



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELÉTRICAS E ÓPTICAS DE  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$   
(CCTO) E SEU COMPÓSITO  $\text{BaTiO}_3$ (BTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) PARA USO EM  
DISPOSITIVOS DE MICROONDAS E MÉDIA-FREQÜÊNCIA.**

Aluna: **Ana Fabíola Leite Almeida**

Orientador **Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra**

**LOCEM – Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais**

**[www.locem.ufc.br](http://www.locem.ufc.br)**

Fortaleza, maio de 2004.

## Abstract

The solid state procedure was used to produce bulk ceramics of CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ). The samples of the CCTO ceramic were studied by x-ray powder diffraction, infrared and Raman scattering spectroscopy. The infrared and Raman scattering spectroscopy confirm the formation of the CCTO phase as seen by x-ray diffraction analysis. For one experimental procedure one uses an organic binder in the process of shaping the samples. In the second procedure the samples were prepared without the presence of the organic phase. For the second situation we had higher dielectric constant ( $\epsilon_r=7370$ ) with higher loss ( $D=0.22$ ) at 1KHz. For the first procedure one has the lower dielectric constant ( $\epsilon_r=1530$ ) and lower loss ( $D=0.11$ ) at 1KHz. Simple rectangular antenna prototypes were also designed on substrate samples (C1, C2, P1 and P2). For the antennas (with P2, C1 and C2 as substrates), the bandwidth (BW) is 90MHz (around 8%). The antenna with P1 substrate presented a surprisingly high BW of 270MHz that corresponds to a 9.9% bandwidth. In the microwave range one observe that higher values of the  $\epsilon_r$  in the range of 3GHz antennas is also presented by the P1 sample ( $\epsilon_r = 41.6$ ), and the lowest one was presented by P2 ( $\epsilon_r = 33.7$ ). Sample P1 also presents the highest value for the loss ( $Q^{-1}$ ) which is around 0.099 compared to the other samples which is around 0.03. Therefore, these measurements confirm the potential use for small high dielectric planar antennas (HDA). These materials are also attractive for capacitor applications and certainly for microelectronics, microwave devices (cell mobile phones for example), where the miniaturization of the devices is crucial.



Tese apresentada ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química Inorgânica.

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

---

**Ana Fabíola Leite Almeida**

Dissertação aprovada em: **17.05.2004**

---

Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra  
(Orientador-UFC)

---

Dr. Antonio Azevedo da Costa  
(UFPE)

---

Dr. Hugo Enrique Hernández Figueroa  
(UNICAMP)

---

Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva  
(UFC)

---

Dr. Pedro de Lima Neto  
(UFC)

*"Os ignorantes que acham que sabem tudo, privam-se de um dos maiores prazeres da vida: aprender".*

*(Provérbio Popular)*

Ao meu pai, que hoje se vivo, estaria muito feliz  
Ao meu esposo, Masih  
À minha mãe, irmãos e sobrinhos

## Agradecimentos

Ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará que me acolheu e possibilitou a execução deste trabalho;

Ao professor Dr. Sérgio Sombra pela orientação, dedicação e incentivo ao desenvolvimento do trabalho;

Aos professores que contribuíram para minha formação profissional;

Aos professores Dr. Marcos Sasaki e Dr. Alejandro Ayala pela realização de medidas de Raios-X e Raman, respectivamente;

Aos alunos e técnicos pela realização de medidas de infravermelho, Raman, raios-x e microscopia;

Ao Dr Júlio Góes não só pela realização de medidas de microscopia, mas também pela amizade e discussões que muito me ajudaram;

A Tereza, técnica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, do Laboratório de análise térmica;

À Universidade de Aveiro em Portugal, em nome dos professores Dr. Manoel Valente e Dr. Sushil Mendirata, que me acolheram e permitiram a realização de medidas de infravermelho, Raman e raios-x;

Ao Dr. Cléber Cândido, pela amizade, contribuições e ensinamentos;

Ao mestrando Pierre, um especial agradecimento, à fundamental e valiosa amizade associada à parceria no desenvolver deste trabalho;

Aos alunos de pós-graduação Marcelo, Vicente, Rinaldo, Alexandre, Cícero, Cristiane e Claus pela amizade e contribuição;

Aos alunos de iniciação, Sara, Mariana, Davi e Ednaldo pela amizade e cooperação;

Ao meu esposo, Masih, meu grande incentivador, e por escrever comigo uma história de amor;

À minha família por acreditar em mim, e ser meu porto seguro;

À FUNCAP pela bolsa de Doutorado;

À Ericsson pelo financiamento a este trabalho através do contrato ERICSSON-UFC06.



## *Índice*

Dedicatória .....	i
Agradecimentos .....	ii
Índice .....	iii
Lista de Figuras .....	vii
Lista de Tabelas .....	xiii
Resumo .....	xv
Abstract .....	xvii
Capítulo 1	
1. Introdução .....	1
1.1. Objetivos .....	4
1.2. Referências Bibliográficas .....	5
Capítulo 2	
2. Técnicas Experimentais .....	7
2.1. Síntese por Moagem Mecânica .....	7
2.1.1. Propriedades Microestruturais dos Pós .....	9
2.1.1.1. Microestrutura .....	9
2.1.1.2. Contorno de Grão .....	9
2.1.1.3. Propriedades Mecânicas .....	10
2.1.1.4. Difusão em Materiais .....	11
2.1.1.5. Evolução Morfológica do Material .....	12
2.1.2. Modelagem do Moinho .....	13
2.1.2.1. Choque .....	14
2.1.2.2. Produto Final .....	14
2.1.2.3. Energia Cinética .....	15
2.1.2.4. Temperatura de Moagem .....	17
2.1.2.5. Intensidade da Moagem .....	17
2.2. Medidas Dielétricas .....	18
2.2.1. Dielétricos .....	18
2.2.2. Constante Dielétrica e Perda .....	18

2.3. Técnica “Screen Printing” .....	20
2.3.1. Materiais Iniciais .....	20
2.3.1.1. Substratos .....	20
2.3.1.2. Constituintes da Pasta .....	21
2.3.2. Processo .....	21
2.3.2.1. “Screen Printing” .....	21
2.3.2.2. Secagem e Sinterização .....	22
2.4. Referências Bibliográficas .....	23
Capítulo 3	
3. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) Obtido por Moagem Mecânica .....	25
3.1. Introdução .....	25
3.2. Preparação das Amostras .....	27
3.3. Difração de Raios-x .....	29
3.3.1. Método Experimental .....	29
3.3.2. Resultados e Discussão .....	30
3.4. Espectroscopia Raman .....	39
3.4.1. Método Experimental .....	39
3.4.2. Resultados e Discussão .....	39
3.5. Espectroscopia Infravermelho .....	46
3.5.1. Método Experimental .....	46
3.5.2. Resultados e Discussão .....	46
3.6. Conclusões .....	50
3.7. Referências Bibliográficas .....	51
Capítulo 4	
4. Filmes Espessos de Compósitos de $\text{BaTiO}_3$ (BTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) Obtidos pelo Método “Screen Printing” .....	53
4.1. Introdução .....	53
4.2. Preparação das Amostras .....	55
4.2.1. Preparação do Pó de CCTO .....	55
4.2.2. Preparação do Pó de BTO .....	56
4.2.3. Preparação da Pasta .....	56
4.2.4. Substratos e Eletrodos .....	56

4.2.5. Preparação dos Filmes .....	56
4.3. Difração de Raios-x .....	57
4.3.1. Método Experimental .....	57
4.3.2. Resultados e Discussão .....	57
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-x (EDX) .....	60
4.4.1. Método Experimental .....	60
4.4.2. Resultados e Discussão .....	60
4.5. Espectroscopia Infravermelho .....	69
4.5.1. Método Experimental .....	69
4.5.2. Resultados e Discussão .....	69
4.6. Espectroscopia Raman .....	72
4.6.1. Método Experimental .....	72
4.6.2. Resultados e Discussão .....	72
4.7. Medidas Dielétricas .....	75
4.7.1. Método Experimental .....	75
4.7.2. Resultados e Discussão .....	75
4.8. Conclusões .....	82
4.9. Referências Bibliográficas .....	83
Capítulo 5	
5. Propriedades Elétricas dos Substratos de BaTiO <sub>3</sub> (BTO)- CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (CCTO) para Dispositivos de Microondas e Antenas .....	85
5.1. Introdução .....	85
5.2. Preparação das Amostras .....	86
5.2.1. Preparação da Cerâmica CCTO .....	86
5.2.2. Preparação da Cerâmica BTO .....	86
5.2.3. Preparação da Cerâmica (CCTO) <sub>0,5</sub> :(BTO) <sub>0,5</sub> .....	87
5.3. Difração de Raios-x .....	87
5.3.1. Método Experimental .....	87
5.3.2. Resultados e Discussão .....	87
5.4. Medidas Dielétricas .....	89
5.4.1. Método Experimental .....	89

5.4.2. Resultados e Discussão .....	92
5.5. Medidas Dielétricas em Baixas Temperaturas .....	103
5.5.1. Método Experimental .....	103
5.5.2. Resultados e Discussão .....	103
5.6. Conclusões .....	123
5.7. Referências Bibliográficas .....	125
Capítulo 6	
6. Conclusões Gerais .....	127
Capítulo 7	
7. Sugestões para Trabalhos Futuros .....	130
Capítulo 8	
8. Publicações Decorrentes deste Trabalho .....	131
8.1. Publicações Internacionais .....	131
8.2. Publicações Internacionais Submetidas .....	131
8.3. Conferências Internacionais .....	132
8.4. Conferências Nacionais .....	133
Anexos	

## Lista de Figuras

## Capítulo 2

Figura 2.1. – Representação esquemática do movimento das bolas e da mistura de pós no moinho planetário ..... 8

Figura 2.2 - Colisão Bola-Pó-Bola da mistura durante Síntese por Moagem Mecânica .... 14

Figura 2.3. – O processo “Screen printing” ..... 22

## Capítulo 3

Figura 3.1 – Estrutura perovskita cúbica do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  – CCTO ..... 27

Figura 3.2 - Difrátogramas de raios-x das amostras moídas em diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 100 horas) da reação 1,  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CuO} + 4\text{TiO}_2$ , comparados com os picos de difração do CCTO cristalino obtido da literatura ..... 31

Figura 3.3 - Difrátogramas de raios-x das amostras moídas em diferentes tempos (1, 5 e 10 horas) da reação 1,  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CuO} + 4\text{TiO}_2$ , comparados com os picos de difração dos precursores ..... 32

Figura 3.4 - Difrátogramas de raios-x das amostras moídas em diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 100 horas) da reação 2,  $\text{CaCO}_3 + 3\text{CuO} + 4\text{TiO}_2$ , comparados com os picos de difração do CCTO cristalino obtido da literatura ..... 33

Figura 3.5 - Difrátogramas de raios-x das amostras moídas em diferentes tempos (1, 5 e 10 horas) da reação 2,  $\text{CaCO}_3 + 3\text{CuO} + 4\text{TiO}_2$ , comparados com os picos de difração dos precursores ..... 34



- Figura 3.6 - Evolução do tamanho do cristalito do CCTO nas reações 1 e 2 como uma função do tempo de moagem ..... 36
- Figura 3.7 - Comparação dos difratogramas de raios-x da amostra moída (OH100) submetida a calcinação (OH100C) e sinterização (OH100CS) e amostras preparadas pelo procedimento tradicional (OHC e OHCS) ..... 37
- Figura 3.8 - Comparação dos difratogramas de raios-x da amostra moída (CO100) submetida a calcinação (CO100C) e sinterização (CO100CS) e amostras preparadas pelo procedimento tradicional (COC e COCS) ..... 38
- Figura 3.9 - Comparação dos Espectros Raman das amostras moídas em diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 100 horas) da reação 1 e amostras tratadas (OH100C) comparadas com as cerâmicas obtidas pelo método tradicional (OHCS) ..... 40
- Figura 3.10 - Comparação dos espectros Raman da amostra moída (OH100) submetida à calcinação (OH100C), sinterização (OH100CS) e amostras preparadas pelo procedimento tradicional (OHC e OHCS) ..... 42
- Figura 3.11 - Comparação dos Espectros Raman das amostras moídas em diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 100 horas) da reação 2 e amostras tratadas (CO100C) comparadas com as cerâmicas obtidas pelo método tradicional (COCS) ..... 43
- Figura 3.12 - Comparação dos espectros Raman da amostra moída (CO100) submetida à calcinação (CO100C), sinterização (CO100CS) e amostras preparadas pelo procedimento tradicional (COC e COCS) ..... 45
- Figura 3.13 - Espectro na região do infravermelho das amostras calcinadas OHCS e COCS comparados com os espectros dos materiais precursores ..... 47

Figura 3.14 - Espectros infravermelho da amostra moída (OH100), submetida à calcinação (OH100C), sinterização (OH100CS) e amostras preparadas pelo procedimento tradicional (OHC e OHCS) ..... 48

Figura 3.15 - Espectros infravermelho da amostra moída (CO100), submetida à calcinação (CO100C), sinterização (CO100CS) e amostras preparadas pelo procedimento tradicional (COC e COCS) ..... 49

#### Capítulo 4

Figura 4.1 – Estrutura perovskita da molécula  $BaTiO_3$ –BTO ..... 55

Figura 4.2 – Coordenadas retangulares associadas à amostra dos filmes espessos para medidas de permissividade e perda dielétrica da estrutura do filme espesso ..... 58

Figura 4.3 - Difração de raios-x dos filmes BTO100, BTO50-CCTO50, CCTO100, CCTO – referência, BTO – referência ..... 59

Figura 4.4 – Micrografia eletrônica de varredura do filme espesso BTO100 (1.000X) .... 61

Figura 4.5 - Micrografia eletrônica de varredura do filme espesso BTO50-CCTO50 (1.000X) ..... 62

Figura 4.6 - Micrografia eletrônica de varredura do filme espesso CCTO100 (1.000X) ... 63

Figura 4.7 – Micrografia eletrônica de varredura do filme espesso BTO100 (7.000X) .... 64

Figura 4.8 - Micrografia eletrônica de varredura do filme espesso BTO50-CCTO50 (7.000X) ..... 65

Figura 4.9 - Micrografia eletrônica de varredura do filme espesso CCTO100 (7.000X) ... 66

Figure 4.10 – Gráficos de espectroscopia de energia dispersiva dos filmes BTO100, BTO50-CCTO50 e CCTO100 .....	68
Figura 4.11 - Espectros Infravermelho dos filmes BTO100, CCTO100, BTO50-CCTO50 comparados com IV dos materiais de partida (BTOC, CCTOCS) .....	71
Figura 4.12 - Espectros Raman dos filmes BTO100, CCTO100, BTO50-CCTO50 comparados com o Raman dos materiais de partida (BTOC e CCTOCS) .....	74
Figura 4.13 - Constante dielétrica (K) como uma função da frequência dos filmes BTO100, CCTO100 e BTO50-CCTO50 .....	77
Figura 4.14 - Perda Dielétrica (D) como uma função da frequência dos filmes BTO100, CCTO100 e BTO50-CCTO50 .....	79
Figura 4.15 – Constante Dielétrica no alcance de média frequência. Linhas contínua obtida da equação 1 ( $f = 1$ kHz). Pontos experimentais extraídos da Figura 4.13 em 1 kHz( $\square$ ), 10 kHz( $\blacksquare$ ), 100 kHz( $\circ$ ), 1 MHz ( $\blacktriangle$ ) .....	81

## Capítulo 5

Figura 5.1 - Difração de raios-x dos filmes BTO100, $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$ , CCTO100, CCTO – referência, BTO – referência .....	88
Figura 5.2 – Coordenadas retangulares associadas à amostra para medidas de constantes e perdas dielétricas .....	89
Figura 5.3 – (a) Configuração da antena. (b) Linhas de campo elétrico .....	91
Figura 5.4 – Antena planar do substrato CCTO para operar em 3 GHz .....	92

Figura 5.5 - Constante Dielétrica (K) das amostras CCTO-1 e CCTO-2 na faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz .....	93
Figura 5.6 - Perda Dielétrica (D) das amostras CCTO-1 e CCTO-2 na faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz.....	94
Figura 5.7 - Constante Dielétrica (K) das amostras $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$ - a, $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$ - b e BTO na faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz .....	97
Figura 5.8 – Perda Dielétrica (D) das amostras $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$ - a, $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$ - b e BTO na faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz .....	98
Figura 5.9 – Constante dielétrica em um 1 kHz e no alcance de microondas. Linhas pontilhadas ( $f = 1$ kHz) e linhas contínuas ( $1 \text{ GHz} < f < 3 \text{ GHz}$ ) obtidas da Equação 2. Pontos experimentais ( $\Delta$ ) for 1 kHz, e alcance de microondas (O), $1 \text{ GHz} < f < 3 \text{ GHz}$ .....	102
Figura 5.10 - Constante dielétrica (K) pela frequência do substrato BTO100 nas temperaturas estudadas .....	104
Figura 5.11 - Perda dielétrica (D) pela frequência do substrato BTO100 nas temperaturas estudadas .....	105
Figura 5.12 - Constante dielétrica (K) em função da temperatura do substrato BTO100 nas frequências estudadas .....	107
Figura 5.13 - Perda dielétrica (D) em função da temperatura do substrato BTO100 nas frequências estudadas .....	109
Figura 5.14 - Constante dielétrica (K) em função da frequência do substrato CCTO100 nas temperaturas estudadas .....	110



Figura 5.15 Perda dielétrica (D) em função da frequência do substrato CCTO100 nas temperaturas estudadas .....	112
Figura 5.16 - Energia de ativação para o processo de relaxação do CCTO100 .....	113
Figura 5.17 - Constante dielétrica (K) em função da temperatura do substrato CCTO100 nas frequências estudadas .....	115
Figura 5.18 - Perda dielétrica (D) em função da temperatura do substrato CCTO100 nas frequências estudadas.....	116
Figura 5.19 - Constante dielétrica (K) em função da frequência do substrato $(\text{CCTO})_{0.5}:(\text{BTO})_{0.5}$ nas temperaturas estudadas .....	118
Figura 5.20 - Perda dielétrica (D) em função da frequência do substrato $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$ nas temperaturas estudadas .....	119
Figura 5.21 - Constante dielétrica (K) em função da temperatura do substrato $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$ nas frequências estudadas .....	121
Figura 5.22 - Constante dielétrica (K) pela temperatura do substrato $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$ nas frequências estudadas .....	122



## Lista de Tabelas

## Capítulo 3

Tabela 3.1 - Procedimento de preparação e nomenclaturas utilizadas para as várias amostras preparadas. Reação 1 - OH e Reação 2 – CO. (C) - calcinado a 950°C por 12 horas. (S) - sinterizado a 1050°C por 24 horas .....	28
---	----

## Capítulo 4

Table 4.1: Relação de massa Ba/Ti e Ca/Cu obtidos da análise de espectroscopia dispersiva [Valor Experimental,(Valor Teórico)] .....	67
--	----

Tabela 4.2 - Modos IV dos filmes BTO100, CCTO100, BTO50-CCTO50 e cerâmicas BTOC e CCTOCS .....	70
--	----

Tabela 4.3 - Modos Raman dos filmes BTO100, CCTO100, BTO50-CCTO50 e cerâmicas BTOC e CCTOCS .....	73
---	----

Tabela 4.4 - Constante Dielétrica (K), Espessura (e) e Perda Dielétrico (D), Figura 4.12. (Diâmetro dos Eletrodos, L = 1 cm) .....	76
--	----

## Capítulo 5

Tabela 5.1. – Medidas em frequências médias da constante e perda dielétrica das amostras (f = 1 kHz) .....	95
--	----

Tabela 5.2 – Medidas em microondas das amostras .....	100
---	-----

## Resumo

A moagem mecânica foi usada com sucesso para produzir pós nanocristalinos de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO). O CCTO moído foi estudado por difração de raios-x, espectroscopia infravermelho e espalhamento Raman. Para dois procedimentos de moagem diferentes, CCTO foi obtido depois de algumas horas de moagem (em média de 30 horas de moagem, dependendo do procedimento da reação). Depois de 100 horas de moagem a formação do CCTO foi confirmada por difração de raios-x em ambos os casos, com boa estabilidade. A cerâmica CCTO também foi preparada usando o procedimento tradicional descrito na literatura, para comparar com a cerâmica moída. Este processo de moagem apresenta a vantagem de que a fusão não é necessária. O material, pode ser compactado e transformado em amostra cerâmica sólida ou usado em outros procedimentos de preparação de filmes.

Estudou-se ainda o efeito da mistura de CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) e titanato de bário (BTO- $\text{BaTiO}_3$ ) nas propriedades dielétricas de filmes espessos. Estes filmes foram preparados em duas camadas geométricas usando a técnica de “screen printing” em substratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A moagem mecânica seguida pelo procedimento do estado sólido foi usada com sucesso para produzir pós de CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) usado nos filmes. As amostras foram estudadas usando difração de Raios-x, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Infravermelho e Raman, medidas de perda e constante dielétrica. Foi feito um estudo da permissividade e perda dielétrica dos filmes no alcance de média-freqüência (100Hz-10MHz). O papel desempenhado pelo processo de queima na preparação dos filmes e o tamanho do cristalito do CCTO e BTO nas constantes dielétricas e propriedades estruturais dos filmes foram discutidas.

O procedimento cerâmico tradicional (procedimento do estado sólido) foi usado para produzir substratos cerâmicos (“bulks”) de BTO ( $\text{BaTiO}_3$ ), CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) e  $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$  que foram estudadas no alcance de média freqüência e microondas. O compósito cerâmico  $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$  apresenta uma tendência de diminuir a perda com a freqüência, que parece ser um efeito da mistura das duas fases. Pode-se dizer que a cerâmica compósito está apresentando comportamento bastante distinto quando comparamos as regiões de baixa freqüência e microondas dos espectros. Na região de média freqüência a mistura BTO-CCTO aumenta a constante dielétrica (até 1 kHz de

freqüência). Porém na região de microondas tem-se o comportamento oposto. A mistura das duas fases diminui o valor de  $K$  e o fator de perda.

Considerando o tratamento clássico aplicado para duas ou mais fases presentes em um dielétrico, e a regra logarítmica empírica para a constante dielétrica ( $K$ ) e as constantes dielétricas ( $K_i$ ) das fases individuais observa-se que na região de microondas dos espectros o valor da constante dielétrica está em bom acordo com a regra. Porém na região de média freqüência dos espectros, o desvio é bastante forte.

As medidas em temperaturas baixas mostram que, na faixa de freqüência estudada,  $K$  é fortemente dependente da temperatura e freqüência. O “bulk” do compósito apresenta o mesmo comportamento do BTO100 e CCTO100, que é de diminuir  $K$  com o aumento da freqüência e diminuição da temperatura.

Medidas do desempenho de uma antena planar confirmam o uso potencial de tais materiais para antenas planares de constante dielétrica alta (HDA). Estes materiais também são muito promissores para aplicações como capacitores e certamente para microeletrônica, dispositivos de microondas (telefones celulares, por exemplo), onde a miniaturização dos dispositivos é crucial.

## Abstract

Mechanical alloying has been used successfully to produce nanocrystalline powders of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO). The milled CCTO were studied by x-ray powder diffraction, infrared and Raman scattering spectroscopy. For two different milling procedures, CCTO was obtained after a couple of hours of milling (in average 30 hours of milling, depending in the reaction procedure). After 100 hours of milling the formation of CCTO was confirmed by x-ray powder diffraction in both procedures, with good stability. We also prepare the CCTO ceramic using the traditional procedure described in the literature, to compare with the milled ceramics. This milling process presents the advantage that melting is not necessary. The material can be compacted and transformed in solid ceramic samples or used in others procedures of film preparation.

The effect of the presence of CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) in the dielectric and piezoelectric properties of the barium titanate (BTO- $\text{BaTiO}_3$ ) thick film was also studied. These films were prepared in two layers geometry using the screen printing technique on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates. Mechanical alloying followed by the solid state procedure has been used successfully to produce powders of CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) used in the films. The samples were studied using X-Ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), Raman and Infrared spectroscopies, dielectric and loss measurements. We did a study of the dielectric permittivity and loss in the radio-frequency range (100Hz-10MHz), of the films. The role played by firing process in the film preparation and the crystallite size of CCTO and BTO in the dielectric constant and structural properties of the films are discussed.

The traditional ceramic procedure (solid state procedure) was used to produce bulk ceramics of BTO ( $\text{BaTiO}_3$ ), CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) and  $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$  that were studied in the low frequency and microwave range of frequencies. The composite ceramic  $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$  is presenting a tendency to decrease the loss with frequency, which seems to be a mixing effect of the two phases. One can say that the mixture of BTO-CCTO ceramic is presenting quite distinct behaviour when one compares the low frequency and microwave regions of the spectra. In the low frequency region, the increase of the CCTO

presence is increasing the dielectric constant (up to 1 kHz frequency). However in the microwave region one has the opposite behaviour. The presence of the CCTO phase is decreasing the K value and the loss factor.

Considering the classic treatment applied for two or more phases present in a dielectric and the empirical logarithmic rule for the dielectric constant (K) and the dielectric constants ( $K_i$ ) of the individual phases one conclude that in the microwave region of the spectra the value of the dielectric constant is in good agreement with the rule. However in the low frequency region of the spectra the deviation is quite strong.

The measures in low temperatures show that, in the range of studied frequency, K is strongly dependent of the temperature and frequency. The bulk of the composite presents the same behaviour of BTO100 and CCTO100, that it is of reducing K with the increase of the frequency and decrease of the temperature.

Measurements of the performance of a planar antenna confirm the potential use of such materials for small high dielectric planar antennas (HDA). These materials are also very promising for capacitor applications and certainly for microelectronics, microwave devices (cell mobile phones for example), where the miniaturization of the devices is crucial.



## Capítulo 1

## 1. Introdução

Características dielétricas de materiais cerâmicos são de importância crescente já que as aplicações em eletrônica de dispositivos de microondas e rádio-frequência continuam a se expandir rapidamente. Existe um esforço extensivo para reduzir o tamanho de todos os dispositivos usados em circuitaria de comunicações. Esses fatores têm levado a um aumento do interesse em isolantes e semicondutores cerâmicos, dielétricos, e materiais magnéticos<sup>1</sup>. Com a diminuição das dimensões de dispositivos microeletrônicos, materiais de constante dielétrica alta têm representado um significativo papel na microeletrônica, visto que eles podem ser usados como dispositivos importantes tais como memórias de acesso aleatório dinâmico baseados em elementos capacitivos.<sup>2</sup> Cerâmicas de constante dielétrica alta tornam possível uma notável miniaturização de dispositivos de microondas passivos

Alta constante dielétrica tem sido verificada em óxidos do tipo  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ <sup>3-5</sup> (CCTO) que mostram uma constante dielétrica (K) em 1 kHz de aproximadamente 10.000, que é relativamente constante desde a temperatura ambiente até 300°C. Óxidos com a estrutura perovskita (do tipo  $\text{ABO}_3$ ) são bem conhecidos por sua alta constante dielétrica, a que leva esta classe de materiais a um grande número de aplicações tecnológicas<sup>6</sup>. Ainda que este comportamento seja geralmente associado a propriedades ferroelétricas ou tipo relaxores. Nestes casos o valor mais alto da K é obtido durante a transição de fase (como uma função da temperatura) apresentada pelo material.

A moagem mecânica (MM) é uma rota versátil da síntese no estado sólido de materiais nanométricos novos com composição e estrutura metaestável<sup>7</sup>. Sabe-se que a moagem de alta energia em um moinho planetário leva a MM dos pós constituintes através de um processo envolvendo repetidas deformações, fragmentações e soldagem fria<sup>7</sup>. O moinho de bola planetário é conhecido por apresentar panelas em um disco, que ficam simultaneamente e separadamente girando em uma alta velocidade. A alta velocidade das rotações das panelas e a revolução dos discos fazem as bolas moverem rápida e violentamente, levando a moagem fina de um produto devido à geração da grande energia do impacto das bolas<sup>8</sup>. Esta é também outra razão porque a moagem causa o fenômeno mecanoquímico (MC) e moagem mecânica (MM) em um produto moído<sup>8</sup>.

A técnica de moagem mecânica foi usada para produzir um material policristalino, CCTO, a partir dos pós precursores<sup>9</sup>. A vantagem deste procedimento permanece no fato que a fusão não é necessária e os pós são nanocristalinos<sup>10</sup>. A produção, e o estudo das propriedades da cerâmica CCTO é importante em vista de possíveis aplicações como substratos para circuitos, ressoadores e osciladores de microondas e filmes finos e espessos.

Foi obtido, a princípio, a cerâmica CCTO usando a moagem mecânica. Os CCTO's moídos são estudados por difração de raios-x, espectroscopia infravermelho e Raman.

Filmes finos ferroelétricos de espessuras abaixo de 1  $\mu\text{m}$  foram extensivamente investigados devido suas aplicações potenciais em microeletrônica e micromecanismos. Porém menos atenção foi direcionada ao processamento de filmes espessos. Um número razoável de aplicações requer filmes de algumas dezenas de microns. Existe uma boa razão para acreditar que a lacuna entre materiais "bulks" e filmes finos pode ser preenchida com materiais satisfatoriamente projetados e apropriadamente processados<sup>11</sup>. Na verdade, a dificuldade na preparação de filmes finos em vários alcances de espessuras é a primeira razão para sua notável falta de disponibilidade. Considerando que métodos para filmes finos ferroelétricos têm suas próprias características específicas, processos ferroelétricos de filmes espessos são mais próximos aqueles de cerâmicas volumétricas ("bulks"), incluindo síntese do pó, processamento do pó, cobertura ("coating") e sinterização. A cobertura é obtida por "screen printing", um processo bem desenvolvido na tecnologia de filmes espessos.

Aplicações de filmes ferroelétricos espessos incluem dispositivos sensores piroelétricos<sup>12,13</sup>, sensores gravimétricos<sup>14</sup>, "micropumps"<sup>15</sup>, sensores de pressão<sup>16</sup>, e sensores de superfície de onda acústicos (VIU)<sup>17</sup>.

Materiais cerâmicos muitas vezes apresentam mais que uma fase, tal como policristalitos e poros, policristalitos em amorfos ou fases poliméricas, ou duas ou mais diferentes espécies de fases policristalinas<sup>18</sup>. As propriedades totais destes compósitos dependem da interconexão, da fração de volume, e das propriedades de cada fase. A descrição mais simples das propriedades totais do compósito segue a regra das misturas<sup>18,19</sup>.

Titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ -BTO), um material ferroelétrico bem conhecido, tem uma constante dielétrica (K) alta em torno de 6.000 em um tamanho de grão fino de  $\sim 1 \mu\text{m}$ <sup>20,21</sup>. A K do BTO na temperatura de Curie de 120°C pode alcançar um valor de pico tão alto quanto 10.000, mas diminui com o decréscimo da temperatura. Aditivos químicos ou os

chamados ligantes foram aplicados ao BTO para mover o valor do ponto de Curie na direção da temperatura ambiente para aumentar  $K$ , e suavizar o ponto de Curie para obter um mais baixo coeficiente de temperatura da  $K$ .

Propriedades dielétricas da cerâmica BTO são altamente dependentes do tamanho do grão, quantidade da fase do corpo cerâmico e também do tipo de dopantes usados. Para o BTO pó, seu comportamento também é relacionado ao tamanho da partícula, conteúdo da fase, e os dopantes usados. O BTO cúbico (c-BTO) transforma-se na fase tetragonal (t-BTO) se seu tamanho for maior que 30 nm<sup>22</sup>. Pó com um tamanho de 40-80 nm contém um único domínio. Cristalitos com um tamanho maior que 80 nm terão multidomínio de t-BTO<sup>23</sup>. O aumento da  $K$  é causado possivelmente por uma adição do tamanho de domínios e um efeito de stress<sup>24</sup>. Também é mencionado que a largura de domínios ferroelétricos de 90° diminui proporcionalmente à raiz quadrada do diâmetro do grão com tamanhos < 10  $\mu\text{m}$ <sup>25</sup>. A remoção de contornos de grão, isto é, eliminação de forças contraídas de grãos vizinhos e uma queda na densidade do domínio quando o tamanho da partícula decresce, pode reduzir a  $K$  dos pós de BTO. Então, cerâmicas e pós de BTO podem mostrar um comportamento dielétrico diferente, dependendo do tamanho da partícula.

Foram usadas duas cerâmicas na preparação dos compósitos de filmes espessos. A primeira fase cristalina foi a cerâmica  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO)<sup>3-5</sup>. A cerâmica CCTO usada foi preparada pela rota do estado sólido e usada junto com BTO para preparar um filme espesso compósito. As amostras produzidas foram estudadas pelas técnicas de difração de raios-x, espectroscopia infravermelho e Raman e microscopia eletrônica de varredura. A constante e perda dielétrica também foram estudadas no alcance de 100 Hz a 1 MHz, e em baixas temperaturas.

A produção, e o estudo das propriedades de filmes espessos de BTO-CCTO são importantes, devido possíveis aplicações como substratos para circuitos, ressoadores e osciladores de microondas, filmes espessos e finos de  $K$  alta.

A utilização de cerâmicas para microondas com uma constante dielétrica alta e boa termoestabilidade junto com perdas dielétricas baixas em uma ampla faixa de frequências e temperaturas é um problema atual, visto que a aplicação de tais materiais na tecnologia de microondas assegura a redução das dimensões totais do dispositivo de microondas<sup>26</sup>. A comunicação em frequências de microondas tem se tornado comum com o avanço das

redes de comunicação. Assim, muitos materiais têm sido investigados para aplicações em microondas<sup>27</sup>.

O substrato cerâmico  $(\text{BTO})_x:(\text{CCTO})_{1-x}$  (com  $x = 0, 0,5$  e  $1$ , onde  $x$  representa a fração em peso de cada fase) foi preparado pela rota do estado sólido e foi usado para a construção de uma antena planar de microondas. As amostras produzidas foram estudadas por difração de raios-x e a constante e perda dielétrica também foram estudadas na faixa de médias frequências (100 Hz a 1 MHz) e microondas.

Tal material cerâmico composto é muito promissor para aplicações em capacitores e certamente para microeletrônica, dispositivos de microondas (telefonia celular, por exemplo), onde a miniaturização dos dispositivos é crucial.

### 1.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades ópticas e estruturais da cerâmica  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) obtida por moagem de alta energia a partir de dois procedimentos experimentais diferentes. Também foi investigada a preparação de filmes compostos espessos de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) e  $\text{BaTiO}_3$  (BTO), pelo método “screen printing”, a fim de fazer um estudo de suas propriedades elétricas e ópticas. E ainda, a preparação de substratos cerâmicos de BTO-CCTO pela rota do estado sólido para possível uso na construção de antena planar de microondas, com um estudo das medidas de constante e perda dielétrica dos substratos (“bulks”) no alcance de média frequência (100 Hz a 1 MHz) e microondas.



## 1.2. Referências Bibliográficas

- [1] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc. , Second Edition (1976).
- [2] L. Fang, M. Shen, Thin Solid Films, 440 (2003) 60.
- [3] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duran, B. A. Reisner, A.W. Sleight, J. of Sol. State Chem. 151 (2000) 323
- [4] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro, Solid State Comm., 115 (2000) 217.
- [5] M. A. Subramanian, A. W. Sleight, Solid State Sciences, 4 (2002) 347.
- [6] N. Setter, E. L. Colla, Ferroelectric Ceramics, Birkhauser Verlag (1993).
- [7] P. P. Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra, S. K. Pabi, Mater. Chem. and Physics 68 (2001) 85.
- [8] H. Mio, J. Kano, F. Saito, K. Kaneko, Materials Sci. and Engineering A332 (2002) 75.
- [9] A. F. L. Almeida, R. S. de Oliveira, J. C. Góes, J. M. Sasaki, A. G. Sousa Filho, J. Mendes Filho, A. S. B. Sombra, Materials Sci. and Engineering B96 (2002) 275.
- [10] H. Gleiter, Nanostruc. Mater. 1 (1992) 1.  
Idem, J.Appl. Crystallogr. 24 (1991)79.
- [11] B. D. Stojanovic, C. R. Foschini, V. B. Pavlovic, V. M. Pavlovic, V. Pejovic, J. A Varela, Ceram. Int. 28 (2002) 293.
- [12] A. Lozinski, F. Wang, A Uusimaki, S. Leppavouri, Meas. Sci. Technol. 8 (1997) 33.
- [13] C. Lucat, F. Menil, R. Von Der Muhll. Meas. Sci. Technol. 8 (1997) 38.
- [14] V. Ferrari, D. Marioli, A. Taroni, Meas. Sci. Technol. 8 (1997) 42.
- [15] M. Koch, N. Harris, R. Maas, A.G.R. Evans, N.M. White, A. Brunnschweiler, Meas. Sci. Technol. 8 (1997) 49.
- [16] B. Morten, G. De-Cicco, M. Prudenziati, Sensors and Actuators, A31 (1992) 153.
- [17] N. M. White, V.T.K. Ko, Electronics Letters, August (1993) 1807.
- [18] D.-H. Yoon, J. Zhang, B. I. Lee, Materials Research Bulletin 38 (2003) 765.
- [19] M. Dekker, Ceram. Mater. for Electronics, ics: processing, properties, and applications. Relva C. Buchanan. Second Edition (1991).
- [20] K. Kinoshita, A. Yamaji, J. Appl. Physics, 47 (1976) 371
- [21] W. R. Buessem, L. E. Cross. A. K. Goswami, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 33

- [22] F. S. Yen, H.I. Hsiang, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 6149
- [23] H. I. Hsiang, F. S. Yen, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1053
- [24] G. Arlt, D. Hennings, G. J. With, J. Appl. Phys., 58 (1985) 1619
- [25] H. I. Hsiang, F.S. Yen, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 5029
- [26] E. A. Nenasheva, N. F. Kartenko, J. European Ceram. Soc. 21 (2001) 2697
- [27] S. X. Zhang, J. B. Li, J. Cao, H. Z. Zhai, B. Zhang, J. European Ceram. Soc. 21 (2001) 2931

## Capítulo 2

## 2. Técnicas Experimentais

Neste trabalho foram utilizadas algumas técnicas de caracterização para identificar a estrutura do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) e  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) e conseqüentemente as fases obtidas pelo processo de moagem (pó) e sinterização (filme e “bulk”). As técnicas utilizadas foram: difração de Raios-X<sup>1-3</sup>, Espectroscopia Infravermelho<sup>4,5</sup>, Espectroscopia de Espalhamento Raman<sup>3,6,7</sup>, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)<sup>8</sup> e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)<sup>9</sup>.

A síntese por moagem mecânica será discutida com maior detalhamento devido este processo ser uma técnica nova de obtenção do CCTO. Serão detalhadas aqui também, medidas dielétricas, relacionadas aos fatores de constantes e perdas dielétricas. E ainda uma pequena abordagem sobre a técnica de deposição de filmes espessos utilizada, “screen printing”.

## 2.1. Síntese por Moagem Mecânica

A transformação do estado microcristalino para o estado nanocristalino tem recebido grande atenção durante a última década. De fato, mudanças substanciais das propriedades físicas (tal como propriedades eletrônicas, magnéticas, vibracionais e termodinâmicas) fazem estes novos tipos de materiais fundamentais para aplicações de interesse tecnológico<sup>10</sup>.

Recentemente, um processo mecanoquímico, que foi inicialmente inventado para fortalecer ligas cerâmicas<sup>11,12</sup>, tem sido usado com sucesso para sintetizar pós cerâmicos nométricos incluindo  $\text{ZrO}_2$ <sup>13</sup>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>14</sup>, supercondutor YBCO<sup>15</sup>, ferritas e ferroelétricos<sup>17-20</sup>. A característica intrínseca desta técnica é que a reação do estado sólido é ativada via energia mecânica em vez de energia térmica pura (alta temperatura). Algumas vantagens podem ser listadas para o processo de síntese mecânica. Primeiramente, usa óxidos de baixo custo e amplamente disponíveis, como materiais de partida e evita o processo de calcinação em uma temperatura intermediária, levando a um processo mais simplificado. E em segundo lugar, nenhuma fonte de calor é requerida e toma lugar em uma temperatura próxima à temperatura ambiente em um reator lacrado, assim efetivamente aliviando a perda nas quantidades dos pós. Além disso, os pós derivados mecanicamente possuem sinterabilidade maior que os



sinterizados pela reação do estado sólido convencional e principalmente do processo químico úmido<sup>21,22</sup>.

