

ESTUDO DA MATRIZ CERÂMICA BiNbO_4 DOPADA COM 0,5% DE MgO EM RADIOFREQUÊNCIA.

A. D. O. Pereira (1); Sales, A. J. M. (2); R. S. R. Freire (1); S. K. O. Menezes (2); C. A. Rodrigues Junior (2); Romeu, M. C. (2); Sales, J. C. (3); A. S. B. Sombra (2)

(1) Departamento de Licenciaturas DEMEL, Instituto Federal de Educação
Ciência e Tecnologia (IFCE),

(2) Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais
(LOCEM),

(3) Departamento de Eng. Civil, Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA).

Endereço Postal Autor: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do
Ceará, Av. Treze de Maio, 2081, Benfica, Campus Fortaleza CEP: 60040-531-
Fortaleza- CE Brasil.

e-mail : alexs_damasio@hotmail.com

RESUMO

O Niobato de Bismuto tem sido explorado como um material dielétrico de grande potencial para LTCCs (Low temperature co-fired ceramic), nesse sentido busca-se um aperfeiçoamento em sua produção para melhorias em suas propriedades dielétricas. O objetivo do trabalho é o estudo da caracterização estrutural e dielétrica da cerâmica BiNbO_4 pura e adicionada com 0,5% de MgO. O preparo do BNO foi feito pelo método convencional cerâmico. Os pós moídos por 5 h, foram calcinados a 850°C por 3 h e caracterizados estruturalmente por Difração de Raios-X (DRX), a qual confirmou a obtenção da fase ortorrômbica. As amostras foram compactadas e sinterizadas para o estudo dielétrico usando a espectroscopia de impedância. O BiNbO_4 puro e adicionado apresentaram permissividade de 14,72 e 18,89 respectivamente e suas tangentes de perda 8×10^{-2} e 2×10^{-2} respectivamente em 10kHz. A amostra adicionada apresentou melhores resultados no estudo dielétrico por conta da melhor densificação da amostra.

Palavras-chave: Óxido de Magnésio, BiNbO_4 , eletrocerâmicas, difração de raios - X.

1. INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento da indústria de Telecomunicações comerciais e/ou militar tem exigido incessantes estudos para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos passivos de miniaturização, alto desempenho eletromagnético, confiabilidade e baixo custo. Para tanto, as pesquisas no setor de tecnologia dos sistemas de comunicação devem avançar com grande velocidade, devido às exigências de mercado para a garantia de sistemas que operem adequadamente em frequências bem definidas.

Muitos materiais para radiofrequência e micro-ondas têm sido amplamente usados em uma variedade de aplicações nestes segmentos, principalmente após o desenvolvimento de dispositivos de alta velocidade e circuitos de alta frequência. 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.

Cerâmicas dielétricas a base de Bismuto são candidatas a materiais de baixa temperatura de sinterização (low firing temperature) e têm sido estudadas em aplicações para materiais pizeoelétricos, capacitores cerâmicos e circuitos integrados em multicamadas utilizando a tecnologia LTCC (low-temperature co-fired ceramic). 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_f) e baixo valor para coeficientes de temperatura de frequência de ressonância.

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.

Para as cerâmicas avançadas, destacam-se as de estrutura cristalina estibiotantalita pertencentes à família ABO_4 ($A = Bi^{3+}$ ou Sb^{3+} e $B = Nb^{5+}$, Ta^{5+} ou Sb^{5+}), compostos de ferroelétricos e antiferroelétricos. A estrutura consiste em camadas de vértices partilhados e o BO_6 é um octaédrico distorcido e paralelo ao plano (001) da célula unitária ortorrômbica. Eles apresentam várias transições de

fases estruturais e dielétricas e possuem excelentes propriedades ferroelétricas, piezoelétricas, piroelétricas e eletro-ópticas à temperatura ambiente.

Investigações anteriores da estrutura revelam que em baixas temperaturas, o BNO apresenta estrutura Ortorrômbica, tendo a partir de 1020°C uma mudança de fase para Triclínica. A cerâmica BiNbO_4 (BNO) vem sendo estudada com entusiasmo por ser uma cerâmica dielétrica com baixa temperatura de sinterização, altas constantes dielétricas, bons fatores de qualidade e perda dielétrica, sendo otimizadas com adição de óxidos e fundentes para obtenção de melhor densificação.

