

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DO $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ COM ADIÇÕES DE V_2O_5

Campos Filho, M. C.(1); Freitas, D. B.(1); Sales, J. C.(2); Sombra, A. S.(1)

- (1) *Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM), Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Caixa Postal 6030, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil - mucio@fisica.ufc.br*
- (2) *Laboratório de Materiais de Construção (LM), Universidade Estadual Vale do Acaraú, CEP 60040-370, Sobral, Ceará, Brasil*

RESUMO

A cerâmica $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT), é um ferroelétrico de estrutura de camada de bismuto da família Aurivillius, do grupo espacial A21am. Esta cerâmica foi preparada através do método de reação de estado sólido. Este material cerâmico apresenta uma deficiência de cátion $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$. Os reagentes foram moídos por 6h em moinho de planetário de bolas de alta energia e calcinados a 800°C por 2h em forno resistivo. Após a determinação da fase CBT foi adicionado pentóxido de vanádio(V_2O_5) nas proporções de 5% e 10% em peso. A difração de raios-x mostrou a formação de fase única ortorrômbica do CBT. Quanto às propriedades dielétricas (constante dielétrica e perda dielétrica) foram medidas de 30°C a 400°C, através das quais podemos verificar a presença de processos ativados termicamente. Para as medidas realizadas na faixa de frequência de microondas este material apresentou uma ressonância satisfatória. Com isso podemos perceber que o CBT apresenta propriedades bastante relevantes que indicam a sua utilização como antenas ressonadoras dielétricas, osciladores, filtros e capacitores.

Palavra chave: ferroelétrico, pentóxido de vanádio e antenas ressonadoras.

INTRODUÇÃO

De acordo com as necessidades atuais, cada vez mais precisamos miniaturizar circuitos e componentes. Com este propósito decidimos estudar o CBT, material classificado como ferroelétrico de estrutura de camada de bismuto (BLSF) é da família Aurivillius(1) e são compostos pela pseudo-perovskita $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$. O $CaBi_4Ti_4O_{15}$ (CBT) pertencente da família do BLSF(1) com $(Ca_{2+1}/2Bi_{3+2/3})$ localizado no sítio A da perovskita e $m=4$ (figura 1). Portanto, estruturas semelhantes ao BLSF, como o CBT, tem sido muito utilizado em aplicações em dispositivos eletroeletrônicos e sensores piezoelétricos.

Neste trabalho, o principal objetivo é estudar as propriedades do $CaBi_4Ti_4O_{15}$ adicionado com V_2O_5 . Técnicas experimentais foram empregadas visando uma caracterização detalhada das amostras produzidas. Podemos citar a difração do raio-x que utiliza o experimento simples da lei de Bragg com uma difração em pó, onde a intensidade de espalhamento é medida em função de uma única variável – o ângulo Bragg(2).

Além destes, temos o estudo baseado em Espectroscopia de Impedância que consiste em analisar as propriedades dielétricas do material adicionado (constante dielétrica, tangente de perdas, condutividade). As amostras foram investigadas tendo em vistas à aplicação em circuitos eletrônicos operando na faixa de RF. Nesta região do espectro eletromagnético, a miniaturização dos componentes é desejável(3).

Em Microondas (MW), através de analisadores de impedância e de rede utilizando o método Hakki-Coleman (1960) que utiliza um método de medição onde a amostra é posicionada entre duas placas de prata. As propriedades verificadas foram: fator de qualidade elevado (Q), permissividade relativa elevada (ϵ_r) e o coeficiente de temperatura próximo de zero(4).

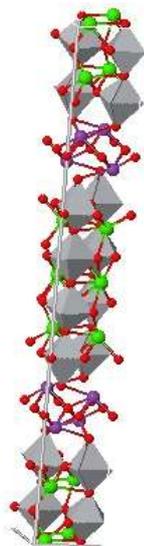


Figura 01- cristal structure of ICSD cole cod 173543 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ – 2004 - Tell

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O CBT foi sintetizado através do método da reação do estado sólido. Este método apresenta uma série de vantagens podemos citar; os menores custos energéticos, sobretudo de energia térmica, eliminação dos custos referentes aos defloculantes e aditivos, menores custos de manutenção, e menor impacto ambiental. A moagem a seco está ligada a possibilidade de alcançarmos granulometrias consideravelmente menores que as obtidas com os sistemas tradicionais.