O equipamento empregado na síntese via moagem mecânica é o moinho de bolas de alta energia, onde é colocada a mistura de pós elementares ou de ligas junto com as bolas, e as partículas de pó são sujeitas as colisões de altas energias pelos seus movimentos. Os materiais utilizados na confecção dos reatores e bolas, geralmente, são carbeto de tungstênio, aço ou cerâmica, cujas diferenças de densidade e dureza influenciam no resultado do processo, dependendo das sucessivas fraturas e soldagens das partículas em consequência desses impactos.

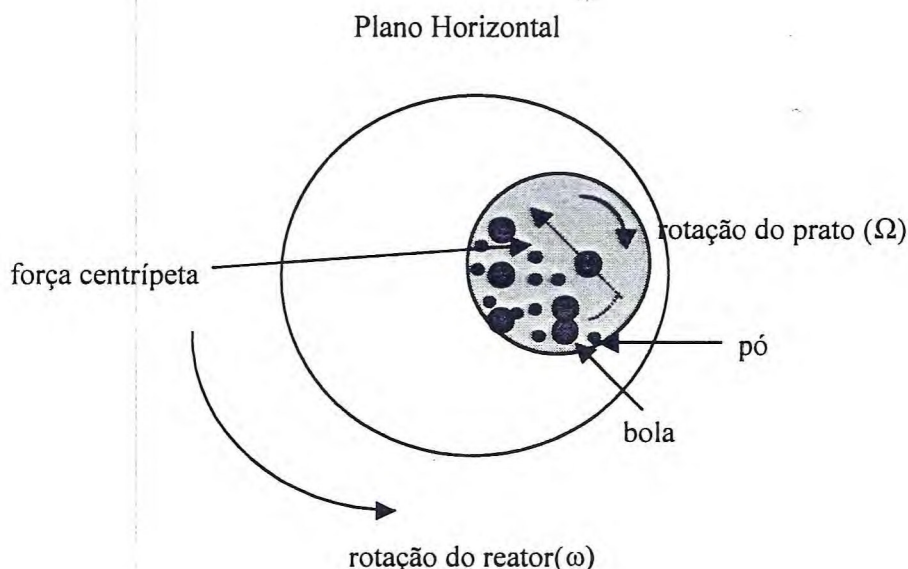


Figura 2.1 – Representação esquemática do movimento das bolas e da mistura de pós no moinho planetário.

O moinho planetário (Figura 2.1) proporciona choques de altas e variadas energias e, por produzir pequenas quantidades de pó, é bastante utilizado em nível laboratorial. É composto por reatores sobre um disco que gira em torno do seu próprio eixo com velocidade angular  $\Omega$ . Os reatores giram em sentido contrário com velocidade angular  $\omega$  e as forças centrípetas criadas por essas rotações são aplicadas nas bolas e na

mistura de pós contidos nos reatores, produzindo choques com energias até 40 vezes maiores que as provocadas pela força da gravidade.

Além dos choques, o atrito mecânico também se comporta como meio a transferir energia para a mistura de pós.

### 2.1.1. Propriedades Microestruturais dos Pós

#### 2.1.1.1. Microestrutura

Sólidos cristalinos existem ou como cristais simples ou sólidos policristalinos. Um cristal simples é um sólido em que o arranjo periódico ou repetido dos átomos é perfeito e estende-se por toda a espécime sem interrupção. Um sólido policristalino é composto de uma coleção de muitos cristais simples, designados grãos, separados um dos outros por áreas de desordem conhecidas como contornos.

Tipicamente, em cerâmicas os grãos estão em uma extensão de 1 a 50  $\mu\text{m}$  e são visíveis apenas sob um microscópio. A forma e o tamanho dos grãos, junto com a presença de porosidade, fases secundárias, etc., e sua distribuição é o que designa a microestrutura. Muitas das propriedades das cerâmicas são dependentes da microestrutura<sup>23</sup>.

#### 2.1.1.2. Contorno de Grão

O contorno de grão é um defeito bidimensional e é definido como a fronteira que separa dois grãos ou cristais com orientações cristalográficas diferentes. A sua existência não corresponde a um estado de mínima energia, mas é determinada pela história do material. Um exemplo simples seria a situação quando um líquido solidifica, ocorrendo a cristalização a partir de vários núcleos orientados, aleatoriamente, crescendo juntos e formando agregados cristalinos, ou ainda, quando um material é processado por síntese mecânica, seus grãos são quebrados sistematicamente formando os contornos. Nesta situação os átomos estão mais fracamente ligados ao longo do contorno e possuem, em média, mais energia do que os átomos no interior do cristal devido a essas energias de contorno. Em termos gerais, a energia do contorno de grão é a soma do excesso de energia de todos os átomos do contorno, relacionado aos átomos internos. O valor dessa energia é função do grau de desorientação dos átomos do contorno.

Os contornos de grãos são mais reativos, quimicamente, em razão dessa energia interfacial, sendo menor em materiais com grandes grãos por causa da quantidade menor de superfície que eles possuem. Os grãos tendem a crescer a altas temperaturas para reduzir o valor total da energia superficial.

### 2.1.1.3. Propriedades Mecânicas

Todos os materiais sofrem deformações quando sujeitos a forças tanto de compressão, como de tração ou cisalhamento. A relação entre a força aplicada e a quantidade de deformações provocada determina algumas propriedades importantes do material. Quando a deformação  $\delta$  é proporcional à força aplicada por unidade de área  $\eta$ , ou seja, segue a lei de Hooke:

$$\eta = \mu \delta \quad 2.1$$

onde  $\mu$  é o módulo de elasticidade do material, a deformação é dita elástica. A deformação elástica não é permanente, ou seja, quando a força é retirada o material retorna à conformação inicial. Na maioria dos materiais, porém a deformação é elástica somente para pequenos valores de deformação. A partir daí a deformação não é mais proporcional à força aplicada, e o material não recupera mais a forma original quando a força é retirada. A essa deformação é dado o nome de deformação plástica.

Em escala microscópica, a deformação plástica corresponde ao movimento de um grande número de átomos vizinhos em resposta à força aplicada. Durante esse processo as ligações com os átomos vizinhos são quebradas e refeitas com outros átomos.

O comportamento mecânico de um material é afetado significativamente pelo tamanho dos seus grãos. A influência do tamanho do grão na dureza do material é descrita pela lei de Hall-Petch:

$$\eta = \eta_0 + k d^{-1/2} \quad 2.2$$

onde  $\eta_z$  é a tensão, ou força por unidade de área, necessária para quebrar o grão e está relacionada com a dureza,  $d$  é o diâmetro do grão e  $\eta_0$  e  $k$  são constantes que dependem do material. A dureza aumenta consideravelmente quando o tamanho de grão é reduzido à escala nanométrica.

#### 2.1.1.4. Difusão em Materiais

Para que haja mudanças microestruturais ou reações químicas em sólidos é necessário que haja movimento de átomos e moléculas. Esse movimento é denominado difusão. Do ponto de vista atômico, a difusão é a migração de átomos de um sítio para outro da rede cristalina. Para um átomo se mover desta forma é necessário que o sítio vizinho esteja desocupado e que ele tenha energia suficiente para quebrar as ligações que o mantêm naquela posição.

Dois tipos de difusão podem ser identificados. No primeiro caso, os átomos saem de seu sítio para uma lacuna vizinha. Esse tipo de difusão depende da existência de lacunas e sua extensão é função da quantidade desses defeitos existentes no material. O segundo caso envolve a migração de átomos de um sítio intersticial para outro. Esse tipo de difusão é mais comum e mais rápido, pois normalmente existem mais sítios intersticiais vagos que lacunas, além dos átomos intersticiais serem menores e mais móveis.

O parâmetro que mede a eficiência da difusão é o coeficiente de difusão  $D$ . Para determiná-lo é necessário definir o fluxo de átomos  $J$  durante a difusão, que é definido como a quantidade de massa ou átomos  $M$  que atravessam uma seção reta do material, de área  $A$ , por unidade de tempo, ou seja:

$$J = \frac{1}{A} \frac{\partial M}{\partial t} \quad 3.6$$

Se a difusão for estacionária, ou seja, o fluxo independe do tempo, a concentração  $C$  do elemento em processo de difusão, ao longo de cada posição  $x$  do material, é invariável com o tempo. O fluxo na direção  $x$  pode ser escrito como:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad 2.4$$

onde  $dC/dx$  é o gradiente de concentração ao longo de  $x$  e o sinal negativo indica que a direção de difusão é contrária ao gradiente de concentração e  $[D] \equiv \text{m}^2/\text{s}$ . A Equação 2.4 é conhecida como a primeira lei de Fick. Para o caso da difusão não ser estacionária, tanto o fluxo como a concentração em cada ponto do sólido varia com o tempo. Neste caso usa-se a Equação da segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad 2.5$$

Um fator primordial que influi na difusão dos átomos é a temperatura. A dependência do coeficiente de difusão com a temperatura é dado pela lei de Boltzmann<sup>24</sup>:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad 2.6$$

onde,  $D_0$  é a parte do coeficiente de difusão que independe da temperatura,  $Q_d$  é a energia de ativação para a difusão,  $R$  é a Constante universal dos gases e  $T$  a temperatura em Kelvin.

#### 2.1.1.5. Evolução Morfológica do Material

A evolução da morfologia do pó é consequência dos processos de deformação, fratura e soldagem das partículas pela ação dos choques. As partículas são amassadas (mudam de forma), ou ainda, aumentam ou diminuem de tamanho se forem deformadas, aglomeradas por soldagem ou fraturadas. O balanço apropriado entre esses processos é



essencial para o sucesso da moagem, e a forma com que eles afetam, particularmente, a morfologia do material, durante o tempo de moagem<sup>25</sup>.

### 2.1.2. Modelagem do Moinho

A mecanossíntese é uma técnica barata, eficiente, e extremamente flexível, com diversos parâmetros que influenciam no resultado final do processo, tais como: massa e velocidade das bolas (energia de choque), relação entre massa das bolas e massa dos pós, frequência do choque e tempo de moagem, com efeitos diferentes para cada tipo de moinho utilizado. É razoável supor, que a técnica de síntese por moagem mecânica torne-se cada vez mais importante, à medida que os estudos desses parâmetros no produto final da moagem sejam desenvolvidos. As dificuldades em se descrever um processo com tal complexidade são uma barreira para um estudo mais profundo, mesmo com o conhecimento do processo empírico experimentalmente estabelecido. Uma descrição qualitativa da síntese mecânica é extremamente importante e necessária para que haja a possibilidade de previsão dos resultados do processo, ou pelo menos, a determinação de quais parâmetros físicos são responsáveis pelo produto final da moagem.

Visando obter um conhecimento qualitativo do processo de moagem serão abordados dois tópicos de modelagem. A primeira parte dará destaque à modelagem do choque e a segunda aos produtos finais envolvidos na moagem.

#### 2.1.2.1. Choque

O choque é o principal evento de transferência de energia do moinho para a mistura de pós e por isso, as características do choque determinarão o resultado da moagem, dependendo da geometria das colisões. O pó pode ser preso entre duas bolas ou ainda entre uma bola e parede do moinho com variação de ângulos de impacto, ver Figura 2.2.

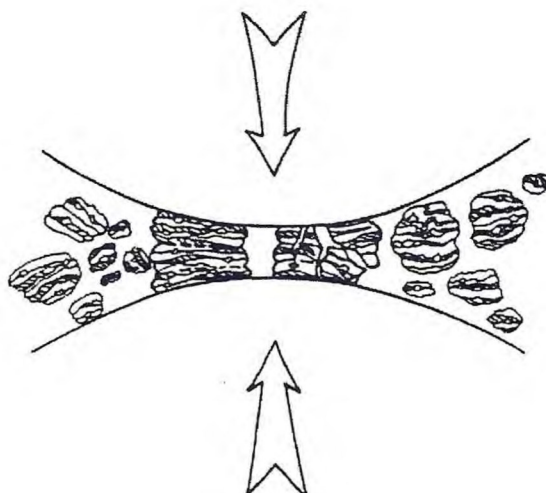


Figura 2.2 - Colisão bola-pó-bola da mistura durante síntese por moagem mecânica.

Magini e Iasonna<sup>26</sup> propõem um modelo para quantificar o fenômeno de transferência de energia, durante a mecanossíntese, sustentado por medidas experimentais da potência elétrica e mecânica consumidas durante a moagem, em moinho planetário. A potência média  $\bar{P}$  envolvida em um processo de moagem é dada pelo produto de um fator intensivo, ou seja, a energia cinética da bola no instante do choque ( $E_k$ ) que depende de uma única colisão, por um fator extensivo denominado frequência de choque ( $f$ ), que depende de toda a moagem, representado pela Equação

$$\bar{P} = E_k f$$

2.7

#### 2.1.2.2. Produto Final

O produto final da moagem depende, essencialmente, dos choques, pois estes são as principais formas de transferência de energia do moinho para os pós. Neste caso,



faz-se necessária uma descrição qualitativa de como os parâmetros do choque influenciam as características do produto final da moagem. Alguns modelos do produto final são descritos abaixo, de acordo com o parâmetro ou parâmetros do choque considerados responsáveis pelas reações.

### 2.1.2.3. Energia Cinética

Burgio e col.<sup>27</sup> propuseram um modelo para correlacionar as condições de operação e o produto final em um moinho planetário Fritsch Pulverisette 5. A trajetória de uma bola em um moinho desse tipo está esquematizada na Figura 2.1 e os movimentos do disco e dos reatores são acoplados, com velocidades angulares ( $\Omega$ ) e do reator ( $\omega$ ) relacionadas por  $\omega = -1,25 \Omega$ . Uma breve descrição do modelo juntamente com os resultados experimentais que os sustentam são apresentados a seguir.

Uma bola, de massa  $m_b$  e diâmetro  $d_b$ , é colocada a mover-se colada à parede do do reator do moinho sem girar ou rolar até ser lançada em direção à parede oposta por uma composição de forças inerciais e, após um ou mais choques, volta a ficar colada à parede, movendo-se com velocidade igual à da parede até ser lançada novamente. A velocidade da bola no momento em que ela descola da parede é calculada por considerações da geometria do moinho e é dada pela Equação 2.8.

$$V_h = \left[ (\Omega R)^2 + \omega^2 \left( r - \frac{d_b}{2} \right)^2 \left( 1 - 2 \frac{\omega}{\Omega} \right) \right]^{1/2} \quad 2.8$$

Onde, R e r são os raios do disco e do reator, respectivamente. Após a bola descolar da parede do reator, ela não sofre mais ação de nenhuma força, sendo razoável supor que, no momento antes de ocorrer o choque, a velocidade da bola é também obtida pela Equação 2.8. A velocidade da bola após o impacto é a mesma de um ponto da parede do reator e pode ser calculada pela Equação 2.9, desenvolvida a partir da Equação 2.8.

$$V_s = \left[ (\Omega R)^2 + \omega^2 \left( r - \frac{d_b}{2} \right)^2 + 2\Omega\omega R \left( r - \frac{d_b}{2} \right) \right]^{1/2} \quad 2.9$$

A energia cinética  $\Delta E$  (Equação 2.10) transferida da bola ao pó durante o choque é calculada utilizando-se a diferença da energia cinética das equações 2.8 e 2.9, e é dada por:

$$\Delta E_b = E_b - E_s = \frac{1}{2} m_b (V_b^2 - V_s^2) = -m_b \left[ \frac{\omega^3}{\Omega} \left( r - \frac{d_b}{2} \right) + \Omega \omega R \right] \left( r - \frac{d_b}{2} \right) \quad 2.10$$

A Equação 2.11 representa a energia total transferida por unidade de massa do pó durante toda a moagem, dada por:

$$\Delta E_T = \frac{\varphi \Delta E N_b f_b t}{m_p} \quad 2.11$$

onde  $\varphi$  expressa o fator de preenchimento do reator ( $\varphi \leq 1$ ),  $N_b$  é o número de bolas colocadas no reator,  $t$  é o tempo total de moagem,  $m_p$  é a massa do pó e  $f_b$  a frequência de choque das bolas com a parede do moinho. A expressão de  $f_b$  é definida por:

$$f_b = \frac{K(\Omega - \omega)}{2\pi} \quad 2.12$$

onde o fator  $K$  depende das condições de moagem.

O nível de energia transferida para o pó durante um choque pode ser correlacionado às energias de ativação das várias reações que possam vir a ocorrer. Para certa condição de moagem, uma dada quantidade de energia é transferida durante o tempo integral da moagem. Essa energia total transferida para o pó determina que tipo de reação pode ocorrer. Demonstra-se experimentalmente que para pequenas energias com tempo de moagem curto ou baixa energia transferida por choque, ocorre um desordenamento da rede cristalina, enquanto que para quantidades maiores de energia, fases amorfas e intermetálicas são produzidas. Uma análise mais detalhada sobre a transferência de energia no processo de síntese mecânica pode ser encontrada na literatura<sup>28,29</sup>.

#### 2.1.2.4. Temperatura de Moagem

A temperatura de moagem é um parâmetro muito importante e decisivo na constituição da formação do pó. Uma vez que o processo de difusão é envolvido na formação do produto final espera-se que a temperatura de moagem tenha um efeito significativo na formação do sistema.

Durante a formação de monocristais foi observado que o tamanho de grãos aumentou na moagem de materiais a altas temperaturas<sup>30</sup>. O grau de solubilidade do sólido foi observado na redução da temperatura de moagem. Um exemplo seria que durante a formação de uma liga Cu-Ag em sistema de moagem planetário ou de alta energia foi observado uma mistura das fases amorfa e cristalina (solução sólida super saturada) à temperatura ambiente, enquanto que a 200°C foi notada formação apenas de Cu-Ag (8%)<sup>31</sup>. Resultados similares foram observados em ligas de Zn-Al<sup>32</sup> e Ni-Ag<sup>33</sup> onde se pode explicar a partir do aumento de difusividade e efeitos de equilíbrio a altas temperaturas de moagem.

#### 2.1.2.5. Intensidade da Moagem

Chen e col.<sup>34</sup> utilizaram um moinho vibratório planetário do tipo Fritsch Pulverisette para estudar a amorfização em ligas Ni-Zr. Tal dispositivo era composto por um reator de Carbetto de Tungstênio, cuja temperatura pode ser regulada e montada em uma base que vibra com amplitude ajustável. Uma bola de aço com massa entre 100g e 10.000g foi colocada no reator junto com o pó, adquirindo um movimento de subida e descida com frequência e velocidade que dependiam da amplitude de vibração da base. A bola foi lançada com velocidade inicial pela ação da vibração da base e como é a única força atuante nesse movimento, a bola volta a chocar-se com a base à velocidade máxima. Devido à presença do pó, os choques são praticamente inelásticos, de forma que, após os impactos, a velocidade da bola com relação ao pó é zero.

A amorfização total é obtida se o produto  $m_b V_{máx} f$  é maior que um valor mínimo. Abaixo desse valor, há uma coexistência de fases amorfas e cristalinas, ou seja, o mesmo produto final pode ser alcançado transferindo-se um grande *momentum* de impacto com baixa frequência ou ainda um *momentum* menor com uma frequência mais alta. Baseado nesses dados é definido uma intensidade de moagem  $I$  que governa o produto final:

$$I = \frac{m_b V_{\text{máx}} f}{m_p} \quad 2.13$$

onde  $m_b$  é a massa da bola,  $m_p$  a massa do pó colocado no moinho,  $V_{\text{máx}}$  a velocidade máxima da bola e  $f$  a frequência de impacto. A intensidade de moagem pode ser normalizada pela massa do pó, pois a frequência de impacto em uma dada partícula deve diminuir com o aumento da quantidade de pó colocada no moinho. Quanto maior a intensidade de moagem maior a fração de fase amorfa e a amorfização total é obtida para valores acima de uma intensidade específica  $I_a$ . Para a liga  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ , à temperatura ambiente, seu  $I_a$  é aproximadamente  $510 \text{ ms}^{-2}$ .

## 2.2. Medidas Dielétricas

### 2.2.1. Dielétricos

Dielétricos, ou isolantes, caracterizam-se por opor considerável resistência à passagem de corrente elétrica se comparados aos chamados materiais condutores. Esse comportamento tem seus fundamentos em propriedades físicas dessa família de materiais. Um material dielétrico é um isolante elétrico (não-metálico) e exibe ou pode exibir uma estrutura de dipolo elétrico; ou seja, há uma separação de entidades eletricamente carregadas positiva e negativamente em um nível atômico ou molecular. Como resultado da interação entre os dipolos com campos elétricos, materiais dielétricos são utilizados em capacitores<sup>8</sup>.

### 2.2.2. Constante Dielétrica e Perda<sup>35</sup>

Um capacitor, conectado a uma fonte senoidal:

$$V = V_o e^{j\omega t} \quad 2.14$$

de frequência angular

$$\omega = 2\pi\nu \quad 2.15$$

armazena carga, quando o material é dielétrico no vácuo.

$$Q = C_0 V \quad 2.16$$

e apresenta uma corrente de carga

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = j\omega C_0 V = I_0 e^{j(\omega t + \pi/2)} \quad 2.17$$

defasagem de  $90^\circ$  em relação à tensão.  $C_0$  é a capacitância do capacitor no vácuo.

Quando o capacitor é preenchido com alguma substância, sua capacitância aumenta para:

$$C = C_0 \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = C_0 k' \quad 2.18$$

onde  $\epsilon'$  e  $\epsilon_0$  representam a permissividade real ou constante dielétrica do material e do vácuo, respectivamente, e  $k'$  é a razão entre ambos denominada constante dielétrica relativa do material. Simultaneamente, aparecerá, em adição à corrente de carga  $I_c$ , uma corrente de perda

$$I_l = G V \quad 2.19$$

em fase com a tensão, onde  $G$  representa a condutância do dielétrico. Neste caso, a corrente total que atravessa o condensador é

$$I = I_c + I_l = (j\omega C + G)V \quad 2.20$$

inclinada de um ângulo de fator de potência  $\theta < 90^\circ$ , em relação à tensão  $V$  aplicada, na qual é, para uma perda de ângulo  $\delta$ , oposto ao eixo  $j$ .

É prematuro concluir que o material dielétrico combinado com um capacitor paralelo por um resistor (circuito RC) tenha o mesmo comportamento elétrico. A resposta em função da frequência para esse circuito, a qual pode ser expressa pela razão da corrente de perda ( $I_l$ ) pela corrente de carga ( $I_c$ ), é denominada fator de dissipação (D) ou tangente do ângulo de perda ( $\text{tg } \delta$ ).



$$D \equiv \operatorname{tg} \delta = \frac{I_l}{I_c} = \frac{1}{\omega RC} \quad 2.21$$

Essa perda dielétrica pode ocorrer pela absorção de energia elétrica por um material dielétrico que está sujeito a um campo elétrico alternado. A perda pode ser importante em frequências de campo elétrico nas vizinhanças da frequência de relaxação para cada um dos tipos de dipolo em operação para um material específico. É desejável uma baixa perda elétrica na frequência de utilização. Uma frequência de relaxação é tomada como sendo o inverso do tempo mínimo de reorientação dos dipolos quando a estes são submetidas polarizações<sup>35</sup>.

### 2.3. Técnica “Screen Printing”

Um filme é considerado fino quando os efeitos devido á superfície são mais importantes do que os efeitos de volume. Na tecnologia de filmes espessos, uma tinta dielétrica, condutora ou resistora é depositada por “screen printing” no modelo desejado em um substrato e é então secada e tratada termicamente em temperaturas elevadas para produzir filmes espessos. Múltiplas camadas são depositadas e tratadas termicamente muitas vezes para produzir a espessura desejada e combinações de condutores, dielétricos e resistores<sup>36</sup>.

#### 2.3.1. Materiais Iniciais

##### 2.3.1.1. Substratos

Existem três propriedades gerais que todos os substratos de filmes dielétricos espessos devem possuir. Eles devem ter valores altos para cada uma das seguintes propriedades: resistividade elétrica, resistência mecânica, resistência dielétrica, resistência ao choque térmico, e condutividade térmica. Eles devem possuir baixa constante e perda dielétrica, e eles devem ser muito refratários. Custo não é uma propriedade física, porém para ser comercialmente competitivo, o custo do substrato deve ser levado em consideração.

Alumina (96-99.5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é o material mais comum usado para substratos porque apresenta valores otimizados para os requerimentos gerais. As composições das



tintas que são otimizadas para dar propriedades desejadas para sinterizar a 850°C em alumina não fornecem propriedades equivalentes quando tratadas em 625°C em POS, por exemplo, devido à diferença de temperatura do tratamento, a diferença química da superfície do substrato, e a diferença de expansão térmica. As propriedades químicas do substrato podem influenciar as propriedades dos filmes devido ao desenvolvimento de adesão do filme sempre envolver alguns graus de interação química entre o filme e o substrato.

### 2.3.1.2. Constituintes da Pasta

A pasta de filmes espessos contém, no mínimo, um fundente, e um agente dispersante (“screening”). O fundente, que é adicionado para dar adesão ao substrato, porém muitas vezes também influencia as propriedades elétricas, é tipicamente um vidro moído ou um pó de óxido cristalino. O agente “screening” ou veículo, cuja primeira função é estabelecer a própria reologia para o “screen printing” da pasta, é tipicamente um material polimérico de peso molecular alto. Em adição, para dar uma reologia satisfatória para o “screen printing”, o maior requerimento para o constituinte orgânico na pasta é que ele seja removido completamente durante o processo tempo-temperatura-atmosfera necessário para produzir o filme inorgânico. Não apenas ele deve ser completamente removido, como também não deve influenciar a química dos constituintes inorgânicos antes da sua remoção.

### 2.3.2. Processo

#### 2.3.2.1. “Screen Printing”

Visto que a pasta deve ter viscosidade muito alta, em ordem para manter as partículas ajustadas, o método comercialmente mais viável de depositá-lo em um substrato no modelo desejado é o “screen printing”. Uma tela de aço inoxidável, poliéster, ou nylon, é primeiro esticado pela própria tensão e fixado na armação. A pasta é então colocada no topo do molde (“screen”), e um ciclo de impressão é iniciado, como mostrado na Figura 2.3. A pasta é forçada através das aberturas no molde por uma espátula (“squeegee”) que comprime o molde pelo contato do substrato quando ele atravessa o modelo (ver Figura 2.3.).

## 2.3.2.2. Secagem e Sinterização

Depois do filme ser depositado pelo método “screen printing” tem que se seguir para outro nível, eles serão sujeitos a secagem e sinterização com o objetivo de remover todos os materiais orgânicos e desenvolver uma microestrutura desejada das fases inorgânicas. Temperatura-tempo, e atmosfera são variáveis do processo que devem ser controladas durante a secagem e sinterização. Em alguns casos, um passo de secagem separada em 125-150°C é usado para remover parte dos solventes. Porém muito comumente os filmes são secos e sinterizados em um forno em processo contínuo<sup>36</sup>.

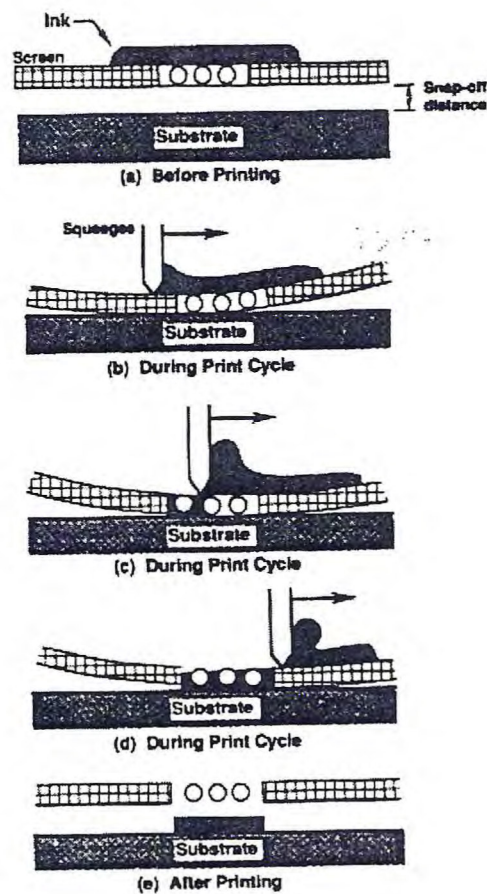


Figura 2.3. – O processo “Screen printing”.

## 2.4. Referências Bibliográficas

- [1] J. M. Sasaki, L. Bleicher, Introdução à Difração de Raios-X em Cristais, Apostila da Disciplina “Difração de Raios-X para Materiais” (UFC), 2000.
- [2] W. G. Moffatte, G. W. Pearson, J. Wulff, Ciência dos Materiais – Estrutura, Rio de Janeiro – RJ, 1972.
- [3] P. W. Atkins, Físico-Química, 6ª Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro – RJ, 1999.
- [4] N. B. Colthup, L. H. Dalm, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, NY, 1975.
- [5] H. L. Hachforth, Infrared Radiations, McGraw-Hill Book Company, INC., 1960.
- [6] E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Cradock, Structural Methods in Inorganic Chemistry, Blackwell, Oxford, 1991.
- [7] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, NY, 1986.
- [8] W. D. Jr. Callister, Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5ª Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro – RJ, 2002.
- [9] J. I. Goldstain, D. E. Newbury, P. Echein, D. C. Joy, A. D. Jr Romig, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis – A Text for Biologists, Materials Scientists and Geologists, Second Edition, Plenum Press, New York, 1992.
- [10] N. Randrianantoandro, A. M. Mercier, M. Hervieu, J. M. Grenèche, Mater. Lett. 47 (2001) 150.
- [11] A. Calka, A. P. Randlinski, Mater. Sci. Eng. A. 134 (1991) 1350.
- [12] N. J. Welham, P. E. Willis, T. Kerr, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 33.
- [13] J. Z. Jiang, F. W. Poulsen, S. Mourup, J. Mater. Res. 14 (1999) 1343.
- [14] J. Z. Jiang, R. Lin, W. Lin, K. Nielsen, S. Morup, K. D.-Johansen, R. Clasen, J. Phys. D. Appl. Phys. 30 (1997) 1458.
- [15] M. Simoneau, G. L’Esperance, J. L. Trunseau, R. Schultz, J. Mater. Res. 9 (1994) 535.
- [16] D. J. Fatemi, V. G. Harris, V. M. Browning, J. P. Kirkland, J. Appl. Phys. 83 (1998) 6867.
- [17] J. Xue, D. Wan, S. E. Lee, J. Wang, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 1687.
- [18] L. B. Kong, W. Zhu, O. K. Tan, Mater. Lett. 42 (2000) 232.
- [19] J. Wang, D. Wan, J. Xue, W. B. Ng, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 477.
- [20] D. Wan, J. M. Xue, J. Wang, Acta Mater. 47 (1999) 2283.

- [21] L. B. Kong, J. Ma. W. Zhu, O. K. Tan, *Mater. Lett.* 49 (2001) 96.
- [22] L. B. Kong, J. Ma. W. Zhu, O. K. Tan, *Scripta Mater.* 44 (2001) 345
- [23] M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, McGraw-Hill International Editions, 1997
- [24] D.V. Ragone, *Thermodynamics of Materials II*, John Wiley & Sons Inc. 1995.
- [25] L. Lu, M. O. Lai, *Mechanical alloying*, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [26] M. Magini, A. Iassona, *Mat. Sci. Fórum* 225 (1996) 229.
- [27] N. Burgio, A. Iassona, M. Magini, S. Martelli, F. Padella, *Il Nuovo Cimento*, 3D (1991) 459.
- [28] M. Magini, N. Burgio, A. Iassona, S.Martelli, F. Padella, *Paradiso*, E. J. Mat. Synth. Proc. 1 (1993) 135.
- [29] M. Magini, A. Iassona, *Mat. Trans. JIM* 36 (1995) 123.
- [30] L. B. Hong, I. C. Bansa, B. Fultz, *Nanostructured Mater.*4 (1994) 949.
- [31] Y. Qin, L. Chen, H. Shen, *Journal of Alloys and Compounds* 256 (1997) 230.
- [32] Z. Fu, W. L Johnson, *Nanostructured Mater.*3 (1993) 175.
- [33] J.C. Mishurda, University of Idaho, Moscow, ID, *Published Results*, 1993.
- [34] Y. Chen, M. Bibole, R.L Hazif, G. Martin, *Phys. Rev.*B48 (1993) 14.
- [35] A. J. Moulson, J.M. Herbert, *Eletroceraamics – Materials, Properties and Aplications*, 6<sup>th</sup> Edition, Chapman & Hall, London, 1997.
- [36] M. Dekker, *Ceram. Mater. for Electronics, ics: Processing, Properties and Applications*, Relva C. Buchanan, Segunda Edição (1991).



## Capítulo 3

3.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) Obtido por Moagem Mecânica.

## 3.1. Introdução

Investigações científicas tem sido realizadas por cientistas de materiais, continuamente, para melhorar as propriedades e desempenho de materiais. Significativas melhoras nas propriedades mecânicas, físicas e químicas têm sido encontradas através de modificações químicas e métodos de processos termomecânicos, mecânico e químico convencionais<sup>1</sup>. Cerâmicas avançadas são desenvolvidas de rotas sintéticas químicas ou de materiais que ocorrem naturalmente e que foram altamente refinadas<sup>2</sup>. Materiais avançados podem ser definidos como aqueles onde a síntese sistemática com controle da estrutura dos materiais fornece uma série precisamente tolerada de propriedades para a demanda de aplicações<sup>3</sup>.

A moagem mecânica (MM) é uma rota versátil de síntese do estado sólido de novos materiais nanométricos com composição e estrutura metaestáveis<sup>4</sup>. Sabe-se que a moagem com bolas em altas energias em um moinho planetário leva a MM dos pós constituintes através de um processo envolvendo repetidas deformações, fragmentações e soldagem fria<sup>4</sup>. O moinho de bolas planetário é conhecido por utilizar reatores em um disco, e os reatores e disco giram simultaneamente e separadamente em alta velocidade. A alta velocidade das rotações dos reatores e a revolução dos discos fazem as bolas moverem rápida e violentamente, levando à moagem fina de um produto devido à geração da grande energia do impacto das bolas<sup>5</sup>. Esta é também outra razão porque a moagem causa o fenômeno mecanoquímico (MC) e moagem mecânica (MM) em um produto moído<sup>5</sup>.

Alta constante dielétrica tem sido estabelecida em óxidos do tipo  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ <sup>6-8</sup> (CCTO) que mostram uma constante dielétrica em 1 kHz de aproximadamente 10.000 que é aproximadamente constante, desde temperatura ambiente até 300°C. Óxidos com a estrutura perovskita (ver Figura 3.1) são bem estabelecidos por sua alta constante dielétrica (K) que leva esta classe de materiais a ser usada em um grande número de aplicações tecnológicas<sup>9</sup>. Ainda que este comportamento seja geralmente associado a propriedades ferroelétricas ou *relaxores* (caracterizados por uma resposta ferroelétrica sob um campo



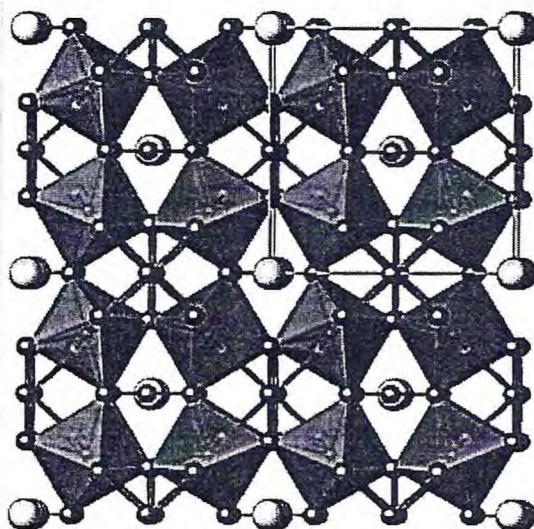
elétrico alto, em baixas temperaturas, porém sem polarização espontânea). Nestes casos o valor mais alto de  $K$  é obtido durante a transição de fase (como uma função da temperatura) apresentada pelo material.

A existência do evento de temperatura de transição é geralmente um problema quando se fala em aplicações destes materiais. Os resultados reportados para o CCTO mostram que a  $K$  é alta, porém com pequena dependência da temperatura<sup>8</sup>. Numerosas propostas têm sido colocadas para descobrir a origem da gigante resposta dielétrica no CCTO, incluindo mecanismos extrínsecos e intrínsecos<sup>6-8,10-14</sup>. Mecanismos intrínsecos compreendem aqueles referentes à instabilidades de rede, resultando em comportamentos tipo relaxor ou ferroelétrico, junto com um estado fundamental eletrônico altamente relatado. Outra possível explicação para as propriedades dielétricas colossais do CCTO pode ser um mecanismo extrínseco relacionado à microestrutura da amostra, sua morfologia, e efeitos de contornos de grãos<sup>10</sup>.

A técnica de moagem mecânica foi usada para produzir o material policristalino, CCTO, a partir dos pós elementares<sup>15</sup>. A vantagem deste procedimento permanece no fato que a fusão não é necessária e os pós são nanocristalinos<sup>16</sup>.

Foi obtido, a princípio, a cerâmica CCTO usando a moagem mecânica. Junto com o procedimento tradicional de preparação de cerâmica, a moagem mecânica demonstra ser uma técnica eficaz para obter qualquer quantidade de pó com microestrutura controlada<sup>17</sup>. Atualmente a técnica é usada na obtenção de um número crescente de produtos comerciais. Ademais a técnica é muito efetiva para produzir cerâmicas piezoelétricas nanocristalinas. As amostras de CCTO são estudadas por difração de raios-x, espectroscopia infravermelho e Raman.

A produção e o estudo das propriedades da cerâmica CCTO é importante em vista de possíveis aplicações em dispositivos como ressoadores e osciladores de microondas e filmes finos e espessos.



Ca - ○   O - ●   Cu - ●   Ti - ● (no centro do octaedro)

Figura 3.1 – Estrutura perovskita cúbica do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  – CCTO.

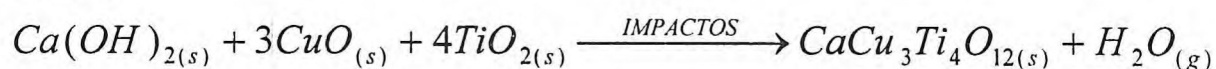
### 3.2. Preparação das Amostras

Os pós comerciais,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Vetec, 97% com 3% de  $\text{CaCO}_3$ ),  $\text{CaCO}_3$  (Aldrich, 99%),  $\text{TiO}_2$  (Aldrich, 99%) e  $\text{CuO}$  (Aldrich, 99%) foram usados na preparação do CCTO. Os materiais  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-3CuO-4TiO}_2$  e  $\text{CaCO}_3\text{-3CuO-4TiO}_2$  foram colocados em um moinho planetário Fritsch Pulverisette 6 em proporções estequiométricas. A moagem foi realizada em um recipiente de aço inox com bolas de aço inox sob o ar atmosférico, com uma velocidade de rotação de 750 rpm com intervalos de 30 min, para evitar calor excessivo. A razão massa da bola para massa do pó usada em todos os experimentos foi aproximadamente 1/6. As massas dos pós constituintes foram calculadas para produzir aproximadamente 10 g de amostra. A moagem mecânica foi realizada por 1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 100 horas de moagem para ambos os procedimentos.

