

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA BNO (BiNbO_4) ADICIONADA COM 3% DE CuO

A. J. M. Sales ^a; J. C. Sales ^b; G. F. M. Pires Júnior ^c; H. O. Rodrigues ^d; A. S. B. Sombra ^e

^a Departamento de Teleinformática (DETI), Universidade Federal do Ceará (UFC), CEP 60455-760, Fortaleza. Ceará, Brasil.

e-mail: jeffsales.brasil@gmail.com

^b Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA), CEP 62040-370, Sobral, Ceará, Brasil.

e-mail: jucelinochaves@hotmail.com

^c Departamento de Teleinformática (DETI), Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza. Ceará, Brasil.

e-mail: guipiomusic@yahoo.com.br

^d Departamento de Teleinformática (DETI), Universidade Federal do Ceará (UFC), CEP 60455-760, Fortaleza. Ceará, Brasil.

e-mail: holiv10@gmail.com

^e Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (UFC), CEP 60455-760, Fortaleza. Ceará, Brasil.

e-mail: sombra@ufc.br

O objetivo desse trabalho é sintetizar e caracterizar a cerâmica BNO (BiNbO_4) adicionada com 3% de CuO em massa para melhorias na densificação. O BNO foi preparada pelo método convencional cerâmico. Os pós moídos por 2 h foram calcinados a 850°C por 3 h. Depois da calcinação os pós foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX). A caracterização mais detalhadas por DRX foi feita utilizando o programa DBWS9807a que utiliza o método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas, o qual confirmou a obtenção isolada da fase α -BNO com estrutura cristalina ortorrômbica ($a = 5.6792\text{Å}$, $b = 11.7081\text{Å}$ and $c = 4.9823\text{Å}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) e com densidade da cela unitária calculados em 6.61g/cm³. Micrografias, para a análise de densificação e comportamento de tamanho de grão, foram obtidas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo TESCAN fabricado pela Bruker com detector AXS.

Palavras-chave: BNO, método convencional cerâmico, difração de raios - X.

INTRODUÇÃO

Do crescente desenvolvimento da indústria de telecomunicações comerciais até os mais modernos sistemas militares, são exigidos incessantes estudos para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos passivos de miniaturização, alto desempenho eletromagnético, confiabilidade e baixo custo. Muitos materiais para rádio-frequência e microondas têm sido amplamente usados em uma variedade de aplicações nestes segmentos. O estudo das propriedades destes materiais e o desenvolvimento de novos materiais com características específicas têm sido objeto de pesquisas em física do estado sólido, engenharia de materiais e engenharia elétrica ou eletrônica⁽¹⁾.

As exigências de mercado crescem a fim de garantir sistemas de comunicação que operem adequadamente em frequências bem definidas, as quais esses dispositivos eletrônicos se propõem a operar. Nos anos recentes, com o incremento da demanda por dispositivos de alta velocidade e circuitos de alta frequência, o conhecimento das propriedades destes materiais operando na faixa de RF e microondas tornam-se essenciais.

Recentemente, a tecnologia LTCC (low-temperature co-fired ceramic) tem se destacado por desempenhar um papel cada vez mais importante no desenvolvimento de circuitos integrados em multicamadas. Essa tecnologia utiliza cerâmicas com baixa temperatura de sinterização, condutores de baixo ponto de fusão, materiais dielétricos com alta constante dielétrica (ϵ_r), alto valor de fator de qualidade (Q_r) e baixo valor para coeficientes de temperatura de frequência de ressonância. Cerâmicas dielétricas a base de Bismuto são candidatas como materiais de baixa temperatura de sinterização (low-firing temperature) e tem sido estudadas em aplicações como materiais piezoelétricos, antenas dielétricas e em capacitores cerâmicos⁽²⁾. Para baixar a temperatura de sinterização das cerâmicas dielétricas e melhorar as propriedades dielétricas, usam-se comumente algum dos três métodos a seguir: Adição de óxidos; tratamento químico; ou utilização de materiais de partículas de tamanho reduzido. O primeiro método é o mais praticado e será utilizado e discutido neste trabalho.

A cerâmica BNO (BiNbO_4) vem sendo estudada com entusiasmo por ser uma cerâmica dielétrica a base de bismuto que apresenta baixa temperatura de sinterização, altas constantes dielétricas, bons fatores de qualidade e perda

dielétrica, sendo otimizadas com adição de óxidos para obtenção de melhores densificações e temperaturas de sinterização mais baixas. Estudos anteriores de investigação da estrutura revelam que, a baixa temperatura, o BNO apresenta estrutura Ortorrômbica, tendo a partir 1020°C uma mudança de fase para Triclínica⁽³⁾.