Para a síntese do CBT, os reagentes passaram por uma moagem e em seguida o material foi calcinado a 800°C . Foi Utilizado um moinho Fritsch Pulverisette 5, classificado como moinho planetário de alta energia. Para a moagem foram utilizadas esferas de zircônia. A moagem foi processado por 8 horas a uma velocidade de 360 rpm, e o produto obtido foi submetido a tratamento térmico por 2 horas a 800°C (5). O tempo de manutenção em forno de 2h, de taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, foram aplicados, de modo a investigar a formação de $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) que apresentou formação de fase única. Para a realização das medidas de raios-x utilizamos o difratômetro modelo X'Pert Pro MPD da Panalytical, com tubo de KalphaCo, o material foi scaneado, 2theta de 20-80 a uma taxa de $\frac{1}{2}$

grau por minuto. A identificação da fase foi feita utilizando o programa X'Pert HighScore 1.0 com a identificação dos picos. Para o refinamento utilizamos o programa DBWS Tools 2.3 baseado no método de Rietveld (6), A figura 2 mostra os padrões de difração das amostras do $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) pura e adicionada com 5% e 10% de pentóxido de vanádio (V_2O_5) observada e calculada pela diferença destes espectros depois de um refinamento usando o método de Rietveld.

Para medidas de impedância das amostras foi feita uma análise em rádio frequência com variação de temperatura foi usado um controlador eletrônico digital microprocessado *COEL HW4200*, interligado a uma estufa, e acoplada a um analisador de impedância *Solartron SI 1260*. O programa *Impedbeta*, da Solartron foi utilizado para operação do analisador e aquisição de dados. As amostras polidas tiveram suas bases pintadas com solução de prata.

As medidas realizadas na faixa de microondas para caracterização dielétrica das amostras foram obtidas com o uso da técnica Hakki-Coleman, com o auxílio de um analisador de rede HP8716ET da *Hewlett-Packard (HP)*, munido de dois cabos coaxiais conectados aos respectivos “*probes*” de transmissão e recepção, juntamente com um sistema Hakki-Coleman, modelo “300C Courtney Ressonator” da Damaskos, Inc. A faixa de frequência do analisador vai de 50 MHz a 13,5 GHz. As amostras utilizadas tiveram que obedecer na suas fabricações, a proporção 2:1 em suas dimensões, ou seja, o diâmetro corresponde ao dobro da altura. Desta forma, foi possível a identificação do modo TE_{011} (modo de propagação de uma componente pela presença de uma direção longitudinal de campo elétrico) para caracterização dielétrica das amostras.

