

CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DO $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) ADICIONADO DE PbO E V_2O_5 PARA APLICAÇÕES EM RÁDIO FREQUÊNCIA (RF)

C.A.Rodrigues Junior^{1,2}; Silva, M. A. S.²; Freitas, D. B.¹; Fernandes, T.S.M¹; Sales, J.C³; Sombra, A.S.B^{1,2}.

¹ Departamento de Engenharia de Teleinformática, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, CEP: 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil

² 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.

³ Universidade Estadual Vale do Acaraú
cauby@fisica.ufc.br

Resumo

Esse trabalho tem como objetivo estudar as propriedades dielétricas e elétricas em rádio frequência (RF) do composto $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) adicionado com PbO e V_2O_5 . A cerâmica SBTi, perovskite com deficiência de cátion $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$, foi preparada pelo método de reação em estado sólido e em seguida adicionado com PbO (0, 2, 5, 10 e 15% em peso) e com V_2O_5 (na faixa de 0, 2%, 5%, 10% e 15% em peso). As amostras foram estudadas através de difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Um estudo baseado em Espectroscopia de Impedância também foi realizado. A análise de raios-X indica que todas as amostras possuem sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial $A21am$. A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina com parâmetro de rede $a = 5.4400 \text{ \AA}$, $b = 5.4326 \text{ \AA}$ e $c = 41.2169 \text{ \AA}$. A microscopia eletrônica de varredura mostra os grãos de forma globulares e de forma de cristais, com uma certa uniformidade no tamanho de grão que se apresenta bastante diminuto, entre 1 e 2 μm aproximadamente. As propriedades dielétricas: constante dielétrica (K') e perda dielétrica ($\tan \delta$) foram medidas à temperatura ambiente na faixa de frequências de 40 Hz – 110 MHz, bem como a condutividade a.c e apresentam propriedades bastante relevantes, como a constante dielétrica acima de 50, para a produção de possíveis dispositivos capacitivos. Todas as amostras foram investigadas tendo em vista possíveis aplicações em circuitos eletrônicos.

Palavra chave: caracterização da perovskite SBTi, miniaturização, rádio frequência.

1. INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos para rádio-frequência (RF) têm sido amplamente usados em uma variedade de aplicações, desde dispositivos comerciais de telecomunicações até sistemas militares. O desenvolvimento no domínio da miniaturização de dispositivos foi um dos maiores desafios em materiais contemporâneos da ciência.

A necessidade constante de miniaturização continua proporcionando a força motriz para a descoberta e desenvolvimento de materiais cada vez mais sofisticados para realizar a mesma função ou mesmo melhorar com tamanho e peso reduzido. Cerâmicas de óxidos dielétricos revolucionaram a indústria de rádio-frequência, reduzindo o tamanho e o custo de filtros, capacitores e transistores [1].

A estrutura cristalina de uma série de cerâmicas do tipo perovskite com deficiência de cátion $A_5B_4O_{15}$ ($A = \text{Ca, Ba, Sr e Pb}$. $B = \text{Nb, Ta..}$) têm sido extensivamente estudados [2,3]. O $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) é uma típica perovskite com deficiência de cátions. É um material piezelétrico e ferroelétrico [4]. $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) é amplamente estudado por muitos pesquisadores para possíveis aplicações em dispositivos piezelétricos [5] O SBTi tem uma estrutura cristalina semelhante a $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [BIT] que é outra estrutura típica ferroelétrica [6]. Filmes finos de SBTi se caracterizam por apresentar uma melhor resistência à fadiga que o BIT [7,8]. O SBTi é um membro da família chamada Aurivillius com formula geral $\text{Bi}_4\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m-1}$. Essa estrutura cristalina pode ser considerada com a junção das camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ e $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m-1})$ uma perovskite, onde A pode ser um elemento mono, di ou trivalente permitindo coordenação dodecaédrico, B é um elemento de transição adequado para coordenação octaédrica e m é um inteiro que representa o numero de perovskite[9]. Sua alta temperatura de Curie ($T_c = 520^\circ \text{C}$ á 620°C) faz com que seja mais útil em uma ampla faixa de temperatura [10,11].

A escolha de um aglutinante orgânico é também importante em vista da possibilidade da formação de imperfeições que podem se localizar dentro dos poros, e vir a desenvolver estados de tensão na amostra, suficientes para degradar sua permeabilidade magnética [12].

As aplicações comerciais das cerâmica com propriedades ferroelétricas, podem ser encontradas em memórias de acesso randômico afim de substituir memórias magnéticas, assim como, na fabricação de capacitores para a indústria

eletrônica devido as suas altas constantes dielétricas, o que é importante diante tendência efetiva de miniaturização e grande funcionalidade de produtos eletrônicos.