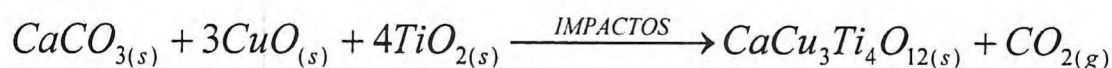
As reações que ocorrem durante a moagem podem ser sumarizadas como:



Reação 1



Reação 2



Usando os mesmos materiais de partida, foram preparadas amostras pela técnica de sinterização do pó convencional, para compará-los com os materiais moídos. Os materiais foram pesados estequiometricamente e misturados em um almofariz de ágata. O pó misturado foi submetido à calcinação a 900°C por 12 h. As amostras foram sinterizadas no ar atmosférico a 1050°C por 24 h, de acordo com a literatura<sup>6,7</sup>.

Algumas amostras moídas também sofreram calcinação (C) e sinterização (S) sob as mesmas condições (ver Tabela 3.1) para efeito de comparação.

Tabela 3.1 - Procedimentos de preparação e nomenclaturas utilizadas para as várias amostras preparadas. Reação 1 - OH e Reação 2 - CO. (C) - calcinado a 950°C por 12 horas. (S) - sinterizado a 1050°C por 24 horas.

Procedimento de Preparação	Reação 1	Reação 2
moído 1 hora	OH1	CO1
moído 5 horas	OH5	CO5
moído 10 horas	OH10	CO10
moído 15 horas	OH15	CO15
moído 20 horas	OH20	CO20
moído 30 horas	OH30	CO30
moído 60 horas	OH100	CO100
moído 100 horas + calcinação (C)	OH100C	CO100C
moído 100 horas + calcinação (C) + sinterização (S)	OH100CS	CO100CS
Calcinação (C)	OHC	COC
calcinação (C) + sinterização (S)	OHCS	COCS

### 3.3. Difração de Raios-X

#### 3.3.1. Método Experimental

As medidas de Difração de Raios-x foram obtidas à temperatura ambiente (300 K) utilizando-se um equipamento Siemens D5000 com radiação  $K\alpha\text{-Cu}$  em uma geometria do tipo Bragg-Brentano por passo de “scanning” usando amostras pulverizadas. Foi usado um intervalo de 5 segundos para cada passo, com um tubo de 40 kV e 25 mA. Os dados extraídos do refinamento Rietveld<sup>18</sup>, e foram usados para calcular o tamanho das partículas. A análise do tamanho do cristalito ( $L_c$ ) das amostras foi feita usando a equação de Scherrer<sup>19</sup>,

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 3.1$$

onde  $k$  coeficiente de forma (valores entre 0.9 e 1.0),  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\beta$  é a largura total na metade da altura máxima (FWHM) de cada fase e  $\theta$  é o ângulo de difração. Para este propósito foi escolhido o pico isolado em  $34.2^\circ$  graus de acordo com o grupo espacial  $\text{Im}\bar{3}^{20}$  ( $T_h^{21}$ ) do CCTO. Usou-se o  $\text{LaB}_6$  (SRM 660 - National Institute of Standard Technology) modelo padrão de pó para determinar a largura instrumental ( $w_{\text{inst}} = 0,087^\circ$ ) e depois calcular o tamanho do cristalito via equação 3.1. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido usando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{w_{\text{exp}}^2 - w_{\text{inst}}^2} \quad 3.2$$

onde  $w_{\text{exp}}$ ,  $w_{\text{inst}}$  são as larguras experimentais e instrumentais, respectivamente, obtidas do modelo de pó padrão do  $\text{LaB}_6$  usando a seguinte expressão:

$$w_{\text{inst}} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad 3.3$$

onde U, V e W foram extraídos dos parâmetros de refinamento Rietveld da amostra  $\text{LaB}_6$ . O tamanho do cristalito dos pós foi obtido, assumindo coeficiente  $k = 1$ .

### 3.3.2. Resultados e Discussão

A Figura 3.2 apresenta os difratogramas de raios-x do pó da reação 1 ( $\text{Ca(OH)}_2 + 3\text{CuO} + 4\text{TiO}_2$ ) em diferentes tempos de moagem (1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 100 horas) comparado com as linhas de difração do CCTO cristalino obtido da literatura<sup>20</sup>. Pode-se observar que a reação 1 ( $\text{Ca(OH)}_2 + 3\text{CuO} + 4\text{TiO}_2$ ) torna-se CCTO, como resultado da moagem, como indicado pelo difratograma. A Figura 3.2 indica que depois de 1 hora de moagem os picos em 25,3, 37,8, 48,1, 53,9 e 55,1 graus do  $\text{TiO}_2$  (anatase) e 35,5 e 38,5 do  $\text{CuO}$  foram observados. A Figura 3.3 mostra os difratogramas das mesmas amostras moídas por 1, 5 e 10 horas da reação 1 comparado com os difratogramas dos precursores desta reação [ $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$ ]. Pode-se facilmente notar que os picos associados ao  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  são facilmente identificados. Os picos associados ao  $\text{Ca(OH)}_2$  não foram identificados.

Depois de 15 horas de moagem (Figura 3.2) todos os picos são muito fracos. Em 20 horas de moagem o pico 25,3° (associado ao  $\text{TiO}_2$ ) é muito fraco. Em 30 horas de moagem um pico em 34,2° associado à fase CCTO é muito forte. Após 60 horas de moagem a fase CCTO é facilmente identificada. Depois de 100 horas de moagem a fase ainda está presente mostrando boa estabilidade.

Na Figura 3.4 temos os difratogramas de raios-x do mesmo procedimento da reação 2 ( $\text{CaCO}_3 + 3\text{CuO} + 4\text{TiO}_2$ ). Na Figura 3.4, para 1 hora de moagem, é possível observar os picos associados ao  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CuO}$  (ver também Figura 3.5). Depois de 60 horas de moagem a fase CCTO é facilmente identificada. Para 100 horas, a fase ainda está presente mostrando boa estabilidade. Na Figura 3.5 os picos em 25,4, 37,9, 48,2, 54,0 e 55,1 graus são associados ao  $\text{TiO}_2$  e os picos em 35,5, 38,8 são associados ao  $\text{CuO}$ , segundo os difratogramas dos precursores.



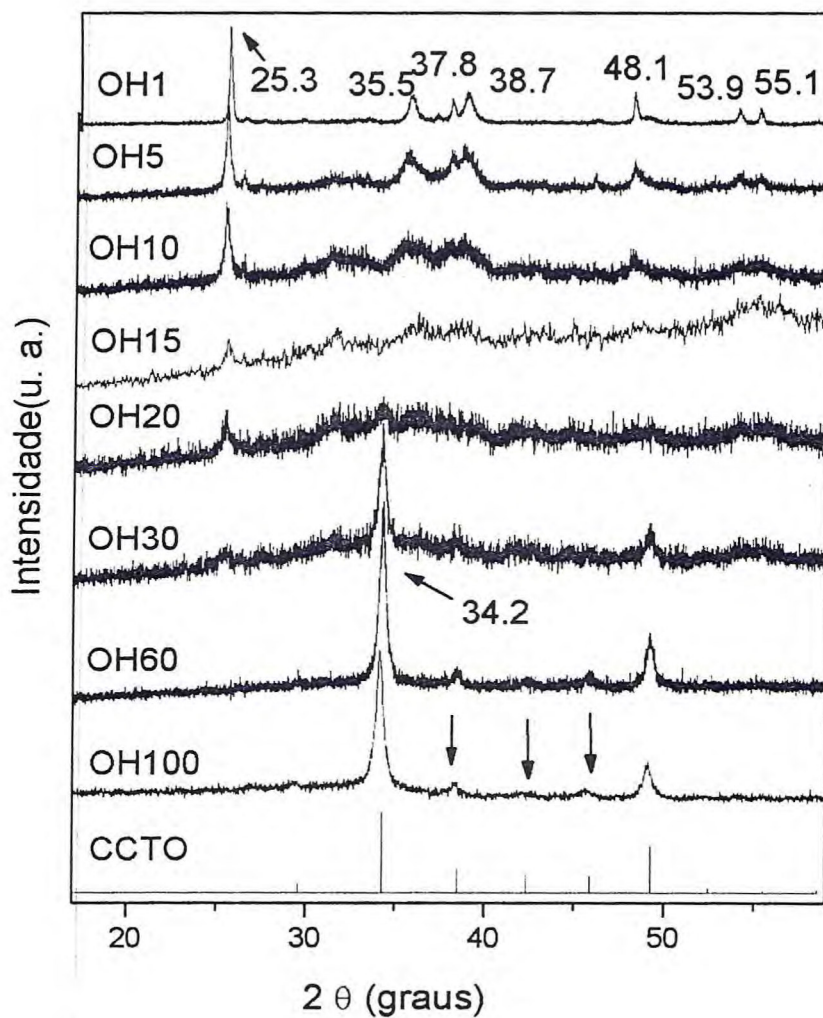


Figura 3.2 - Difratomogramas de raios-x das amostras moídas em diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 100 horas) da reação 1,  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CuO} + 4\text{TiO}_2$ , comparados com as linhas de difração do CCTO cristalino obtido da literatura<sup>20</sup>.

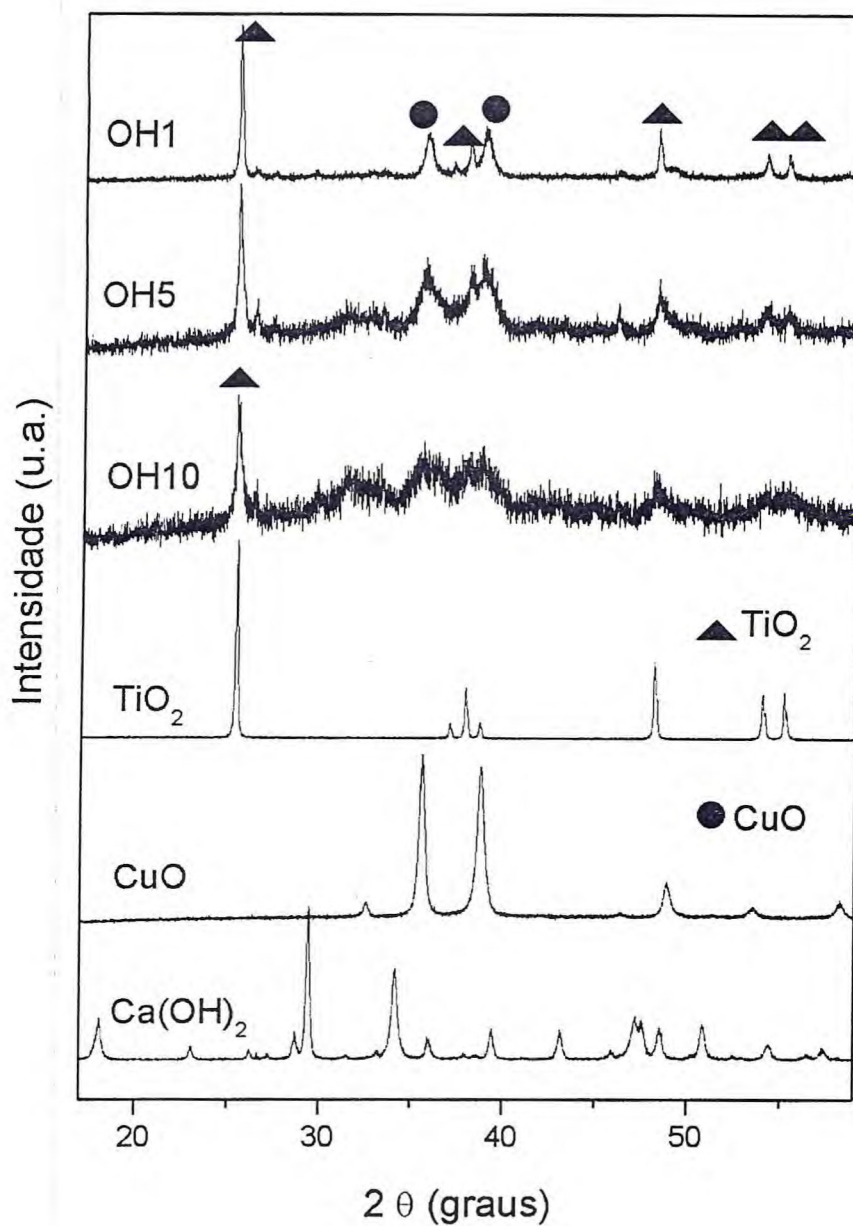


Figura 3.3 - Difratoogramas de raios-x das amostras moídas em diferentes tempos (1, 5 e 10 horas) da reação 1,  $\text{Ca(OH)}_2 + 3\text{CuO} + 4\text{TiO}_2$ , comparados com os picos de difração dos precursores.

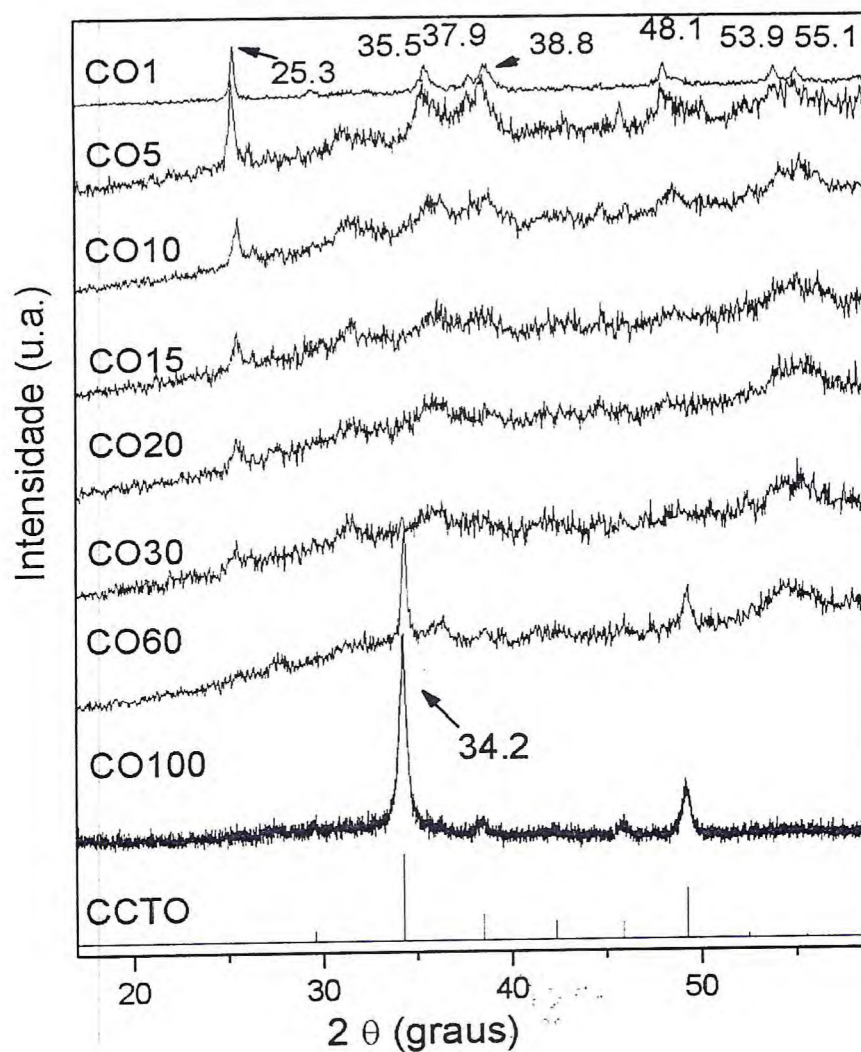


Figura 3.4 - Difratogramas de raios-x das amostras moídas em diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 100 horas) da reação 2,  $\text{CaCO}_3 + 3\text{CuO} + 4\text{TiO}_2$ , comparados com os picos de difração do CCTO cristalino obtido da literatura<sup>20</sup>.

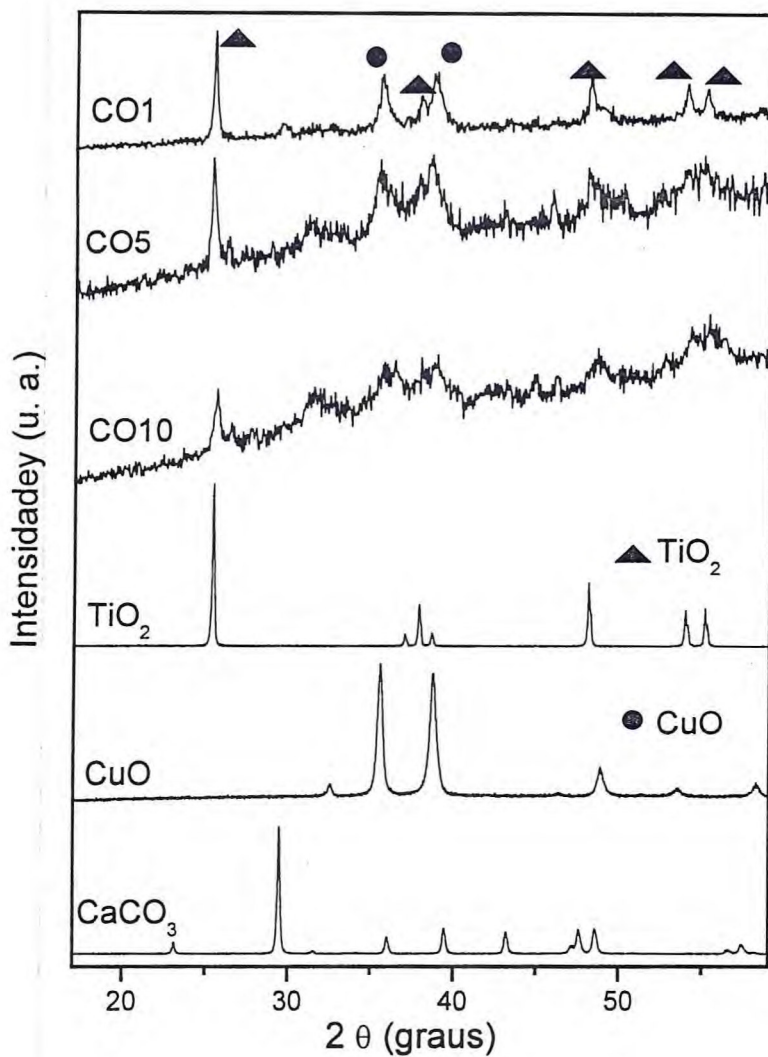


Figura 3.5 - Difratoogramas de raios-x das amostras moídas em diferentes tempos (1, 5 e 10 horas) da reação 2,  $\text{CaCO}_3 + 3\text{CuO} + 4\text{TiO}_2$ , comparados com as linhas de difração dos precursores.



A análise do tamanho do cristalito ( $L_c$ ) da fase CCTO foi feita para as amostras usando a equação de Scherrer's<sup>19</sup>. A Figura 3.6 mostra a evolução do tamanho do cristalito das amostras das reações 1 e 2. O tamanho do cristalito para todas as amostras está dentro da faixa de 21 – 34 nm. Em média o tamanho do grão tem 22 e 28 nm para as reações 1 e 2 respectivamente.

Nas Figuras 3.7 e 3.8 são comparadas as amostras preparadas por moagem com as preparadas pelo procedimento tradicional. Olhando para a Figura 3.7 (reação 1) pode-se notar que uma calcinação (C) aplicada à amostra moída (OH100) leva a fortes mudanças na intensidade e largura da banda dos picos de difração (OH100C). Todos os picos apresentam uma diminuição na largura das bandas mostrando um aumento do tamanho do grão. O procedimento de sinterização posterior intensifica este comportamento (OH100CS). Quando comparados os difratogramas destas cerâmicas com os das cerâmicas preparadas com procedimento tradicional (OHC e OHCS) pode-se notar que existe um pequeno deslocamento na posição dos picos. Isto é atribuído ao efeito de superfície de contornos de grãos nas amostras nanocristalinas. Isto ocorre também para a reação 2 (ver Figura 3.8). Quando um material é processado por síntese mecânica, seus grãos são quebrados sistematicamente formando os contornos. Nessa situação os átomos estão mais fracamente ligados ao longo do contorno e possuem, em média, mais energia do que os átomos no interior do cristal devido a essas energias de contorno. Os contornos de grãos são mais reativos, quimicamente, em razão dessa energia interfacial, sendo menor em materiais com grãos grandes por causa da quantidade menor de superfície que eles possuem. Os grãos tendem a crescer em altas temperaturas para reduzir o valor total da energia superficial<sup>22</sup>.



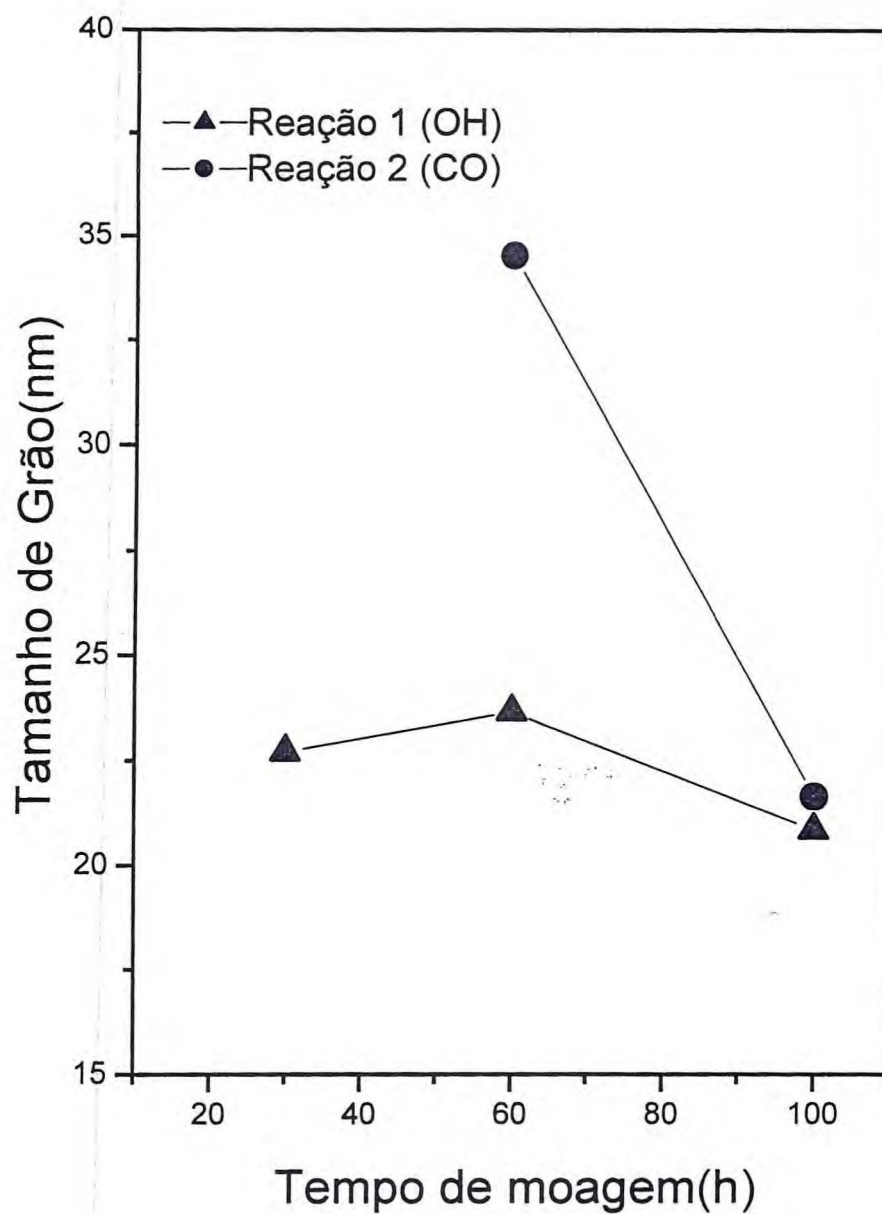


Figura 3.6 - Evolução do tamanho do cristalito do CCTO nas reações 1 e 2 como uma função do tempo de moagem.

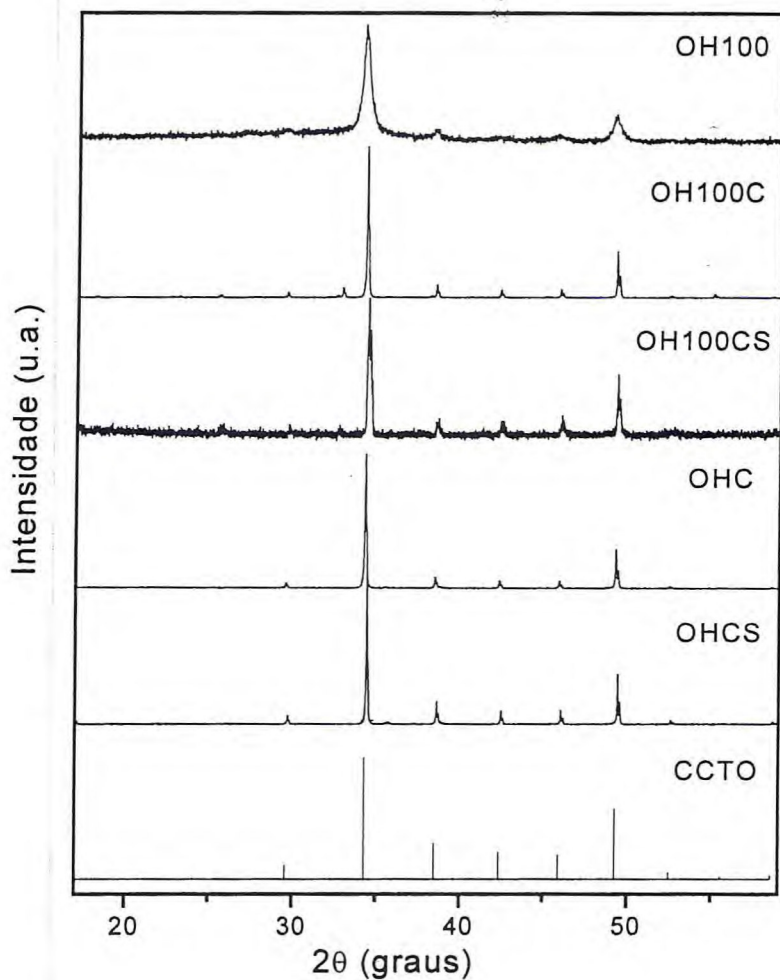


Figura 3.7 - Comparação dos difratogramas de raios-x da amostra moída (OH100) submetida à calcinação (OH100C) e sinterização (OH100CS) e amostras preparadas pelo procedimento tradicional (OHC e OHCS).

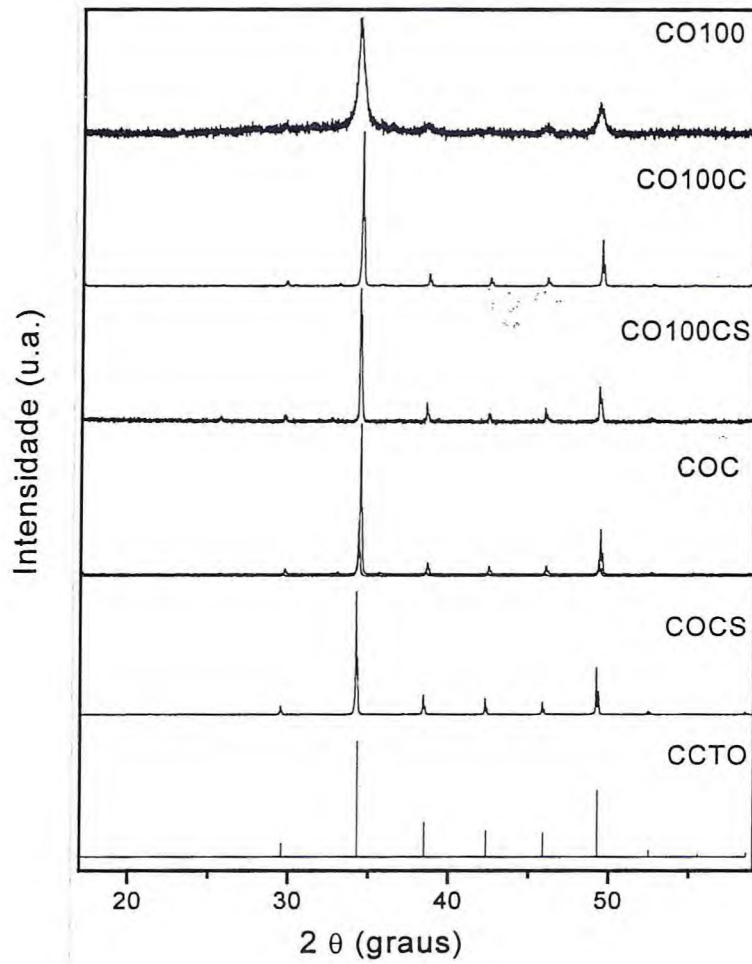


Figura 3.8 - Comparação dos difratogramas de raios-x da amostra moída (CO100) submetida à calcinação (CO100C) e sinterização (CO100CS) e amostras preparadas pelo procedimento tradicional (COC e COCS).

#### 3.4. Espectroscopia Raman

### 3.4.1. Método Experimental

Os espectros Raman foram medidos com um espectrômetro triplo monocromador micro-Raman (Dilor XY), equipado com um detector CCD e usando linha excitada 5145 Å de laser argônio. O espalhamento Raman foi medido em uma geometria de espalhamento retroativo diretamente do pó.

### 3.4.2. Resultados e Discussão

Na Figura 3.9 pode-se observar o espectro Raman da reação 1. Para 1 hora de moagem as bandas em 144, 196, 395, 512 e 635  $\text{cm}^{-1}$  são facilmente identificadas. Esses modos são associados ao óxido de titânio (anatase). De acordo com a literatura<sup>23</sup>, a fase anatase mostra bandas muito intensas em 720, 638, 515, 395, 196 e 143  $\text{cm}^{-1}$ . Elas correspondem aos modos normais ativos Raman de representações  $A_{1g}$ ,  $2B_{1g}$ ,  $3E_g$  do grupo espacial  $D_{4h}$ . Para a amostra OH1 todos os picos associados à fase anatase estão presentes (exceção do modo 720  $\text{cm}^{-1}$ ). Para a amostra OH5 as intensidades destes picos decrescem e uma banda larga em torno de 400-500  $\text{cm}^{-1}$  se intensifica. Este comportamento está em bom acordo com resultados de difração de raios-x. Depois de 100 horas de moagem (amostra OH100) apresenta uma banda larga com picos em 445, 572 e 730  $\text{cm}^{-1}$ . O CuO apresenta os modos em 296  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_g$ ), 344  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) e 632  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_g$ )<sup>24</sup>. Estes modos não foram detectados nas cerâmicas. Para o  $\text{CaCO}_3$  os modos característicos<sup>25</sup> são  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $B_{3g}$  em 705, 721, 717 e 701  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, que também não foram identificados.

Olhando agora para o espectro da amostra calcinada e sinterizada (procedimento tradicional) OHCS temos três picos principais em 445, 508 e 572  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 3.9). Atribuições do comportamento do espectro Raman do CCTO cristalino foi reportado previamente<sup>7</sup>. Modos espalhados em 445, 513 e 572  $\text{cm}^{-1}$  foram observados<sup>7</sup>.



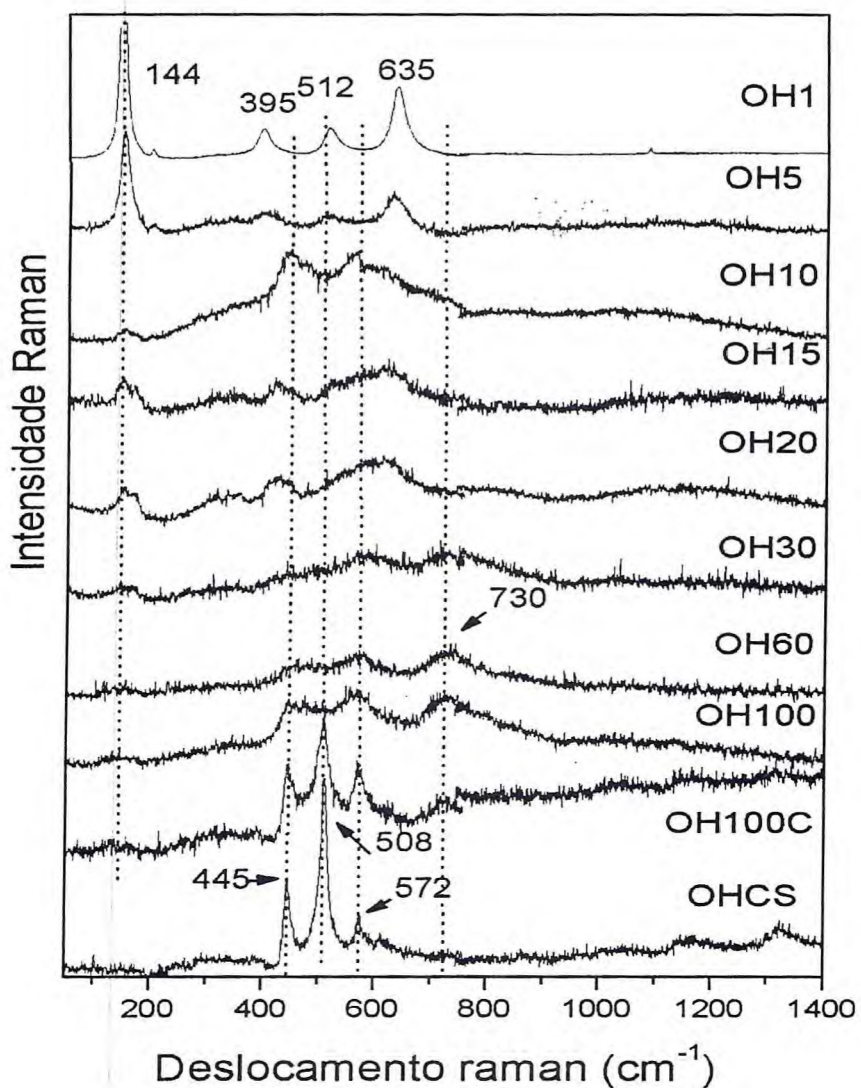


Figura 3.9 - Comparação dos Espectros Raman das amostras moídas em diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 100 horas) da reação 1 e amostras tratadas (OH100C) comparadas com as cerâmicas obtidas pelo método tradicional (OHCS).

A Figura 3.10 mostra um estudo mais detalhado do espectro Raman da amostra moída (OH100). Tomando esta amostra e aplicando um procedimento de calcinação



(OH100C) as três formas de bandas associadas à cerâmica básica, OHCS, se intensificam e uma banda larga em  $730 \text{ cm}^{-1}$  torna-se mais intensa. Depois do processo de sinterização, o pico está muito claro (OH100CS, ver Figura 3.10). O ponto interessante aqui é que esta banda não é detectável na cerâmica convencional (OHCS) que foi submetida ao mesmo procedimento (ver Figura 3.10). Acredita-se que este modo está associado a um efeito de superfície de contorno de grãos que está presente na cerâmica submetida à moagem de alta energia (OH100) e ele está também presente depois do tratamento térmico (OH100CS).

Comportamentos similares são obtidos para a reação 2. Na Figura 3.11 observa-se o espectro Raman para o mesmo grupo de tempos de moagem. Para 1 hora de moagem, as bandas associadas a fase anatase é facilmente detectada. Aumentando o tempo de moagem, estes picos diminuem a intensidade e uma banda larga centrada em 445, 572 e  $730 \text{ cm}^{-1}$  aparece em 100 horas de moagem (CO100 ver Figura 3.11).

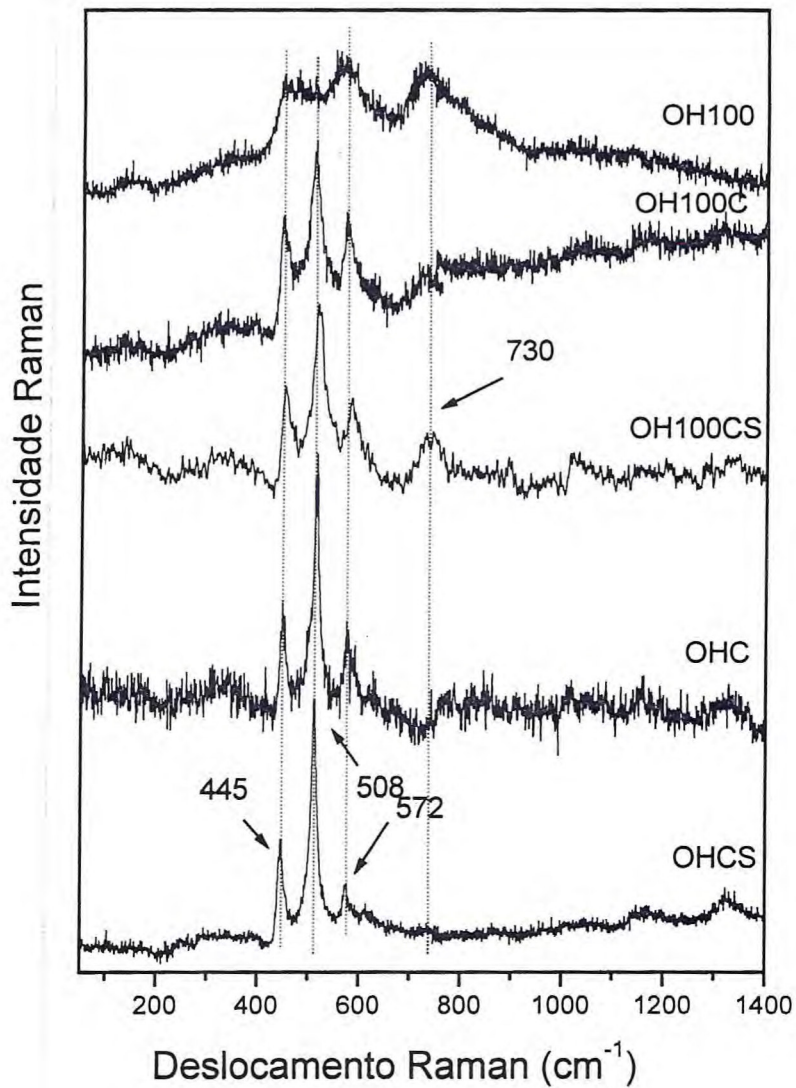


Figura 3.10 - Comparação dos espectros Raman da amostra moída (OH100) submetida à calcinação (OH100C), sinterização (OH100CS) e amostras preparadas pelo procedimento tradicional (OHC e OHCS).

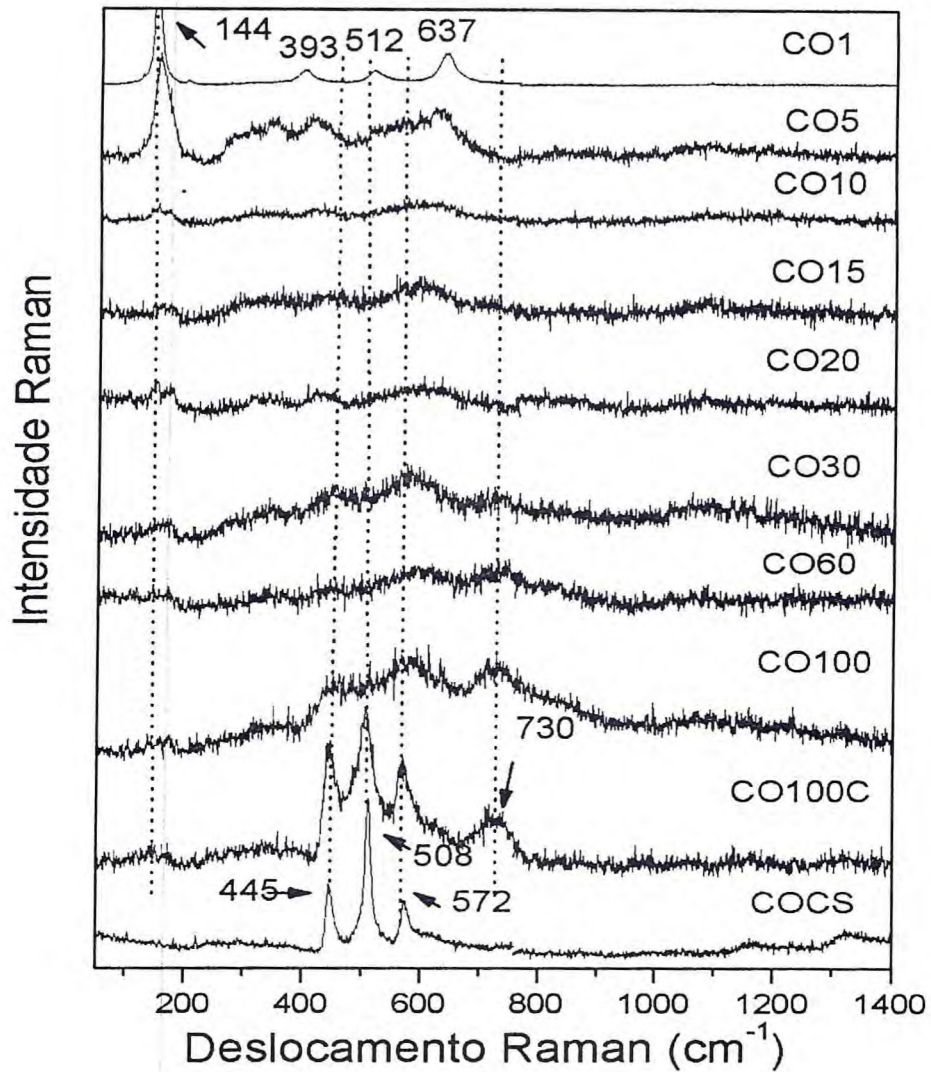


Figura 3.11 - Comparação dos Espectros Raman das amostras moídas em diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 100 horas) da reação 2 e amostras tratadas (CO100C) comparadas com as cerâmicas obtidas pelo método tradicional (COCS).

