

CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA E MAGNÉTICA DA ELETROCERÂMICA $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ DOPADA COM Bi_2O_3 PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES ELETRÔNICOS

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

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

^b Departamento de Teleinformática (DETI), Universidade Federal do Ceará (UFC), CEP 60455-760, Fortaleza. Ceará, Brasil. e-mail: jeffsales.brasil@gmail.com

^c Departamento de Engenharia, Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA), Fortaleza, Ceará, Brasil.

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

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades dielétricas e magnéticas da Eletrocerâmica ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22} - Co_2Y$) dopada com (3; 5 e 10 % em massa) de Bi_2O_3 para aplicações em componentes eletrônicos. A fase Co_2Y foi obtida através do Método de Reação de Estado Sólido. A caracterização estrutural foi realizada através da Difração de Raios-x usando o refinamento de Rietveld. As curvas de histerese magnética das amostras foram obtidas à temperatura ambiente. A Espectroscopia de Impedância foi empregada no estudo das propriedades dielétricas em função da frequência na faixa de 100 – 100 MHz, à temperatura ambiente. Conclui-se que o refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina

hexagonal para a fase obtida. A análise das curvas de histerese magnética confirmaram o comportamento ferrimagnético das amostras. Além disso, as amostras apresentaram grandes valores de permissividade dielétrica (30,8) e pequenas perdas dielétricas ($3,66 \times 10^{-1}$) em 100 MHz para a amostra B1, tornando-as passivas de miniaturização.

Palavras - chave: Eletrocerâmica, Reação de Estado Sólido, Difração de Raios - X.

INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento da indústria de telecomunicações exige o incessante estudo e a posterior fabricação de dispositivos eletrônicos passivos de miniaturização, com alto desempenho eletromagnético e confiabilidade, além de baixo custo. Todas essas exigências são para garantir sistemas de comunicação que operem adequadamente em frequências bem definidas, as quais esses dispositivos eletrônicos se propõem a operar. Nesse contexto as ferritas têm atraído considerável atenção em aplicações tecnológicas em uma ampla faixa de frequência estendendo-se de rádio frequência a microondas. Seu baixo custo, fácil fabricação e suas interessantes propriedades dielétricas e magnéticas fazem das hexaferritas (eletrocerâmica) uns dos materiais cerâmicos mais importantes hoje. Propriedades essas que são dependentes de vários fatores como: condições de processamento, temperatura de sinterização e tempo, composição química e substituição de diferentes íons ⁽¹⁾. O método convencional cerâmico (ou reação de estado sólido) para preparação da eletrocerâmica requer alta temperatura de calcinação, a qual induz agregação das partículas. A maioria das propriedades das ferritas é muito sensível à microestrutura. O grão (*bulk*) e o contorno de grão são os dois principais componentes determinantes dessa microestrutura. Elas são classificadas de acordo com sua estrutura cristalina e composição química em 5 (cinco) principais classes: tipo M ($BaFe_{12}O_{19}$), tipo W ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{27}$), tipo Y ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$), tipo Z ($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$) e tipo X ($Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$) onde Me representa o elemento divalente de primeira transição (Me = Zn, Co, Cu, Ni) ⁽²⁾. Entre elas, a hexaferrita do tipo Y: $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (Co_2Y) cuja estrutura cristalina mostrada na fig. (1) foi determinada por Braun, é formada de unidades básicas de hexaferritas hexagonais do tipo M ($BaFe_4O_7$: blocos S) e espinel cúbica ($CoFe_2O_4$: blocos T), as quais são

responsáveis pela estrutura cristalina hexagonal da eletrocerâmica Co_2Y . Todas as estruturas espinéis têm fórmula química: $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$, onde M representa um constituinte metálico, tal como, Cu, Mn, Zn, Ga, Co e etc, possuindo a magnetita Fe_3O_4 como sistema chave na formação dessa estrutura cristalina. A maioria dessas cerâmicas magnéticas são ferrimagnéticas exibindo uma indução magnética espontânea na ausência de um campo magnético externo e são consideradas bom isolante elétrico, com alta permeabilidade, constante dielétrica entre 10 e 15 ou maior, resistividade intrínseca ($\sim 10^{14}$) maior que a dos metais e baixas perdas dielétricas ⁽³⁾. Uma consequência direta dessa elevada resistividade é a minimização do aparecimento de correntes parasitas produzidas por um campo magnético alternado que aparecem em muitos dispositivos que operam em rádio frequência. Embora todos os materiais ferrimagnéticos apresentem essas características é somente nas hexaferritas que elas são bastante acentuadas, e tornam-se excelentes materiais passivos de miniaturização e com grande eficiência para atuarem em dispositivos de RF.