Neste trabalho, nosso objetivo maior é estudar as propriedades de uma série do material $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ foi adicionado com óxido de vanádio (V_2O_5) e óxido de chumbo (PbO) e discutir a influência da concentração destes óxidos e do aglutinante escolhido. Diversas técnicas experimentais foram empregadas visando estudar as propriedades elétricas e dielétricas das amostras produzidas. Podemos citar a Difratomia de Raios-X (DRX), a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Raman. Um estudo baseado em Espectroscopia de Impedância também foi realizado. As amostras foram investigadas com vistas à aplicação em circuitos eletrônicos operando na faixa de RF. Nesta região do espectro eletromagnético, a miniaturização dos componentes é desejável e, neste sentido, a aplicação destes materiais já vem sendo discutida em outros trabalhos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de óxido de Bismuto (Bi_2O_3) [ALDRICH 99,9%], Óxido de Titânio (TiO_2) [VETEC 99,9%] e Carbonato de Estrôncio (SrCO_3) [ALDRICH 99,9%] foram pesados e misturados estequiometricamente.

Sendo para isso usado um moinho planetário, de bolas, de alta energia (moinho planetário *Fritsch Pulverisette 6*). A moagem é realizada com o intuito de prover homogeneidade a mistura de pós. Os pós moídos foram postos em um cadinho e a calcinação foi promovida por 3 horas, partindo da temperatura ambiente com uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Após a etapa de calcinação, adicionamos PbO (0, 2, 5, 10 e 15% em massa) e V_2O_5 (0, 2, 5, 10 e 15% em massa), com o propósito de estudar as mudanças nas propriedades estruturais, elétricas e dielétricas das amostras cerâmicas finais. Em seguida foram feitas pastilhas com formas cilíndricas de 12 mm de diâmetro e espessura em torno de 1 mm a 1.5 mm, sendo adicionado 3% em massa de Álcool Polivinílico (PVA) em cada pastilha para promover uma melhor aglutinação, sendo levadas a uma prensa hidráulica e submetidas à pressão de 3 toneladas por 5 minutos. As pastilhas foram sinterizadas no forno por 3 horas. Nas pastilhas foram feitas as medidas com Difrátograma de Raios-X (DRX), Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) usando Microscópio Eletrônico de Varredura (*Vega XMU/Tescan, Bruker*), então, as pastilhas foram polidas para obter

superfícies planas, e cola de prata foi passada em ambos os lados para garantir um bom contato elétrico para realização das medidas elétricas e dielétricas em radio frequência (RF), a temperatura ambiente, usando-se um analisador de impedância de precisão Agilent 4294A conectado a um microcomputador, na faixa de frequências de 40 Hz – 110 MHz. As medidas dielétricas que tem relevância em nesse trabalho são: condutividade elétrica (σ), constante dielétrica (K') e tangente perda dielétrica [$\text{tg}(\delta)$]. O valor da constante dielétrica, K' , foi calculada a partir da capacitância medida $C(\omega)$, da espessura das pastilhas (t) e da área dos eletrodos. $C(\omega)$ foi obtido a partir da impedância elétrica $Z(\omega)$, e é uma quantidade complexa cujas partes real e imaginária correspondem diretamente às componentes real e imaginária da permissividade complexa:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \left(\frac{A}{d}\right)[K'(\omega) - jK''(\omega)] \quad (\text{A})$$

Onde;

$$K' = C'(\omega) \cdot \left(\frac{d}{A}\right) \quad (\text{B})$$

$$K'' = C''(\omega) \cdot \left(\frac{d}{A}\right) \quad (\text{C})$$

$K'(\omega)$ corresponde a capacitância ordinária (energia armazenada), enquanto a componente imaginária $K''(\omega)$ a perdas dielétricas (energia dissipada), A e d são área transversal e espessura das amostras, $j = (-1)^{1/2}$, $\omega = (2\pi f)$ frequência angular. A permissividade dielétrica relativa é dada por:

$$K'^* = C^*(\omega)/C_0 \quad (\text{D})$$

e C_0 (capacitância geométrica) = $\varepsilon_0 (A/d)$. O módulo elétrico $M^*(\omega)$ expressado no formalismo complexo é:

$$M^*(\omega) = 1/[K'(\omega) - jK''(\omega)] = M(\omega)' - jM(\omega) \quad (\text{E})$$

Tabela I. Código das amostras com os aditivos e aglutinantes estudadas.