A Figura 3.12 compara a cerâmica moída da reação 2 (CO100) com a cerâmica preparada pelo procedimento tradicional. O comportamento é muito similar ao da reação 1 (ver Figura 3.9). Tomando esta amostra e aplicando a calcinação (CO100C) as três bandas principais associadas à cerâmica básica, COCS estão presentes, porém uma banda larga em  $730\text{ cm}^{-1}$  está aumentando em intensidade.

Depois do processo de sinterização, esta banda é muito clara (CO100CS). Esta banda não é detectável na cerâmica convencional (COCS) que foi submetido ao mesmo procedimento. Este mesmo comportamento foi verificado com a reação 1 (ver Figura 3.11). Acredita-se que este modo está associado a um efeito de superfície do grão que está presente na cerâmica submetida à moagem de alta energia (CO100) e ele está também presente depois do tratamento térmico (CO100CS).

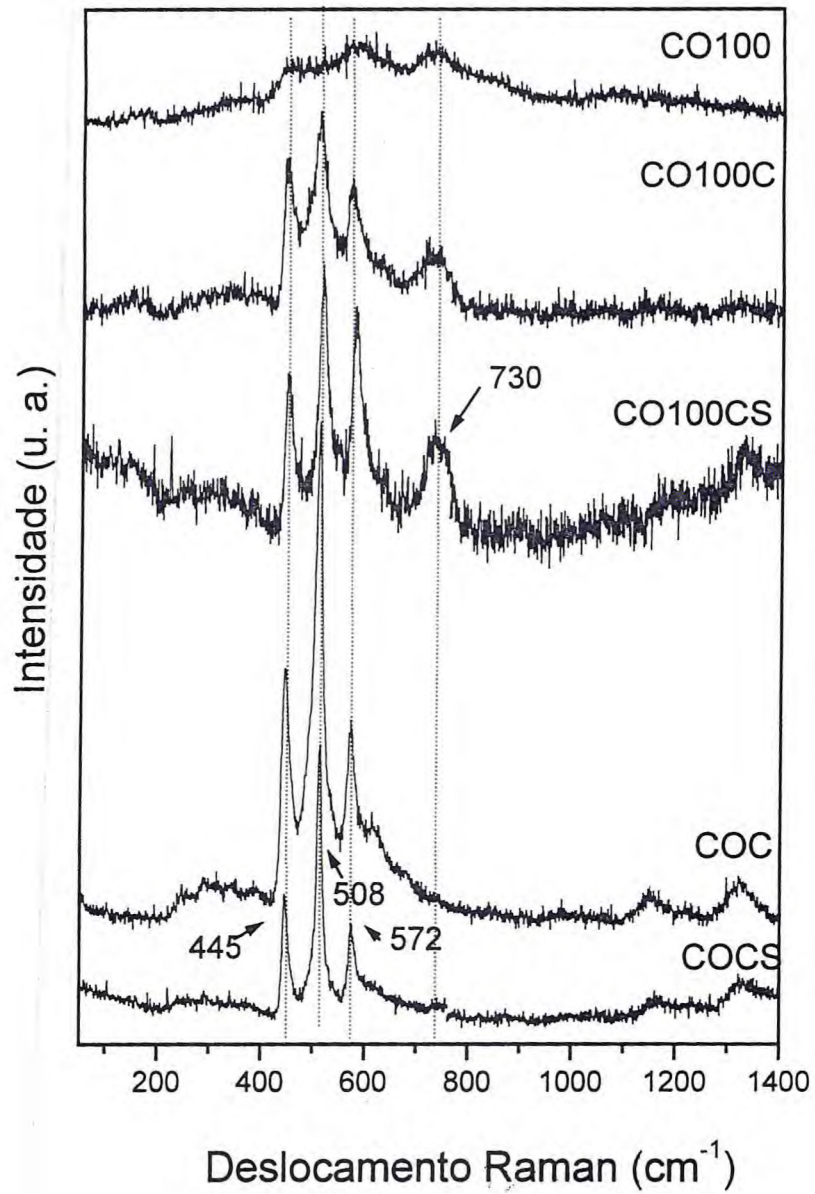


Figura 3.12 - Comparação dos espectros Raman da amostra moída (CO100) submetida à calcinação (CO100C), sinterização (CO100CS) e amostras preparadas pelo procedimento tradicional (COC e COCS).



### 3.5. Espectroscopia Infravermelho

#### 3.5.1. Método Experimental

Os espectros infravermelho (IV) são medidos usando pastilhas de KBr feitas da mistura do pó de cada composição. A espessura das pastilhas varia de 0.5-0.6 mm. Os espectros IV são medidos de  $400\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  com um espectrômetro Nicolet 5ZPX FT-IR.

#### 3.5.2. Resultados e Discussão

A Figura 3.13 mostra os espectros infravermelhos das cerâmicas tradicionais OHCS e COCS, junto com os espectros dos materiais de partida. Pode-se notar que a fase CCTO apresenta absorções em  $561$ ,  $516$  e  $441\text{ cm}^{-1}$  para OHCS e  $561$ ,  $516$  e  $437\text{ cm}^{-1}$  para o COCS. Alguns autores têm atribuído<sup>26,27</sup> esta região de absorções ao íon titânio. Estas bandas são associadas a  $\nu_{\text{Ti-O}} = 660\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{Ti-O-Ti}} = 495\text{-}436\text{ cm}^{-1}$ . Orel e col.<sup>28</sup> reportaram bandas vibracionais do modos stretching Cu-O em torno de  $650$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com ombros em  $570$ ,  $535$  e  $460\text{ cm}^{-1}$ . Estes modos não foram identificados nas cerâmicas. Os espectros de absorções do  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  apresentam-se bem semelhantes, talvez devido ao fato do  $\text{Ca(OH)}_2$  reagir rapidamente com o  $\text{CO}_2$  do ar e formar  $\text{CaCO}_3$ . Os modos associados ao  $\text{CaCO}_3$  são  $B_{1u}$  ( $1085\text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{3u}$  ( $1083\text{ cm}^{-1}$ ),  $A_g$  ( $877\text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{1u}$  ( $1588\text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{2u}$  ( $1561\text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{1u}$  ( $716\text{ cm}^{-1}$ ),  $B_{2u}$  ( $701\text{ cm}^{-1}$ ), que não foram identificados<sup>25</sup>.

As Figuras 3.14 e 3.15 mostram os espectros das amostras OH100 e CO100. Nelas pode-se notar uma absorção na região de  $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  e pequenas absorções em  $1500$ ,  $1380$  e  $1080\text{ cm}^{-1}$  para o CO100 e  $1486$ ,  $1390$  e  $1090\text{ cm}^{-1}$  para o OH100.

Depois da calcinação e sinterização três principais absorções em torno de  $561$ ,  $516$  e  $437\text{ cm}^{-1}$  para o CO100CS (Figura 3.13) e  $561$ ,  $516$  e  $441\text{ cm}^{-1}$  para o OH100CS foram detectadas (Figura 3.14).

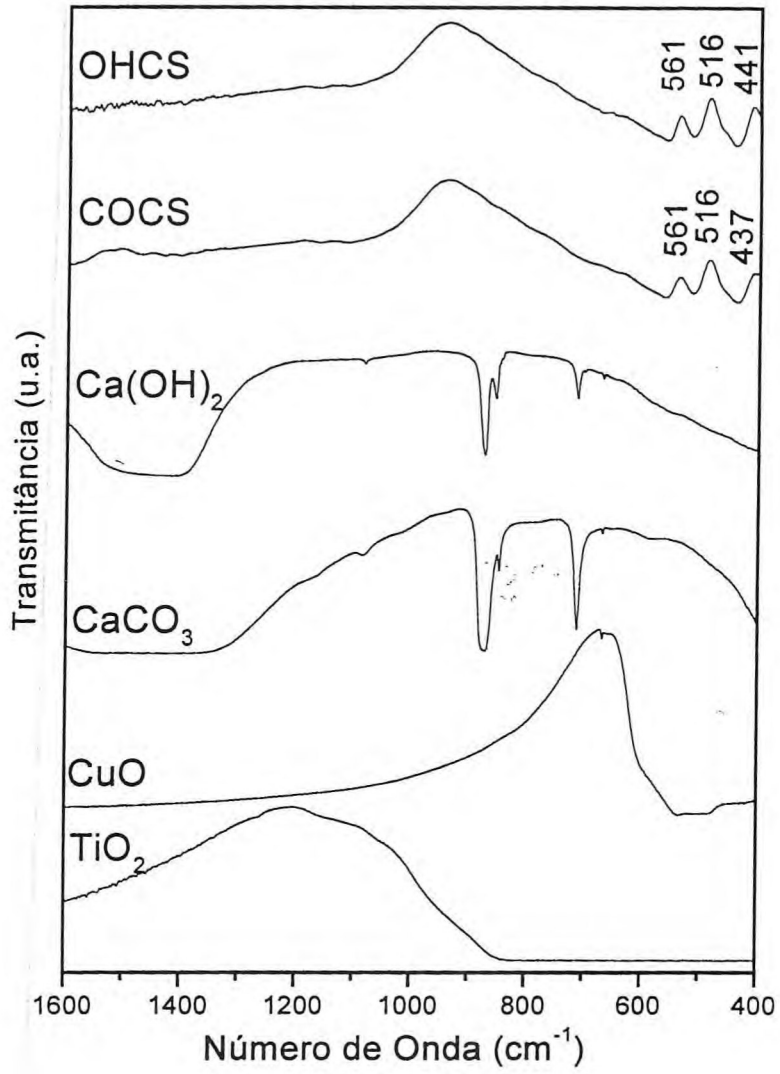


Figura 3.13 - Espectro na região do infravermelho das amostras calcinadas OHCS e COCS comparados com os espectros dos materiais precursores.

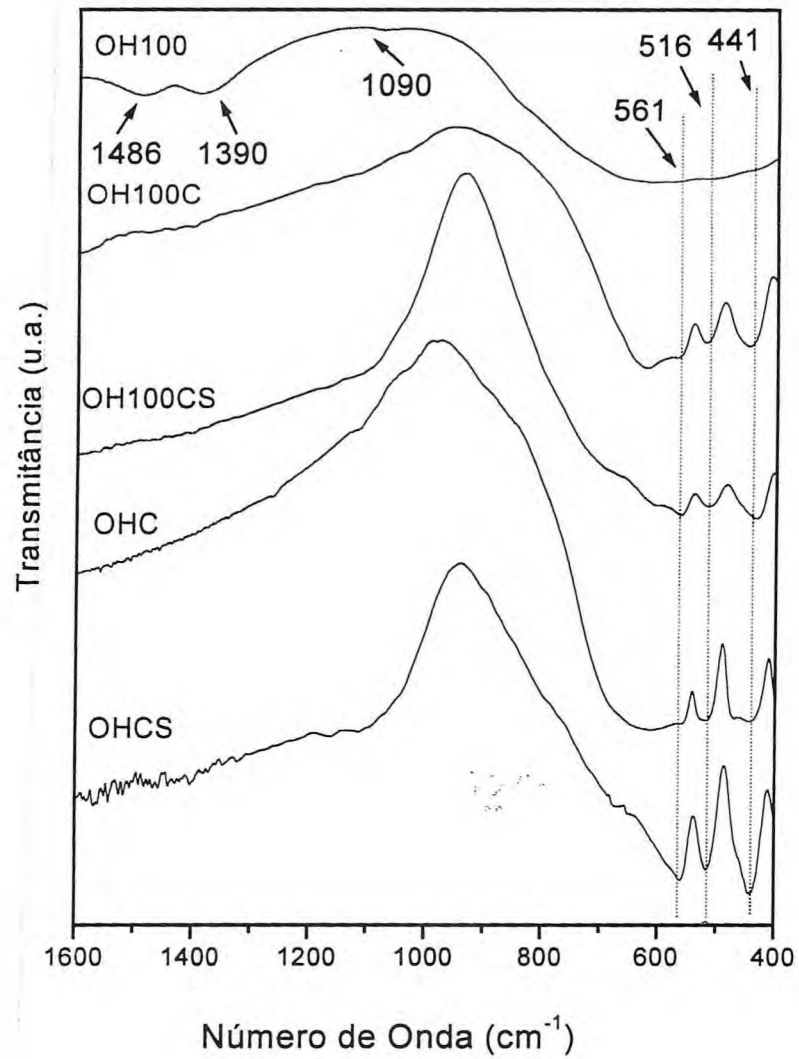


Figura 3.14 - Espectros infravermelho da amostra moída (OH100), submetida à calcinação (OH100C), sinterização (OH100CS) e amostras preparadas pelo procedimento tradicional (OHC e OHCS).

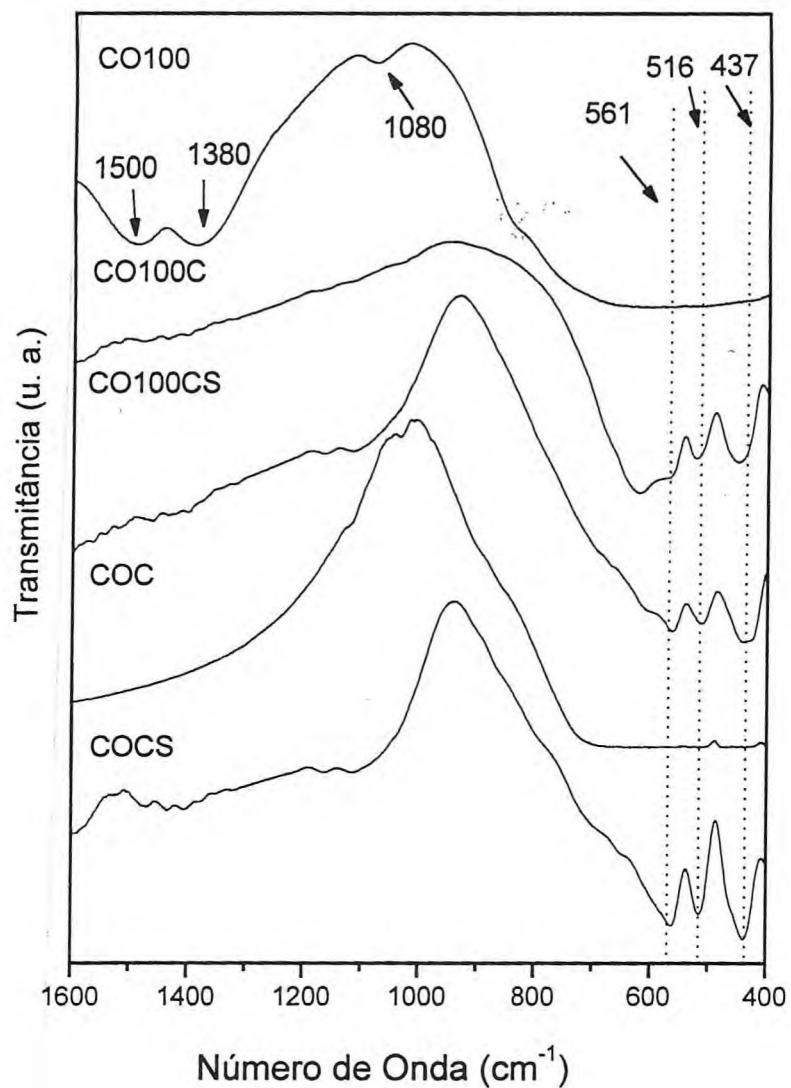


Figura 3.15 - Espectros infravermelho da amostra moída (CO100), submetida à calcinação (CO100C), sinterização (CO100CS) e amostras preparadas pelo procedimento tradicional (COC e COCS).

### 3.6. Conclusões

A moagem mecânica foi usada com sucesso para produzir pós nanocristalinos de CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ). Depois de 30 horas de moagem, a formação do CCTO foi confirmada por difração de raios-x para a reação 1 e 60 horas para a reação 2, sugerindo que a reação 1 é mais eficiente. Os resultados de espectroscopia infravermelho e espalhamento Raman sugerem que o aumento do tempo de moagem leva à formação de CCTO nanocristalino, como visto pela análise de difração de raios-x. Este processo de moagem apresenta a vantagem da fusão não ser necessária e o pó obtido é nanocristalino. O material pode ser compactado e transformado em amostras cerâmicas “bulks” ou usados em outros procedimentos de preparação de filmes.

A alta eficiência do processo abre um caminho para produzir quantidades comerciais de pós nanocristalinos.



3.7. Referências Bibliográficas

- [1] C. Suryanarayana, Progress in Materials Science 46 (2001) 1
- [2] D. Segal, Chemical Synthesis of advanced Ceramics Materials, Cambridge University Press (1989).
- [3] D. Bloor, R. J. Brook, M. C. Flemings, S. Mahajan, The Encyclopedia of Advanced Materials. Oxford: Pergamon Press (1994).
- [4] P. P. Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra, S. K. Pabi, Materials Chemistry and Physics 68 (2001) 85.
- [5] H. Mio, J. Kano, F. Saito, K. Kaneko, Mat. Science and Engineering A332 (2002) 75
- [6] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duran, B.A. Reisner, A.W. Sleight, J. of Sol. State Chem. 151 (2000) 323.
- [7] A. P. Ramirez, M A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro, Solid State Comm., 115 (2000) 217.
- [8] M. A. Subramanian, A.W. Sleight, Solid State Sciences, 4 (2002) 347.
- [9] N. Setter, E.L. Colla, Ferroelectric Ceramics, Birkhauser Verlag (1993).
- [10] E. S. Bozin, V. Petkov, P. W. Barnes, P. M. Woodward, T. Vogt, S. D. Mahanti e S. J. L. Bollinge, Phys. Rev. B (2003) Submetttd.
- [11] Y. Lin, Y. B. Chen, T. Garret, S. W. Liu, C. L. Chen, L. Chen, R. P. Bontchev, A. Jacobson, J.C. Jiang, E. I. Meletis, J. Horwitz, H. -D. Wu, Apllied Phys. Letters 81 (2002) 633.
- [12] L. He, J. B. Neaton, D. Vanderbilt, M. H. Cohen, Phys. Rev. B 67 (2003) 012103.
- [13] L. He, J. B. Neaton, M. H. Cohen, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 65 (2002) 214112.
- [14] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, A. R. West, Applied Physics Letters 80 (2002) 2153.
- [15] A. F. L. Almeida, R. S. de Oliveira, J. C. Góes, J. M. Sasaki, A G. Sousa Filho, J. Mendes Filho, A. S. B. Sombra, Materals Science and Engineering B96 (2002) 275.
- [16] H. Gleiter, Nanostruc. Mater. 1 (1992) 1. Idem, J.Appl. Crystallogr. 24 (1991) 79.
- [17] (a) I. F. Vasconcelos, M.A. Pimenta e A. S. B. Sombra, J. of Mat. Sci. 36 (2001) 587.  
(b) I. F. Vasconcelos, R. S. de Figueiredo , S. J. Guedes de Lima e D A. S. B. Sombra . J. of Mat. Sci. Letters 18 (1999) 1871.
- [18] H. M. Rietveld, Acta Crystallogr., 22 (1967) 151.

- [19] L. V. Azároff, Elements of X-ray Crystallography, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
- [20] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS); International Center for Diffraction Data; 12 Camous Blvd.; Newton Square; Pennsylvania 19073-3723; USA; 75-2188 [CCTO-referência].
- [21] Ikeda, T. Fundamentals of Piezoelectricity, Oxford University Press, New York –1990.
- [22] Callister, Jr., W. D. – Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5ª Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro – RJ, 2002.
- [23] M. Pineda, J. L.G. Fierro, J.M. Palacios, C. Silleruelo, E. Garcia, J. V. Ibarra, Appl. Surf. Science, 119 (1997) 1.
- [24] H. Hagemann, H. Bill, W. Sadowski, E. Walker, M. francois, Solid State Communications, 73 91990) 447.
- [25] R. Frech, E. C. Wang, J. B. bates, Spectrochimica Acta, 36A, 915.
- [26] S. Music, M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic, K. Furic. Mat. Sci. and Eng. B 47 (1997) 33.
- [27] C. Jijian, C. henwei, J. of Non-Cryst. Solids, 80 (1986) 135.
- [28] B. Orel, F. Svege, N. Bukovec, M. Kosec, J. of Non-Cryst. Solids, 159 (1993) 49.

## Capítulo 4

4. Filmes Espessos de Compósitos de BaTiO<sub>3</sub> (BTO) - CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) –Obtidos pelo Método “Screen Printing”.

## 4.1. Introdução

Sabe-se que filmes finos de óxidos podem ser depositados em substratos por várias técnicas, como processos de “sputtering”, de evaporação, sol-gel, etc<sup>1,2</sup>. As espessuras típicas de filmes estão entre 0,1 e 1,0 μm. Entretanto, camadas mais espessas do que uns poucos microns apresentam dificuldades de serem obtidas por estes métodos<sup>3</sup>. “Screen printing” é uma tecnologia relativamente conhecida de obtenção de filmes espessos. Este processo é útil para absorver a demanda de miniaturização, complexidade de circuitos, agrupamento de multicamadas, ou frequências altas<sup>4,5</sup>.

Cerâmicas de constante dielétrica alta tornam possível a miniaturização de dispositivos de microondas passivos. Seus tamanhos podem ser tipicamente reduzidos comparado com ressoadores e filtros clássicos por um fator  $1/\sqrt{K}$  (constante dielétrica relativa).

As propriedades elétricas finais de filmes espessos estão intimamente relacionadas à sua microestrutura, que por sua vez depende das propriedades dos ingredientes da pasta e do substrato, do processo de deposição, e as condições tempo – temperatura – atmosfera durante a sinterização podem também ser influenciadas pelos passos do processo durante a adesão de componentes discretos, resistor ou capacitor e empacotamento<sup>6</sup>.

Uma vantagem muito significativa das cerâmicas ferroelétricas é a facilidade com que suas propriedades podem ser modificadas ajustando a composição e a microestrutura cerâmica. A adição e a substituição de cátions alternativos pode ter os seguintes efeitos: deslocamento da temperatura de Curie e outras transições de fase, movimento de paredes de domínios, introdução de segundas fases ou heterogeneidade composicional e controle do tamanho de grãos<sup>7</sup>. Materiais compósitos que consistem em cerâmicas ferroelétricas e polímeros têm despertado muita atenção para aplicação como capacitores avançados, porque suas propriedades podem ser ajustadas mudando as frações dos componentes.



Materiais cerâmicos muitas vezes consistem de mais de uma fase, tal como policristalitos e poros, policristalitos em amorfos ou fases poliméricas, ou duas ou mais diferentes espécies de fases policristalinas<sup>6</sup>. As propriedades totais destes compósitos dependem da interconexão, da fração de volume, e das propriedades de cada fase. A descrição mais simples das propriedades totais do compósito segue a regra das misturas<sup>6,8</sup>.

O tamanho de grão de uma cerâmica ferroelétrica tem um efeito marcado na permissividade. Um fator importante que leva a este comportamento é a variação no stress a que um grão é submetido quando ele resfria através da temperatura de Curie<sup>7</sup>. Titanato de bário ( $BaTiO_3$ -BTO), um material ferroelétrico bem conhecido, grupo pontual  $D_{4h}$  (ver Figura 4.1), tem uma constante dielétrica (K) alta em torno de 6.000 com um tamanho de grão de  $\sim 1 \mu m$ <sup>9,10</sup>. A K do BTO na temperatura de Curie de  $\sim 120^\circ C$  pode alcançar um valor de pico tão alto quanto 10.000, porém decresce quando a temperatura decresce. As propriedades dielétricas das cerâmicas BTO são altamente dependentes do tamanho do grão, quantidade da fase do corpo cerâmico e também do tipo de dopantes usados. Para o pó de BTO, seu comportamento também é relatado pelo tamanho da partícula, quantidade da fase, e dopantes adicionados. O pó de BTO cúbico (BTO-c) transforma-se para a fase tetragonal (BTO-t) se o tamanho do grão for maior que  $30 \text{ nm}$ <sup>11</sup>. Pós com um tamanho de  $40\text{-}80 \text{ nm}$  contêm um único domínio. Cristalitos com um tamanho maior que  $80 \text{ nm}$  têm multidomínios BTO-t<sup>12</sup>. O aumento da K é possivelmente causado pela soma dos tamanhos de domínios e efeito de stress<sup>13</sup>. É também mencionado que a largura dos domínios ferroelétricos de  $90^\circ$  decrescem proporcionalmente à raiz quadrada do diâmetro do grão para grãos com tamanhos  $< 10 \mu m$ <sup>13</sup>. A remoção de contornos de grãos, isto é, a eliminação de forças contraídas pelos grãos vizinhos e uma queda na densidade de domínios quando decresce o tamanho das partículas, pode reduzir a K do pó BTO. Com o aumento do tamanho da partícula, pós não sinterizados tornam-se eventualmente um corpo tipo cerâmico e possuem propriedades similares às cerâmicas<sup>14</sup>. Portanto, cerâmicas e pós de BTO podem mostrar um comportamento dielétrico diferente, dependendo do tamanho da partícula.

Foram usadas duas cerâmicas diferentes na preparação de filmes espessos e um filme compósito espesso com as diferentes fases. BTO foi a primeira fase cristalina, e a segunda foi o tetratitanato tricobre de cálcio ( $CaCu_3Ti_4O_{12}$ -CCTO)<sup>15-17</sup>. A cerâmica CCTO preparada pela rota do estado sólido<sup>15,16,18</sup> foi usada junto com BTO para preparar um filme

espesso compósito. As amostras produzidas foram estudadas pelas técnicas de difração de raios-x, espectroscopia infravermelho e Raman e técnicas de microscopia eletrônica de varredura. A constante e perda dielétrica também foram estudadas no alcance de 100 Hz a 1 MHz em temperatura ambiente e em baixas temperaturas.

A produção, e o estudo das propriedades de filmes espessos de BTO-CCTO são importantes devido a possíveis aplicações em dispositivos como ressoadores e osciladores de microondas, filmes espessos e finos de K alta.

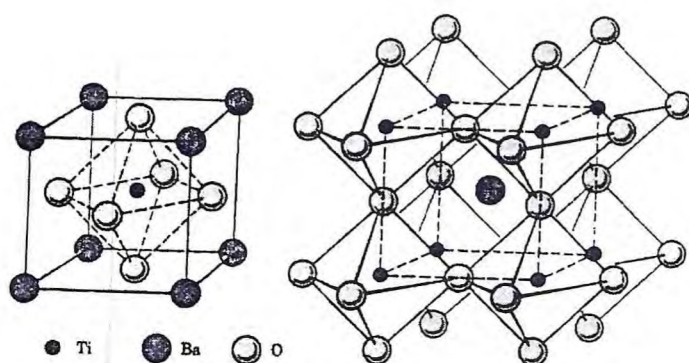


Figura 4.1 – Estrutura perovskita da molécula  $BaTiO_3$  –BTO.

## 4.2. Preparação das Amostras

### 4.2.1 Preparação do Pó de CCTO

Os pós comerciais, carbonato de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ) (Vetec, 97% com 3% de  $CaCO_3$ ), óxido de titânio ( $TiO_2$ ) (Aldrich, 99%) e óxido de cobre ( $CuO$ ) (Aldrich, 99%) foram usados na preparação de CCTO. O material foi pesado para produzir 10 g de amostra. A mistura foi moída em um moinho planetário Fritsch Pulverisette 6 na proporção de  $Ca(OH)_2-3CuO-4TiO_2$ . Na moagem foram utilizados recipientes e bolas de aço inoxidável. A moagem mecânica foi executada por 30 min, apenas para homogeneizar o material. Depois de homogenizado, o composto foi submetido à calcinação a  $900^\circ C$  por 12 h e sinterizado a  $1050^\circ C$  por 24 h<sup>15,16,18</sup> em atmosfera ambiente. Esta cerâmica é chamada



CCTOCS (calcinação + sinterização) e foi um dos materiais de partida usados na preparação dos filmes.

#### 4.2.2. Preparação do Pó de BTO

O pó de BTO usado foi um produto comercial (BaTiO<sub>3</sub>-Aldrich, 99%). Esta cerâmica foi chamada de BTOC (comercial) e este foi o segundo material de partida usado na preparação dos filmes.

#### 4.2.3. Preparação da Pasta

A pasta foi preparada a partir da suspensão do material orgânico para melhorar o comportamento reológico da pasta e pós (BTOC, CCTOCS, e da mistura dos dois). Para se obter uma melhor adesão entre a pasta e o substrato (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi adicionado um material de baixa temperatura de fusão (material de fluxo), em forma de pó. Os materiais orgânico e de fluxo podem ser sujeitos à patente.

#### 4.2.4. Substratos e Eletrodos

Os substratos de alumina usados são um produto comercial (Engecer). O material do eletrodo foi produzido pela técnica “screen printing” usando tinta de prata (Joint Metal-PC200) na geometria descrita na Figura 4.2.

#### 4.2.5. Preparação dos Filmes

Os eletrodos inferiores (Ag) foram depositados pelo método “screen printing” no substrato de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e calcinados à 850°C por 1 hora em atmosfera ambiente. Sobre o eletrodo tratado termicamente, uma primeira camada foi depositada pelo método “screen printing” e sinterizado por 1 hora. Este procedimento foi repetido na deposição de uma segunda camada, porém a sinterização a 900°C foi realizada por um tempo de 4 horas, para favorecer o crescimento dos grãos. Depois da sinterização das camadas dielétricas, o eletrodo superior (Ag) foi depositado, e posteriormente secado e sinterizado no mesmo

regime tempo-temperatura do eletrodo inferior. As espessuras foram obtidas da diferença das médias das medidas entre o substrato com o eletrodo e depois de depositado a camada do filme (sinterizado), através de um micrômetro. As espessuras foram 135, 142 e 147  $\mu\text{m}$  para os filmes CCTO100, BTO100 e BTO50-CCTO50 respectivamente. Todos os filmes usados nestas medidas eram compostos de duas camadas para evitar circuitos elétricos, visto que alguns filmes apresentavam microrachaduras.

Foram usados três tipos de filmes espessos: BTO100 (100% BTO), CCTO100 (100% CCTO) e BTO50-CCTO50 (este filme tem 50% de cada componente), onde a porcentagem é determinada em peso.

Foram preparadas 0,6g de pasta, que corresponde a 2,6 mmol de  $BaTiO_3$  na amostra BTO100, 0,98 mmol de  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  na amostra CCTO100 e 0,49 mmol de  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  e 1,28 mmol de  $BaTiO_3$  na amostra BTO50-CCTO50.

Os filmes foram submetidos aos seguintes processos de sinterização:

100°C por 1 hora + 400°C por 1 hora + 900°C por 1 hora (primeira camada).

100°C por 1 hora + 400°C por 1 hora + 900°C por 4 horas (segunda camada).

Neste estudo buscou-se entender as propriedades dielétricas dos filmes espessos de BTO+CCTO. Foi realizado um estudo da função dielétrico e perda das amostras. O processo de sinterização do filme e o papel empregado pelo CCTO e BTO nas propriedades elétricas e ópticas dos filmes espessos são discutidos.

### 4.3. Difração de Raios-x

#### 4.3.1. Método Experimental

A difração de raios-x foi determinada utilizando-se o procedimento descrito no item 3.3.

#### 4.3.2. Resultados e Discussões

A Figura 4.3 mostra a difração de raios-x (XRD) dos filmes BTO100, CCTO100 e BTO50-CCTO50 junto com o XRD das referências (JCPDS)<sup>19</sup>, que foram usados na preparação dos filmes (como discutido antes). Para o filme de BTO podemos notar

facilmente todos as linhas de difração associadas ao BTO. Não foram identificados picos extras associados ao material de fluxo (o material de fluxo foi usado para melhorar a adesão entre a pasta e o substrato). Para a amostra BTO50-CCTO50 a presença de BTO e CCTO é identificada facilmente assim como para o filme CCTO100, a presença de CCTO está bastante clara.

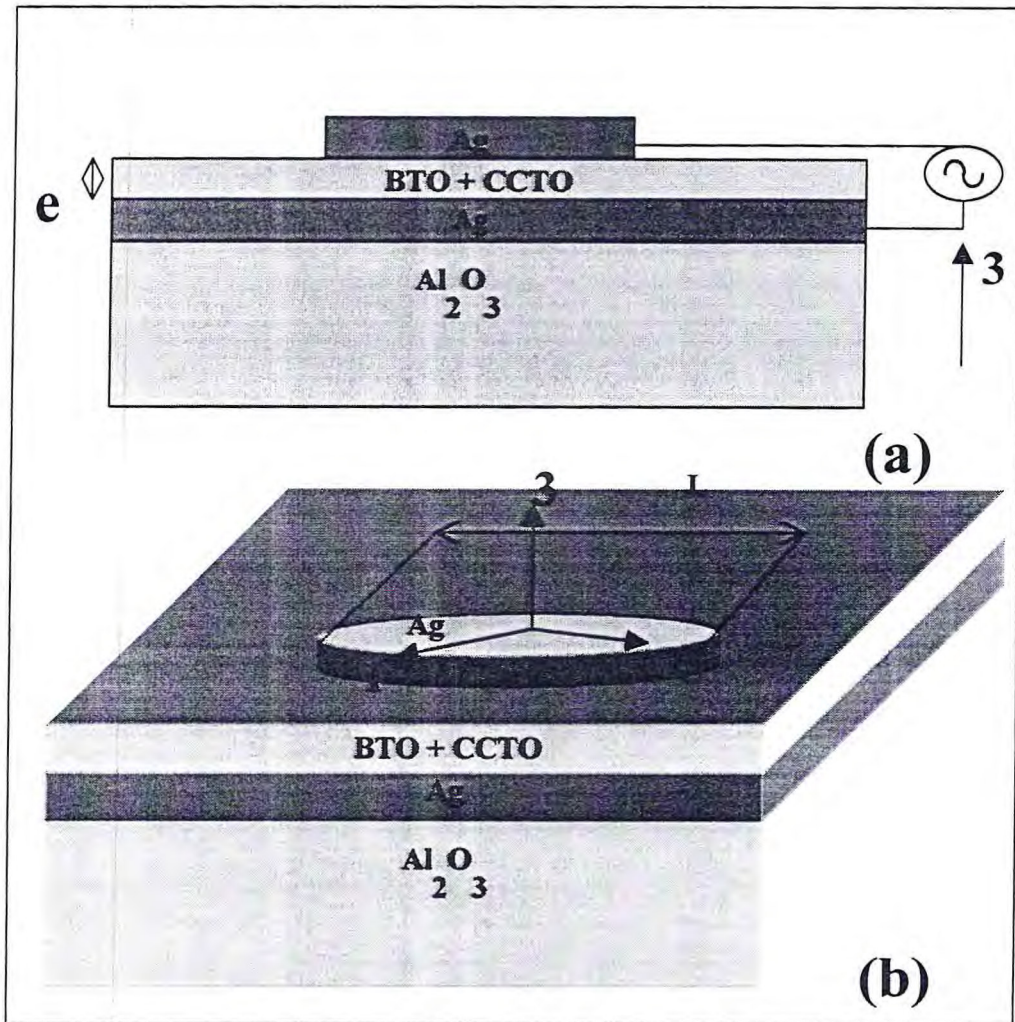


Figura 4.2 – Coordenadas retangulares associadas à amostra dos filmes espessos para medidas de permissividade e perda dielétrica da estrutura do filme espesso.

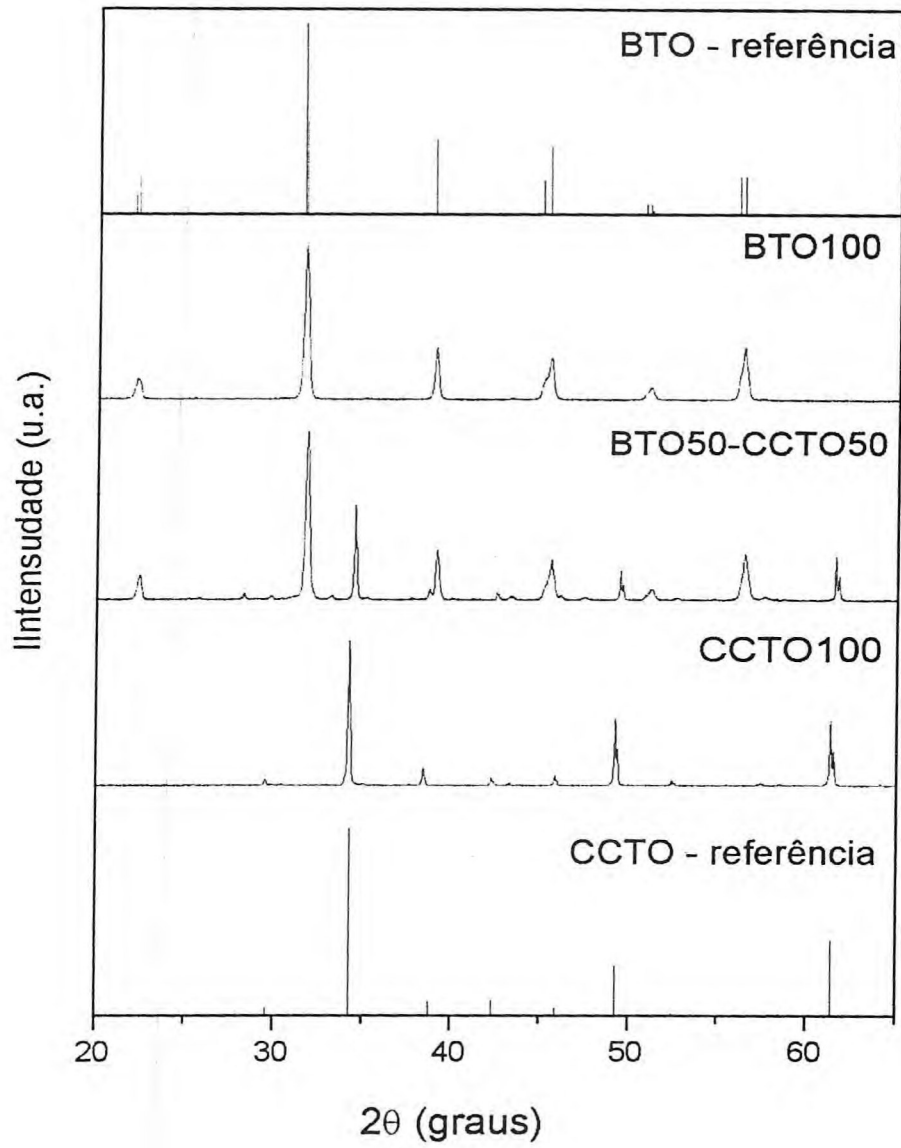


Figura 4.3 - Difração de raios-x dos filmes BTO100, BTO50-CCTO50, CCTO100, CCTO – referência<sup>19</sup>, BTO – referência<sup>19</sup>.