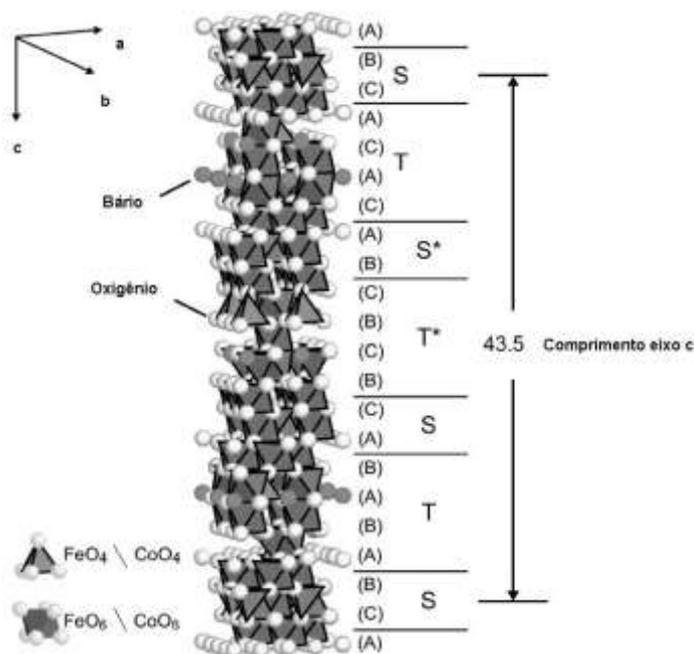


Figura 1. Estrutura Cristalina da Eletrocerâmica $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (*indica uma rotação de 180° em torno do eixo c) ⁽⁴⁾.

O tipo de mercado determina o custo do material magnético ou componente empregado à base dessas cerâmicas magnéticas. Entre as aplicações podemos

citar: ímãs permanentes, auto-falantes, microfones, tubo de imagem de TVs, motores elétricos, na sintonia fina de canais de TV, fontes de tensão, computadores e etc.

Além dessas aplicações, muitas outras então disponíveis quando se fala em dispositivos de gravação magnética: memórias magnéticas, fitas de áudio (k7), discos flexíveis (FD), discos rígidos (HD), tarjas magnéticas para cartão de crédito, discos de memória magneto-óptico, mídia magnética, cabeças de gravação magnética e pós-magnéticos para uso em *toner* de fotocopiadoras. E as aplicações customizadas que podemos incluir: sensores, ferrofluidos, foguetes e uso militar no desenvolvimento de finas camadas de revestimento externo de alguns aviões de combate, de modo a absorver o sinal de radar ⁽⁵⁾, fazendo tais aviões virtualmente “invisíveis”. Assim, em todo esse contexto apresentado fica justificado o objetivo e a motivação do presente trabalho aqui apresentado para a eletrocerâmica $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22} (Co_2Y)$.