AMOSTRAS	CÓDIGOS	AGLUTINANTE
SBTi	SBTi	PVA
SBTi+2%PbO	SBTi2P	PVA
SBTi+5%PbO	SBTi5P	PVA
SBTi+10%PbO	SBTi10P	PVA
SBTi+15%PbO	SBTi15P	PVA
SBTi+2%V ₂ O ₅	SBTi2V	PVA
SBTi+5%V ₂ O ₅	SBTi5V	PVA
SBTi+10%V ₂ O ₅	SBTi10V	PVA
SBTi+15%V ₂ O ₅	SBTi15V	PVA

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E ANALISE RIETVELD

A Fig. 1 mostra o difração de raios-X da amostra SBTi, padrão ICSD - Inorganic Crystal Structure Database/ Capes, número 51863 e o obtido, a temperatura ambiente. A identificação de todos os picos mais intensos pela difração obtida indica a presença isolada da fase SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBTi) com simetria espacial *A2₁am* ortorrômbica e estrutura de quatro camadas Aurivillius com comportamento ferroelétrico.

A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina com parâmetro de rede $a = 5.4400 \text{ \AA}$, $b = 5.4326 \text{ \AA}$ e $c = 41.2169 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; Densidade calculada = 7.751 gr/cm^3 ; Volume da cela unitária = 1218.085 \AA^3 .

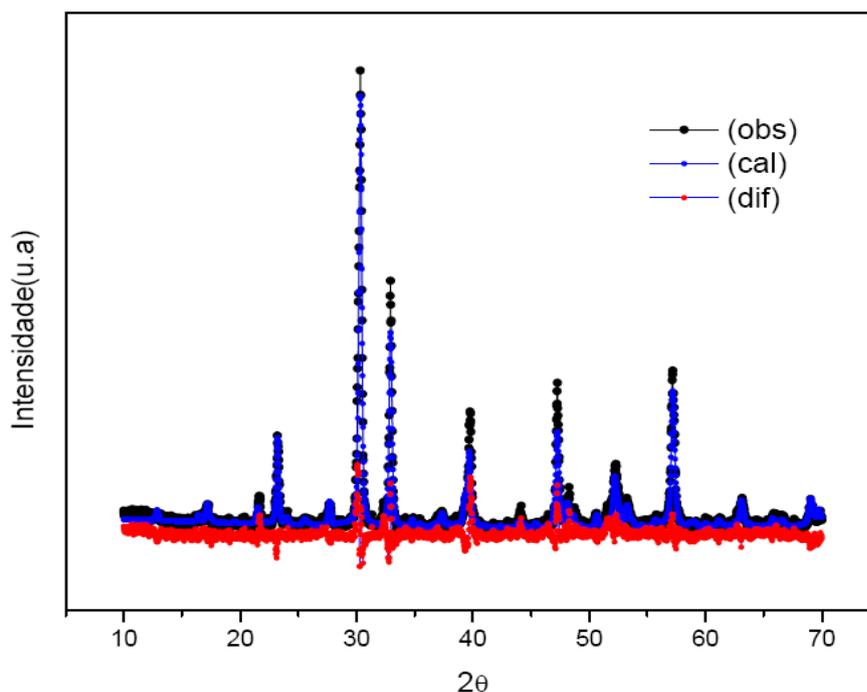


Fig. 1. Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, (obs) observado, (cal) calculado e (dif) diferença entre (obs) e (cal).

Ainda foram obtidos os índices de convergência $R_{wp} = 22,63\%$ (weighted residual error), $R_{exp} = 13,37\%$ (value expected for R_{wp}), $S = 1,69$ (goodness of fit), onde S é dado pela razão R_{wp} e R_{exp} , obtido com o programa *DBWS9807a* para análise de DRX através do método de Rietveld de refinamento para amostras policristalinas.

3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

No espectro do Raman da amostra pura de SBTi mostrado na Fig.8, exibe os modos phonon em aproximadamente 21cm^{-1} , 54cm^{-1} , 269cm^{-1} , 555cm^{-1} e 866cm^{-1} e vários picos fracos semelhantes aos relatados por Kojima et al [13]. O modo em $56,5\text{cm}^{-1}$ é devido a o deslocamento de íons Bi^{3+} em camadas Bi_2O_2 , e aqueles entre 90 e 200cm^{-1} estão relacionadas com a vibração dos íons Um dos locais dos blocos de pseudo-perovskita [14]. O modo de 268cm^{-1} resulta da torção de flexão, enquanto que a 560 e 867cm^{-1} são os modos de estiramento dos octaedros TiO_6 [15,16].

