cm ⁻¹)	ϵ'	$\tan \delta$	C (nF.cm ⁻¹)
1000/12	–	–	–	8.188	0,56	0,73	6.342	0,61	0,56
1025/12	–	–	–	40.242	0,46	3,44	34.994	0,68	3,10
1050/12	–	–	–	53.487	0,31	9,36	33.150	0,36	3,47
1070/12	23.754	1,29	2,10	–	–	–	–	–	–
1080/12	26.903	1,29	2,40	–	–	–	–	–	–

Amostras contendo LiF apresentaram maiores valores de permissividade elétrica e capacitância e menores perdas dielétricas quando comparadas às amostras padrão. Comparativamente, todas as propriedades dielétricas foram melhoradas utilizando apenas 0,5% em mol do aditivo e sinterizando os materiais a 1025°C por 12 horas. Estes resultados indicam que além de melhorar a sinterabilidade do CCTO em temperaturas mais baixas (Tab. 1), o LiF ainda promove melhorias nas propriedades dielétricas do material (elevados valores de permissividade elétrica associados à baixas perdas dielétricas) devido à possibilidade de minimizar os efeitos das perdas de cobre durante a etapa de sinterização.

CONCLUSÕES

O composto CCTO foi sintetizado por reação em estado sólido e após a introdução do LiF e sinterização em diferentes temperaturas, o material apresentou picos relativos à fase cúbica tipo perovskita.

A densificação das amostras padrão e daquelas contendo o aditivo, variou inversamente com a temperatura de sinterização. Foi possível obter cerâmicas com densidade relativa acima de 91% da densidade teórica sinterizando o material em temperaturas abaixo daquelas usualmente utilizadas.

Todas as amostras apresentaram diagrama de impedância típico do CCTO: grãos semicondutores (baixa resistividade) e contornos de grãos isolantes (alta resistividade). O LiF promoveu mudanças na frequência de relaxação dos contornos de grãos, fator o qual não foi observado para o interior dos grãos.

Para todas as amostras, a permissividade elétrica apresenta fraca dependência com a frequência (até aproximadamente 1 MHz) e os valores obtidos, da ordem de 10^4 . O mesmo efeito observa-se para as perdas dielétricas.

As propriedades dielétricas do CCTO foram melhoradas com a adição do LiF, pois este possibilitou sinterizar as cerâmicas em temperaturas mais baixas do que as tradicionalmente usadas, minimizando assim os efeitos negativos da perda de cobre durante a sinterização.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à FAPESP, CNEN e ao CNPq pelo apoio financeiro (CNPq 142375/2011-0).

REFERÊNCIAS

- (1) LI, J. R., CHO, K., WU, N. J., **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation** 11 [3] (2004) 534.
- (2) SINCLAIR, D. C., ADAMS, T. B., MORRISON, F. D., WEST, A. R., **Applied Physics Letters** 80 (2002) 2153.
- (3) FANG, T. T., LIU, C. P., **Chemistry of Materials** 17 (2005) 5167.
- (4) SHRI PRAKASH, B., VARMA, K. B. R., **Journal of Solid State Chemistry** 180 (2007) 1918.
- (5) PORFIRIO, T. C., MUCCILLO, E. N. S., **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** 26 (2015) 3970.
- (6) ZHANG, J. L., ZHENG, P., WANG, C. L., ZHAO, M. L., LI, J. C., WANG, J. F., **Applied Physics Letters** 87 (2005) 142901/1

- (7) BONAEDY, T., KOO, Y. S., SUNG, K. D., JUNG, J. H., **Applied Physics Letters** 91 (2007) 132901.
- (8) YU, Z., ANG, C., **Journal of Applied Physics** 91, 2 (2002) 794.
- (9) RAEVSKI, I. P., PROSANDEEV, S. A., BOGATIN, A. S., MALITSKAYA, M. A., JASTRABIK, L., **Journal of Applied Physics** 93 (2003) 4130.
- (10) LEE, S. -B., LEE, K., KIM, H., **Japanese Journal of Applied Physics** 41 (2002) 5266.
- (11) LI, Y., YAO, I., ZHANG, L., **Ceramics International** 30 (2004) 1283.

**DENSIFICATION AND DIELECTRICAL PROPERTIES $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ USING
LiF AS SINTERING ADDITIVE**

ABSTRACT

Keywords: dielectric loss, electric permittivity, CCTO, additives.