#### 4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-x (EDX)

##### 4.4.1. Método Experimental

As micrografias dos filmes de BTO + CCTO, foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, Phillips XL-30, operando com grupos de elétrons primários limitados entre 12 e 20 keV em amostras cobertas com uma camada de carbono com 30 nm de espessura.

##### 4.4.2. Resultados e Discussão

Nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 são dadas as micrografias das amostras BTO100, BTO50-CCTO50 e CCTO100 respectivamente, com um valor de ampliação de 1.000X. Comparando as Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, pode-se notar que os filmes com a presença de CCTO apresentam microrachaduras mais intensas que o filme BTO100, talvez devido os grãos de CCTO serem maiores que os de BTO. Comparando as Figuras 4.7 e 4.9 (7.000X) pode-se notar que as micrografias eletrônicas de varredura revelam uma morfologia esférica das partículas sinterizadas de BTO nestes filmes e as partículas de CCTO apresentam uma morfologia poligonal. Nas Figuras 4.8 e 4.9 nota-se a presença de grãos de CCTO. Estes grãos são maiores, se comparados aos grãos de BTO. Isto é confirmado quando comparadas as Figuras 4.7 e 4.9, onde se pode ver claramente a presença de cada fase.



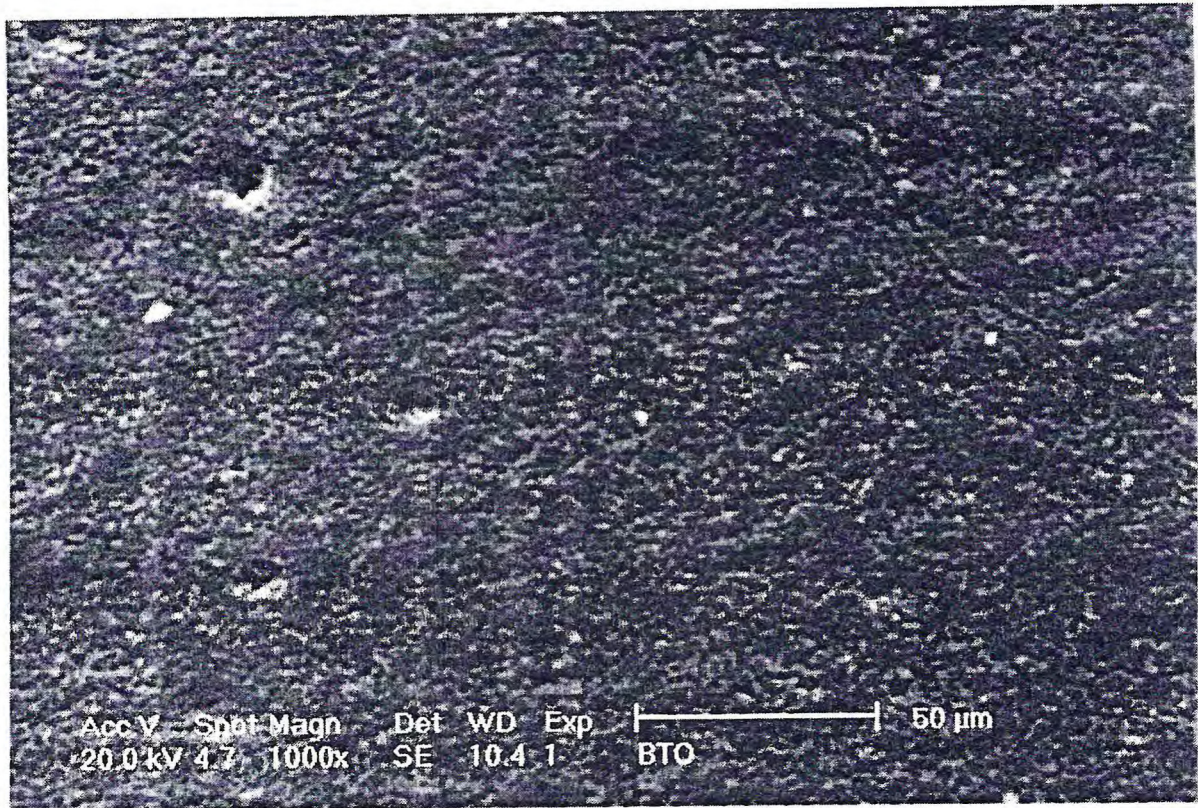


Figura 4.4 – Micrografia eletrônica de varredura do filme espesso BTO100 (1.000X).



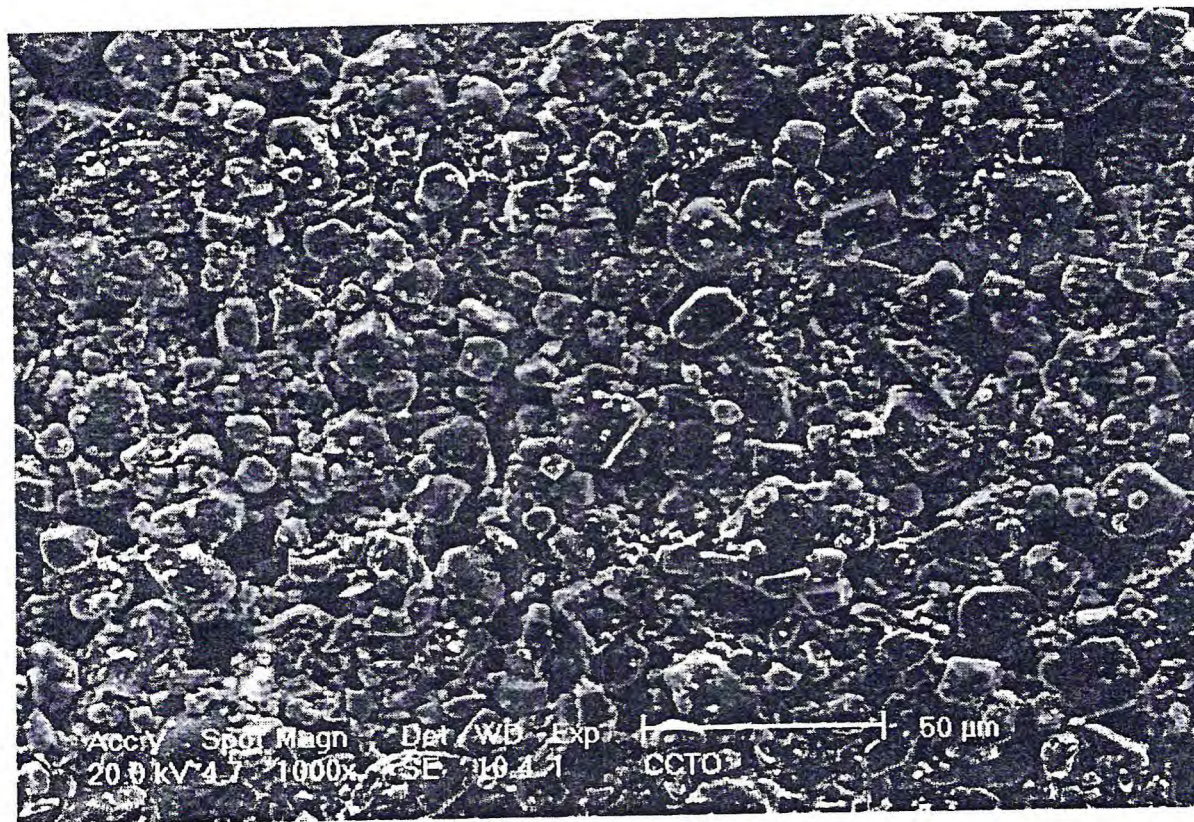


Figura 4.5 - Micrografia eletrônica de varredura do filme espesso BTO50-CCTO50 (1.000X).





Figura 4.6 - Micrografia eletrônica de varredura do filme espesso CCTO100 (1.000X).



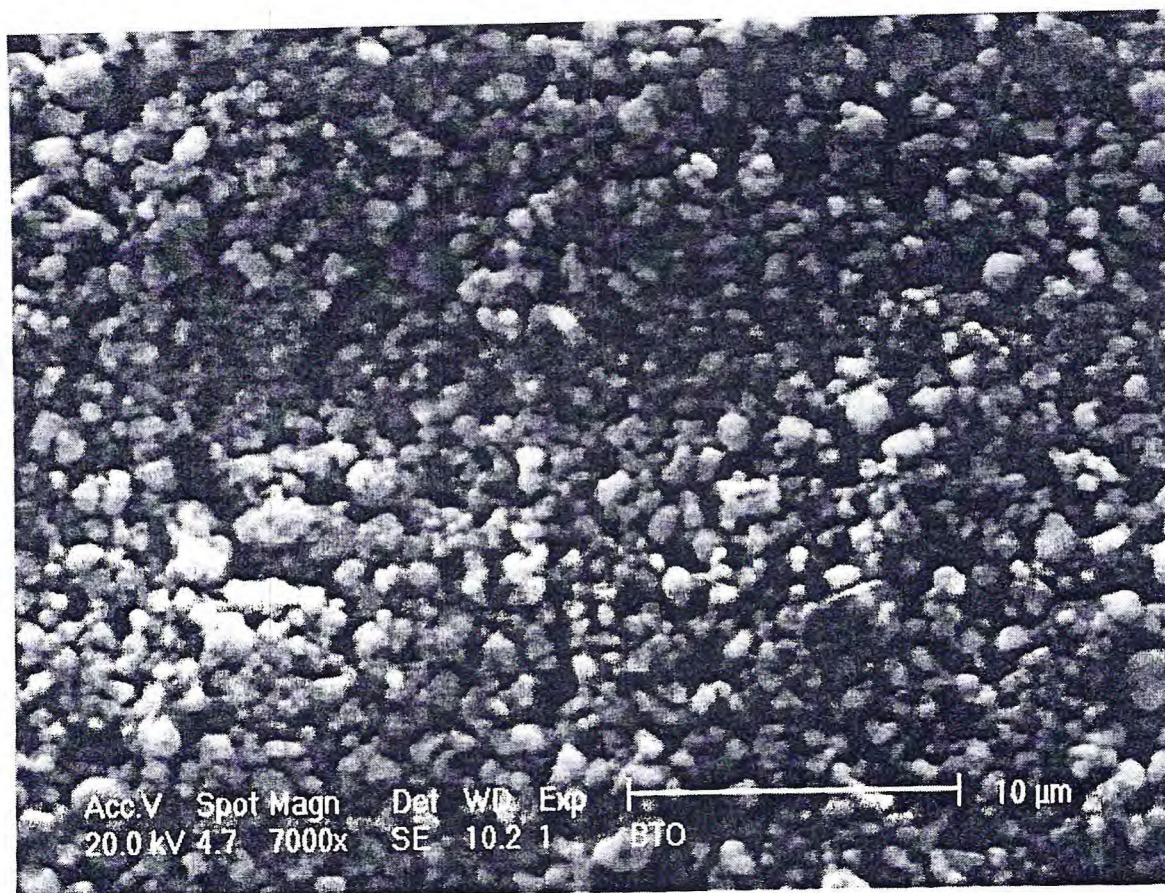


Figura 4.7 – Micrografia eletrônica de varredura do filme espesso BTO100 (7.000X).



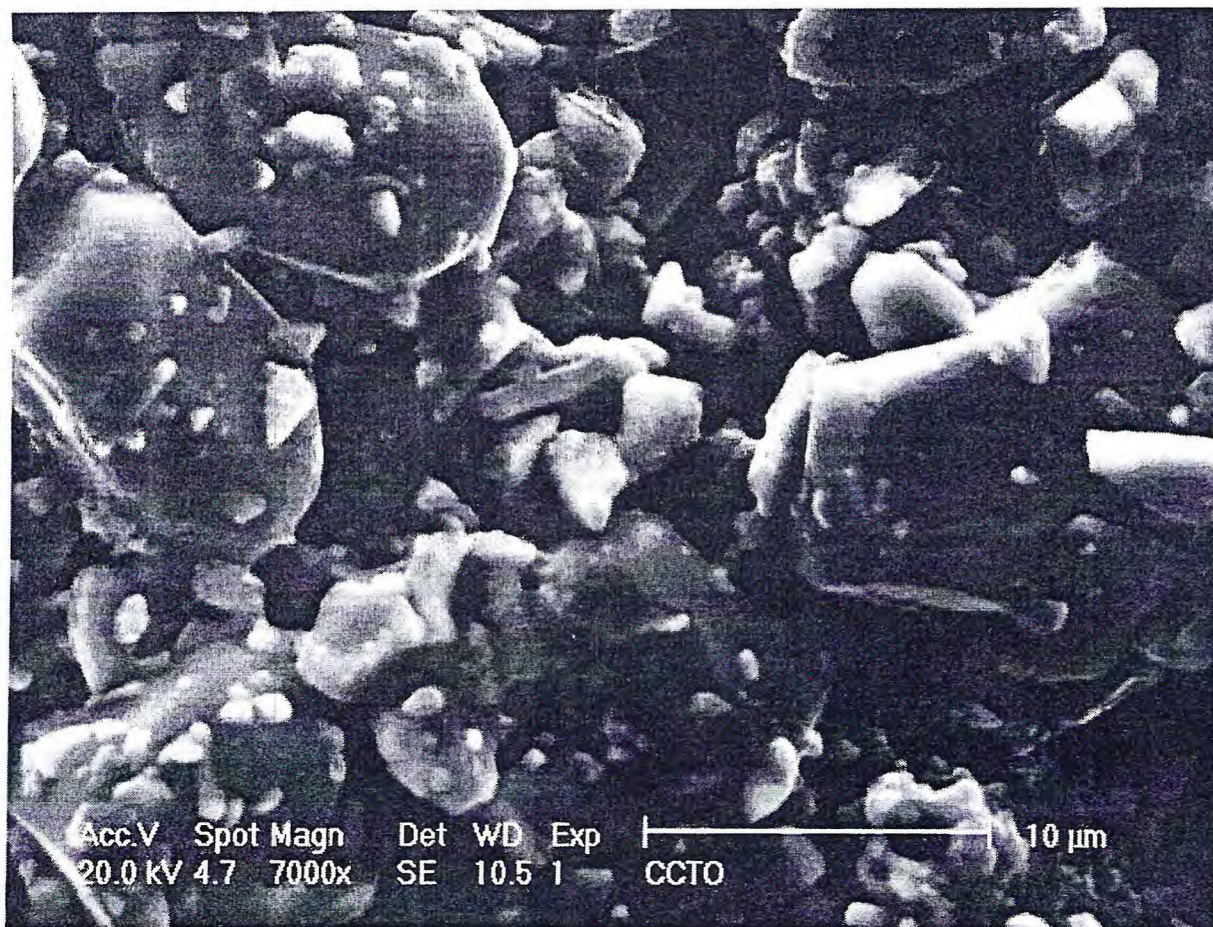


Figura 4.8 - Micrografia eletrônica de varredura do filme espesso BTO50-CCTO50 (7.000X).



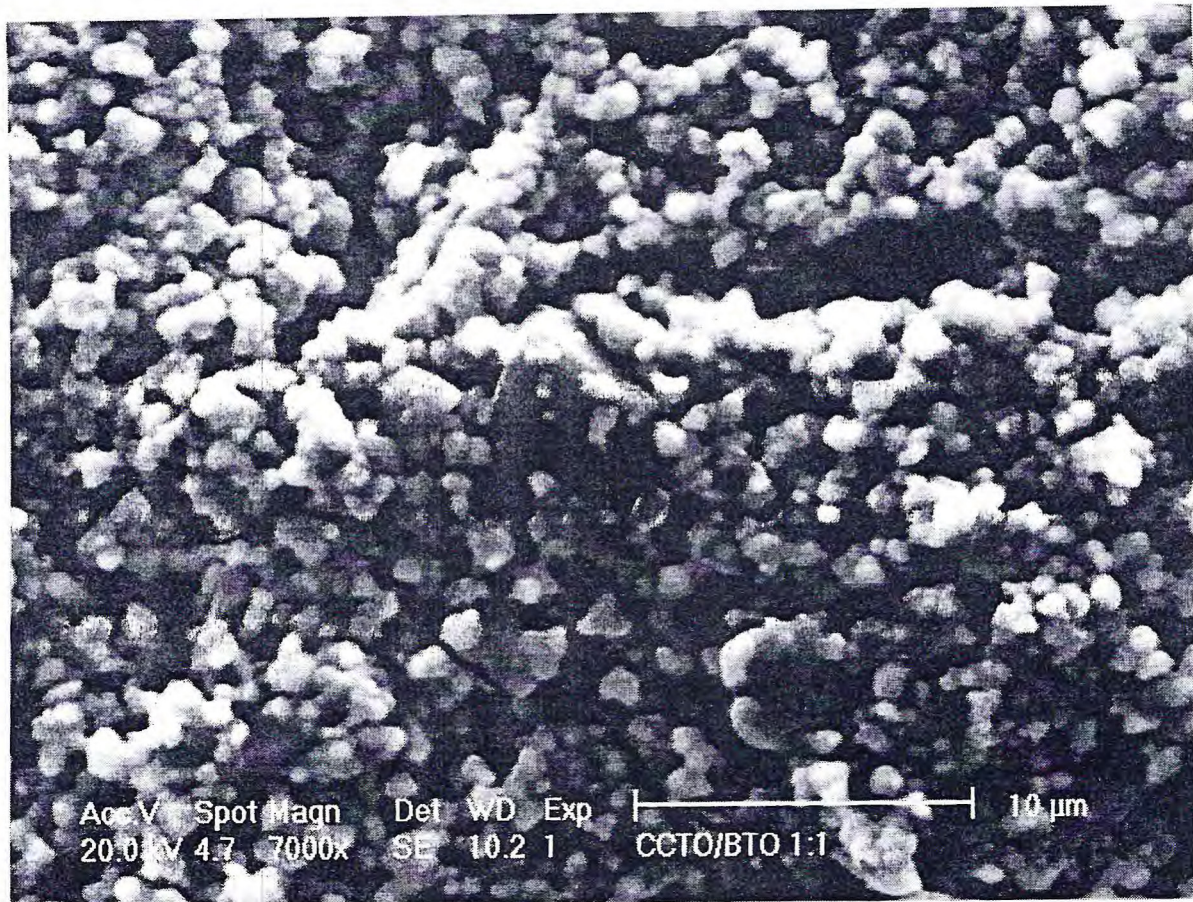


Figura 4.9 - Micrografia eletrônica de varredura do filme espesso CCTO100 (7.000X).

A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Figura 4.10 e Tabela 4.1) mostra que os elementos principais do BTO100 são carbono, oxigênio, bário e titânio. O carbono é proveniente da camada de deposição. O filme BTO50-CCTO50B inclui também cobre e cálcio. Para o filme CCTO100 cobre, titânio, oxigênio e cálcio. A EDS de um crystal, apresentada do filme BTO100 mostra uma razão de massa Ba/Ti = 1,27 (Figura 4.10, Tabela 4.1), ao passo que para BTO50-CCTO50 é Ba/Ti = 0,85. Comparando este valor ao valor do BTO nominal Ba/Ti = 0,57, ele está abaixo do valor esperado para a amostra BTO100 e ainda mais baixo para a amostra compósito. Acredita-se que para o BTO100 o BTO comercial usado apresenta um excesso de Ti na estrutura. O BTO comercial pode apresentar um excesso de  $TiO_2$ , do processo de preparação, apresentando fases separadas como  $Ba_6Ti_{17}O_{40}$  que forma um eutético com o BTO<sup>7</sup>. Porém, a presença de outras fases do BTO usado não foi detectada (ver Figura 4.3). Para o filme BTO50-CCTO50 esta razão é ainda menor, provavelmente devido à presença de titânio na fase CCTO, que deve levar para um decréscimo da razão. Para o filme CCTO100 a razão Ca/Cu é em torno de 0,19 que está muito próximo ao valor esperado que é 0,21 (ver Tabela 4.1).

Table 4.1: Relação de massa Ba/Ti e Ca/Cu, Ca/Ti e Cu/Ti obtidos da análise de espectroscopia dispersiva [Valor Experimental,(Valor Teórico)].

AMOSTRAS	Razão Massa Ba/Ti	Razão Massa Ca/Cu	Razão Massa Ca/Ti	Razão Massa Cu/Ti
<b>BTO100</b>	1,27(2,87)	-	-	-
<b>BTO50-CCTO50</b>	0,85(0,57)	0,27(0,21)	0,06(0,17)	0,21(0,8)
<b>CCTO100</b>	-	0,19(0,21)	0,20(0,21)	1,07(1,0)



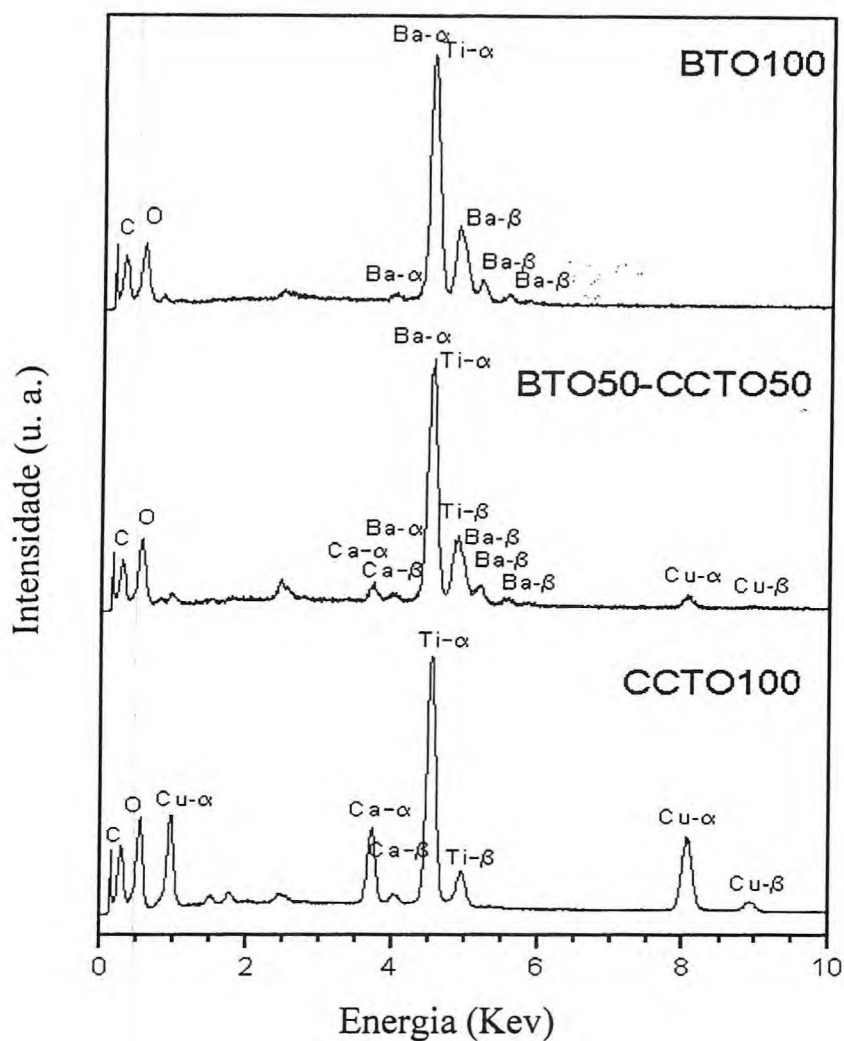


Figure 4.10 – Gráficos de espectroscopia de energia dispersiva dos filmes BTO100, BTO50-CCTO50 e CCTO100.

## 4.5. Espectroscopia Infravermelho

### 4.5.1. Método Experimental

Os espectros infravermelho (IV) são medidos usando pastilhas de KBr feitas da mistura do pó de cada composição. A espessura das pastilhas varia de 0.5-0.6 mm. Os espectros IV são medidos de 400-1400 cm<sup>-1</sup> com um espectrômetro SHIMATZU FTIR-283B.

### 4.5.2. Resultados e Discussão

Na Figura 4.11 pode-se ver os espectros infravermelhos (IV) das cerâmicas CCTOCS e BTOC e os filmes BTO100, CCTO100 e BTO50-CCTO50. Os espectros de IV da cerâmica BTOC na região de 400 a 1200 cm<sup>-1</sup> são dominados por duas absorções largas centradas em 555 e 430 cm<sup>-1</sup>. Espectro similar foi observado para o filme BTO100, com absorções em 551 e 425 cm<sup>-1</sup> (ver Figura 4.11). As absorções associadas ao BTO são  $\nu_1$  (vibrações Ti-O), modo TO (óptico transversal) atribuído ao modo “stretching” do TiO<sub>6</sub> octaedro variando de 800 cm<sup>-1</sup> a 475 cm<sup>-1</sup> e  $\nu_2$  (TiO<sub>6</sub>), modo LO (óptico longitudinal) variando de 475 cm<sup>-1</sup> a 300 cm<sup>-1</sup>, de acordo com a literatura<sup>20-28</sup>. Para a cerâmica CCTOCS três principais absorções foram observadas em 563, 517 e 441 cm<sup>-1</sup> que também foram observadas na literatura<sup>18</sup> para o filme CCTO100 em 566, 516 e 447 cm<sup>-1</sup>, ver Tabela 4.2. Para o filme compósito temos uma mistura de cada fase no espectro de absorção. O filme BTO50-CCTO50 (Figura 4.11) apresenta três principais bandas em 559, 517 e 423 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas estão localizadas sobre as bandas largas associadas ao espectro do BTO. Em resumo pode-se dizer que as principais bandas associadas ao BTO e CCTO foram identificadas nos filmes de acordo com dados da literatura.



Tabela 4.2 - Modos IV dos filmes BTO100, CCTO100, BTO50-CCTO50 e cerâmicas BTOC e CCTOCS.

Modos Infravermelho (cm <sup>-1</sup> )							
Modos	BTO <sup>18,20,21,26-28</sup>	CCTO <sup>18</sup>	BTOC	CCTOCS	BTO100	BTO50-CCTO50	CCTO100
$\nu_2(\text{TiO}_6)$	475-300		430		425	423	
		441		441			447
		516		517		517	516
$\nu_1(\text{Ti-O})$	800-475		555		551	559	
		561		563			566

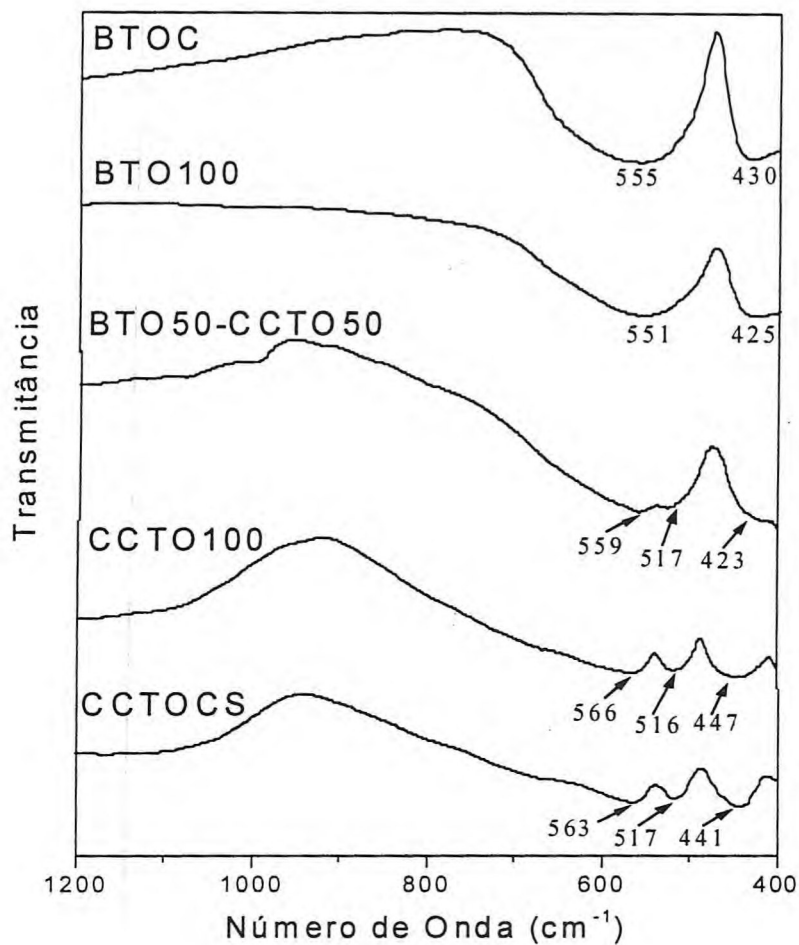


Figura 4.11 - Espectros Infravermelho dos filmes BTO100, CCTO100, BTO50-CCTO50 comparados com IV dos materiais de partida (BTOC, CCTOCS).

## 4.6. Espectroscopia Raman

### 4.6.1. Método Experimental

Os espectros Raman foram medidos com um espectrômetro T64000 Jobin Yvon N<sub>2</sub> com dispositivo acoplado de carga resfriado (CCD) para detectar a luz espalhada. Os espectros foram excitados com um laser de íon de Ar (4880 Å). As fendas dos espectros são agrupadas para dar uma resolução espectral sempre melhor que 2 cm<sup>-1</sup>. O espalhamento Raman foi medido em uma geometria espalhamento retroativo do filme.

### 4.6.2. Resultados e Discussão

A Figura 4.12 mostra os espectros Raman da cerâmica original usada na preparação dos filmes BTOC e CCTOCS e os filmes BTO100, CCTO100 e BTO50-CCTO50. Nos espectros Raman do CCTO calcinado e sinterizado (CCTOCS) é possível observar as três principais bandas em 445, 511 e 572 cm<sup>-1</sup> (ver Figura 4.12) em bom acordo com valores informados na literatura<sup>16,18,30</sup>. As bandas Raman (Tabela 4.3) em 445 e 511 cm<sup>-1</sup> têm simetria A<sub>g</sub> (tipo rotacional TiO<sub>6</sub>). A banda em 572 cm<sup>-1</sup> é associada a um modo de simetria F<sub>g</sub> (O-Ti-O “antistretching”).

O espectro Raman do pó comercial BTO (BTOC) tem quatro bandas principais (Figura 4.12). Observam-se claramente quatro bandas nas frequências 265, 306, 520 e 715 cm<sup>-1</sup>. A banda larga em 265 cm<sup>-1</sup> é atribuída a um modo A<sub>1</sub>(LO). A banda em aproximadamente 715 cm<sup>-1</sup> é associada com a frequência mais alta do modo LO de simetria A<sub>1</sub>.

A banda estreita localizada em 306 cm<sup>-1</sup> é associada ao modo E(TO + LO). Acredita-se que o modo Raman (306 cm<sup>-1</sup>) é característico do BaTiO<sub>3</sub> tetragonal<sup>29,30</sup>. A banda observada em 520 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao modo A<sub>1</sub>(TO). As amostras BTO100 e CCTO100 têm os modos próximos aos valores informados na literatura<sup>12,18,27,28,30-33</sup>, ver Tabela 4.3 no BTO e CCTO. Estes valores também foram observados no filme de BTO50-CCTO50. Porém as bandas são uma mistura de BTO e CCTO (Tabela 4.3), que apresenta seis bandas.

Tabela 4.3 - Modos Raman dos filmes BTO100, CCTO100, BTO50-CCTO50 e cerâmicas BTOC e CCTOCS.

Modos	Modos Raman (cm <sup>-1</sup> )						
	BTO <sup>28,29,31,33</sup>	CCTO <sup>16,18,30</sup>	BTOC	CCTOCS	BTO100	BTO50-CCTO50	CCTO100
A <sub>1</sub> (O-Ti-O)	264		265		263	263	
E(Ti-O)	307		306		306	303	
A <sub>g</sub> (TiO <sub>6</sub> )		445		445		441	443
A <sub>g</sub> (TiO <sub>6</sub> )		511		511		510	506
A <sub>1</sub> (Ti-O)	519		520		520		
F <sub>g</sub> (O-Ti-O)		575		572		573	571
A <sub>1</sub> (TiO <sub>6</sub> )	718		715		715	712	



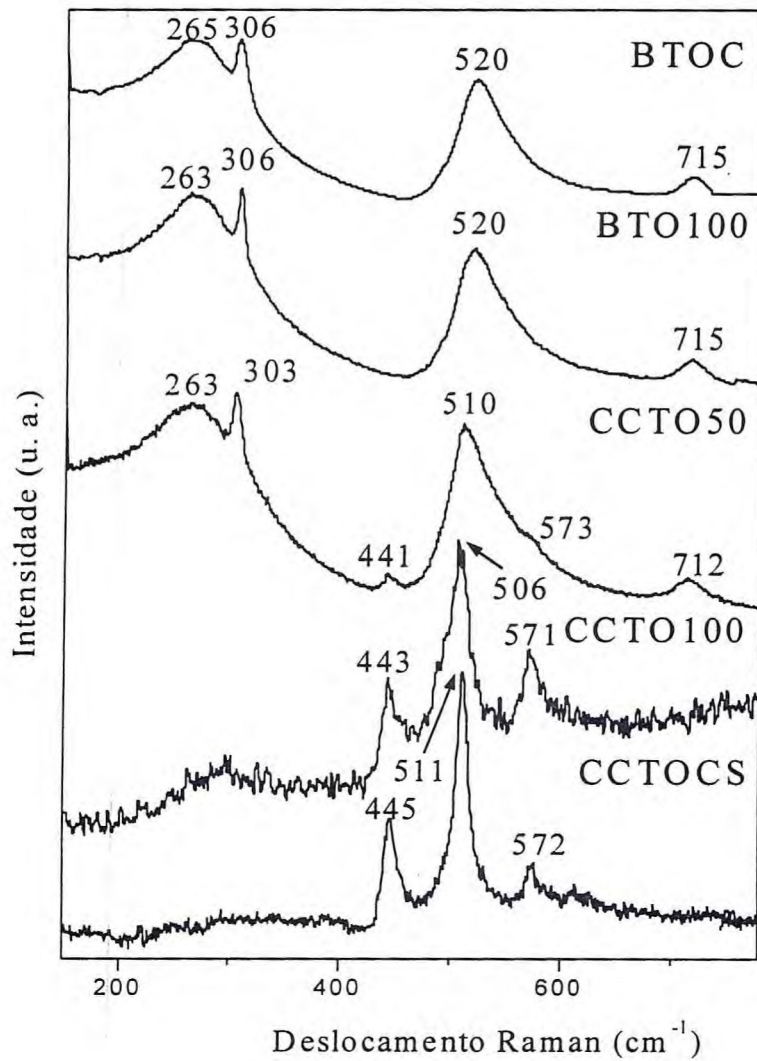


Figura 4.12 - Espectros Raman dos filmes BTO100, CCTO100, BTO50-CCTO50 comparados com o Raman dos materiais de partida (BTOC e CCTOCS).

Para o filme compósito (BTO50-CCTO50) pode-se facilmente identificar os quatro modos associados à presença de BTO em 263, 303, 510 e 712  $cm^{-1}$ . Os modos associados ao CCTO são coincidentes com a banda em 520  $cm^{-1}$  associada ao BTO. Porém, foram ainda detectadas bandas em 441 e 573  $cm^{-1}$  associados ao CCTO.

## 4.7. Medidas Dielétricas

### 4.7.1. Método Experimental

As medidas dielétricas foram obtidas em um analisador de impedância HP 4291A em conjunto com um analisador de impedância HP 4194., que cobre uma região de 100Hz to 1.8 GHz. Na Figura 4.2 encontra-se a geometria utilizada das amostras usadas para medidas de permissividade e perda dielétricas. As coordenadas retangulares são atribuídas às amostras como mostra a Figura 4.2. O plano 1-2 é o plano da amostra, e o eixo 3 é perpendicular ao plano da amostra. Os eletrodos são circulares (Ag) preparados usando a técnica “screen printing”. As espessuras de cada filme estão na Tabela 4.4. O diâmetro do eletrodo aplicado é em torno de 1cm para todos os filmes.

Foram preparadas três diferentes amostras com diferentes composições de BTO e CCTO: BTO100, CCTO100, BTO50-CCTO50. Na preparação das amostras foram usados o BTO comercial (Aldrich) e a cerâmica CCTO obtida da moagem mecânica seguida pelo procedimento do estado sólido. (ver item 4.2) O estudo compreende medidas da constante (K) e perda (D) dielétricas das amostras.

### 4.7.2. Resultados e Discussão

A Figura 4.13 mostra as medidas das constantes dielétricas dos filmes BTO100, CCTO100 e BTO50-CCTO50. Em 1 kHz o valor é aproximadamente 592 para o filme de BTO100 e 403 para o filme de CCTO (ver Tabela 4.4).

Para o filme compósito observa-se um resultado inusitado pela regra das misturas<sup>6,8</sup>. A constante dielétrica é mais alta em todas as frequências sob estudo. Em 1 kHz o valor da K é aproximadamente 1304. Que é mais que duas vezes o valor de BTO100. O outro ponto é que para CCTO100 e para BTO50-CCTO50 há uma tendência em diminuir o K com o

aumento da frequência de 100 Hz a 1 MHz. Este comportamento é menos acentuado para o filme de BTO100. Este comportamento surpreendente para o filme compósito é provavelmente associado ao tamanho do grão em ambas as fases e às interfaces entre estes grãos. A distribuição do tamanho das partículas também afeta o comportamento da sinterização e as propriedades da peça sinterizada<sup>34</sup>. O volume de massa do pó com tamanho uniforme de partícula é usualmente ocupado, cerca da metade, pelas próprias partículas e a outra metade ocupada pelos espaços entre as partículas. Quando se adicionam partículas de menor tamanho, elas tendem a ocupar primeiro esses espaços, aumentando-se assim o volume total (ver Figura 4.8). A amostra do pó com tamanho misto de partícula apresenta maior densidade que a de tamanho único<sup>34</sup>.

Tabela 4.4 - Constante Dielétrica (K), Espessura (e) e Perda Dielétrica (D), Figura 4.12. (Diâmetro dos Eletrodos, L = 1cm).

<b>FILMES ESPESSOS</b>	<b>Espessura e [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>K (1kHz)</b>	<b>D (1kHz)</b>
<b>BTO100</b>	142	592	0,01
<b>BTO50-CCTO50</b>	147	1.304	0,05
<b>CCTO100</b>	135	403	0,31

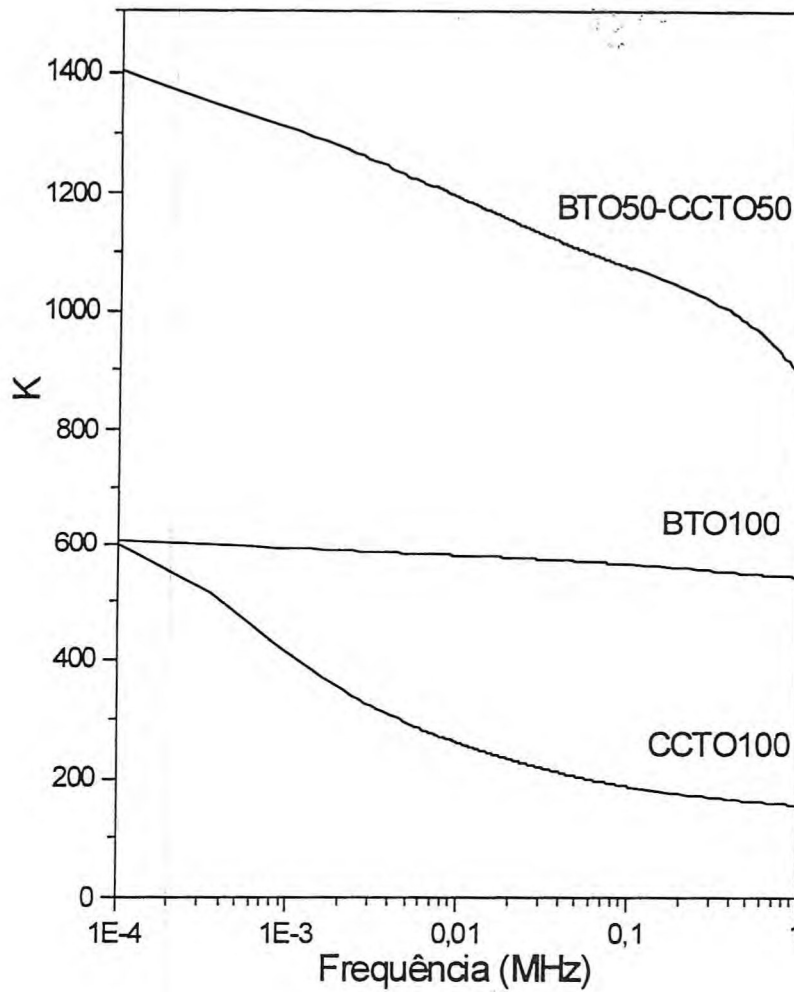


Figura 4.13 - Constante dielétrica (K) como uma função da frequência dos filmes BTO100, CCTO100 e BTO50-CCTO50.