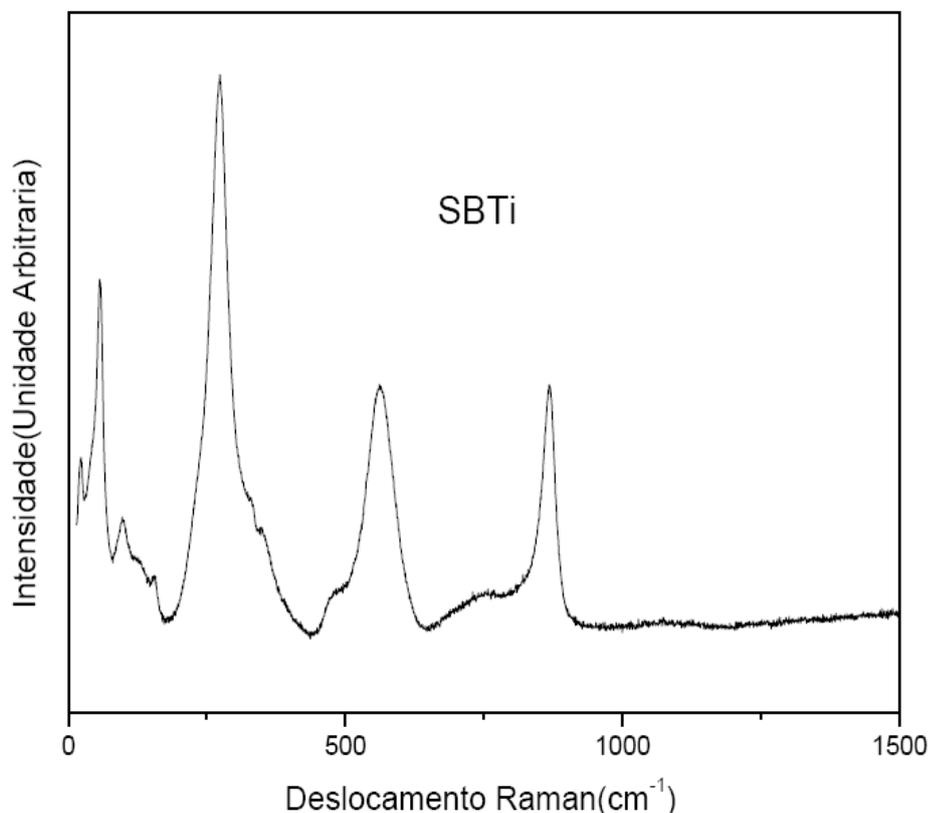


Fig.2. Espectro o Raman da amostra de SBTi a temperatura ambiente.

3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia dos grãos das amostras sinterizadas estudadas foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 3 ilustra as micrografias da amostra SBTi. As mesmas possuem fator de ampliação de 5000x.

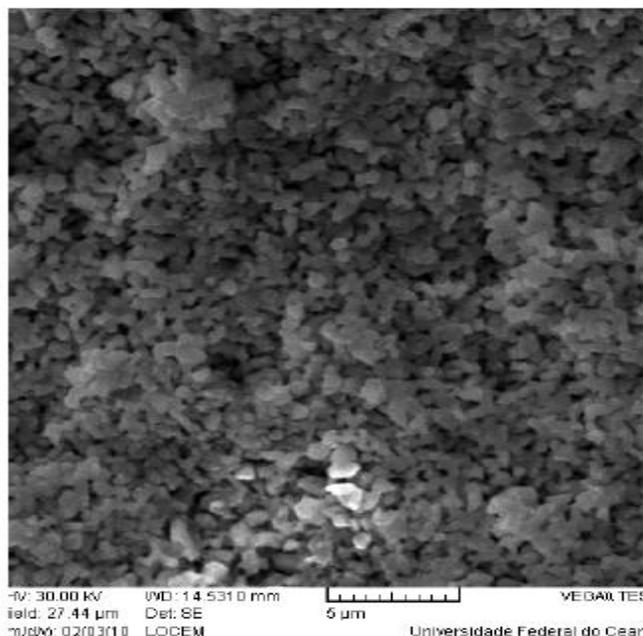


Fig.3. Micrografia por MEV de SBTi "pastilha"(Fator de ampliação: 5000x, Escala 5µm).

A amostra da Fig.3. (SBTi) apresenta uma forma globular, com uma certa uniformidade no tamanho de grão que se apresenta bastante diminuto, entre 1 e 2 µm aproximadamente. Observa-se também a presença de poros, oriundos possivelmente da volatilização do material usado para ajudar na compactação em todas as pastilhas, após o tratamento térmico.