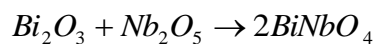
Pertencentes à família ABO_4 , as cerâmicas a base de niobato de bismuto (BiNbO_4) têm sido exploradas como potenciais dielétricos para LTCCs devido a sua baixa temperatura de sinterização (<1000 °C), permitindo sua sinterização junto com cobre (ponto de fusão 1063 °C) como eletrodo, além de possuir a permissividade dielétrica em microondas desejável ($\epsilon_r' \sim 43$). Os parâmetros que podem ser refinados a partir do uso de aditivos são a temperatura de mudança de fase e os valores dielétricos como fator de perda dielétrica, constante dielétrica, fator de qualidade e coeficientes de temperatura de frequência de ressonância.

O objetivo maior neste trabalho é estudar a influencia da adição de 0,5% de MgO na sinterização e densificação do material cerâmico BiNbO_4 . Técnicas experimentais como a Difractometria de Raios-X (DRX) para caracterização e análises de fases do material e a investigações através de microscopia eletrônica de varredura para identificação de melhoramento de grãos na superfície do material foram usadas. As amostras visavam aplicações em capacitores cerâmicos para circuitos eletrônicos ou antenas ressoadoras, neste sentido, a utilização destes materiais já vem sendo discutida em outros trabalhos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das Amostras

Os materiais de partida foram óxido de bismuto, Bi_2O_3 (Vetec, 98% de pureza) e óxido de nióbio, Nb_2O_5 (Aldrich, 99,9% de pureza). Estes pós foram misturados em razão estequiométrica necessária para a obtenção da fase α do BNO e submetidos ao processo de moagem. A reação química que melhor descreve a síntese, ignorando outros mecanismos que possam envolver reações intermediárias e laterais, é representada pela equação a seguir:



O processo de moagem foi realizado através de moinho planetário Fritsch Pulverisette, com aproximadamente 98g de esferas de zircônio em um recipiente de poliacetal por 5h, sua velocidade angular foi de 360rpm. 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 em cadinho de alumina onde sofreu uma calcinação com temperatura controlada a 850°C durante 3h, partindo da temperatura ambiente com uma taxa de 4°C/min.

Depois de calcinado, parte do pó, foi investigado por Difração de Raios-X (DRX) usando um Difrátômetro 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 CoK_α usando a geometria de Bragg – Brentano numa taxa de 0.02°/min e uma faixa linear de 20° a 80° em 2θ. A confirmação da fase α do BiNbO_4 e caracterização da estrutura cristalina foi feita usando o programa *DBWS9807a* que utiliza o método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas.

Após a calcinação uma quantidade de 0,5% em massa de MgO foi adicionada a amostra pura, 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 na superfície das amostras, provocadas pela adição.

Em seguida cerca de 5% em massa de álcool polivinílico (PVA) foi utilizado como ligante para reduzir a fragilidade das pastilhas bem como promover plasticidade ao pó cerâmico, facilitando a sua compactação e posterior retirada do molde metálico após o processo de prensagem uniaxial que foi realizado com 1500 Kg/cm^2 , fornecendo uma conformação de pastilha cilíndricas ao material.

Após a prensagem, as pastilhas foram ao forno para sinterização à temperatura de 950°C por 3 h, para eliminar umidade, resultando numa densificação (> 89% da densidade teórica).

Após esse processo, as amostras apresentavam um diâmetro da ordem de 15 mm e espessura de 7,5 mm. O ligante orgânico foi eliminado durante o processo de

sinterização das pastilhas sem causar nenhuma influência perceptível nas propriedades físicas das amostras.

Após a sinterização as amostras foram polidas e depois recobertas com tinta de prata, permitindo assim a realização das medidas elétricas, em temperatura ambiente em uma faixa de frequência de 100 Hz para 1 MHz.