A Figura 4.14 apresenta a perda dielétrica para estes filmes. Em 1 kHz a perda é mais alta para o filme de CCTO100 (0.31). Para o filme compósito (BTO50-CCTO50) a perda diminui para 0,05 e é ainda mais baixa para o filme BTO100, igual a 0,01. As amostras com a presença de BTO têm perdas menores, porém têm uma tendência de aumentar a perda com a frequência, que é observada para os filmes BTO100 e BTO50-CCTO50 no alcance de frequências estudadas (ver Figura 4.14).

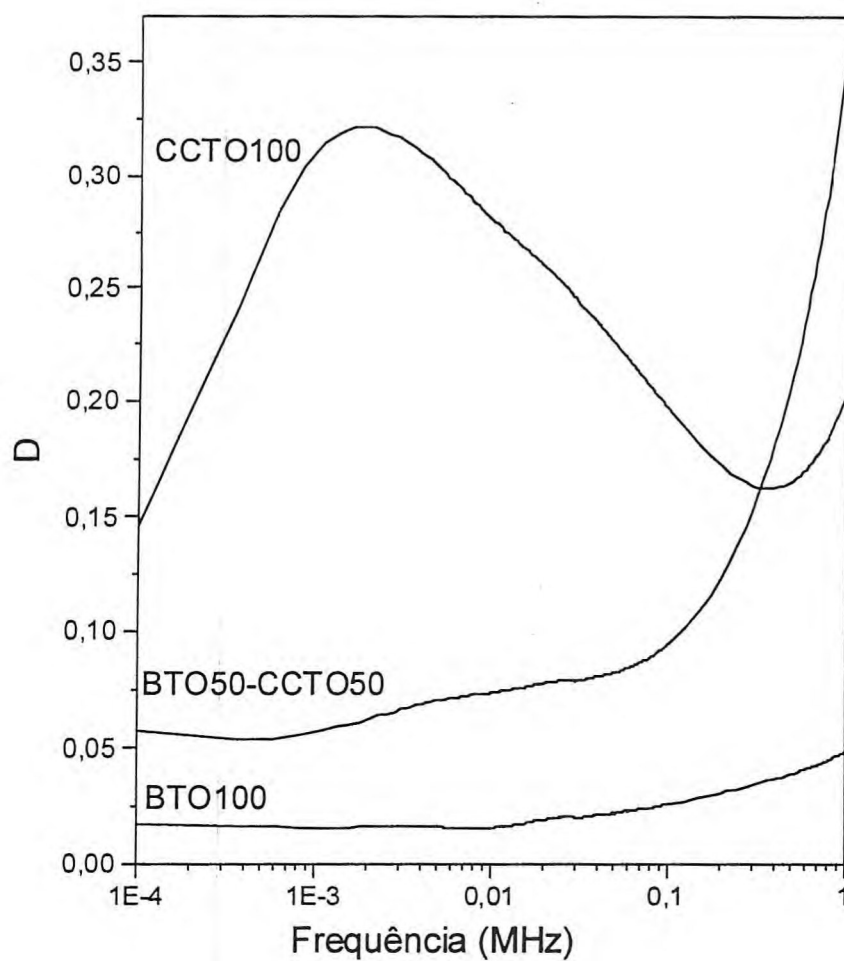


Figura 4.14 - Perda Dielétrica (D) como uma função da frequência dos filmes BTO100, CCTO100 e BTO50-CCTO50.

O tratamento clássico aplicado a duas ou mais fases presentes em um dielétrico são associados à regra da mistura do dielétrico, que fixa um limite da constante dielétrica que pode ser alcançada com a mistura das fases. A regra logarítmica empírica para a constante dielétrica (K) de um compósito em termos das frações de volumes ( $V_i$ ) e constantes dielétricas das fases individuais ( $K_i$ ) é determinada por<sup>6,8</sup>

$$\log K = \sum_i V_i \log K_i \quad 1$$

Na Figura 4.15 pode-se ver o gráfico da constante dielétrica como uma função da composição do filme. A linha contínua é associada ao valor K obtido da equação 1, em 1 kHz. Os pontos experimentais, para as frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz das amostras são também indicados na Figura. Para  $x = 50\%$  o valor experimental da constante dielétrica é muito maior (valor médio  $K \sim 1.304$ ) comparada ao valor esperado sugerido pela equação 1 ( $K \sim 488,6$ ). Este é um comportamento inesperado. Isto significa que o compósito não está seguindo o regime linear do modelo. Este comportamento está presente em toda a extensão de frequências médias estudadas. Ver Figura 4.15.

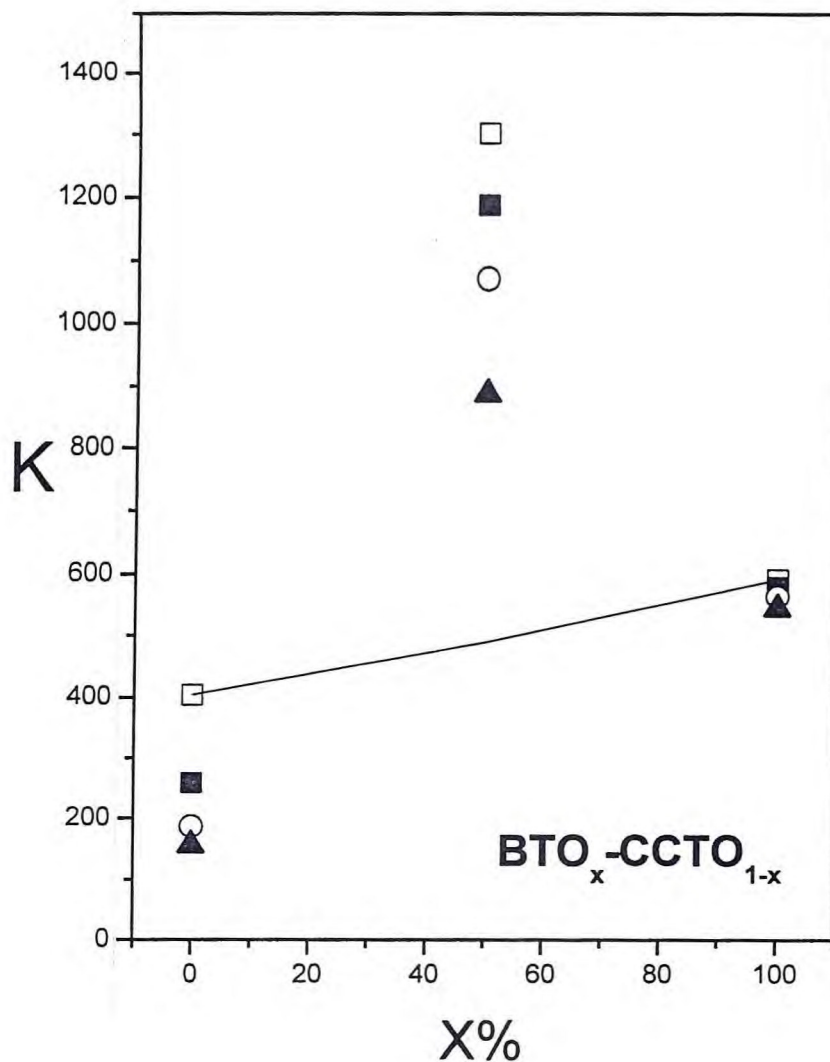


Figura 4.15 – Constante Dielétrica no alcance de média frequência. Linha contínua obtida da equação 1 ( $f = 1$  kHz). Pontos experimentais extraídos da Figura 4.13 em 1 kHz(□), 10 kHz(■), 100 kHz(○), 1 MHz (▲).



#### 4.8. Conclusões

Realizou-se um estudo das propriedades dielétricas e ópticas dos filmes espessos de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO), BaTiO<sub>3</sub> (BTO) e do filme compósito BTO-CCTO. Foi observado também o efeito do tamanho dos grãos do BTO e CCTO nas propriedades finais dos filmes. As amostras foram estudadas usando difração de Raios-x, Espectroscopias Infravermelho e Raman e ainda foram realizadas medidas dielétricas.

A difração de Raios-x (XRD) dos filmes indica que todas as linhas de difração associadas à fase de BTO estão presentes nos filmes na fase tetragonal, o que está de acordo com dados da espectroscopia Raman. Para os filmes estudados, o tamanho do cristalito do CCTO é maior quando comparado com o do BTO.

As principais absorções infravermelhas e modos Raman associados ao BTO e CCTO foram observados, em bom acordo com a análise de Raios-x. Para o filme compósito tem-se a mistura de cada fase constituinte nos espectros de absorção Raman e IV.

Pode-se notar que, o filme de BTO apresenta uma K mais alta comparada ao CCTO na faixa de frequências sob estudo. Porém para o filme compósito a constante dielétrica é a mais alta para todas as frequências sob estudo. Talvez devido à distribuição do tamanho das partículas que afeta o comportamento da sinterização e as propriedades da peça sinterizada. Em 1 kHz a perda é mais alta para o filme CCTO100. A mistura BTO<sub>0.5</sub>-CCTO<sub>0.5</sub> apresenta uma tendência de aumentar a perda com a frequência.

Do ponto de vista geral, a presença da estrutura compósita de BTO<sub>0.5</sub>-CCTO<sub>0.5</sub> conduz ao mesmo tempo a um aumento da constante dielétrica do filme e a uma diminuição da perda. Uma K alta e uma baixa perda é a melhor opção para o uso em dispositivos como ressoadores dielétricos. Isto sugere fortemente que o filme espesso do compósito BTO-CCTO depositado pelo método “screen printing” é o melhor candidato para aplicações onde se necessitam materiais de K alta com baixa perda na faixa de frequências médias.

#### 4.9. Referências Bibliográficas

- [1] J. Xue, D. Wan, S. Lee, J. Wang, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 1687.
- [2] J. Zhang, B. Lee, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 2417.
- [3] B. D. Stojanovic, C. R. Foschini, V. B. Pavlovic, V. M. Pavlovic, V. Pejovic, J. A. Varela.
- [4] R. Bouchard, Thick Films Technology: an Historical Perspective, in: K. M. Nair, A. S. Bhalla (Eds.), Dielectric Ceramic Materials, The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA, 1999.
- [5] J. Holc, M. Kosec, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 2271.
- [6] M. Dekker, Ceram. Mater. for Electronics, ics: Processing, Properties and Applications, Relva C. Buchanan, Segunda Edição (1991).
- [7] A. J. Moulson, J. M. Herbert, Electroceramics, Chapman & Hall, Materials-Properties-Applications, Chapman & hall, London, (1990).
- [8] Dang-Hyok Yoon, J. Zhang, B. I. Lee, Materials Research Bulletin 38 (2003) 765
- [9] K. Kinoshita, A. Yamaji, J. Appl. Physics, 47 (1976) 371.
- [10] W. R. Buessem, L.E. Cross, A.K. Goswami, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 33.
- [11] F. S. Yen, H. I. Hsiang, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 6149.
- [12] H. I. Hsiang, F.S. Yen, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1053.
- [13] G. Arlt, D. Hennings, G. J. With, J. Appl. Phys., 58 (1985) 1619.
- [14] H. I. Hsiang, F. S. Yen, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 5029.
- [15] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duran, B.A. Reisner, A.W. Sleight, J. of Sol. State Chem. 323 (2000) 151.
- [16] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro, Solid State Comm., 115 (2000) 217.
- [17] M. A. Subramanian, A.W. Sleight, Solid State Sciences, 4 (2002) 347.
- [18] A. F. L. Almeida, R. S. de Oliveira, J.C.Góes, J.M. Sasaki, J. Mendes Filho, A. S. B. Sombra, Mat. Sci. and Eng. B 96 (2002) 275
- [19] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS); International Center for Diffraction Data; 12 Camous Blvd.; Newton Square; Pennsylvania 19073-3723; USA; 19995 – Pattern 83-1880 [BTO-referência], 75-2188 [CCTO-referência].

- [20] R. Asiaie, W. Zhu, S. A. Akbar, P. K. Dutra, Chem. Matter, 8 (1996) 226.
- [21] L. Preda, L. Courselle, B. Despax, J. Bandet, A. Ianculescu, Thin Solid Films, 389 (2001) 43.
- [22] J. T. Last, Phys. Review, 105 (1957) 6.
- [23] G. Busca, V. B. Uscaglia, M. Leoni, P. Nanni, Chem. Mater 6 (1994) 955.
- [24] W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman, L. G. Howarth, Phys. Review, 126 (1962) 5.
- [25] B. Lee, J. Zhang, Thin Solid Films, 388 (2001) 107.
- [26] M. Wada, T. Ohtuki, Phys. B 219 and 220 (1996) 635.
- [27] M. I. Díaz-Güemes, T. G. Carreño, C. J. Serna, Spectrochimica Acta, 45A (1989) 589.
- [28] B. Wang, L. D. Zhang, L. Zhang, Y. Yan, S. L. Zhang, Thin Solid Films, 354 (1999) 262.
- [29] Woo-Seok Cho, J. Phys. Chem. Solids, 59 (1998) 659.
- [30] N. Kolev, R. P. Bontchev, V. N. Popov, V. G. Hadjiev, A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, Physical Review B, 66 (2002) 132102-1.
- [31] E. W. Kreutz, J. Gottmann, M. Mergens, T. Klotzbucher, B. Vosseler, Surface and Coatings Technology, 116 (1999) 1219.
- [32] Qin-yu He, Xin-gui Tang, J. X. Zhang, Ing-mei Wu, Nanostructured materials, 11 (1999) 287.
- [33] C. H. Perry, D. H. Hall, Physical Review Letters, 15 (1965) 700.
- [34] J. H. Brophy, R. M. Rose, J. Wulff, Ciências dos Materiais – Propriedades Termodinâmicas, LTC, LTDA, 1972.



## Capítulo 5

5. Propriedades Elétricas dos Substratos de BaTiO<sub>3</sub> (BTO) -CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) para Frequências Intermediárias e de Microondas.

## 5.1. Introdução

A utilização de cerâmicas para microondas com uma constante dielétrica alta (K) e boa termoestabilidade junto com perdas dielétricas pequenas em uma ampla faixa de frequências e temperaturas é um problema de grande interesse científico e tecnológico. As aplicações de tais materiais na tecnologia de microondas asseguram a redução da massa e dimensões totais do equipamento a ser utilizado<sup>1</sup>. A comunicação em frequências de microondas tem sido requerida com o avanço em redes de comunicação. Muitas espécies de materiais têm sido investigadas para aplicações em microondas<sup>2</sup>.

A demanda por novos sistemas de comunicação móvel impulsiona a miniaturização de equipamentos e dispositivos. Devido a estas exigências, materiais de constante dielétrica alta podem ser usados para reduzir efetivamente o tamanho de antenas planares<sup>3</sup>.

Muitos materiais apresentam características dielétricas diferentes em determinadas temperaturas. Titanato de bário (BTO), um dos primeiros materiais em que o comportamento ferroelétrico foi observado, é ainda hoje um material dielétrico cerâmico de grande uso<sup>4</sup>. Quando uma amostra multicristalina de BTO resfria através da temperatura de Curie, um número de propriedades sofre mudanças rápidas. As constantes e perdas dielétricas passam por máximos e mínimos como função da temperatura<sup>5</sup>. Acima da temperatura de Curie (aproximadamente 130°C) a célula unitária é cúbica. Abaixo da temperatura de Curie a estrutura é levemente distorcida para a forma tetragonal. Outras transformações ocorrem em temperaturas próximas a 0°C e - 80°C: abaixo de 0°C a célula unitária é ortorrômbica e abaixo de - 80°C se encontra na estrutura romboédrica<sup>6</sup>.

Recentemente muita atenção tem sido depositada em um material de estrutura perovskita cúbica incomum, o CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO)<sup>7-9</sup>. O cristal simples ou a cerâmica de CCTO tem constante dielétrica da ordem de 10.000 em temperatura ambiente e permanece quase constante durante a faixa de temperatura de 100 a 600 K, não apresentando nenhuma



evidência de transição de fase<sup>7,8</sup>. Resfriando abaixo de -173 K porém, a constante dielétrica (K) cai por um fator de 100. Esta queda na K é acompanhada por um pico largo na tangente de perda (D)<sup>7</sup>. Observou-se ainda que ambas dependem da frequência sob estudo. Subramanian<sup>8</sup> mostra em outro estudo que a K e D aumentam para valores da ordem de 300.000 e 3,5, respectivamente, quando medidos em temperaturas que vão até 700°C.

O substrato cerâmico (“bulk”) (BTO)<sub>x</sub>:(CCTO)<sub>1-x</sub> (com  $x = 0, 0,5$  e  $1$ , onde  $x$  representa a presença de cada fase) preparado pela rota do estado sólido foi usado como um substrato para uma aplicação de antena planar de microondas. As propriedades totais destes compósitos dependem da interconexão, da fração de volume, e das propriedades de cada fase. A descrição mais simples das propriedades totais do compósito segue a regra das misturas<sup>4,10</sup>.

As amostras produzidas foram estudadas por difração de raios-x e a constante perda dielétrica também foi estudada na faixa de média frequência (100 Hz a 1 MHz) e microondas. Foram realizadas também medidas dielétricas em média frequência para temperaturas baixas (de 77 K à ambiente).

Tal material cerâmico compósito é muito promissor para aplicações em capacitores e certamente para microeletrônica e dispositivos de microondas (telefones celulares, por exemplo), onde a miniaturização dos dispositivos é crucial.

## 5.2. Preparação das Amostras

Foram usados três tipos de cerâmicas: BTO (100% BTO), CCTO (100% CCTO) e (BTO)<sub>0,5</sub>:(CCTO)<sub>0,5</sub> (esta cerâmica tem 50% de cada componente) onde a percentagem é determinada em peso.

### 5.2.1. Preparação da Cerâmica CCTO

Idem item 4.2.1.

### 5.2.2. Preparação da Cerâmica BTO

O pó de BTO usado é um produto comercial (BaTiO<sub>3</sub>-Aldrich). O substrato cerâmico de BTO foi preparado diretamente do pó comercial e foi sinterizada a 980°C durante 24 horas.

### 5.2.3. Preparação da Cerâmica (BTO)<sub>0.5</sub>:(CCTO)<sub>0.5</sub>

Esta cerâmica tem 50% de cada componente em peso. As amostras do compósito cerâmico ((BTO)<sub>0.5</sub>:(CCTO)<sub>0.5</sub>) também foram sinterizadas a 980°C durante 24 horas.

## 5.3. Difração de Raios-X

### 5.3.1. Método Experimental

A difração de raios-x foi determinada utilizando-se o procedimento descrito no capítulo 3, no item 3.3.

### 5.3.2. Resultados e Discussão

A Figura 5.1 mostra a difração de raios-x (XRD) dos substratos BTO, CCTO e (BTO)<sub>0.5</sub>:(CCTO)<sub>0.5</sub> junto com o XRD das referências (JCPDS), obtidos da literatura<sup>11</sup>. Nesta figura pode-se facilmente identificar a presença de BTO no substrato de BTO. Para a amostra (CCTO)<sub>0.5</sub>:(BTO)<sub>0.5</sub> a presença de BTO e CCTO é identificada facilmente e para a cerâmica CCTO, a presença de CCTO está bastante clara.

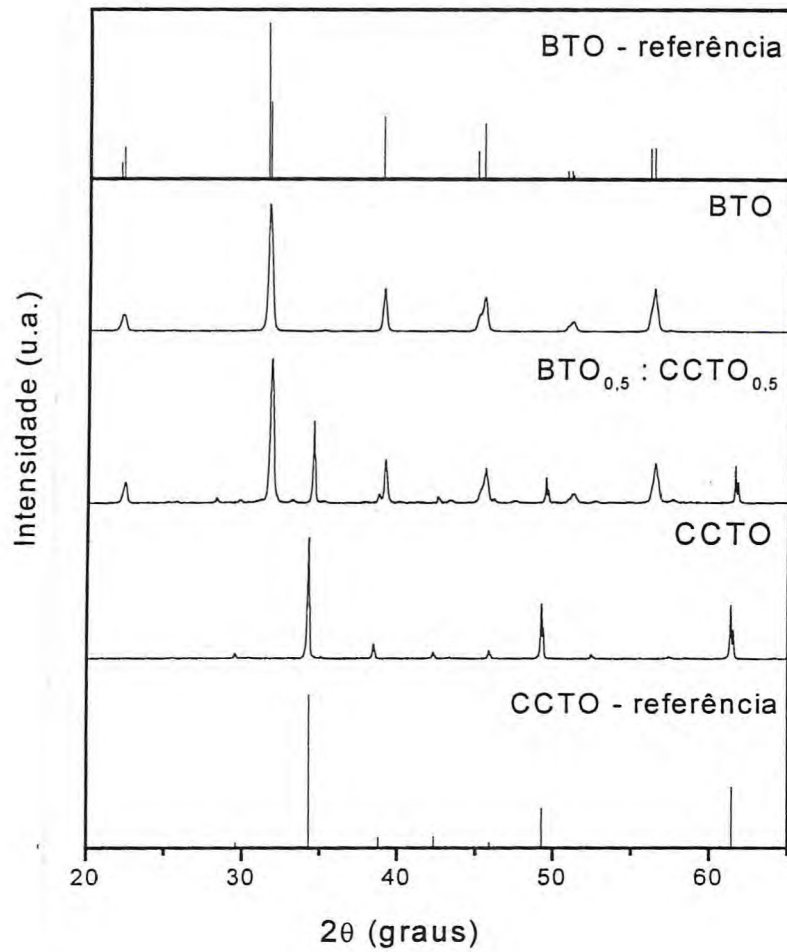


Figura 5.1 - Difração de raios-x dos substratos BTO100,  $(BTO)_{0.5}:(CCTO)_{0.5}$ , CCTO100, CCTO – referência<sup>11</sup>, BTO – referência<sup>11</sup>.

## 5.4. Medidas Dielétricas

### 5.4.1. Método Experimental

As medidas dielétricas foram obtidas em um analisador de impedância HP 4291A em conjunto com um analisador de impedância HP 4194, que cobre uma região de 100 Hz to 1,8 GHz. As amostras foram formadas em discos circulares finos com diâmetro em torno de  $L = 1$  a 5 cm e espessuras em torno de  $e = 0,9$  a 2,2 mm (ver Tabela 5.1). Eletrodos circulares de prata (Ag) foram depositados nas superfícies inferiores e superiores das amostras. Na Figura 5.2 encontra-se a geometria utilizada das amostras usadas para medidas de constantes e perdas dielétricas. As coordenadas retangulares são atribuídas às amostras como mostra a Figura 5.2. O plano 1-2 é o plano da amostra, e o eixo 3 é perpendicular ao plano da amostra. As faces planas das amostras são os eletrodos de prata (Ag). As espessuras e diâmetros dos eletrodos de cada amostra estão na Tabela 5.1.

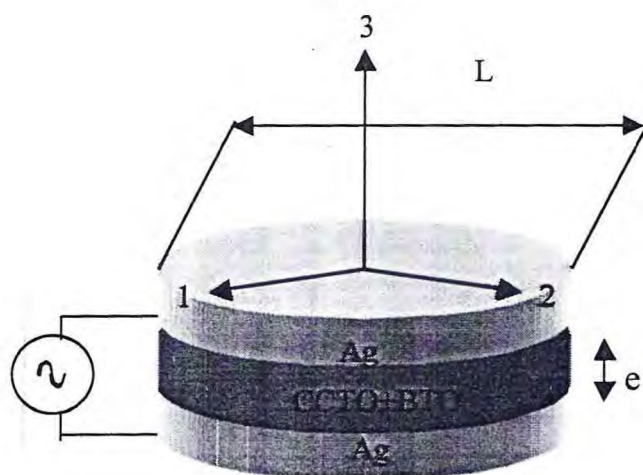


Figura 5.2 – Coordenadas retangulares associadas à amostra para medidas de constantes e perdas dielétricas.



As medidas de ressonância na faixa de 0,3 a 3 GHz foram realizadas em montagem convencional, medindo os parâmetros S<sub>11</sub> usando um analisador de rede HP 8714ET. A estrutura usada para as medidas de constante dielétrica é um radiador retangular estilo ressonante mostrado nas Figuras 5.3 e 5.4.

A antena “patch” é alimentada por uma linha em direção ao contato pelo condutor “patch” de comprimento L e largura W. Para o modo dominante, a frequência ressonante é dada por<sup>12-15</sup>:

$$f_r = \frac{c}{2(L + 2\Delta L)\sqrt{K_{ef}}} \quad 5.1$$

onde  $\Delta L$  é o comprimento de linha adicional para correção das distorções causadas pelos efeitos de borda que tem uma aproximação prática dada por<sup>12</sup>:

$$\frac{\Delta L}{h} = 0.412 \frac{(K_{ef} + 0.3) \left( \frac{W}{h} + 0.264 \right)}{(K_{ef} - 0.258) \left( \frac{W}{h} + 0.8 \right)} \quad 5.2$$

e  $K_{ef}$  é a constante dielétrica efetiva ( onde efetivo significa: um valor composto do dielétrico total no sistema que envolve a constante dielétrica do próprio material e do ar). Em general  $1 < K_{ef} < K$ . Para as medidas deste trabalho foi usada uma antena quadrada com  $W = L = 1$  cm. O efeito das distorções na antena é dado por:

$$K_{ef}(W) = \frac{K_r + 1}{2} + \frac{K_r - 1}{2} F(W/h) \quad 5.3$$

e

$$F(W/h) = \begin{cases} (1 + 12h/W)^{-1/2} + 0.04(1 - W/h)^2 & W/h \leq 1 \\ (1 + 12h/W)^{-1/2} & W/h \geq 1 \end{cases} \quad 5.4$$

A frequência ressonante é precisamente medida usando um analisador de rede e medindo a perda de retorno em (in dB) através do parâmetro  $S_{11}$  da antenna sob teste. A identificação da frequência ressonante mais precisa é dada pelo ponto mais baixo na curva e  $S_{11}$ . O teste  $S_{11}$  é o principal teste da antenna. Este parâmetro mostra as reflexões do sinal no ponto de alimentação, a entrada da antenna. Valores negativos altos (tipicamente entre -12 dB to -40 dB) na inclinação, indica que ondas eletromagnéticas não são refletidas. Isto significa que a antenna está radiando.

O valor  $K_r$  é extraído da relação acima com a correlação relatada para as distorções. Essencialmente  $K_r$  é determinado da frequência ressonante  $f_R$  e  $D$  (o fator perda) é determinado de  $\Delta f/f_R$ , onde  $\Delta f$  (BW) é a largura da banda ressonante 10 dB (ver Tabela 5.2).

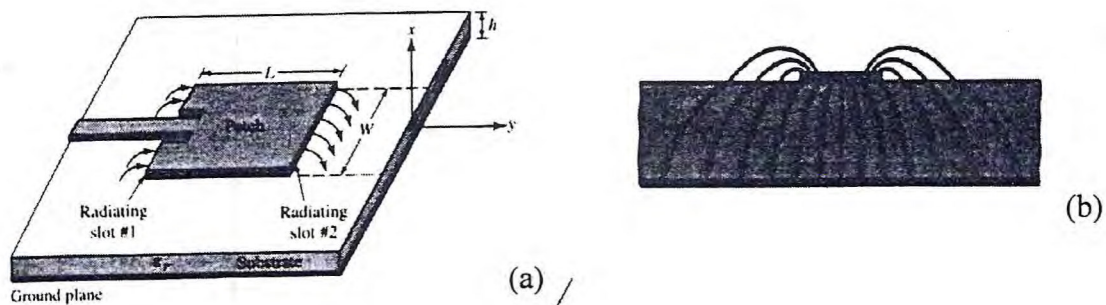


Figura 5.3 – (a) Configuração da antena. (b) Linhas de campo elétrico.

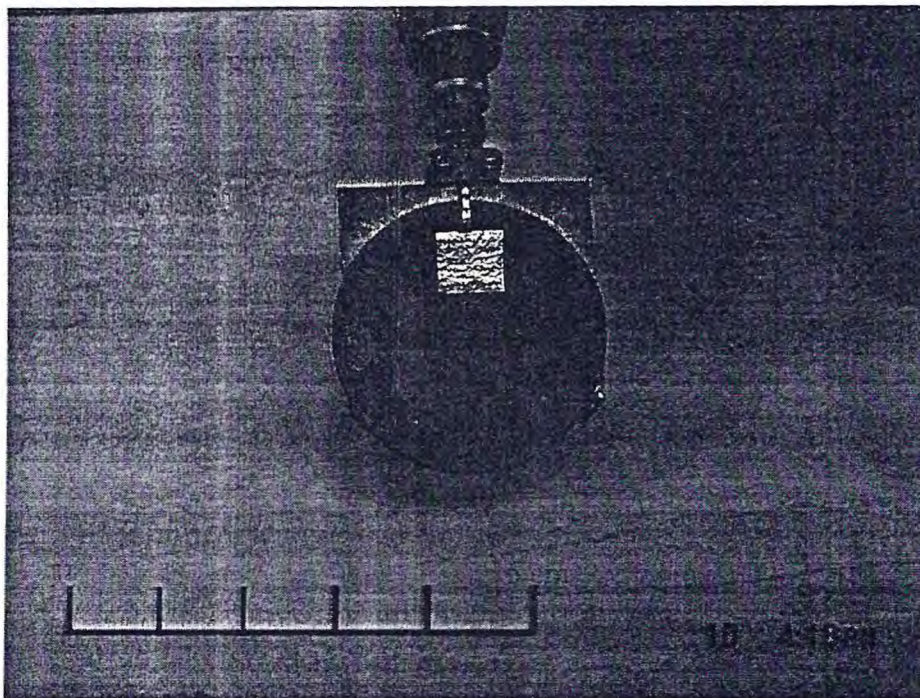


Figura 5.4 – Antena planar do substrato CCTO para operar em 3 GHz.

#### 5.4.2. Resultados e Discussão

A Figura 5.5 mostra a constante dielétrica das amostras CCTO-1 e CCTO-2 na faixa de 100 Hz a 1 MHz. Para as duas amostras, existe uma diminuição do valor de  $K$  nesta faixa de frequência. Para as amostras CCTO-1 e CCTO-2, a constante dielétrica é alta, o valor em 100 Hz de  $K$  é  $\sim 10.000$  diminuindo para 4.000 em 1 MHz.

A Figura 5.6 mostra a perda dielétrica para estas duas amostras. Em baixas frequências (1 kHz) as amostras CCTO-1 e CCTO-2 apresentam a tangente perda ( $D$ ) em torno de 0,2 (ver Tabela 5.1). A perda está aumentando com a frequência e é em torno de 0,35 e 0,6 para estas duas amostras em 1 MHz. O aumento da perda das amostras de CCTO com a frequência também foi reportado por outros autores<sup>16</sup>.



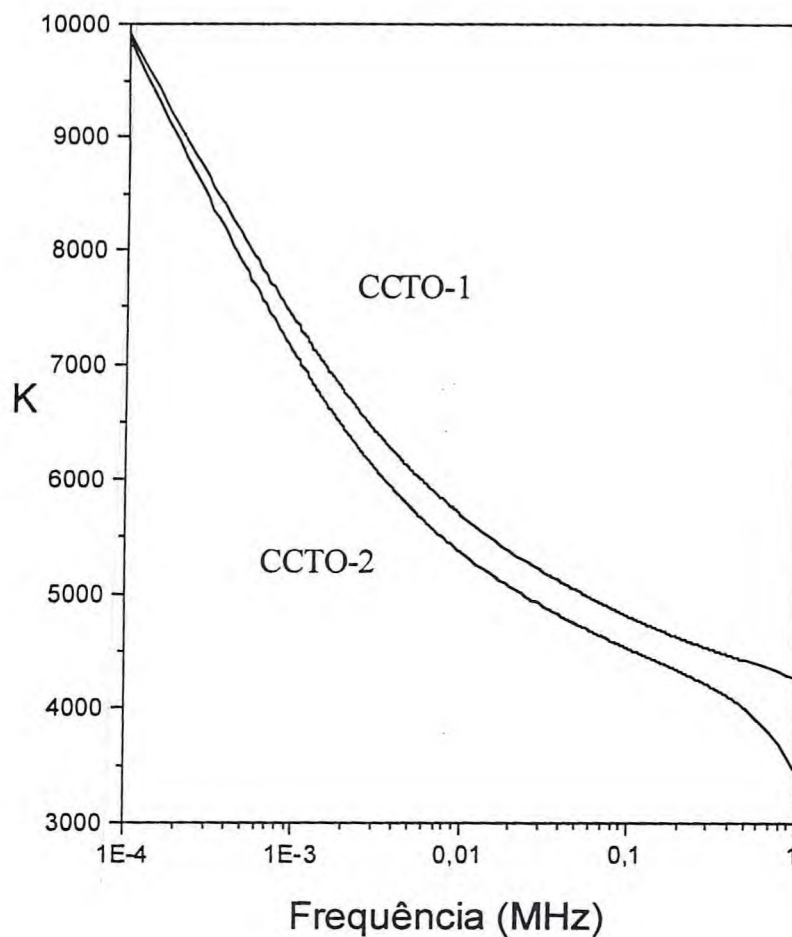


Figura 5.5 - Constante Dielétrica (K) das amostras CCTO-1 e CCTO-2 na faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz.



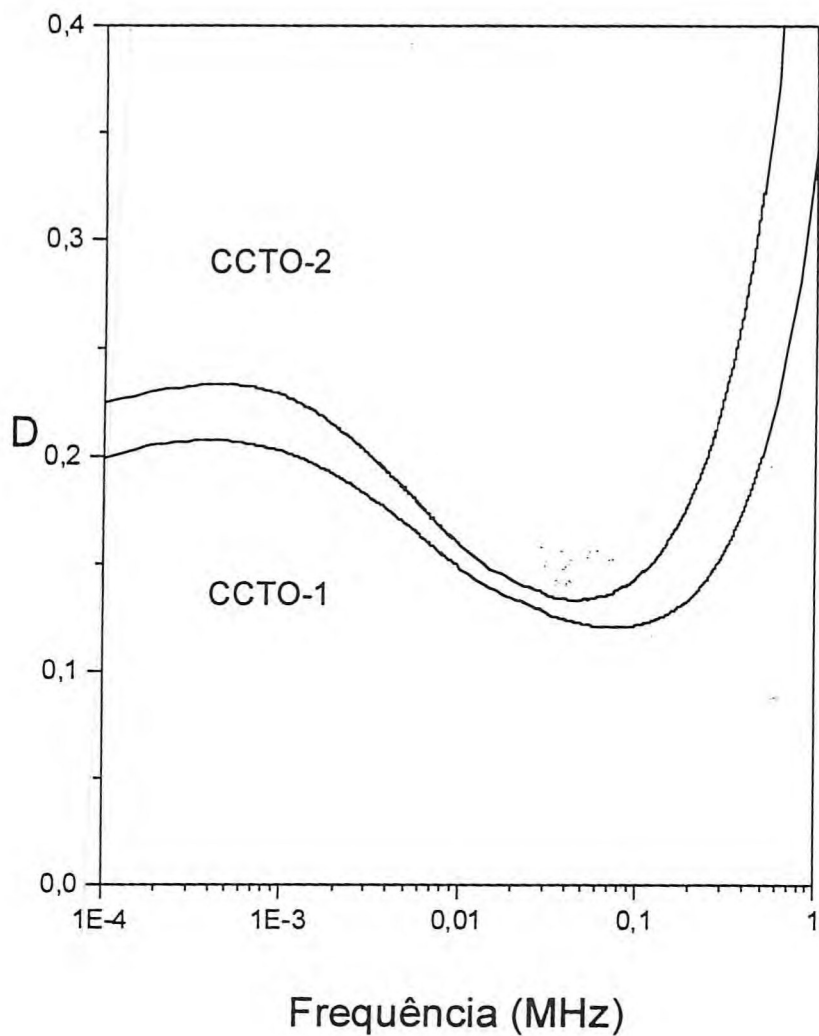


Figura 5.6 - Perda Dielétrica (D) das amostras CCTO-1 e CCTO-2 na faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz.

Tabela 5.1. – Medidas em frequências médias da constante e perda dielétrica das amostras (f = 1 kHz).

Amostra	Espessura e(mm)	Diâmetro do eletrodo L(cm)	Perda Dielétrica (D) (10 <sup>-2</sup> )	Constante Dielétrica (K)
CCTO-1	2,12	3,6	20	7.370
CCTO-2	2,12	4,2	22	7.073
(BTO) <sub>0,5</sub> :(CCTO) <sub>0,5</sub> – a	0,91	1,09	19	668
(BTO) <sub>0,5</sub> :(CCTO) <sub>0,5</sub> – b	1,05	1,07	45	596
BTO	1,04	1,15	1,5	552

A Figura 5.7 mostra a constante dielétrica das amostras BTO<sub>0,5</sub>-CCTO<sub>0,5</sub> – a, BTO<sub>0,5</sub>-CCTO<sub>0,5</sub> – b e BTO na faixa de 100 Hz a 1 MHz. Para a amostra BTO a constante dielétrica se apresenta bastante estável com a frequência. Ela é em torno de 552 em 1 kHz. Porém para as amostras que formam um composto cerâmico, a constante dielétrica está diminuindo com a frequência (ver Tabela 5.1). Pode-se concluir que a mistura composta tem a mesma tendência de diminuir a constante dielétrica com a frequência das amostras de CCTO. Porém, esta mistura apresenta valores mais baixos da constante dielétrica se comparados com as amostras de CCTO (ver Tabela 5.1). Em torno de 10 kHz há uma inversão dos valores de K. Os valores do BTO são maiores comparados às amostras BTO-CCTO para frequências mais altas.

A Figura 5.8 mostra a perda dielétrica (D) para as amostras (BTO)<sub>0,5</sub>:(CCTO)<sub>0,5</sub> – a, (BTO)<sub>0,5</sub>:(CCTO)<sub>0,5</sub> – b e BTO. A baixas frequências as amostras (BTO)<sub>0,5</sub>:(CCTO)<sub>0,5</sub> – a e (BTO)<sub>0,5</sub>:(CCTO)<sub>0,5</sub> – b apresentam tangente de perda mais alta comparada à amostra de BTO. Porém, o comportamento previamente obtido para as amostras de CCTO onde a perda estava aumentando com a frequência, já não é observado.

A perda dielétrica (D) diminui com a frequência para as amostras (BTO)<sub>0,5</sub>:(CCTO)<sub>0,5</sub> – a (BTO)<sub>0,5</sub>:(CCTO)<sub>0,5</sub> – b. A amostra BTO apresenta a mais baixa perda obtida para todas as amostras, em torno de 0.015 em 1 kHz. Porém há uma pequena tendência de aumentar com a frequência. Comparando a amostra BTO com as amostras

BTO-CCTO, é de se esperar que, em frequências mais altas, o substrato de BTO tenha perda mais alta. Na Tabela 5.1 tem-se a constante e perda dielétrica para todas as amostras em 1 kHz.