3.4. ANÁLISE DIELÉTRICA E ELÉTRICA

A constante dielétrica relativa ou permissividade relativa K' das amostras SBTi, SBTi2P, SBTi5P, SBTi10P e SBTi15P em função da frequência é mostrada na Fig.4. Já na Fig.5 é mostrado K' das amostras SBTi, SBTi2V, SBTi5V, SBTi10V e SBTi15V também em função da frequência. As amostras adicionadas de PbO apresentaram um incremento nessa propriedade (K') a medida que a concentração do óxido foi aumentada. Passando de aproximadamente $60\text{mm}^2/\text{F}$ na amostra

padrão (SBTi) para cerca de $270 \text{ mm}^2/\text{F}$ na amostra (SBTi15P). Mostrando com isso uma boa possibilidade em miniaturização em dispositivos eletrônicos tais como capacitores.

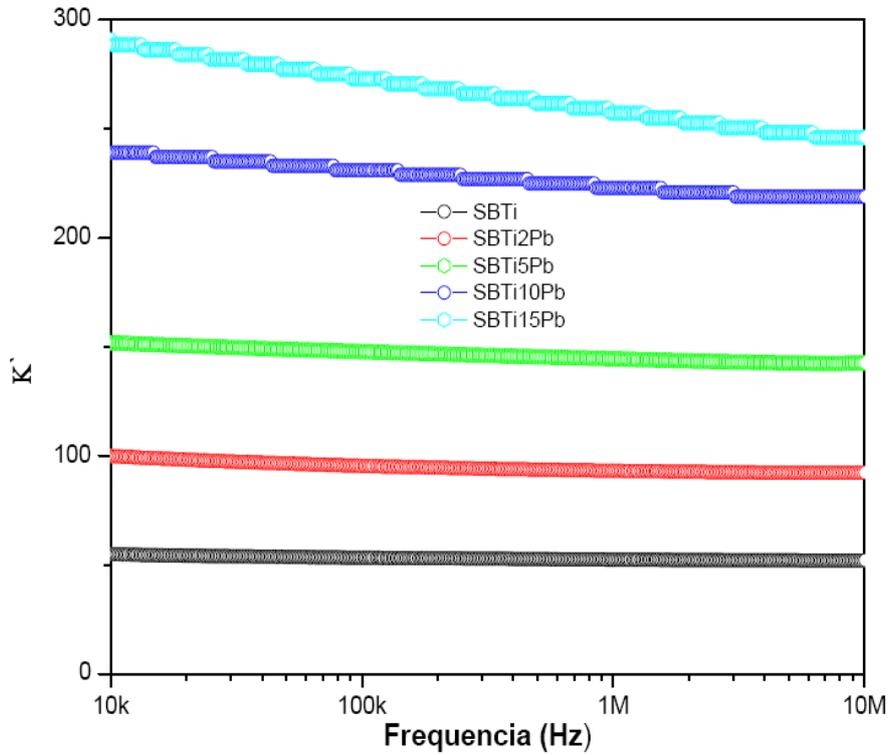


Fig.4. Constante dielétrica K' das amostras SBTi, SBTi2P, SBTi5P, SBTi10P e SBTi15P SBTi15P em função da frequência à temperatura ambiente.