Os parâmetros que podem ser obtidos a partir do uso de aditivos são a temperatura de mudança de fase e os parâmetros dielétricos como fator de perda dielétrica, constante dielétrica, fator de qualidade e coeficientes de temperatura de frequência de ressonância⁽⁴⁾.

Neste trabalho, nosso objetivo maior é estudar a influencia da adição de 3% de CuO na sinterização e densificação do material cerâmico BiNbO₄. Técnicas experimentais como a Difractometria de Raios-X (DRX) para identificação e análises de fases do material e a análise através de microscopia eletrônica de varredura para identificação de melhoramento de grãos na superfície do material, foram utilizadas. As amostras foram investigadas com vistas à aplicação em capacitores cerâmicos para circuitos eletrônicos ou antenas ressoadoras, neste sentido, a aplicação destes materiais já vem sendo discutida em outros trabalhos^(4;5).

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho iniciou-se na preparação da cerâmica BNO (BiNbO₄) pura e adicionada com CuO, que foram cuidadosamente fabricadas através da reação de estado sólido. A princípio, os reagentes Bi₂O₃ (Vetec, 98%) e Nb₂O₅ (Aldrich, 99,9%) foram estequiometricamente pesados. A amostra padrão (BNO puro) foi usada para fins comparativos com a amostra adicionada com CuO.

Previamente, os pós foram devidamente pesados, misturados e foi realizada a moagem da mistura em pó em um moinho de bolas de alta energia (moinho planetário Fritsch Pulverisette 6). A velocidade angular escolhida para promover a rotação dos invólucros lacrados contendo as misturas de pós foi de 270 rpm. A moagem foi realizada em temperatura ambiente em invólucros cujo volume aproximado é de 221,69 cm³, usando 24 esferas de aço inoxidável (massa de cada unidade ~ 4g; e diâmetro ~ 10 mm). O tempo gasto nesta operação foi de 2 h. A moagem é realizada com o intuito de prover maior homogeneização dos reagentes de partida e ativação do pó, promovendo um aumento da área superficial do material a partir da diminuição do tamanho da partícula, tornando o pó mais reativo. A

composição foi então levada a fornos (JUNG – LF0912) em cadinho de alumina e sofreram calcinação com temperatura controlada a 850°C durante 3h, partindo da temperatura ambiente com uma taxa de 5°C/min. Depois de calcinado os pós foram investigados por Difração de Raios-X (DRX) usando um Difratorômetro para amostras policristalinas modelo *DMAXB* fabricado pela *Rigaku* (Japão) constituído de um gerador de Raios-X com potência máxima de 2kW e tubo específico do tipo CuK_α usando a geometria de Bragg – Brentano numa taxa de 0.5°/min e uma faixa linear de 20° a 80° em 2θ . A confirmação da fase BiNbO_4 e caracterização da estrutura cristalina foi feita usando o programa *DBWS9807a* que utiliza o método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas. A mistura foi novamente moída por 1h após a etapa de calcinação, em seguida adicionada ao aditivo CuO (Aldrich, 99%) a 3% em massa, com o propósito de aumentar a densidade das peças e diminuir a temperatura de sinterização, assim como também, estudar as mudanças de tamanho de grão das amostras, provocadas pela adição. O Álcool Polivinílico (PVA) foi adicionado (cerca de 5% em massa) como ligante para promover plasticidade ao pó cerâmico, facilitando a sua compactação e posterior retirada do molde após o processo de prensagem uniaxial que foi realizado a 147 MPa. Os moldes formatam a mistura em pastilhas cilíndricas, cujo diâmetro é da ordem de 10 mm e espessura cerca de 2 mm. Após a prensagem, as pastilhas foram ao forno para sinterização à temperatura de 925°C por 3 h, com um degrau intermediário a 200°C por 30 min. Esse degrau intermediário existe para eliminar umidade, resultando em quase completa densificação (> 89% da densidade teórica). As análises de tamanho de grão, porosidade e densificação foram elucidadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para caracterização da cerâmica BNO, a técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi indispensável. A Figura 1a ilustra o difratograma obtido pela moagem mecânica de alta energia com a temperatura e tempo de calcinação para o pó do BNO e a figura 1b o difratograma padrão. A identificação de todos os picos mais intensos no perfil de difração obtido confirma a presença isolada da fase BiNbO_4 que foi de fundamental importância para o posterior refinamento da amostra.