MATERIAL E MÉTODOS

A Eletrocerâmica com composição $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22} (Co_2Y)$ foi preparada pela rota de Estado Sólido, ou mais conhecido como Método Cerâmico Padrão. Os materiais de partida (óxidos) Ba_2Co_3 , Co_2O_3 e Fe_2O_3 com alto grau de pureza da *Aldrich* foram pesados em balança digital e colocados juntos respeitando-se a estequiometria para obtenção da fase desejada num moinho de bolas planetário (*Fritsch Pulverisette 5*) e foram moídos por 1 hora, para deixar a mistura mais reativa. Os pós moídos foram postos em um cadinho e calcinados em um forno elétrico resistivo (*Jung - N1100*) a uma temperatura de 1050°C por 3 horas em ar e deixados resfriar lentamente a temperatura ambiente a uma taxa de 5°/min. Depois de calcinado os pós foram investigados por Difração de Raios-x (DRX) usando um Difratorômetro para amostras policristalinas (*DMAXB/Rigaku*) com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5405\text{\AA}$) usando a geometria de Bragg-Brentano numa taxa de 0.5°/min e uma ampla faixa linear de 20° a 80° em 2θ . A confirmação da fase (Co_2Y) e caracterização da estrutura cristalina foi confirmada através do programa *DBWS9807a* que utiliza o Método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas. Amostra foram preparadas com (3; 5 e 10% em massa) de Bi_2O_3 dos pós calcinados, prensados em fôrma cilíndrica de 12mm de diâmetro, sob uma pressão

de $13 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ em prensa hidráulica. Acrescentou-se (5% em massa) do ligante PVA (Álcool Polivinil) as amostras para reduzir a fragilidade das mesmas, as quais foram sinterizadas a 1150°C durante 4 horas em refratários e deixadas resfriar a uma taxa de $5^\circ/\text{min}$ a temperatura ambiente (ver Tabela 1). O método de picnometria foi empregado para determinação da densidade experimental das amostras sinterizadas (amostras sólidas). Essas amostras sólidas foram colocadas em um picnômetro de vidro preenchido com um líquido de densidade conhecida (no presente trabalho, água destilada), o volume do líquido que transborda tem o mesmo volume do sólido. Assim, a densidade do sólido (amostra) é determinada a partir das medidas de massa e volume encontradas. A morfologia das amostras sinterizadas foi analisada usando microscópio eletrônico de varredura (*Vega XMU/Tescan, Bruker*). As curvas de histerese magnética das amostras foram obtidas a temperatura ambiente com Magnetometro de amostras vibrantes (VSM). O Magnetometro foi previamente calibrado usando fio de Ni puro, e a magnetização obtida em unidade de emu/g. As amostras (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 de Espectroscopia Complexa de Impedância (CIS), responsáveis pela caracterização dielétrica em rádio frequência.

Tabela 1 – Sumário das amostras preparadas.

Código	Amostras	Ligante (5%)
P1	Co_2Y	--
B1	$\text{Co}_2\text{Y} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ (3%)	PVA
B2	$\text{Co}_2\text{Y} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ (5%)	PVA
B3	$\text{Co}_2\text{Y} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ (10%)	PVA

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura (2 a-b) mostra o difratograma padrão ⁽⁶⁾, e o obtido pelo pó calcinado a 1050°C por 3 horas, respectivamente, através da moagem mecânica de alta energia. A natureza dos padrões de difração mostra a formação da fase isolada Co_2Y . A identificação da maioria dos picos de difração foi realizada e concorda com a estrutura cristalina hexagonal reportada ^(7,8).

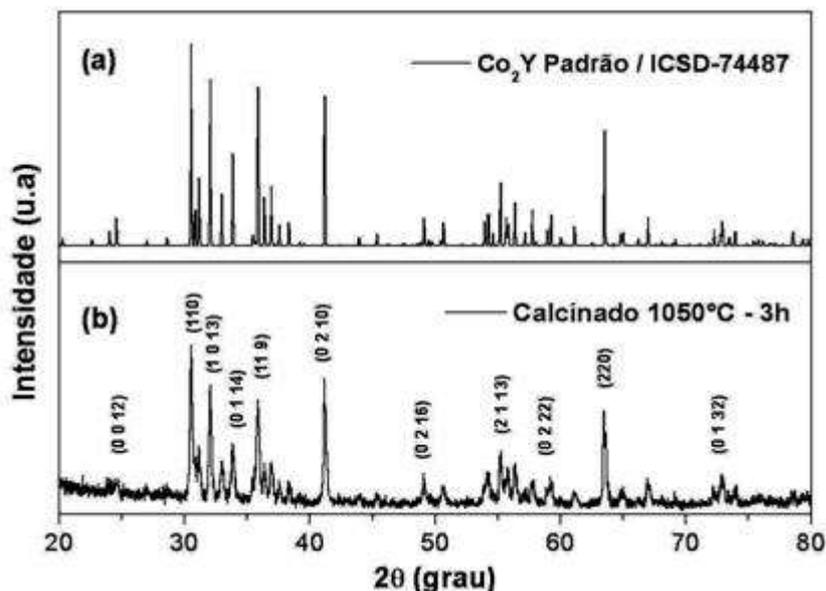


Figura 2 - Difratoograma padrão e o obtido através da moagem mecânica por 1h
 (CuK α , $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)