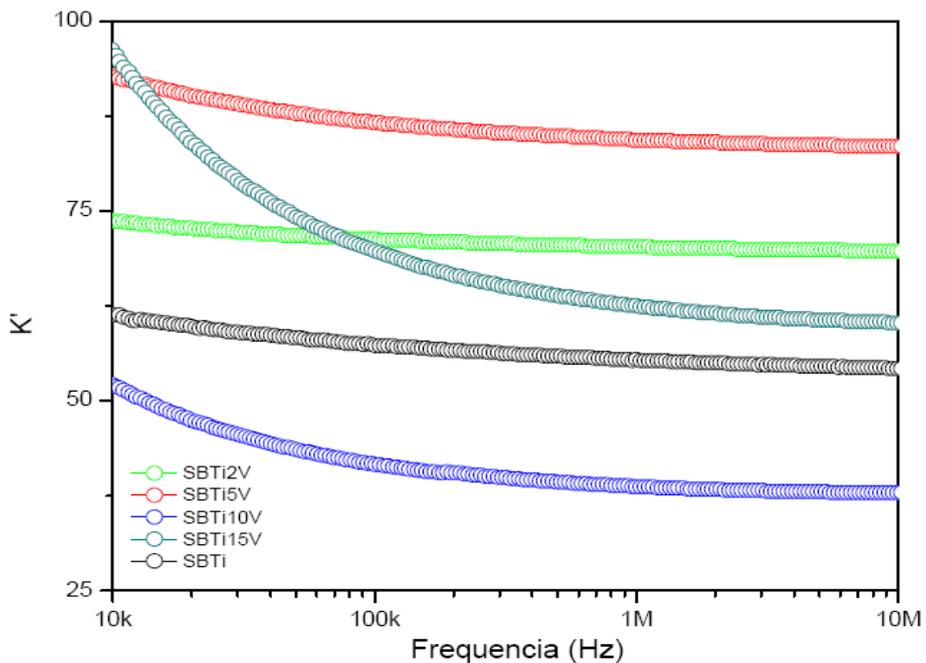


Fig.5. Constante dielétrica K' das amostras SBTi, SBTi2V, SBTi5V, SBTi10V e SBTi15V em função da frequência à temperatura ambiente.

Nas Fig. 6 e 7 temos os gráficos da condutividade elétrica das amostras adicionadas com o PbO (SBTi2P, SBTi5P, SBTi10P e SBTi15P) e V_2O_5 (SBTi2V, SBTi5V, SBTi10V e SBTi15V), respectivamente, comparadas ao padrão (SBTi).

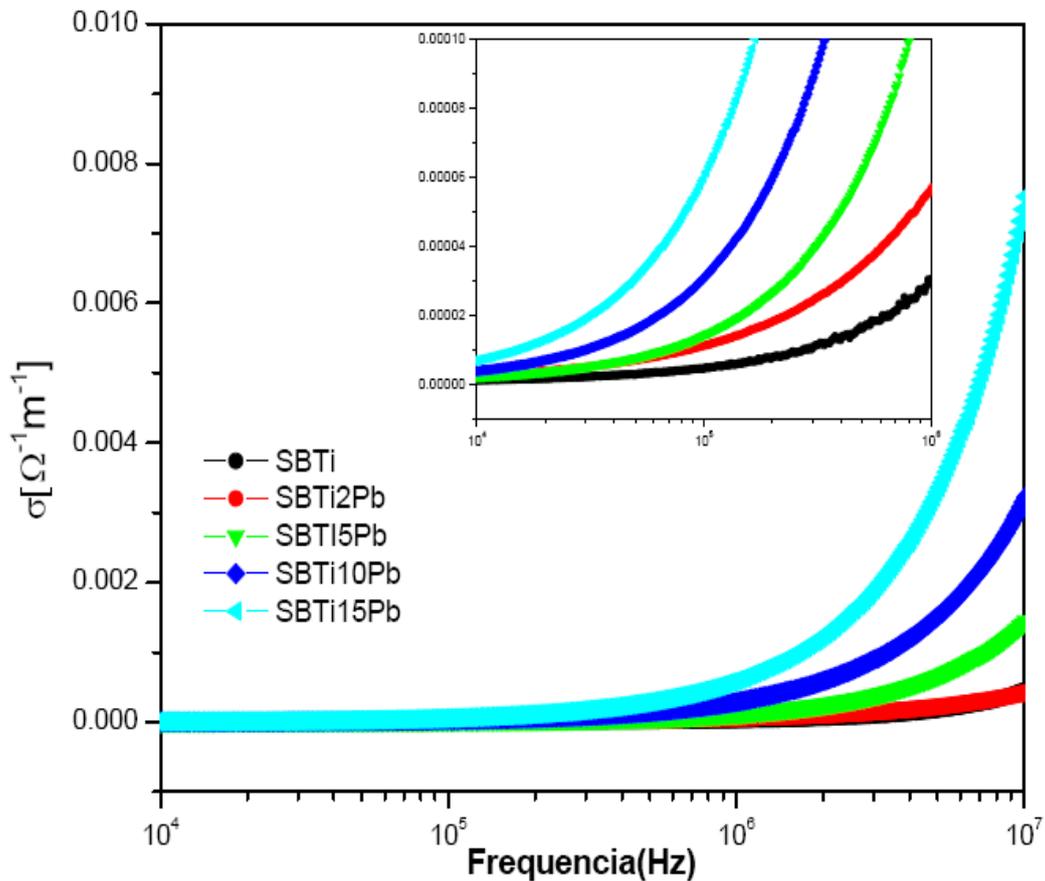


Fig.6 .Variação da condutividade elétrica com a frequência das amostra SBTi, SBTi2P, SBTi5P, SBTi10P e SBTi15P.