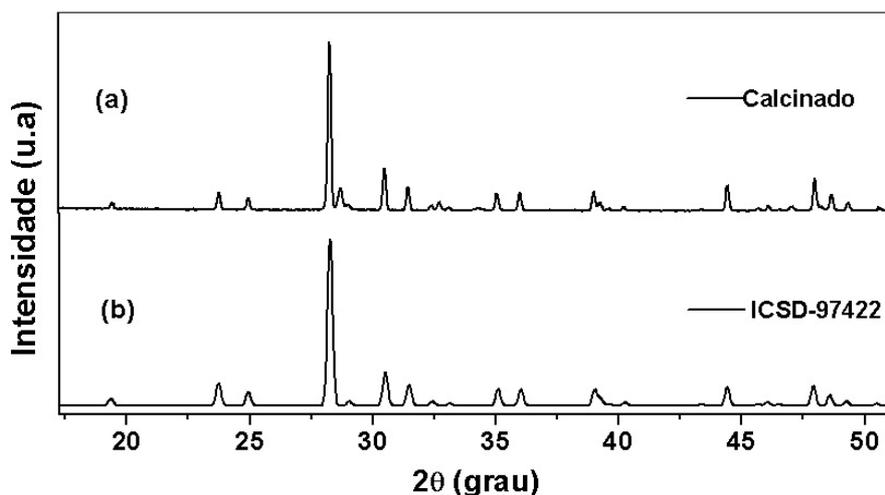


Figura 1 – (a) Difratoograma do pó do BNO após calcinação e (b) difratoograma padrão

A análise quantitativa de fase feita pelo refinamento da amostra calcinada é apresentada na figura 2, e confirma o aparecimento isolado da fase ortorrômbica do BNO, observando uma boa concordância entre o valor observado (a) e o calculado (b), já que a diferença entre esses valores (c) obtido foi mínima.

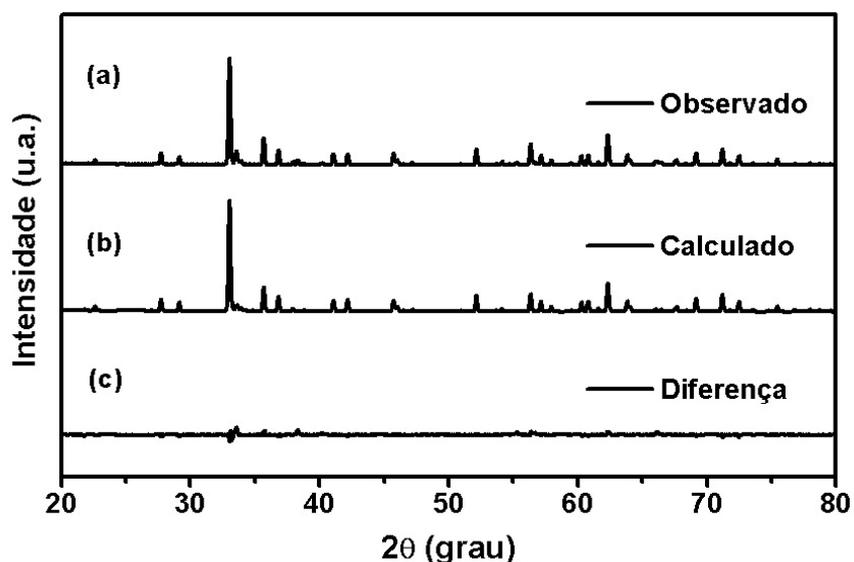


Figura 2 – Padrões de difração do refinamento de Rietveld para o pó do BNO (a) Observado (b) Calculado e (c) Diferença (Observado – Calculado)

A tabela 1, apresenta os parâmetros estruturais do refinamento onde há a reafirmação do aparecimento da simetria cristalina ortorrômbica com os parâmetros estruturais obtidos. Os índices de confiança para o refinamento dessa estrutura R_{wp} ,

R_{exp} e S (“Goodness-of-fit”) mostram uma boa convergência para os valores calculados^(6,7).

Tabela 1 – Parâmetros Estruturais do refinamento de Rietveld para o pó do BNO.