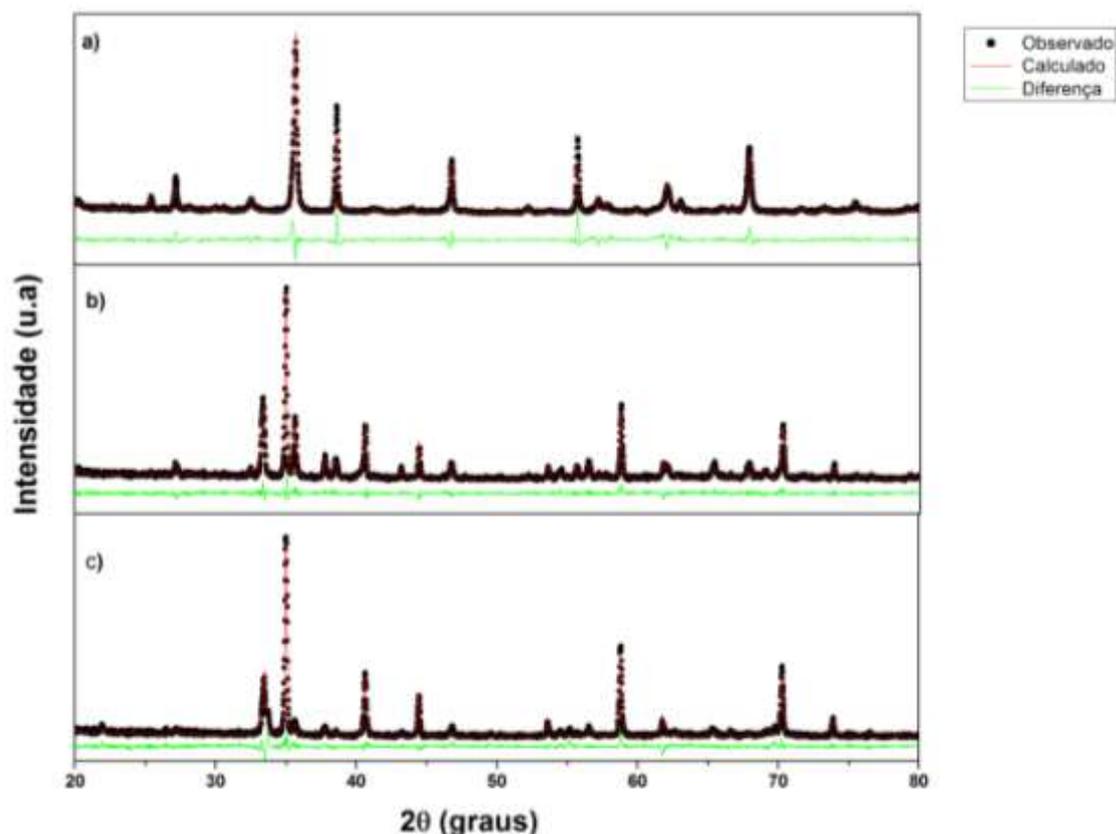


Figura 2- Padrões de difração do (a) pura (CBT), (b) adicionada 5% (CBT5V) e (c) 10%(CBT10V) de pentóxido de vanádio(V₂O₅).

RESULTADOS

A nossa amostra teve sua fase identificada utilizando o ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database* 173543, disponível no portal da Capes, para o refinamento de estrutura.

A figura 2, demonstra o espectro de Raio X obtido do CBT puro e adicionado a 5% e 10% segundo especificações do programa X'Pert HighScore 1.0, obtivemos todos os picos bem definidos e coincidentes com os resultados encontrados na literatura. O difratograma obtido do pó calcinado comprovou a formação de fase única para a amostra pura. A comparação das amostras (b), e (c) com a amostra padrão (a), revela que com o incremento das adições de V₂O₅, as amostras sofreram alterações em alguns picos característicos que visualmente não representa uma transição de fase, como esperado. Percebe-se que, com a maior adição em (c), existe coincidências com a maior parte dos picos da amostra padrão. Com as amostras de menores adições (b), houve um deslocamento de alguns picos o que

pode evidenciar uma transição, com semelhanças de grande parte dos picos da amostra padrão.

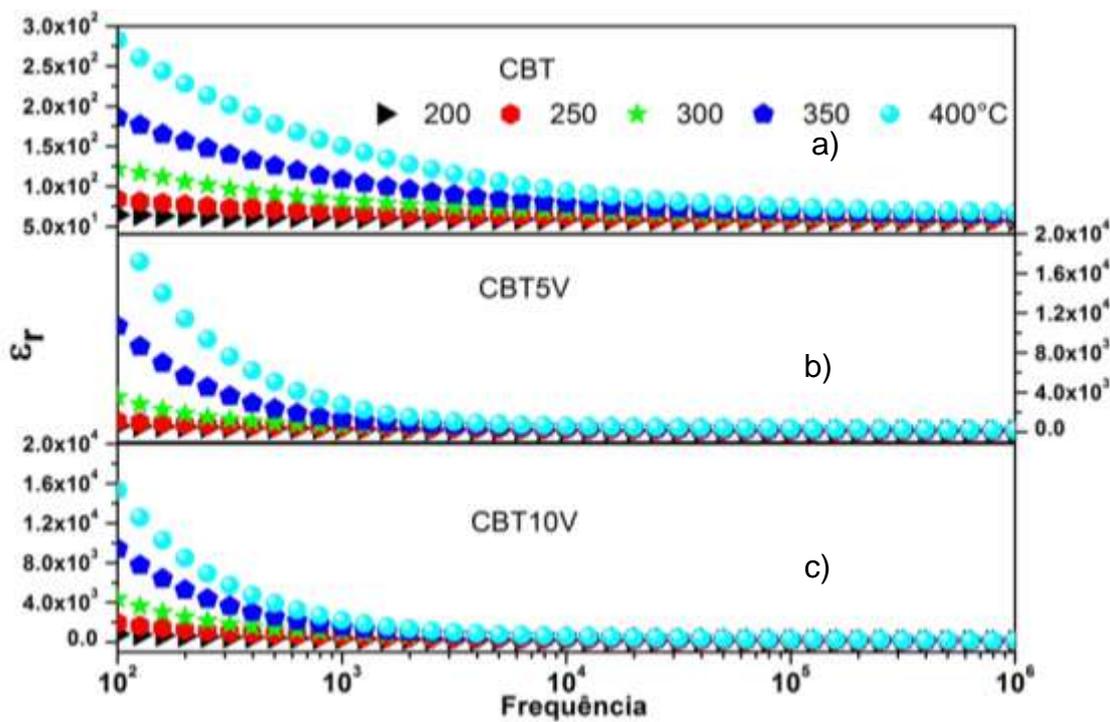


Figura 3- Constante dielétrica (a) pura (CBT), (b) adicionada 5% (CBT5V) e (c) 10%(CBT10V) de pentóxido de vanádio(V_2O_5).