Tanto as amostras adicionadas de PbO quanto as aditivadas de V_2O_5 apresentaram a condutividade pouco superior ao padrão (SBTi). O destaque é para as amostras SBTi15P e SBTi15V, pois, apresentam um maior acréscimo na condutividade elétrica.

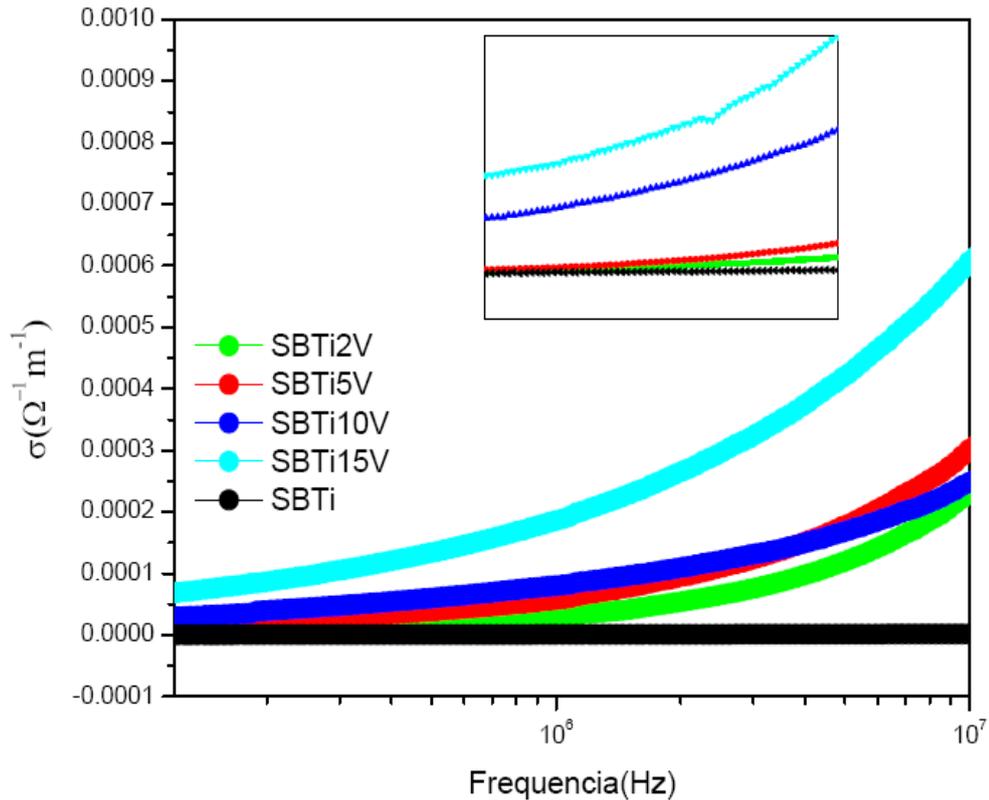


Fig.7. Variação da condutividade elétrica com a frequência das amostras SBTi, SBTi2V, SBTi5V, SBTi10V e SBTi15V.

As perdas dielétricas das amostras SBTi2P, SBTi5P, SBTi10P e SBTi15P como também das amostras SBTi2V, SBTi5V, SBTi10V e SBTi15V comparadas a padrão (SBTi) são mostradas nas Figs.9 e 10, respectivamente. Observa-se que com o aumento na concentração das adições ocorre um aumento nas perdas dielétricas tanto nas amostras dopadas com PbO quanto nas dopadas com V_2O_5 , embora, aquelas que foram adicionadas com vanádio apresentem perdas bem mais significativas em relação a amostra SBTi. Nas Tabelas de 3 a 6 podemos observar a variação dos valores da constante dielétrica (K'), da condutividade elétrica (σ) e da tangente de perda dielétrica ($\tan\delta$) em 100kHz e 10 MHz.

Tab.II.Constante dielétrica, condutividade elétrica e perda dielétrica das amostras adicionadas com Chumbo(SBTi2P, SBTi5P, SBTi10P e SBTi15P) e das adicionadas com Vanádio SBTi2V, SBTi5V, SBTi10V e SBTi15V comparadas a amostra padrão(SBTi) em temperatura ambiente na frequência de 100kHz.