Parâmetros Estruturais					
a	5.6792	b	11.7081	c	4.9823
α	90	β	90	γ	90
Density (g/cm ³)	6.61	Mass (%)	98.16	Molar (%)	98.61
R-P (%)	15.24	R-WP (%)	22.87	R-EXPECTED (%)	13.43
S	1.70	D – W	0.20	Space group	P N N A (52)

A morfologia dos grãos das amostras sinterizadas foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 3a e 3b ilustra as micrografias da amostra padrão de BNO com fator de ampliação de 5000x e 10000x, respectivamente.

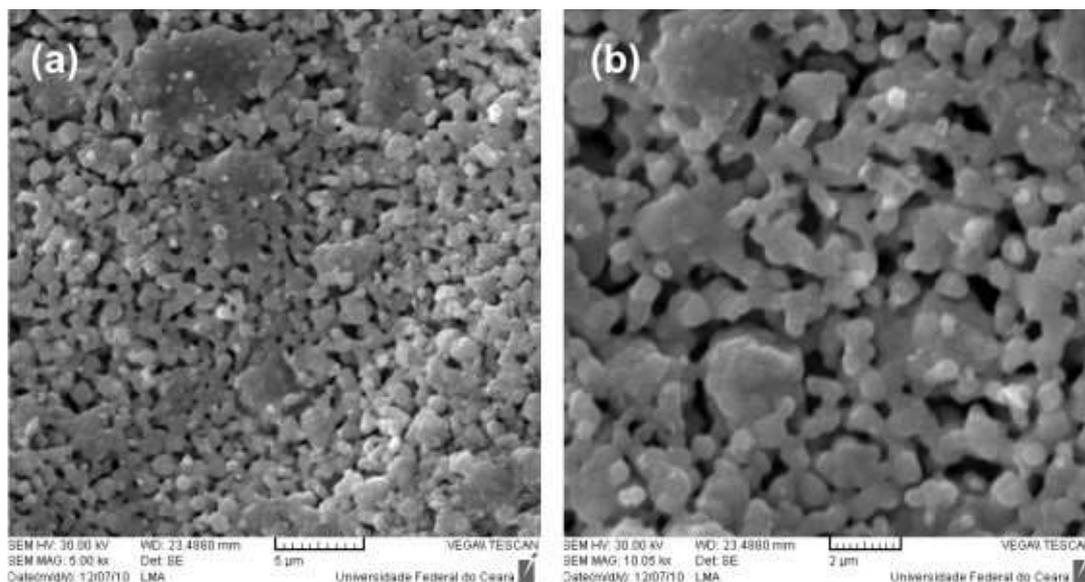


Figura 3 – Micrografias da amostra padrão BNO com ampliação (a) 5000x e (b) 10000x.

É perceptível a forte incidência dos indesejáveis poros que tornam a cerâmica menos densa, e que por sua vez, influenciam negativamente nas propriedades dielétricas do material. Os grãos, em inspeção visual, variam aproximadamente entre 1-5µm.

A Figura 4a e 4b ilustra as micrografias da amostra BNO adicionada com 3% de CuO e com fator de ampliação de 5000x e 10000x, respectivamente.