2.2 Medidas de Radiofrequência a temperatura ambiente.

A parti do estudo de espectroscopia de impedância, foram medidas a capacitância das amostras. Com a capacitância foram calculadas as constantes e perdas dielétricas. Para obter a impedância elétrica Z , que é uma quantidade complexa cujas partes real e imaginária correspondem diretamente às componentes real e imaginária da permissividade complexa, temos:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \left(\frac{A}{t}\right) [\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)]$$

O ângulo de perdas é uma grandeza requerida para as aplicações de engenharia, a partir do qual ocorre a defasagem da densidade de fluxo elétrico D em relação ao campo E . A tangente deste ângulo de perdas é dada por:

$$\operatorname{tg} \delta = C''(\omega)/C'(\omega) = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega).$$

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra cerâmica de BNO calcinada foi caracterizada através da técnica de Difração de Raios-X (DRX). O gráfico da Figura 1 ilustra o difratograma obtido para o pó do BNO após a moagem de alta energia e a calcinação. Durante o processo de refinamento as amostras de BNO foram comparadas com o padrão disponível na literatura (*Inorganic Crystal Structure Database - ICSD*). Conforme foi identificado nos picos mais intensos o perfil de difração obtido confirmou a presença da fase ortorrômbica BiNbO_4 e da fase tetragonal $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, sendo a fase BiNbO_4 majoritária.

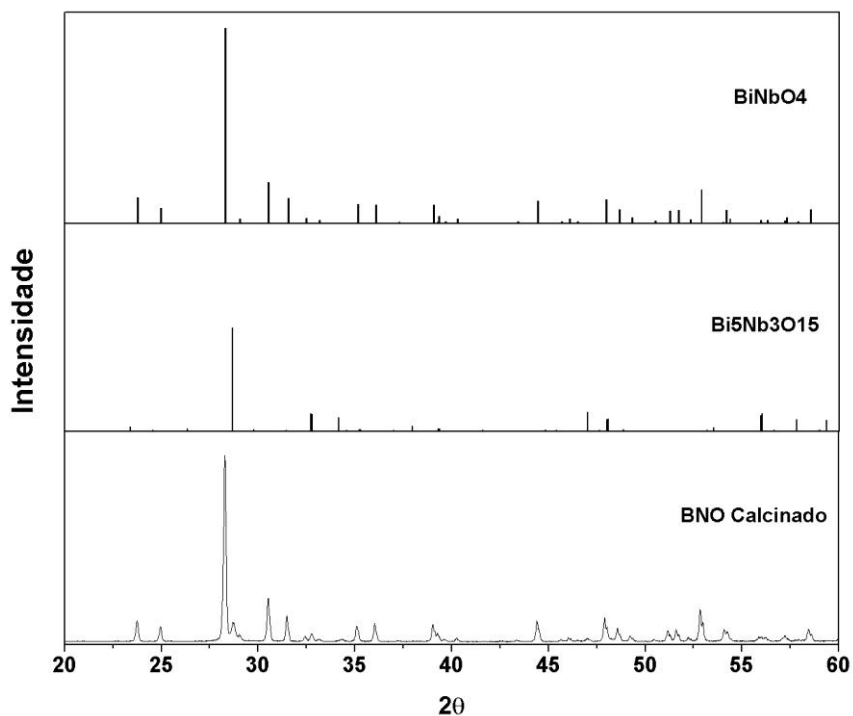


Figura 1 – Difratoograma do BNO após calcinação e do padrão ICSD das fases BiNbO_4 e $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$.

A figura 2 ilustra o gráfico gerado pelo refinamento de Rietveld usado para analisar quantitativamente as fases do BNO calcinado. O refinamento confirmou o aparecimento de 95% em massa molar da fase ortorrômbica BiNbO_4 e 5% da fase tetragonal $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. O mesmo apresenta uma boa concordância entre o valor observado e o calculado, uma vez que a diferença entre os valores das duas fases foi mínima.