	K'	100kHz	
		σ	tang(δ)
SBTi	53.3462	4.55221E-6	0.0154
SBTi2P	95.35397	1.12046E-5	0.0247
SBTi5P	147.8042	1.43325E-5	0.0175
SBTi10P	231.00606	3.08488E-5	0.0241
SBTi15P	272.90663	5.98835E-5	0.0396
SBTi2V	71.36371	6.47792E-6	0.0167
SBTi5V	86.63984	1.52581E-5	0.0324
SBTi10V	41.75384	2.67806E-5	0.118
SBTi15V	69.92253	6.26954E-5	0.165

Tab.III.Constante dielétrica, condutividade elétrica e perda dielétrica das amostras adicionadas com Chumbo(SBTi2P, SBTi5P, SBTi10P e SBTi15P) e das adicionadas com Vanádio SBTi2V, SBTi5V, SBTi10V e SBTi15V comparadas a amostra padrão(SBTi) em temperatura ambiente na frequência de 10MHz.

	K'	10MHz	
		σ	tang(δ)
SBTi	51.98994	4.42945E-4	0.0155
SBTi2P	79.23103	4.08069E-4	0.00937
SBTi5P	142.64824	0.0014	0.0179
SBTi10P	218.84785	0.00315	0.0262
SBTi15P	246.06336	0.00734	0.0543
SBTi2V	69.71368	2.37452E-4	0.00595
SBTi5V	83.53077	3.06988E-4	0.00642
SBTi10V	37.91617	2.51781E-4	0.0116
SBTi15V	60.22311	6.13654E-4	0.0178

Nas Tabelas de 2 e 3, constatamos que a constante dielétrica só foi menor na amostra SBTi10V em relação a amostra padrão(SBTi) em suas respectivas frequências as demais apresentam valores de K' superiores a SBTi, porem, todas estão aptas a miniaturização, já que todas apresentam K' superior a 9 (K'>9) [17]. Também as tabelas mostram que boa parte das perdas dielétricas são menores nas amostras adicionadas com chumbo que aquelas adicionadas com Vanádio.

4. CONCLUSÕES

Observamos que as amostras adicionadas de V₂O₅, comparando com a amostra padrão, apenas a mostra SBTi10V apresentou uma constante dielétrica inferior a padrão, porem, com valores ainda alto (~40 mm²/F). As demais amostras apresentaram valores Superiores a 60 mm²/F. Destacamos as amostras SBTi2V, SBTi5V em 10MHZ por apresentarem os mais baixos valores de perda.

Este material $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) vem sendo objeto de deliberadas pesquisas ao redor do mundo e nossos resultados vêm se acrescentar ao rol de pesquisas ora em curso.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Mailadil T. Sebastian. *Dielectric Materials for Wireless Communication*. Copyright 2008 Elsevier B.V.
- [2] F. Galasso and L. Katz. Preparation and structure of $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$. *Acta Crystallogr.* 14(1961)647–650.
- [3] F. S. Galasso. *Structure and Properties of Inorganic Solids*. Pergamon Press, NY 1970.
- [4] Maria V Gelfuso. Synthesis and Structural, Ferroelectric, and Piezoelectric Properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82(9):2 368–2 372.
- [5] A.Z. Simões, L.S. Cavalcante, E. Longo, J.A. Varela, C.S. Riccardi, B. Mizaikoff, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 082910
- [6] M. Hirose, T. Suzuki, H. Oka, K. Itakura, Y. Miyauchi, T. Tsukada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 5561–5563.
- [7] S.T. Zhang, B. Yang, Y.F. Chen, Z.G. Liu, X.B. Yin, Y. Wang, M. Wang, N.B. Ming, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 3160.
- [8] D.S. Sohn, W.X. Xianyu, W.I. Lee, I. Lee, I. Chung, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3672.
- [9] Y. Xu. "Ferroelectric materials and their application.", North-Holland (1991).
- [10] H. Lrie, M. Miyayama, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 251.
- [11] Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Kudo, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3639.
- [12] A. J. Moulson and J. M. Herbert (Eds.). *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 2nd. Edition. John Wiley & Sons, Ltd. (2003).
- R.H. Cole and K.S. Cole, *J. Chem. Phys.*, 9, 341 (1941); *ibid.*, 10, 98 (1942).
- [13] S. Kojima, R. Imaizumi, S. Hamazaki, M. Takashige, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 33 (1994) 5559.
- [14] M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, T. Watanabe, H. Funakubo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 40 (2001) 5572.
- [15] N. Sugita, E. Tokumitsu, M. Osada, M. Kakihana, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 42 (2003) L944.
- [16] A. Hushur, J.H. Ko, S. Kojima, S.S. Lee, M.S. Jang, *J. Korean Phys. Soc.* 41 (2002) 763.
- [17] HOMES, C.C., VOGT, T., SHAPIRO, S.M., WAKIMOTO, S., RAMIREZ, A. P., *Science*, 293,673, 2001.