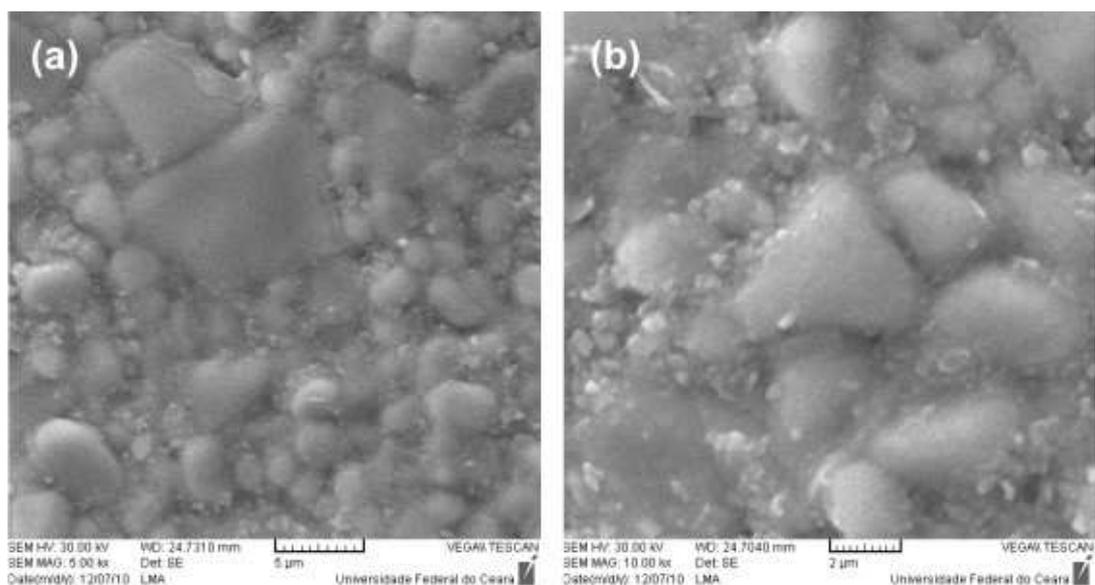


Figura 4 – Micrografias da amostra padrão BNO adicionado com 3% de CuO com ampliação (a) 5000x e (b) 10000x.

As micrografias da amostra BNO adicionada com 3% de CuO, apresentam uma melhor densificação, ampla distribuição de tamanho de grãos sem ocorrência de vazios e formação de uma estrutura uniformemente compacta. Em inspeção visual, os grãos apresentam um aumento significativo e variam aproximadamente entre 2-10µm. Assim, sugere-se que tenha sido atingida boa sinterização e conseqüentemente amostra bem densificada.

CONCLUSÃO

As conclusões do nosso trabalho podem ser listadas abaixo:

- As amostras de BNO puderam ser obtidas através do método convencional de reação de estado sólido a baixas temperaturas, assim como também foram sinterizadas sob temperaturas abaixo da literatura.
- A Difração de Raios-X e o posterior refinamento de Rietveld confirmaram o aparecimento isolado da fase α -BNO com estrutura cristalina ortorrômbica e com tempo de moagem menor que o da literatura.
- A análise estrutural através da Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou que o CuO melhora a densificação e aumenta os tamanhos de grãos do material.
- A amostra de BNO com adição de 3% de CuO apresentou uma boa densificação, e pode atender a propriedades exigidas como: alta permissividade dielétrica e baixas

perdas elétricas com aplicabilidade como capacitores cerâmicos ou antenas ressoadoras em microondas.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e a Universidade Federal do Ceará – UFC.

REFERÊNCIAS

- [1] A. J. Moulson and J. M. Herbert (Eds.). ***Electroceramics: Materials, Properties, Applications***. 2nd. Edition. John Wiley & Sons, Ltd. (2003).
- [2] M. T. Sebastian (Eds.). ***Dielectric Materials for Wireless Communications***. 1nd. Edition. Elsevier Ltd. (2008).
- [3] D. Zhou, H. Wang, X. Yao, X. Wei, F. Xiang, L. Pang ***Applied Physics Letters***, 90, (2007) 172910.
- [4] D. Zhou, H. Wang, X. Yao, ***Materials Chemistry and Physics***, 104 (2007) 397–402.
- [5] Y. C. Liou, W. C. Tsai, H. M. Chen, ***Ceramics International***, 35 (2009) 2119–2122.
- [6] Paiva Santos; ***Aplicações do Método de Rietveld***, Instituto de Química, Unesp.
- [7] Young, R. A.; Larson, A. C.; Paiva Santos, C. O. ***Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns – user’s guide to program DBWS 9807a***, 2000.

STUDY AND CHARACTERIZATION OF THE BNO (BiNbO₄) CERAMIC ADDED WITH 3 wt. % CuO

The objective of this work is to synthesize and characterize the BNO (BiNbO₄) ceramic added with 3 wt. % CuO to improvements in densification. The BNO was prepared by conventional ceramic method. The powders milled for 2 h were calcined at 850 °C for 3 h. After calcination the powders were characterized by X-ray diffraction (XRD). The detailed characterization of XRD was performed using the program DBWS9807a which uses the Rietveld method for refinement of crystal structures. The refinement confirmed the acquisition of isolated α -BNO phase with orthorhombic crystal structure ($a = 5.6792\text{\AA}$, and $b = 11.7081\text{\AA}$ $c = 4.9823\text{\AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90$) and density of the unit cell calculated 6.61g/cm³. Micrographs, to analyze densification behavior and grain size were obtained using a Scanning Electron Microscope model TESCAN manufactured by Bruker AXS detector.

Keywords: BNO, conventional ceramic method, X ray diffraction - X