Na figura 3, temos a variação da constante dielétrica com a frequência para diferentes temperaturas e concentrações de V_2O_5 . Como podemos perceber a partir dos gráficos ocorre uma diminuição nos valores da constante dielétrica a medida que aumentamos a adição de pentóxido de vanádio.

Na figura 4, temos a variação da perda dielétrica com a frequência para diferentes temperaturas e concentrações de V_2O_5 . Como podemos perceber a partir dos gráficos ocorre aumento nos valores da perda dielétrica a medida que aumentamos a adição de pentóxido de vanádio.

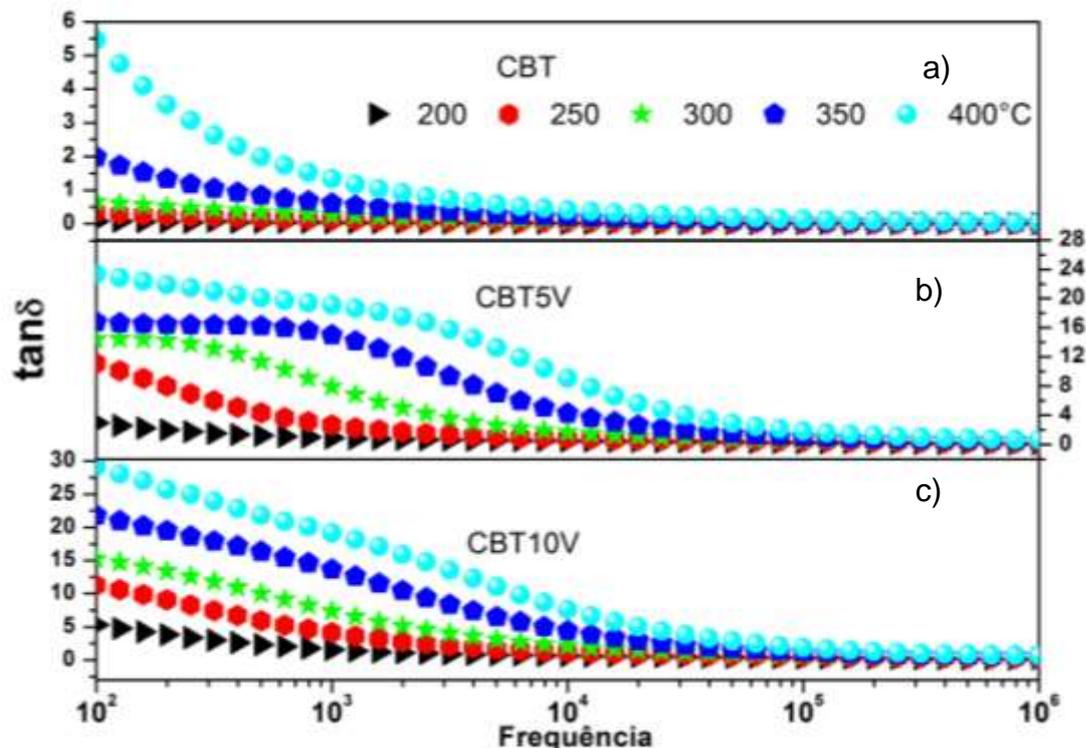


Figura 4- Perda dielétrica (a) pura (CBT), (b) adicionada 5% (CBT5V) e (c) 10%(CBT10V) de pentóxido de vanádio(V_2O_5).

Na tabela 01 temos as medidas do microondas do Hakki-Coleman onde notamos uma leve variação da constante dielétrica do CBT com a adição do V_2O_5 . Na tangente de perda percebemos que os valores aumentaram com a adição do vanádio a 5% e como consequência provocando uma diminuição dos valores do fator de qualidade. Os valores medidos, mesmo com variações menores devido a adição dos elementos, são permissíveis para aplicação em antenas(7).