A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina hexagonal com parâmetro de rede ($a = b = 5,8560 \text{ \AA}$ e $c = 43,4970 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$); densidade (calculada) = $5,45 \text{ g/cm}^3$ e volume da cela unitária = 1292.3 \AA^3 para índices de convergência aceitáveis de $R_{wp} = 16,06\%$ (*weighted residual error*), $R_{exp} = 14,51\%$ (*value expected for R_{wp}*), $S = 1,11$ (*goodness of fit*), onde S é dado pela razão R_{wp}/R_{exp} .

A Tabela 2 é um sumário do estudo obtido de densidade das peças pelo método de Arquimedes. Pode-se ver uma boa concordância dos valores obtidos para a densidade pela técnica de DRX ($5,45 \text{ g/cm}^3$), e de Arquimedes ($4,99 \text{ g/cm}^3$) para a amostra P1.

Tabela 2 - Densidades obtidas pelo método de Arquimedes. Apresentando a densidade teórica $d(\text{teo})$, experimental $d(\text{exp})$ e densidade relativa $d(\text{rel})$ para todas as amostras.

Amostras	(g/cm^3)	(g/cm^3)	(%)
	$d(\text{teo})$	$d(\text{exp})$	$d(\text{rel})$
P1	5,45	4,99	91,55
B1	5,93	5,16	87,01
B2	5,80	4,71	81,21
B3	5,39	4,93	91,47

Pode-se concluir através da Tabela 2 que as amostras dopadas com Bi_2O_3 e preparadas com PVA não apresentaram maior densidade relativa, e a amostra B2 teve o menor valor de 81,21%. A Figura (3) mostra a magnetização contra o campo aplicado (loop ou curva de histerese) para as amostras estudadas a temperatura ambiente. Pela forma das curvas podemos atribuir a Eletrocerâmica Co_2Y um material ferrimagnético “mole” devido aos valores obtidos (Tabela 3) para força coersiva (H_c), magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r). Pode-se ver na Tabela 3 que a coersividade, magnetização de saturação e magnetização remanescente para a mostra P1 é 48,2 Oe, 21,9 emu/g e 4,73 emu/g respectivamente. Enquanto as outras amostras possuem força coersiva na faixa de 44,1-52,2 Oe e magnetização de saturação e remanescente na faixa de 21,6-27,9 emu/g e 2,03-2,65 emu/g respectivamente. O maior valor de magnetização de saturação foi observado para a mostra B1, igual a 22,2 emu/g.

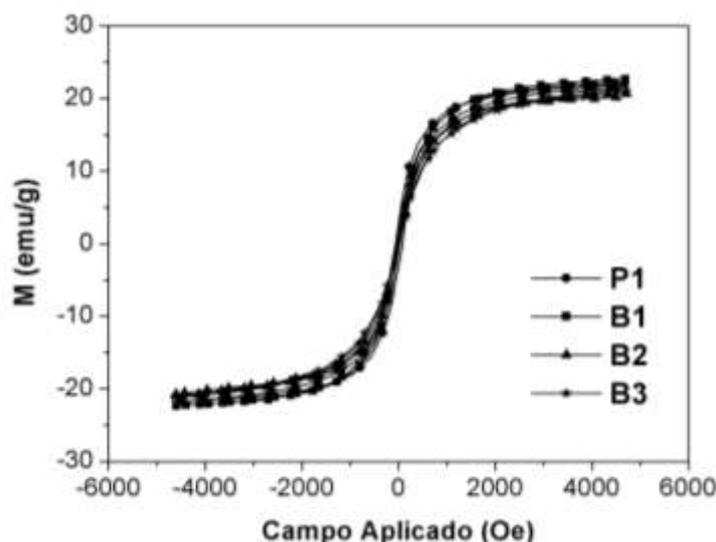


Figura 3 - Curvas de histerese magnética para as amostras P1, B1, B2, B3.