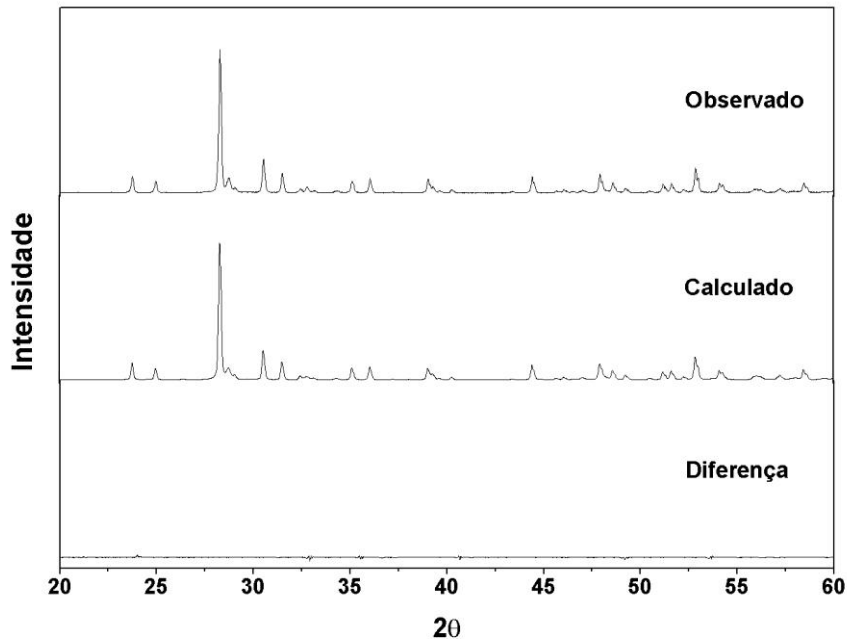


Figura 2 – Gráfico do refinamento de Rietveld para o BNO calcinado, onde é apresentado o gráfico observado, calculado e a Diferença (Observado – Calculado).

Os parâmetros estruturais da fase majoritária BiNbO_4 são apresentados na tabela 1, onde há o aparecimento da simetria cristalina ortorrômbica e os parâmetros estruturais obtidos. A boa convergência para os valores calculados são confirmados pelos índices de confiança R_{wp} , R_{exp} e S (“Goodness-of-fit”).

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

Parâmetros Estruturais					
a	5.6805	b	11.7122	c	4.9840
α	90	β	90	γ	90
Density (g/cm^3)	9.271	Mass (%)	84.88	Molar (%)	95.46
R-P (%)	8.83	R-WP (%)	12.17	R-EXPECTED (%)	8.76
S	1.39	D – W	0.32	Space group	P N N A (52)

A Figura 3 apresenta uma comparação do padrão de difração das amostras BiNbO_4 (SBNO) e $\text{BiNbO}_4 + 0,5\% \text{MgO}$ (SBNOM) sinterizadas a 925°C . Através do gráfico SBNOM, podemos perceber o surgimento de um pico referente a adição de MgO ao BNO. Vale apenas ressaltar que todos os picos do SBNO aparecem na

amostra SBNOM. Isso sugere que a estrutura do SBNO não foi alterada pela adição do MgO.

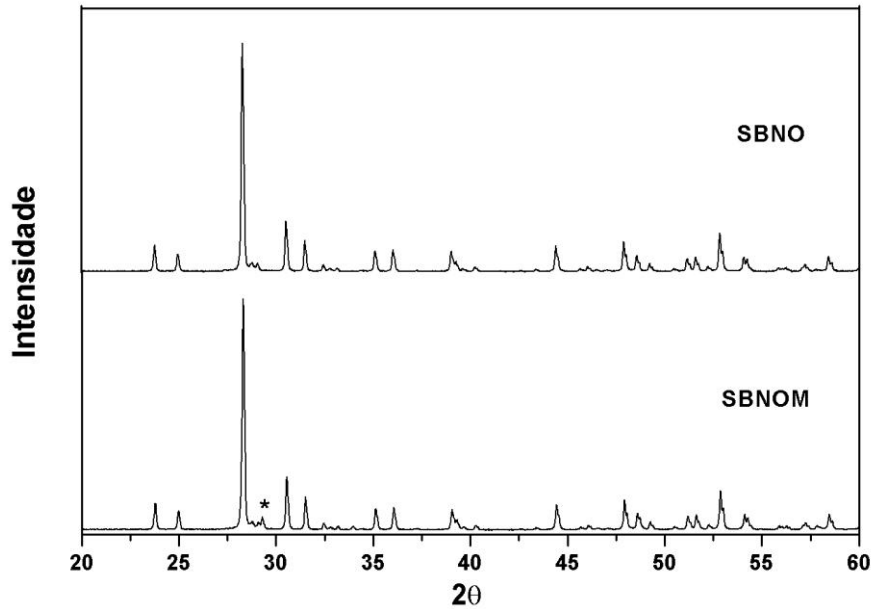


Figura 3 – Padrões de difração das amostras BiNbO₄ (SBNO) e BiNbO₄ + 0,5% MgO (SBNOM) sinterizadas a 925°C.