Tabela 01- Medidas de microondas obtidas a partir do método Hakki-Coleman; onde temos espessura (e), diâmetro (D), ressonância dielétrica TE_{011} (f_r), constante dielétrica (ϵ_r'), tangente de perda ($tg\delta_E$), fator de qualidade (Q_u).

Amostra	e (mm)	D (mm)	f_r (GHz)	ϵ_r'	$tg\delta_E$	Q_d
CBT	8.302	16.065	2.915	76.8	0.0197	50.664
CBT5V	9.002	15.611	2.813	77.4	0.0254	39.405
CBT10V	8.917	15.962	3.242	57.7	0.0227	44.266

CONCLUSÕES

A partir da análise por Difração de Raios-X (DRX) da amostra e através do refinamento de Rietveld confirmou a formação de fase única do $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ de estrutura cristalina ortorrômbica e do grupo espacial $A21am$.

Os valores da permissividade dielétrica real tiveram alteração significativa com adição de V_2O_5 tanto para a região de microondas como para rádio frequência de forma que podemos dizer que a que obteve os melhores resultados é a CBT5V.

Para a tangente de perdas podemos observar o mesmo comportamento apresentado para constante dielétrica.

Para trabalhos futuros pretendemos simular os valores associados as medidas de microondas com softwares Ansoft HFFS onde termos uma representação real do funcionalidade do material na propagação de ondas eletromagnéticas.

AGRADECIMENTOS

A CAPES, ao CNPq e a FUNCAP. Queremos agradecer também ao LOCEM - UFC, ao Laboratório de Raios-X, ao Departamento de engenharia de Teleinformática (DETI-PPGETI) e ao Departamento de Física da UFC.

REFERÊNCIAS

- (1) S.K. ROUT, A. HUSSAIN, E. SINHA, C.W. AHN, I.W. KIME; *“Electrical anisotropy in the hot-forged $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics”*, Cerâmica vol 54, p. 443-450, 2008.
- (2) YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; SANTOS, C. O. P. User’s guide to program DBWS9807a for Rietveld Analysis of X-ray and Nêutron Power Diffraction Patterns, 2000.
- (3) CHATTERJEE, S.; KUO, Y.; LU, J. Thermal annealing effect on electrical properties of metal nitride gate electrodes with hafnium oxide gate dielectrics in nano-metric MOS devices. *Microelectronic Engineering*, v. 85, p. 202–209, 2008.

- (4) COSTA, R. C. S. Desenvolvimento de uma Antena ressoadora dielétrica para aplicações em bluetooth. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2007
- (5) Freitas, D. B.; Campos Filho, M. C.; Sales, J. C.; Silva, P. M. O.; Sombra, A. S. "Caracterização e estudo das propriedades elétricas e dielétricas do $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBTi) adicionado com Bi_2O_3 " ", In: 55º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Porto de galinhas, Pe, 2011. Disponível em <http://www.metallum.com.br/55cbc/detalhes.asp?id=635>. Acesso em 12 de abril de 2011.
- (6) RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J. Appl. Cryst. 2, p. 65-71, 1969.
- (7) LONG, S. A.; MCALLISTER, M. W.; SHEN, L. C. The resonant cylindrical dielectric cavity antenna, IEEE Trans. Antennas Propagat., vol. 31, pp.406-412, 1983

CHARACTERIZATION AND STUDY OF DIELECTRIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) ADDED WITH V_2O_5 .

ABSTRACT

The ceramic $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) is a ferroelectric layer structure Aurivillius bismuth family, the space group $A21am$. This ceramics was prepared by the method of solid state reaction. This ceramic material has a deficiency $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$ cation. The reactants were milled for 6h in a planetary ball mill, high energy and calcined at 800°C for 2 hours in an oven resistive. After determining the phase CBT was added vanadium pentoxide (V_2O_5) in proportions of 5% to 10% by weight. The x-ray diffraction showed the formation of single orthorhombic phase of CBT. Regarding the dielectric properties (dielectric constant and dielectric loss) were measured at 30°C to 400°C , whereby it is noted the presence of thermally activated processes. For measurements in the frequency range of microwaves this material showed a satisfactory resonance. With this we can see that the CBT has properties very

relevant that indicate their use as dielectric resonator antennas, oscillators, filters and capacitors.

Key-words: ferroelectric material, vanadium pentoxide and dielectric resonator antenna