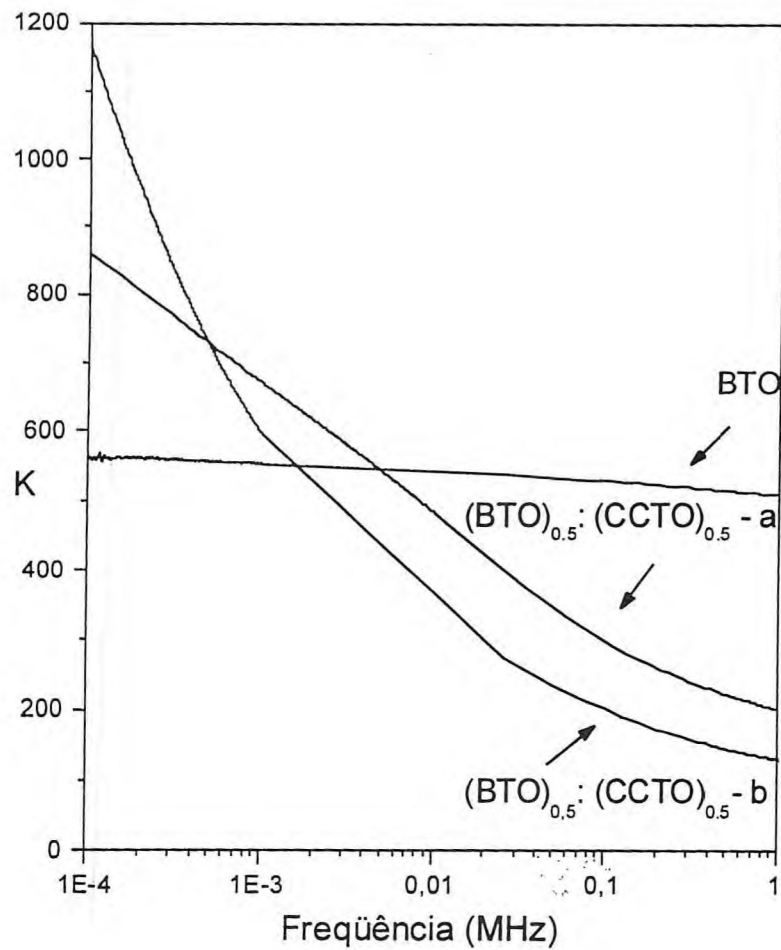


Figura 5.7 - Constante Dielétrica (K) das amostras (BTO)<sub>0.5</sub>:(CCTO)<sub>0.5</sub> - a, (BTO)<sub>0.5</sub>:(CCTO)<sub>0.5</sub> - b e BTO na faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz.



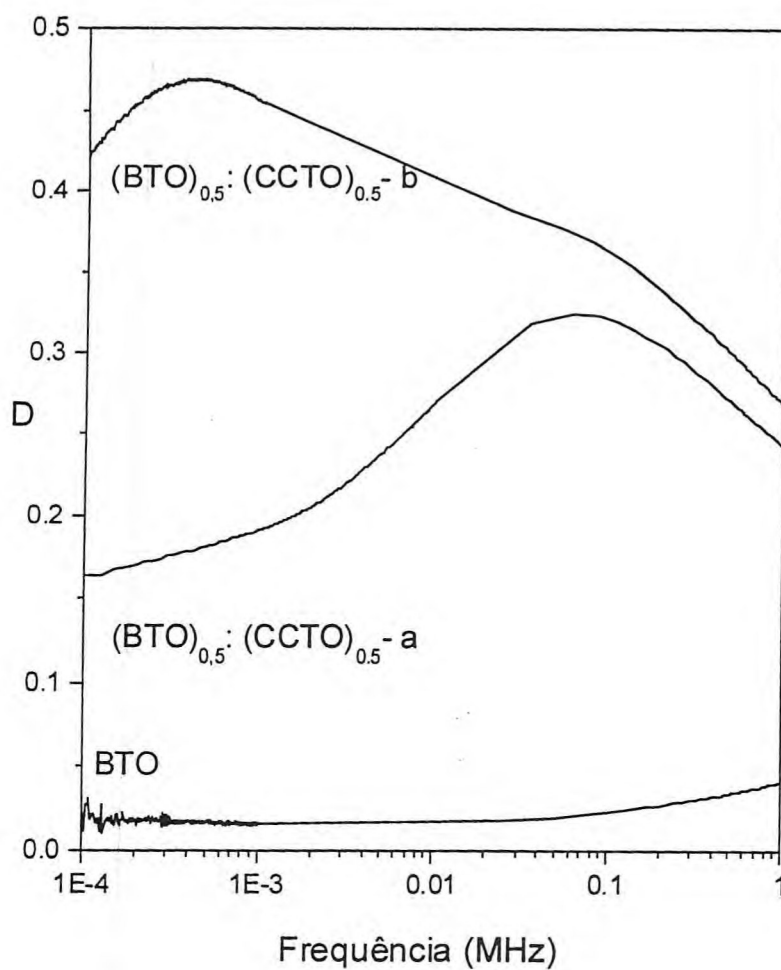


Figura 5.8 – Perda Dielétrica (D) das amostras ((BTO)<sub>0.5</sub>:(CCTO)<sub>0.5</sub> - a, (BTO)<sub>0.5</sub>:(CCTO)<sub>0.5</sub> - b e BTO na faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz.

Para investigar a aplicação potencial dos materiais de  $(BTO)_x:(CCTO)_{1-x}$  para dispositivos planares de microondas, uma série de antenas planares foi fabricada (ver Figuras 5.3 e 5.4).

Na Tabela 5.2 têm-se as características gerais de todas as antenas estudadas. Nesta Tabela pode-se encontrar a geometria do substrato (oito amostras) assim como também os valores do  $K$  (na região de microondas),  $K_{ef}$  (constante dielétrica efetiva), e o fator perda  $D$  (obtido do  $S_{11}$  e determinado por  $D = f_R/BW$ ). Da Tabela 5.2 pode-se concluir que os valores mais altos do  $K$  no alcance de 1 GHz a 3 GHz das antenas são apresentados por todos os substratos de BTO.

Para as três amostras de BTO o valor médio para  $K$  está em torno de 140,1. Com a presença de CCTO nas amostras  $((BTO)_{0,5}:(CCTO)_{0,5})$  este valor médio do  $K$  diminui para 79,5. Para o CCTO puro a constante dielétrica é em torno de 37,6. O valor mais alto para a constante dielétrica foi obtido pela amostra BTO-1 em torno de 179. O mais baixo foi obtido para a amostra CCTO-2 (33,7), ver Tabela 5.2. Esta amostra também apresenta o mais baixo valor do fator perda ( $D$ ) que é em torno de  $3 \cdot 10^{-2}$ .

O resultado mais surpreendente desta série é que o valor mais alto para a constante dielétrica também está associado com fator de perda alto ( $D$ ). O fator de perda mais alto foi obtido para a amostra BTO-2 que está em torno de  $172 \cdot 10^{-2}$  (ver Tabela 5.2).

Tabela 5.2 – Medidas em microondas das amostras.

<b>Medidas de antena planar</b>	<b>espessura e(mm)</b>	<b>Diâmetro das amostras d(cm)</b>	<b>Frequência ressonante- f<sub>R</sub>(GHz)</b>	<b>K<sub>ef</sub></b>	<b>K</b>	<b>D (10<sup>-2</sup>)</b>
<b>Amostra</b>						
<b>CCTO-1</b>	2,61	4,7	2,95	30,8	41,6	10
<b>CCTO-2</b>	2,29	4,7	2,9	25	33,7	3
<b>(BTO)<sub>0,5</sub>:(CCTO)<sub>0,5</sub>-1</b>	2,47	4,63	1,93	60,4	80	13,9
<b>(BTO)<sub>0,5</sub>:(CCTO)<sub>0,5</sub>-2</b>	2,46	4,66	2,02	55,1	73	20,7
<b>(BTO)<sub>0,5</sub>:(CCTO)<sub>0,5</sub>-3</b>	2,53	4,68	1,87	64,3	85,5	13
<b>BTO-1</b>	2,44	4,98	1,29	13,2	179,3	113
<b>BTO-2</b>	2,3	5	1,55	93,6	123,2	172
<b>BTO-3</b>	2,46	4,98	1,59	88,9	118	167

Um comportamento semelhante foi observado em frequências médias onde a constante dielétrica mais alta também está associada à perda mais alta, como também na região de microonda.

O valor mais alto para K obtido para o substrato de BTO comparado ao substrato de BTO-CCTO está de acordo com as medidas em médias frequências onde o valor do BTO para o K foi maior comparado ao substrato de BTO-CCTO para frequências de ~ 10 kHz. O valor mais alto do fator perda obtido para BTO comparado aos substratos de BTO-CCTO também está de acordo com medidas de média frequência que mostram uma tendência de aumentar e diminuir a perda (D) com a frequência, para BTO e BTO-CCTO respectivamente.

Pode-se observar que a mistura do composto BTO-CCTO apresenta um comportamento bastante distinto quando se compara regiões de média-frequência e de microondas. Na região de frequência média a mistura BTO-CCTO apresenta uma constante dielétrica mais alta (até 1 kHz de frequência). Porém, na região de microondas tem-se o comportamento oposto. A mistura de fases BTO-CCTO apresenta o valor de K e do fator perda mais baixos (ver Tabelas 5.1 e 5.2).

Na Figura 5.9 observa-se o gráfico da constante dielétrica como uma função da composição do substrato para a região de microondas e para  $f = 1$  kHz, baseado na equação 5.1. A linha pontilhada e a linha contínua são associadas aos valores de  $K$  obtidos da equação 1, em 1 kHz e na região de microondas respectivamente. Os pontos experimentais das amostras também são indicados na Figura. Pode-se facilmente concluir que o substrato do CCTO apresenta os mais altos valores de  $K$  em 1 kHz de frequência ( $x = 0$ ). Porém para  $x = 0,5$  o valor experimental da constante dielétrica é muito mais baixo (valor médio de  $K \sim 632$ ) comparado ao valor esperado sugerido pela equação 1 ( $K \sim 2021$ ). Este é um comportamento inesperado. Significa que o compósito não está seguindo o modelo de regime linear. Talvez devido à amostra pó com tamanho misto de partícula presente maior densidade que a de um único tamanho, provocando alterações nas propriedades dielétricas<sup>17</sup>.

Porém na faixa de microondas o compósito BTO-CCTO apresenta valores de  $K$  que estão em bom acordo com o modelo proposto no substrato cerâmico compósito (ver Equação 1 e Figura 5.9).



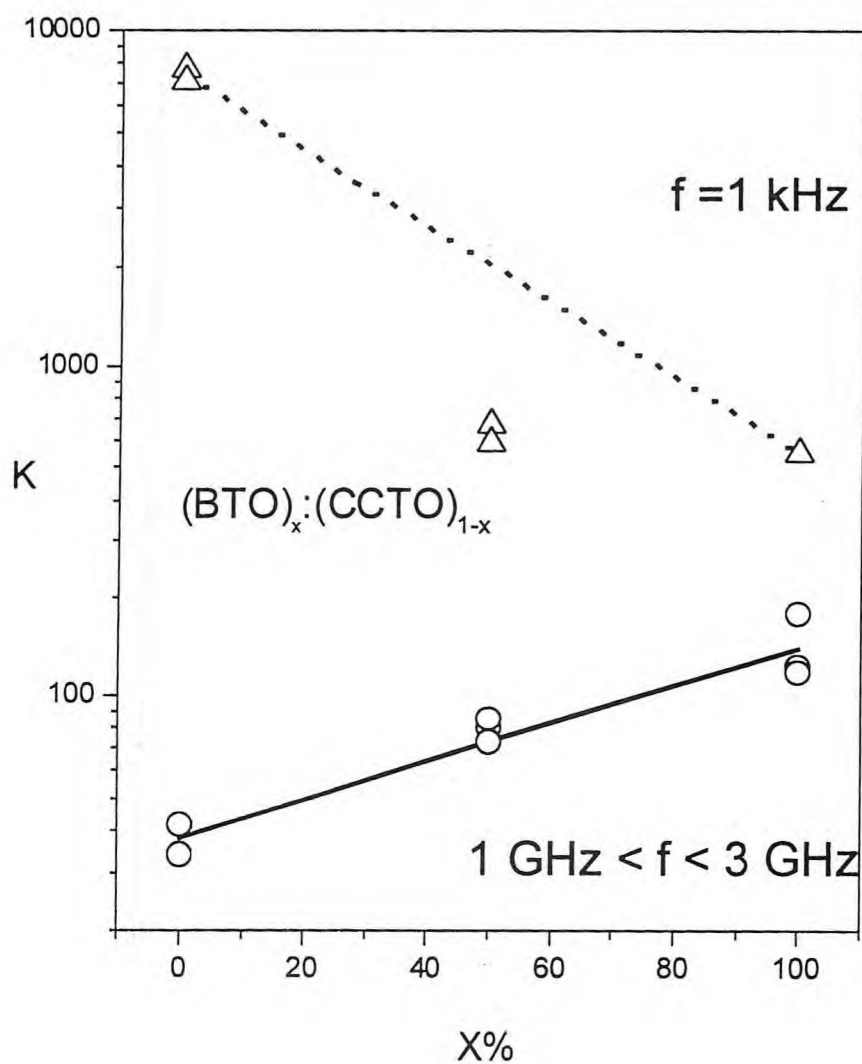


Figura 5.9 – Constante dielétrica em um 1 kHz e no alcance de microondas. Linhas pontilhadas ( $f = 1 \text{ kHz}$ ) e linhas contínuas ( $1 \text{ GHz} < f < 3 \text{ GHz}$ ) obtidas da Equação 5.1. Pontos experimentais ( $\Delta$ ) para 1 kHz, e faixa de microondas ( $O$ ),  $1 \text{ GHz} < f < 3 \text{ GHz}$ .

## 5.5. Medidas Dielétricas em Baixas Temperaturas

### 5.5.1. Método Experimental

As medidas dielétricas em baixas temperaturas dos substratos de BTO-CCTO foram obtidas utilizando o equipamento Solartron SI1260 acoplado a um dedo frio. Para resfriar as amostras foi utilizado nitrogênio líquido. A faixa de temperatura estudada foi de 77 até ambiente. As medidas foram realizadas na faixa de frequência de 100 Hz a 10 MHz.

Foram preparados gráficos da constante (K) e perda (D) dielétrica como função da temperatura nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz. E ainda K e D como função da frequência nas temperaturas de 86, 96, 106, 116 e 126 K.

### 5.5.2. Resultados e Discussão

As medidas de variação da constante dielétrica (K) em função da frequência nas temperaturas de 86, 96, 106, 116 e 126 K para o substrato CCTO100 estão na Figura 5.10. Esta Figura mostra o deslocamento da relaxação dielétrica com a variação da frequência e temperaturas. O que está em bom acordo com dados na literatura<sup>8</sup>. Para a amostra medida em 126 K a constante dielétrica cai de um valor de 2.500 em 1 kHz para aproximadamente 80 em 1 MHz. Na faixa de frequência estudada, K é fortemente dependente da temperatura e frequência. Subramanian e colaboradores<sup>7,8</sup> demonstraram que a constante dielétrica do CCTO cai para mais altas frequências e temperaturas mais baixas.

A Figura 5.11 mostra a perda dielétrica (D) em função da frequência nas temperaturas estudadas. Nesta Figura pode-se observar o deslocamento das ressonâncias dielétricas com o aumento da frequência. Estas relaxações atingem picos maiores em temperaturas mais elevadas. A perda dielétrica (D) também demonstra ser dependente da faixa de frequência e temperatura estudada, que está em bom acordo com a literatura<sup>7,8</sup>.

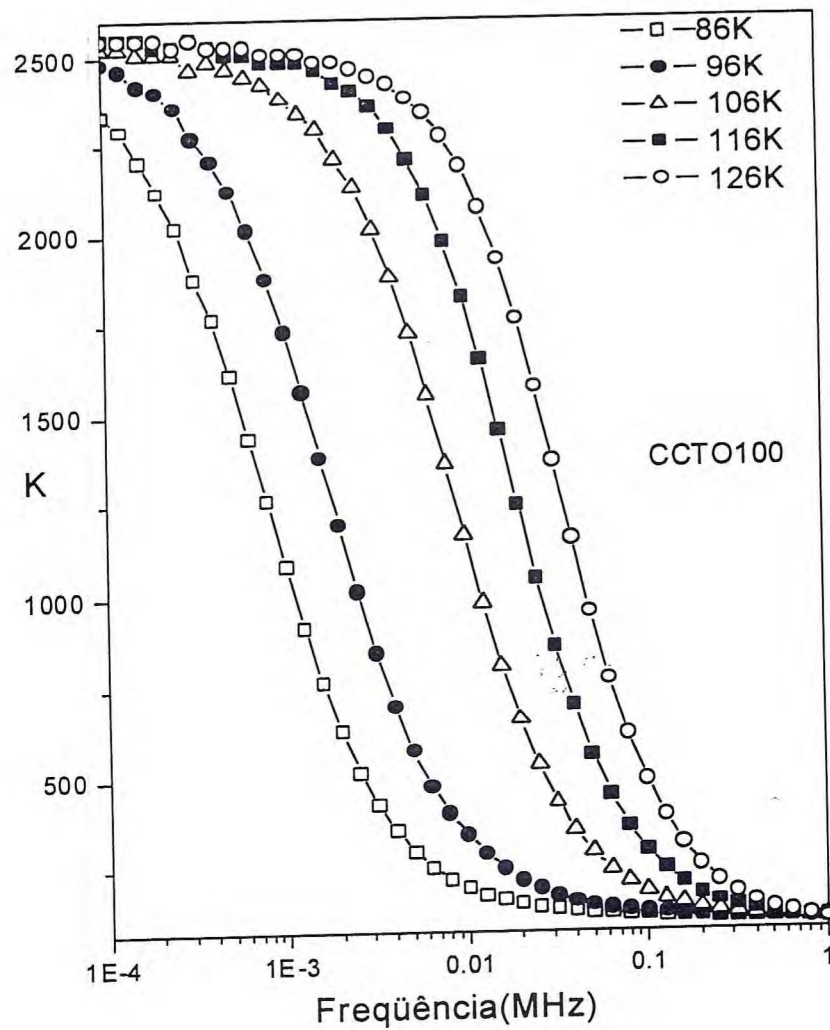


Figura 5.10 - Constante dielétrica (K) em função da frequência do substrato de CCTO100 nas temperaturas estudadas.

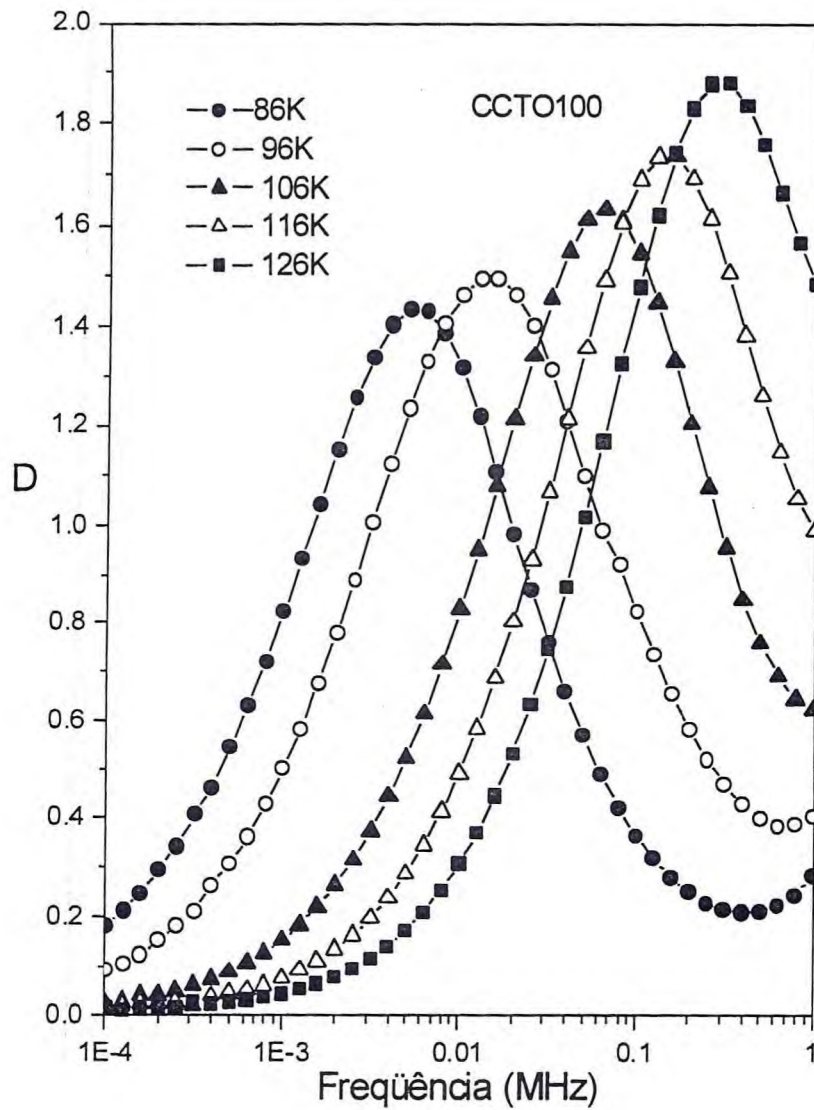


Figura 5.11 - Perda dielétrica (D) em função da frequência do substrato de CCTO100 nas temperaturas estudadas.



A Figura 5.12 mostra a energia de ativação do processo de relaxação do substrato de CCTO100. Esta energia de ativação foi calculada do inverso da temperatura pelo log da frequência do pico de perda dielétrica (ver Figura 5.12). A energia de ativação calculada foi de 0,077 eV. Este valor baixo para a energia de ativação do “bulk” está em acordo com o reportado na literatura (0,08) para titanatos semicondutores tipo perovskita<sup>18,19</sup>.

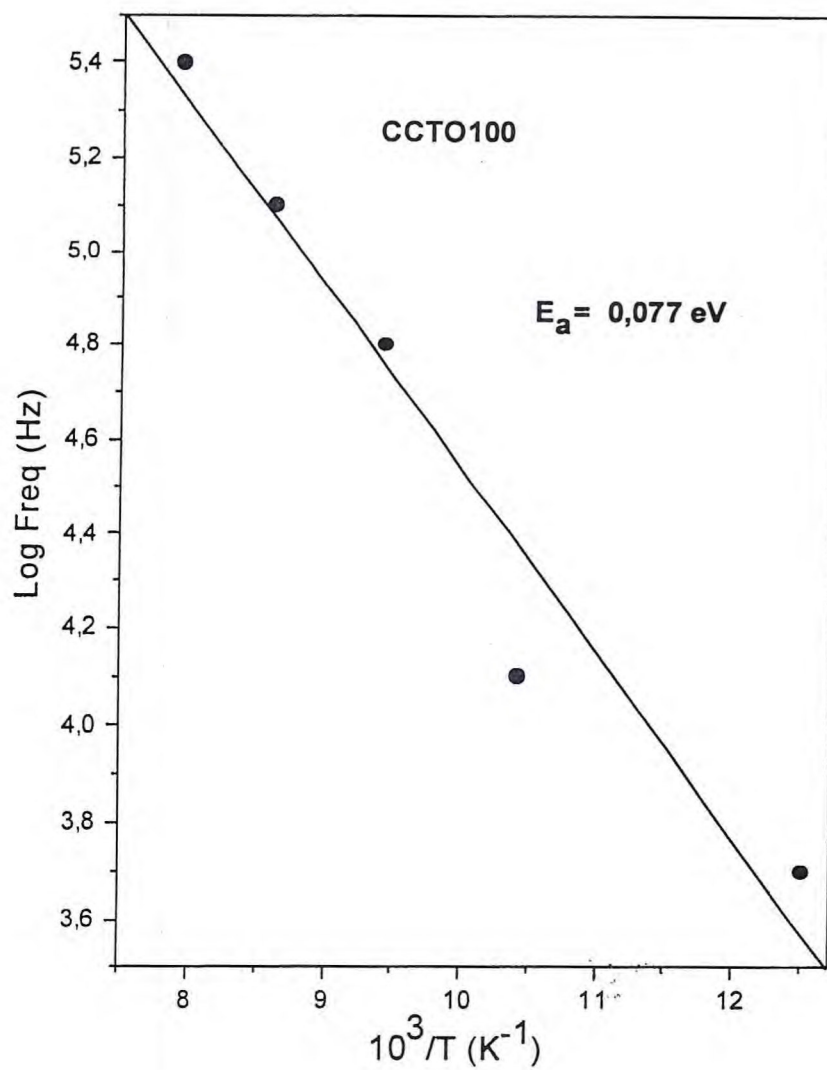


Figura 5.12 - Energia de ativação para o processo de relaxação do substrato de CCTO100.

As Figuras 5.13 e 5.14 mostram a variação de K e D, respectivamente, em função da temperatura, nas frequências estudadas. Pode-se ver claramente os processos de relaxações dielétricas (ver Figuras 5.13 e 5.14). Deve-se levar em consideração que a amostra é policristalina e portanto difere na densidade relativa de contornos de grãos. Tal diferença deve afetar a constante dielétrica via mecanismos de contornos-camadas<sup>20</sup>.

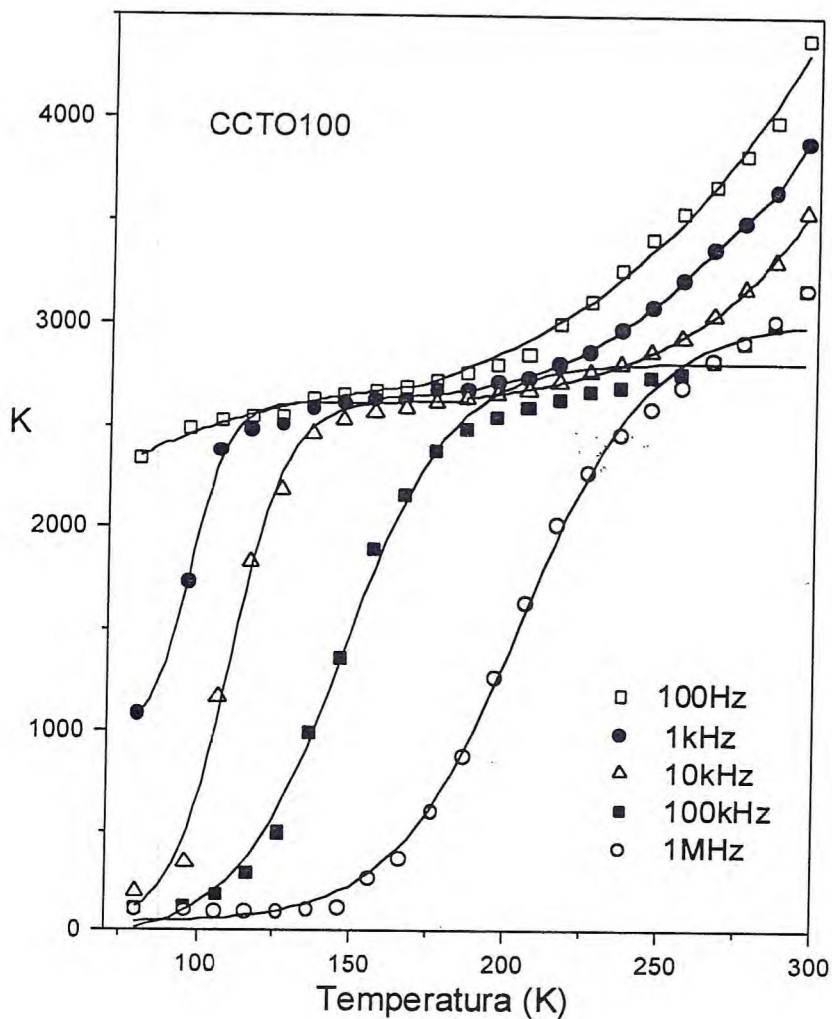


Figura 5.13 - Constante dielétrica (K) em função da temperatura do substrato de CCTO100 nas frequências estudadas.



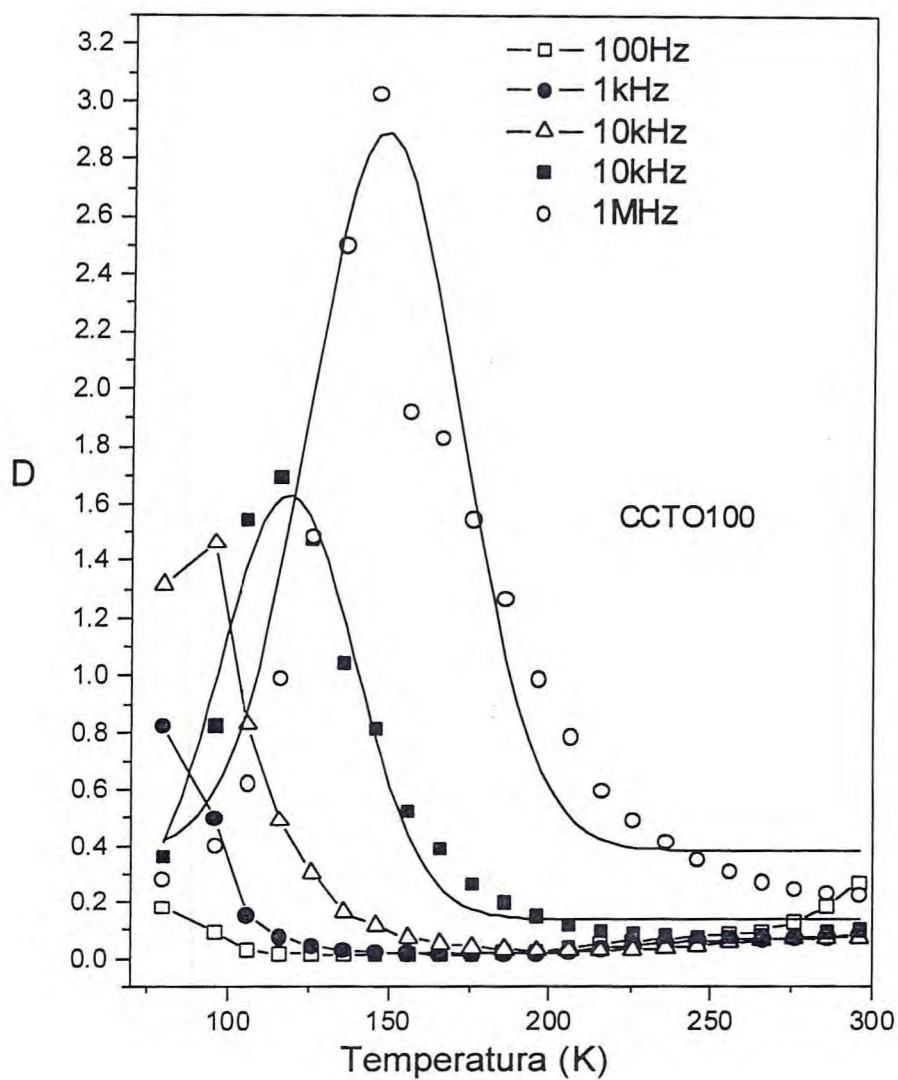


Figura 5.14 - Perda dielétrica (D) em função da temperatura do substrato CCTO100 nas frequências estudadas.

O comportamento do substrato composto (BTO)<sub>0.5</sub>:(CCTO)<sub>0.5</sub> é mostrado nas Figuras 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18. A Figura 5.15 mostra a variação de K em função da frequência para as temperaturas estudadas. O substrato composto apresenta o mesmo comportamento do CCTO100, que é de diminuir K com o aumento da frequência e diminuição da temperatura. Não foram observadas relaxações dielétricas. Na Figura 5.16, pode-se ver que D está aumentando com o aumento da frequência.

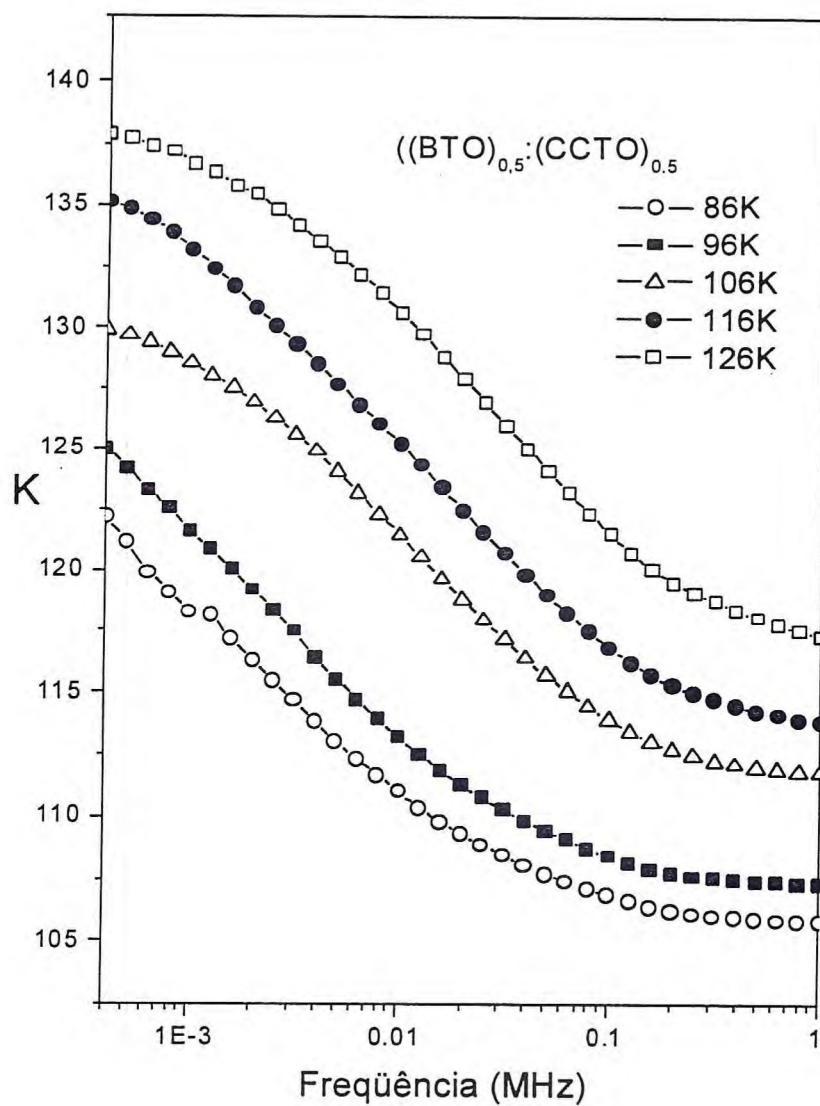


Figura 5.15 - Constante dielétrica (K) em função da frequência do substrato  $(\text{BTO})_{0,5}:(\text{CCTO})_{0,5}$  nas temperaturas estudadas.

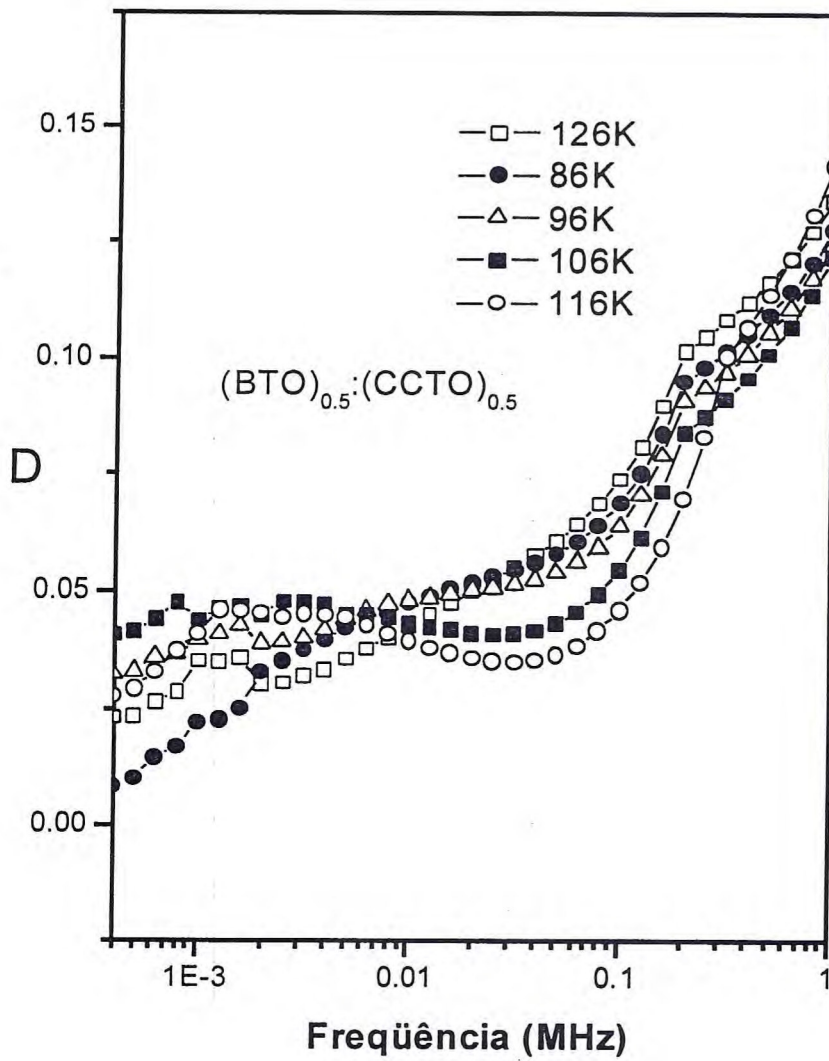


Figura 5.16 - Perda dielétrica (D) em função da frequência do substrato (BTO)<sub>0.5</sub>:(CCTO)<sub>0.5</sub> nas temperaturas estudadas.



Nas Figuras 5.17 e 5.18, são dadas a variação de K e D, respectivamente, em função da temperatura nas frequências estudadas. Observamos o crescimento de K com o aumento de temperatura e diminuição da frequência.

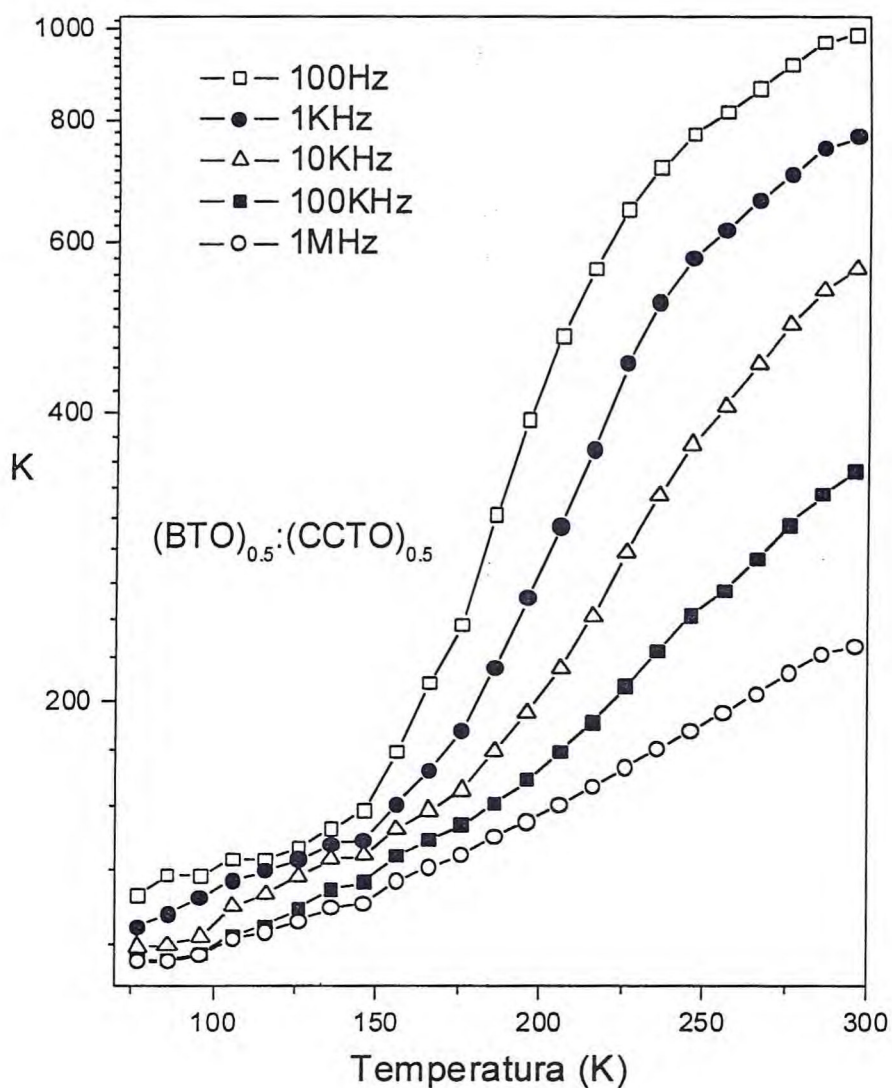


Figura 5.17 - Constante dielétrica (K) em função da temperatura do substrato  $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$  nas frequências estudadas.