3.2 Análise Dielétrica

A análise dielétrica das amostras SBNO e SBNOM realizadas em temperatura ambiente e em rádio frequência com variação de 100Hz à 1MHz, são apresentadas na figura 4. A amostra adicionada 0,5% de MgO apresentou maiores valores de permissividade em comparação com a amostra pura BNO, em frequências acima de 200 Hz.

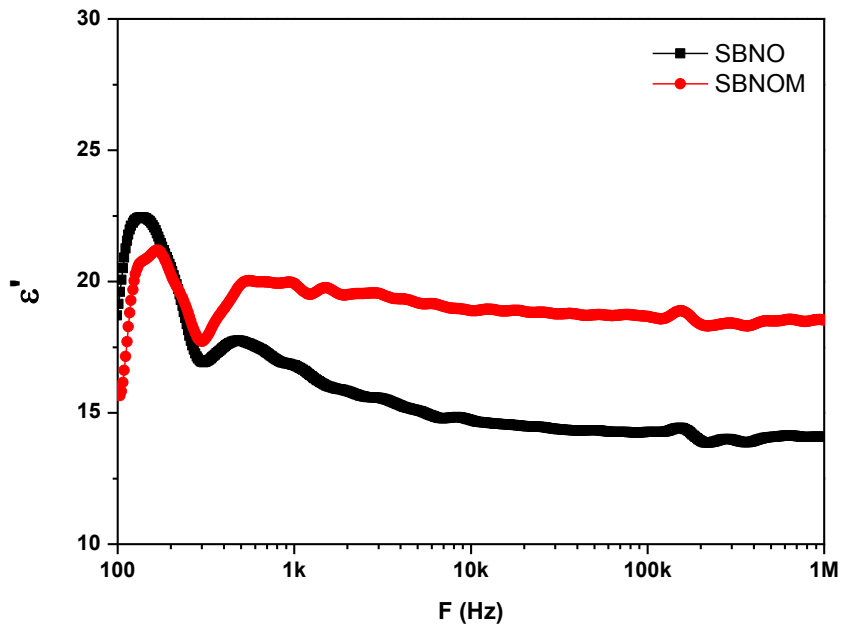


Figura 4- Permissividade x frequência das amostras SBNO e SBNOM.

A tabela 2 detalha os valores de permissividade e perda obtidos na análise dielétrica através da espectroscopia de impedância.

Tabela 2 - Valores das propriedades dielétricas obtidas para as amostras SBNO e SBNOM.

Amostras	100Hz		10kHz		1MHz	
	ϵ'	Tan δ	ϵ'	Tan δ	ϵ'	Tan δ
SBNO	6,49	3,22	6,74	0,17	5,87	0,01
SBNOM	15,67	1,51	18,89	0,02	18,53	0,006

4. CONCLUSÕES

Nosso trabalho apresentou as conclusões listadas a seguir:

- As amostras de BNO, tiveram suas fases obtidas através do método convencional de reação de estado sólido a temperatura ambiente.
- A Difração de Raios-X e o refinamento de Rietveld confirmaram o aparecimento da fase majoritária α -BNO com estrutura cristalina ortorrômbica.

- Os valores obtidos na permissividade nas amostras BNO pressupõem melhor densificação das amostras com a adição de 0,5% de MgO, pois a mesma apresentou melhor permissividade dielétrica e baixo valor para tangente de perda, com possível aplicabilidade em capacitores cerâmicos ou antenas ressoadoras em microondas.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. 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.

ABSTRACT

STUDY OF CERAMIC MATRIX BiNbO₄ doped 0.5 % MgO IN THE RADIO

The Bismuth Niobate has been explored as a dielectric material of great potential for LTCCs (Low temperature co-fired ceramic), accordingly we seek an improvement in production to improvements in their dielectric properties. The objective is to study the structural characterization and dielectric ceramics pure BiNbO₄ and added with 0.5% MgO. The preparation of BNO was done by conventional ceramic method. The powders milled for 5 hours, calcined at 850 °C for 3 h and structurally characterized by X-ray diffraction (XRD), which confirmed obtaining orthorhombic phase. The samples were compacted and sintered to the dielectric study using impedance spectroscopy. Pure BiNbO₄ and added had permittivity of 14.72 and 18.89 respectively and loss tangent 8×10^{-2} and 2×10^{-2} respectively at 10kHz. The added sample showed better results in the dielectric study due to the better densification of the sample.

Keywords: Magnesium Oxide, BiNbO₄, electroceramics, diffraction - X.