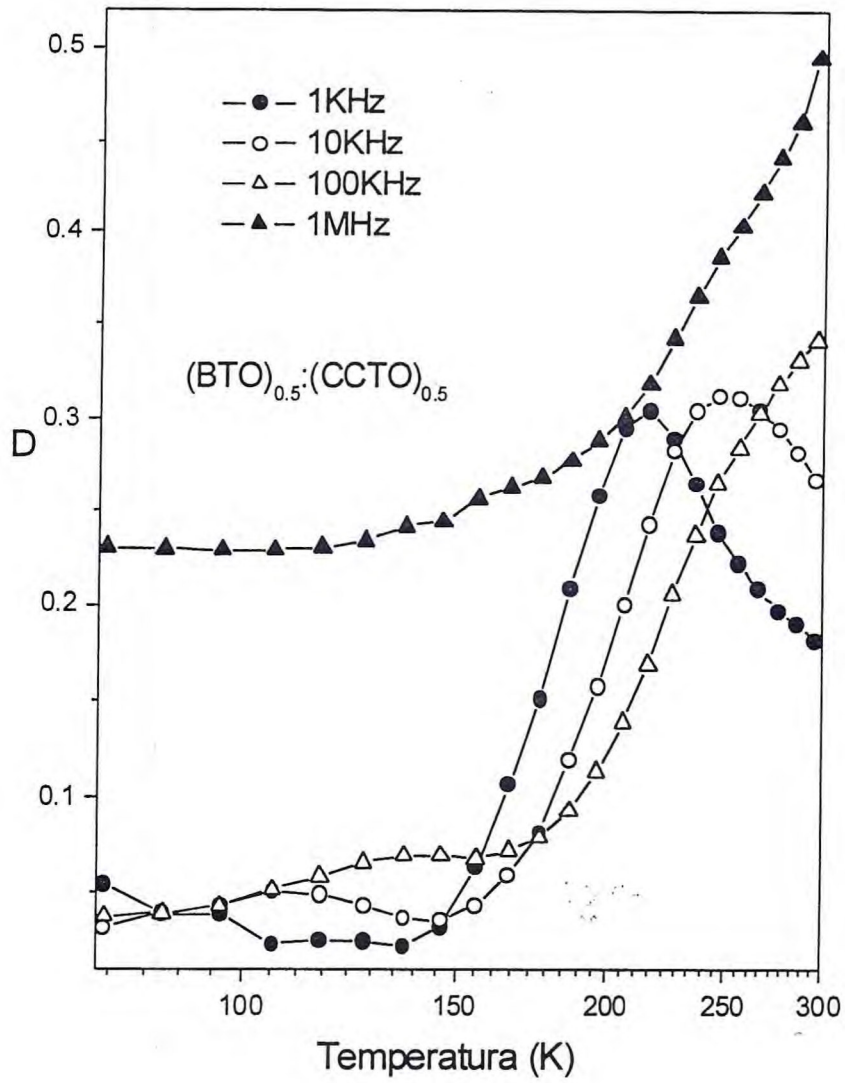


Figura 5.18 - Constante dielétrica (K) pela temperatura do substrato  $(\text{BTO})_{0.5}:(\text{CCTO})_{0.5}$  nas frequências estudadas.

A Figura 5.19 mostra a constante dielétrica (K) em função da frequência do substrato BTO100 nas temperaturas de 86, 96, 106, 116 e 126 K. Pode-se ver que a temperaturas mais altas e à mais baixas frequências, a constante dielétrica atinge valores mais altos. Em torno de 1 kHz a amostra medida em 126 K atinge constante dielétrica igual a 475, enquanto a amostra medida em 86 K é 355. Na estrutura perovskita cúbica encontrada no BaTiO<sub>3</sub> acima de aproximadamente 130°C, o cátion Ti<sup>+4</sup> está em um sítio de simetria cúbica total. Com o decréscimo da temperatura, Ti<sup>+4</sup> desloca na direção de 1, 2 e finalmente 3 ânions oxigênio, para produzir respectivamente, as estruturas ferroelétricas tetragonal, ortorrômbica e romboédrica<sup>7</sup>. Nesta faixa de temperatura estudada o BTO encontra-se na estrutura ortorrômbica.

A perda dielétrica (D) para esta amostra é dada na Figura 5.20. Nesta figura pode-se ver que houve o processo inverso, ou seja, o aumento da frequência provocou um aumento da perda. Porém, a perda dielétrica apresenta menor variação em função da temperatura. Observando esta Figura pode-se ver ainda que a perda tem um considerável aumento a partir de 1 MHz de frequência. Ela sai de valores em torno de 0,02 em 1 kHz, para valores de 0,14 em 1 MHz.



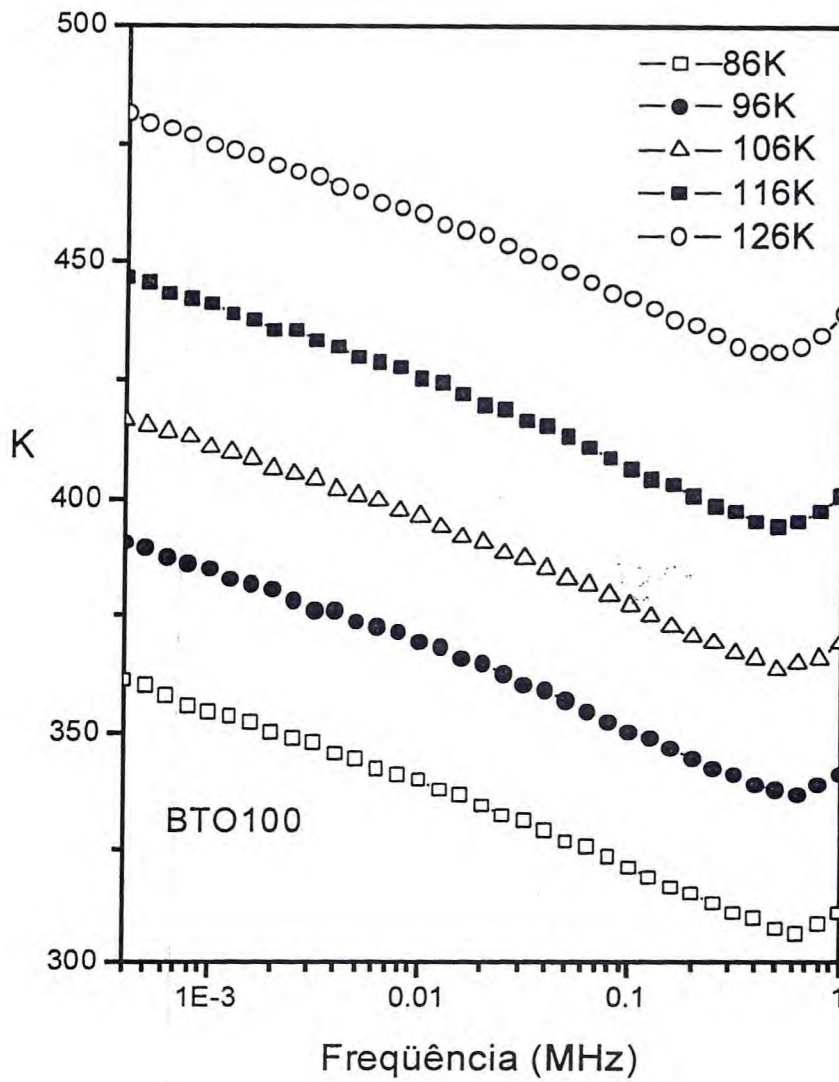


Figura 5.19 - Constante dielétrica (K) pela frequência do substrato BTO100 nas temperaturas estudadas.

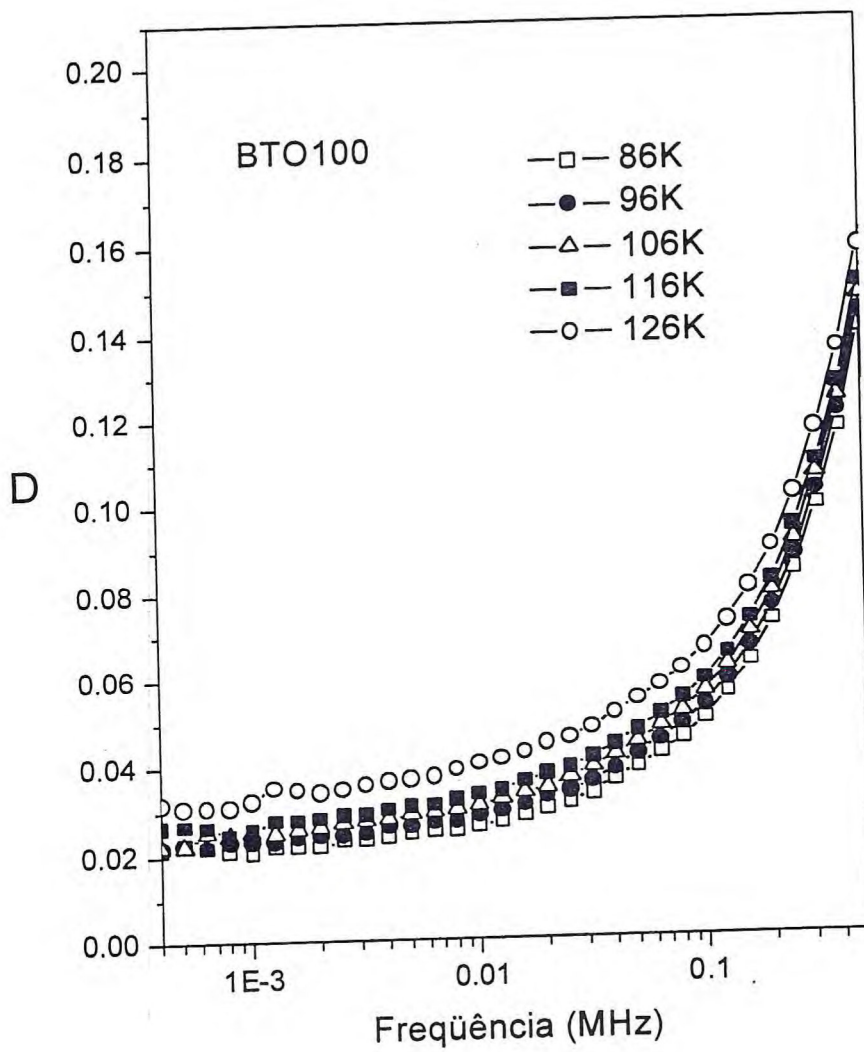


Figura 5.20 - Perda dielétrica (D) pela frequência do substrato BTO100 nas temperaturas estudadas.

Na Figura 5.21 tem-se a variação da constante dielétrica (K) em função da temperatura do substrato BTO100 nas frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz. Observando esta Figura está claro que a constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura. E em temperaturas mais altas, K é maior em mais altas frequências. Isto mostra que K da amostra é fortemente dependente da temperatura e frequência sob estudo.

A perda dielétrica (D) em função da temperatura nas frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz para esta amostra é dada na Figura 5.22. Pode-se observar que D diminui com o aumento da temperatura e é maior em frequências mais altas. O que indica que D da amostra BTO é fortemente dependente da temperatura e frequência sob estudo.

Observando-se a temperatura de 126 K, pode-se ter uma idéia do comportamento da constante e perda dielétrica dos substratos. A constante dielétrica em 1 kHz cai de 2500 para 470 e depois para 136 nos substratos CCTO100, BTO100 e (BTO)<sub>0,5</sub>:(CCTO)<sub>0,5</sub>, respectivamente. E a perda dielétrica fica em torno de 0,035 para as três amostras.

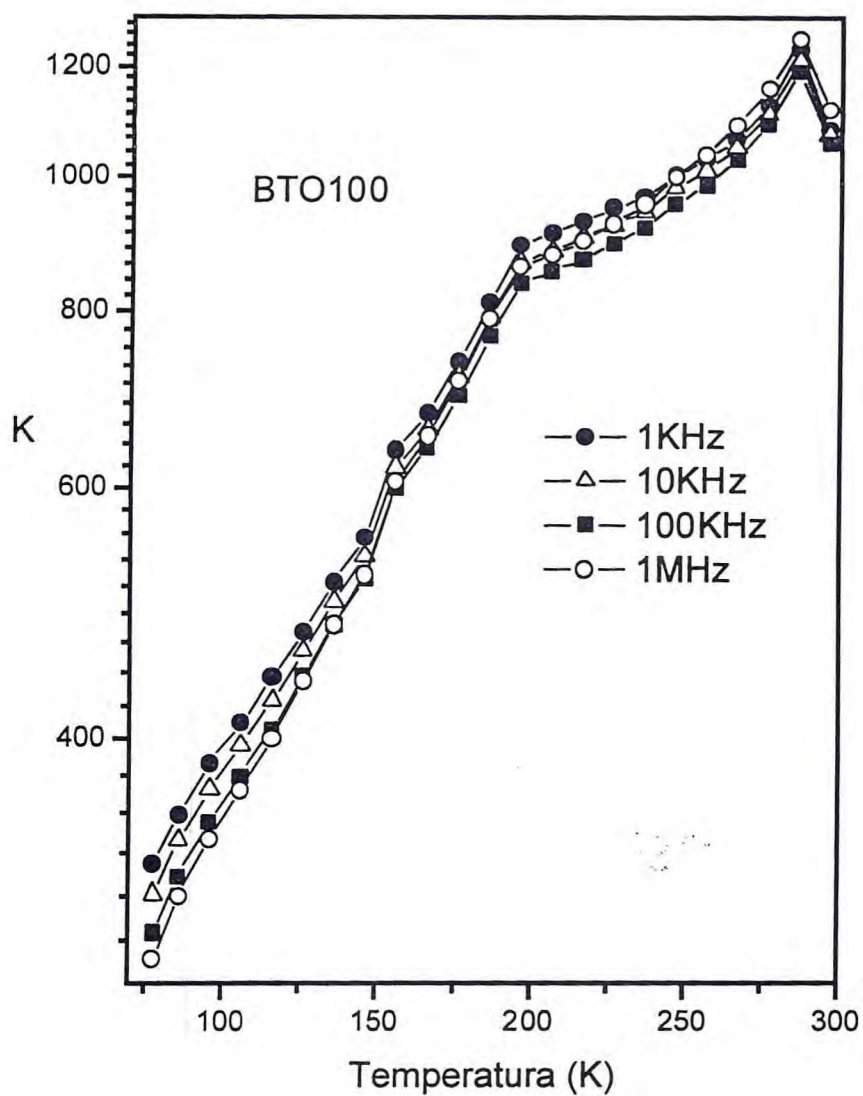


Figura 5.21 - Constante dielétrica (K) em função da temperatura do substrato BTO100 nas frequências estudadas.



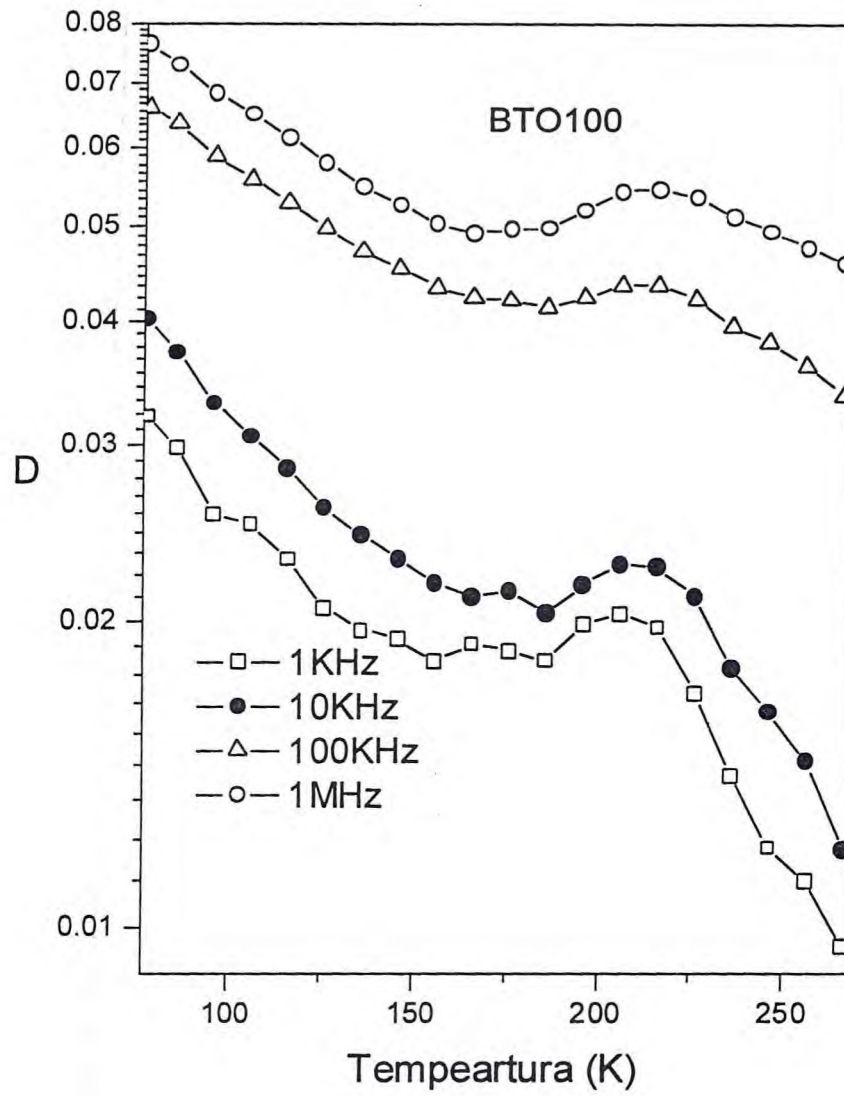


Figura 5.22 - Perda dielétrica (D) em função da temperatura do substrato BTO100 nas frequências estudadas.

## 5.6. Conclusões

O procedimento cerâmico tradicional (procedimento do estado sólido) foi usado com sucesso para produzir substratos cerâmicos de BTO (BaTiO<sub>3</sub>), CCTO (CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>) e BTO<sub>0,5</sub>:CCTO<sub>0,5</sub>. Estas amostras foram estudadas em frequências médias e na faixa de frequências de microondas.

As amostras estudadas apresentam uma tendência em atingir valores mais baixos de K com o aumento da frequência, na faixa de frequências estudadas. No entanto a amostra de BTO apresenta uma constante dielétrica levemente estável com a frequência. Para as amostras onde o BTO e CCTO formam um compósito cerâmico, a constante dielétrica também diminui com a frequência. Os valores da constante dielétrica do BTO são mais altos comparados aos da amostra BTO-CCTO. A perda dielétrica para as amostras do compósito é mais alta comparada à amostra de BTO.

A amostra de CCTO apresenta uma forte tendência de aumentar a perda com a frequência, como acontece também para a amostra de BTO, porém muito mais acentuada, e de valores muito baixos desta perda. O compósito cerâmico BTO<sub>0,5</sub>-CCTO<sub>0,5</sub> apresenta uma tendência de diminuição da perda com a frequência, o que parece ser um efeito da mistura das duas fases.

Da análise da operação da antena das amostras, pode-se concluir que os valores mais altos de K, na faixa de frequências de 1 GHz a 3 GHz são apresentados pelos substratos de BTO. E os substratos de CCTO apresentam os mais baixos valores do fator perda.

O resultado mais surpreendente desta série é que o valor mais alto para a constante dielétrica também está associado com o fator perda alta (D). Comportamento similar é observado em frequências médias e microondas.

Pode-se concluir que a cerâmica do compósito BTO<sub>0,5</sub>-CCTO<sub>0,5</sub> apresenta comportamento bastante distinto quando comparadas às regiões de frequências médias e de microondas dos espectros. Na região de frequências médias a constante dielétrica aumenta (até 1 kHz de frequência). Porém na região de microondas tem-se o comportamento oposto.

Considerando o tratamento clássico aplicado a duas ou mais fases presentes em um dielétrico e a regra logarítmica empírica para a constante dielétrica (K) e as constantes

dielétricas das fases individuais ( $K_i$ ), conclui-se que na região de microondas dos espectros o valor da constante dielétrica está em bom acordo com a regra. Porém na região de frequências médias dos espectros o desvio é bastante forte.

As medidas em temperaturas baixas mostram que, na faixa de frequência estudada,  $K$  é fortemente dependente da temperatura e frequência. O substrato composto apresenta o mesmo comportamento do BTO100 e CCTO100, que é de diminuir  $K$  com o aumento da frequência e diminuição da temperatura.

Em resumo, o desempenho de uma antena planar que usa as cerâmicas  $(BTO)_x:(CCTO)_{1-x}$  como um substrato de  $K$  alto foi examinada. Estas medidas confirmam o uso potencial de tais materiais na construção de antenas planares de constantes dielétricas altas (HDA). Estes materiais também são muito promissores para aplicações como capacitores e certamente para microeletrônica, dispositivos de microondas (telefones celulares, por exemplo), onde a miniaturização dos dispositivos é crucial.

## 5.7. Referências Bibliográficas

- [1] E. A. Nenasheva, N. F. Kartenko, J. European Ceram. Soc. 21 (2001) 2697.
- [2] S. X. Zhang, J. B. Li, J. Cao, H. Z. Zhai, B. Zhang, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 2931.
- [3] B. Lee, F.J.Harackiewicz IEEE Trans.on Antennas and Propagation , vol.50, NO.8, Aug.(2002)1160.
- [4] M. Dekker, Ceram. Mater. for Electronics, ics: Processing, Properties, and Applications, Relva C. Buchanan, Second Edition,1991.
- [5] A. von Hippel, Dielectrics and Waves, Artech House, cambridge, 1954.
- [6] A. J. Mouson, J. M. Herbert, Electroceramics, Materials - Properties – Applications, Chapman & Hall, 1990.
- [7] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duran, B.A. Reisner, A.W. Sleight, J. of Sol. State Chem. 323 (2000) 151.
- [8] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro, Solid State Comm., 115 (2000) 217.
- [9] A. F. L. Almeida, R. S. de Oliveira, J.C.Góes, J.M. Sasaki, J. Mendes Filho, A. S. B. Sombra, Mat. Sci. and Eng. B 96 (2002) 275.
- [10] Dang-Hyok Yoon, J. Zhang, B. I. Lee, Materials Research Bulletin 38 (2003) 765.
- [11] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS); International Center for Diffraction Data; 12 Camous Blvd.; Newton Square; Pennsylvania 19073-3723; USA; 19995 – Pattern 93-1880 [BTO-referência], 75-2128 [CCTO-referência].
- [12] Antenna Theory – Analysis and Design – E. A. Balanis, John Wiley & Sons, Second Edition, 1997.
- [13] L. C. Kretly, A. F. L. Almeida, P. B. A. Fachine, R. S. de Oliveira e A. S. B. Sombra Submetido ao Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2003)
- [14] L. C. Kretly, A. F. L. Almeida, P. B. A. Fachine e A. S. B. Sombra, Submetido ao Materials Research Bulletin (2003).
- [15] Microstrip Antenna Design Handbook, R. Garg, P. Bhartia, I. Bahl and A. Ittipiboon. Artech House, 2001.
- [16] P. Jha, P. Arora, A.K. Ganguli, Mat. Letters, 4179 (2002) 1.



- [17] J. H. Brophy, R. M. Rose, J. Wulff, Ciências dos Materiais – Propriedades Termodinâmicas, LTC, LTDA, 1972.
- [18] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, A. R. West, Applied Physics Letters, 80 (2002) 12.
- [19] A. R. West, T. B. Adams, F. D. Morrison, D. C. Sinclair, J. of the European Ceram. Society, 24 (2004) 1439.
- [20] R. Mauczok, R. Wernicke, Philips Tech. Rev. 41 (1983/1984) 338.

## Capítulo 6

## 6. Conclusões Gerais

A moagem mecânica foi usada com sucesso para produzir pós nanocristalinos de CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ). Este processo de moagem apresenta a vantagem que a fusão não é necessária e o pó obtido é nanocristalino. O material pode ser compactado e transformado em amostras cerâmicas “bulks” ou usados em outros procedimentos de preparação de filmes. A alta eficiência do processo abre um caminho para produzir quantidades comerciais de pós nanocristalinos.

Este material é atrativo para capacitores e certamente para microeletrônica e dispositivos de microondas (telefones celulares, por exemplo), onde o decréscimo do tamanho dos dispositivos é crucial.

O efeito da presença de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) nas propriedades dielétricas e ópticas de filmes espessos preparados em duas camadas usando a técnica “screen printing” em substratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de titanato de bário  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) foi estudado. Moagens mecânicas seguidas pelo procedimento do estado sólido foram usadas com sucesso para produzir pós de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) para serem usados nos filmes. Foram observados o efeito do tamanho dos grãos do BTO e CCTO nas propriedades finais dos filmes e estudado a função dielétrica (K) e perda dielétrica (D) das amostras.

Foram observados os principais modos Raman e Infravermelho associado ao BTO e CCTO nos respectivos filmes, assim como também nos seus filmes compósitos. O filme de BTO apresenta uma K mais alta comparada ao CCTO na faixa de frequências sob estudo. Porém para o filme compósito K é mais alta para todas as frequências sob estudo. Em 1KHz a perda é mais alta para o filme CCTO100. O filme compósito tem uma tendência de aumentar a perda com a frequência.

Do ponto de vista geral, a estrutura compósita de BTO-CCTO conduz ao mesmo tempo a um aumento da constante dielétrica do filme e uma diminuição da perda. Uma K alta e uma baixa perda é a melhor opção para o uso em dispositivos de microondas como ressoadores dielétricos. Isto sugere fortemente que o filme espesso do compósito depositado pelo método “screen printing” de BTO-CCTO é o melhor candidato para

aplicações onde se procura materiais de K alta com baixa perda na faixa de frequências médias.

O procedimento cerâmico tradicional (procedimento do estado sólido) foi usado para produzir cerâmicas “bulk” de BTO ( $\text{BaTiO}_3$ ), CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) e  $\text{BTO}_{0.5}\text{-CCTO}_{0.5}$  e estudá-las em frequências médias e microondas.

Para todas as amostras existe uma diminuição do valor K com a frequência para a faixa de frequências estudadas. Para a amostra BTO a constante dielétrica é bastante estável com a frequência. Porém para as amostras onde o BTO e CCTO formam um composto cerâmico, a constante dielétrica diminui com a frequência. Pode-se concluir que o composto apresenta uma mais baixa taxa de diminuição para a constante dielétrica com a frequência. Aproximadamente em 10 kHz há uma inversão de valores para K. Os valores de BTO são mais altos comparados às das amostras BTO-CCTO. A perda dielétrica para as amostras  $\text{BTO}_{0.5}\text{-CCTO}_{0.5}$  - a e  $\text{BTO}_{0.5}\text{-CCTO}_{0.5}$  - b é mais alto comparado a amostra de BTO.

A amostra de CCTO apresenta uma forte tendência de aumentar a perda com a frequência, também apresentada para a amostra de BTO, porém com muito mais baixa velocidade e de valores muito baixos desta perda. O composto cerâmico ( $\text{BTO}_{0.5}\text{-CCTO}_{0.5}$ ) apresenta uma tendência de diminuir a perda com a frequência que parece ser um efeito da mistura das duas fases.

Da análise da operação dos protótipos de antenas produzidas pelas amostras, podemos concluir que os valores mais altos da K no alcance de antenas de 1 GHz a 3 GHz são apresentados pelos substratos de BTO. Foi obtido o valor mais alto para a constante dielétrica para a amostra BTO-1 e o mais baixo foi obtido para a amostra CCTO-2. Esta amostra também apresenta o mais baixo valor do fator perda (D).

O resultado mais surpreendente desta série é que o valor mais alto para a constante dielétrica também está associado com o fator perda alto. Comportamento similar é observado em baixas frequências, onde a constante dielétrica mais alta também é associada à perda mais alta está também presente na região de microondas.

O valor mais alto para K obtido para o substrato de BTO comparado ao substrato de BTO-CCTO está de acordo com as medidas em frequências médias para onde o valor de BTO foi maior comparado ao substrato de BTO-CCTO para frequências de ~ 10 kHz. O valor mais alto obtido para o fator perda ( $Q^{-1}$ ) obtido para o BTO comparado aos substratos



de BTO-CCTO também está de acordo em medidas em frequências médias que mostram uma tendência de aumentar e diminuir a perda com a frequência, para BTO e CCTO respectivamente.

Pode-se dizer que a mistura CCTO-BTO cerâmico apresenta comportamento bastante distinto quando comparamos regiões de frequências médias e de microondas dos espectros. Na região de média frequência o composto BTO-CCTO aumenta a constante dielétrica (até 1 kHz de frequência). Porém na região de microondas foi observado o comportamento oposto. A mistura BTO-CCTO apresenta um valor de K e D menores.

Considerando o tratamento clássico aplicado a duas ou mais fases presentes em um dielétrico, e a regra logarítmica empírica para a constante dielétrica K, e as constantes dielétricas das fases individuais ( $K_i$ ), conclui-se que na região de microondas dos espectros que o valor da constante dielétrica está em bom acordo com a regra. Porém na região de média frequência dos espectros o desvio é bastante forte.

As medidas em temperaturas baixas mostram que, na faixa de frequência estudada, K é fortemente dependente da temperatura e frequência. O substrato do composto apresenta o mesmo comportamento do BTO100 e CCTO100, que é de diminuir K com o aumento da frequência e diminuição da temperatura.

Em resumo o desempenho de uma antena planar que usa as cerâmicas  $BTO_x$ - $CCTO_{1-x}$  como um substrato de K alto foi examinada e estas medidas confirmam o uso potencial de tais materiais para antenas planares de constantes dielétricas altas (HDA). Estes materiais também são muito promissores para aplicações de capacitor e certamente para microeletrônica, dispositivos de microondas (telefones celulares, por exemplo), onde a miniaturização dos dispositivos é crucial.



Capítulo 7

7 – Sugestões para Trabalhos Futuros

- a. Estudo do tamanho dos grãos das amostras moídas através de tratamentos térmicos para acompanhamento das constantes dielétricas;
- b. Fazer um estudo mais detalhado da perda das amostras  $\text{BaTiO}_3$  (BTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO), buscando alternativas para reduzir as mesmas;
- c. Observar o comportamento dos substratos (“bulks”) e filmes espessos em um estudo de sintonia pela aplicação de um campo;
- d. Uso de “dopantes” que possam melhorar tanto as constantes dielétricas como também as perdas nos filmes espessos e substratos volumétricos das amostras  $\text{BaTiO}_3$  (BTO)-  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO);
- e. Estudo das propriedades dielétricas de compósitos do (CCTO) com outros materiais na forma de filmes espessos e substratos;
- f. Preparação e estudo de filmes finos do  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) pelo método sol-gel.

## Capítulo 8

### 8 – Publicações Decorrentes deste Trabalho

#### 8.1. Publicações Internacionais

1 - Structural Properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) Obtained by Mechanical Alloying.

**A. F. L. Almeida**, R. S. de Oliveira, J. C. Góes, J. M. Sasaki, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, e A. S. B. Sombra,

**Materials Science and Engineering B 96 (2002) 275-283 (Elsevier Science B.V.)**

2 - Electrical and Optical Properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) Substrates for Microwave Devices and Antennas.

L. C. Kretly, **A. F. L. Almeida**, R. S. de Oliveira, J. M. Sasaki e A. S. B. Sombra,

**Microwave and Optical Technology Letters 39(2) (2003) 145-150 (Wiley-Interscience)**

#### 8.2. Publicações Internacionais Submetidas

1 - Electrical Properties of  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) -  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) Substrates for Microwave Devices and Antennas.

L. C. Kretly, **A. F. L. Almeida**, P. B. A. Fachine e A. S. B. Sombra,

**Submetido ao Materials Research Bulletin (2003)**

2 - Dielectric Properties of  $\text{BaTiO}_3$ (BTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) Composite Screen-Printed Thick Films for High Dielectric Constant Devices in the Medium Frequency (MF) Range

**A. F. L. Almeida**, P. B. A. Fachine, J. C. Góes, M. A. Valente e A. S. B. Sombra.

**Submetido ao Materials Science and Engineering B (2003)**

3- Raman Studies of the Polycrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  under High-Pressure.

D. Valim, A. G. S. Filho, P. C. T. Freire, A. P. Ayala, **A. F. L. Almeida**, P. B. A. Fechine, A. S. B. Sombra, J. M. Filho.

**Submetido ao Applied Physics Letters (2003).**

### **8.3. Conferências Internacionais**

1- Electrical and Optical Properties of BaTiO<sub>3</sub> (BTO) - CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) Composite Screen -Printing Thick Films

P. B. A. Fechine, **A. F. L. Almeida**, J. C. Góes, A. S. B. Sombra.

**20th International Congress on Glass (XXICG)**

**26 de Setembro a 1 de Outubro - Kyoto, Japan (2004)**

2- Study of the Electrical Properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Thick Film Doped with some oxides.

P. B. A. Fechine, **A. F. L. Almeida**, A. S. B. Sombra.

**4th International Conference on Inorganic Materials.**

**Belgica 2004.**

3- dielectric Properties of the BaTiO<sub>3</sub> – CaCu<sub>3</sub>T<sub>4</sub>O<sub>12</sub> System at Low Temperature.

P. B. A. Fechine, **A. F. L. Almeida**, M. J. S. da rocha, A. S. B. Sombra.

**4th International Conference on Inorganic Materials.**

**Belgica 2004.**

4- Preparation of Lead Titanate Powders by Mechanical Alloying.

P. B. A. Fechine, **A. F. L. Almeida**, M. J. S. da Rocha, A. S. B. Sombra.

**4th International Conference on Inorganic Materials.**

**Belgica 2004.**

5- Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>(BTO)-CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>(CCTO) Composite Screen-Printed Thick Films for High Dielectric Constant Devices in the Medium Frequency (MF) Range.

**A. F. L. Almeida**, P. B. A. Fechine, J. C. Góes, A. S. B. Sombra.

**4th International Conference on Inorganic Materials.**

**Belgica 2004.**

6- Study of the Electrical Properties of BaTiO<sub>3</sub> (BTO) - CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) Composite as Substrates for Microwave Devices and Antennas Applications.

A. F. L. Almeida, P. B. A. Fechine, L. C. Kretly, A. S. B. Sombra.

**4th International Conference on Inorganic Materials.**

**Belgica 2004.**

**8.4. Conferências Nacionais**

1- Electrical Properties of BaTiO<sub>3</sub> (BTO) - CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) Substrates for Microwave Devices and Antennas.

A. F. L. Almeida, P. B. A. Fechine, A. S. B. Sombra.

**Proc. Do XXI Encontro dos Físicos do Norte-Nordeste,  
Novembro 03-07 Fortaleza-Ceará –Brazil (2003).**

2- Structural Studies of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) Perovskite Obtained by Mechanical Alloying.

A. F. L. Almeida, P. B. A. Fechine, A. S. B. Sombra.

**Proc. Do XXI Encontro dos Físicos do Norte-Nordeste,  
Novembro 03-07 Fortaleza-Ceará –Brazil (2003).**

3 - Study of the Electrical Properties of BaTiO<sub>3</sub>- CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Composite Thick Film Using the Screen-Printing Technique for High Dielectric Constant Devices

P. B. A. Fechine, A. F. L. Almeida, J. C. Goes, A. S. B. Sombra.

**Proc. Do XXI Encontro dos Físicos do Norte-Nordeste,  
Novembro 03-07 Fortaleza-Ceará –Brazil (2003).**

4 – Study of the Electrical Properties of BaTiO<sub>3</sub> (BTO) – CaCu<sub>3</sub>T<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) Composites as a Substrates for Microwave Devices and Antennas.

A. F. L. Almeida, P. B. A. Fechine, L. C. Kretly, A. S. B. Sombra

**XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**



**Maio 04 - 08 Poços de Caldas – MG – Brazil (2004).**

5 - Dielectric properties of the  $\text{BaTiO}_3\text{-CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  system at low temperatures

P. B. A. Fachine, **A. F. L. Almeida**, M. J. S. da Rocha, A. S. B. Sombra

**XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**

**Maio 04 - 08 Poços de Caldas – MG – Brazil (2004).**

# **ANEXOS**

**DIELECTRIC PROPERTIES OF BaTiO<sub>3</sub>(BTO)-  
CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>(CCTO) COMPOSITE SCREEN-  
PRINTED THICK FILMS FOR HIGH DIELECTRIC  
CONSTANT DEVICES IN THE MEDIUM  
FREQUENCY (MF) RANGE**

**A.F.L. Almeida<sup>(1)</sup>, P.B.A. Fechine<sup>(1)</sup>, J. C. Góes<sup>(2)</sup>,**

**M. A .Valente<sup>(3)</sup> and A. S. B. Sombra<sup>(2)\*</sup>**

(1)-Departamento de Química Orgânica e Inorgânica-UFC

(2)-Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia dos Materiais (LOCEM)

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará

Caixa Postal 6030, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, BRASIL,

\* email [sombra@fisica.ufc.br](mailto:sombra@fisica.ufc.br)

\* [WWW.LOCEM.UFC.BR](http://WWW.LOCEM.UFC.BR)

(3)- Departamento de Física-Universidade do Aveiro,

Portugal

## Abstract

In this paper we will study the effect of the presence of CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) in the dielectric permittivity and loss of barium titanate (BTO- $\text{BaTiO}_3$ ) thick films. These films were prepared in two layers geometry using the screen printing technique on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates. Mechanical alloying followed by the solid state procedure has been used successfully to produce powders of CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) used in the films. We also look at the effect of the grain size of the BTO and CCTO in the final properties of the film. These samples were studied using X-Ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), Raman and Infrared spectroscopies. We also did a study of the dielectric permittivity (K) and loss (D) in the medium-frequency (MF) range (100Hz-1MHz), of the films. The role played by firing process in the film preparation and the crystallite size of CCTO and BTO in the dielectric constant and structural properties of the films are discussed. Therefore, these measurements confirm the potential use of such materials for small high dielectric planar devices. These films are also attractive for capacitor applications and certainly for microelectronics, microwave devices (cell mobile phones for example), where the miniaturization of the devices is crucial.



**ELECTRICAL PROPERTIES OF  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO)  
–  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) SUBSTRATES FOR MICROWAVE  
DEVICES AND ANTENNAS**

**L.C. Kretly<sup>(1)</sup>, A. F. L. Almeida<sup>(2)</sup>, P.B.A. Fechine<sup>(2)</sup>,  
R. S. de Oliveira<sup>(3,4)</sup> and A. S. B. Sombra<sup>(4)</sup>**

1-Departamento de Microondas e Óptica (DMO)  
Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação(FEEC)  
UNICAMP

2- Departamento de Química Orgânica e Inorgânica- Centro de Ciências -  
UFC- Fortaleza- Ceará- BRAZIL

3 -Departamento de Física- Universidade Estadual do Ceará (UECE),  
Fortaleza-Ceará-Brazil

4-Laboratório de Óptica Não Linear e Ciência e Engenharia dos Materiais -  
(LOCEM),  
Departamento de Física, UFC  
Campus do Pici , Caixa Postal 6030- CEP 60.455-760  
Fortaleza CE-BRAZIL