Tabela 3 - Valores de magnetização de saturação (M_s), remanescente (M_r) e força coersiva (H_c) para as amostras investigadas.

Amostras	P1	B1	B2	B3
M_s (emu/g)	21,9	22,2	20,2	21,1
M_r (emu/g)	4,73	3,51	3,21	3,71
$-H_c$ (Oe)	48,2	41,8	40,2	49,2
H_{MAX} (kOe)	4,68	4,69	4,72	4,73

Os valores da permissividade ϵ'_r (dados da Fig. 4), tangente de perdas dielétricas $Tan\delta_e$ (dados da Fig. 5) das amostras em 100Hz, 10KHz, 1MHz e 100MHz são listados na Tabela 4. Para todas as amostras observamos a diminuição dos valores de ϵ'_r com o aumento da frequência até 100 MHz. A Figura (5) mostra a variação da tangente de perdas dielétricas em relação à frequência para todas as amostras.

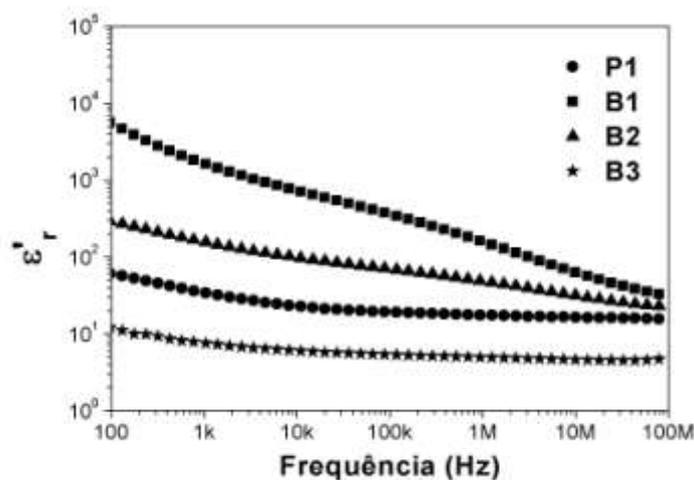


Figura 4 - Variação da permissividade relativa dielétrica (ϵ'_r) com a frequência para as amostras estudadas.

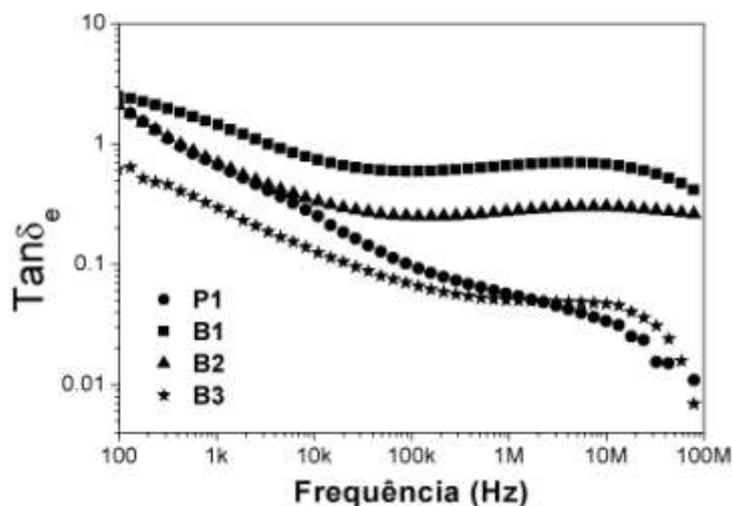


Figura 5 - Variação da tangente de perdas dielétrica ($Tan\delta_e$) com a frequência para as amostras estudadas.

Tabela 4 - Permissividade dielétrica (ϵ'_r) e tangente de perdas dielétrica ($Tan\delta_e$) em rádio frequência para as amostras sinterizadas a 1150°C por 4h à temperatura ambiente.

Amostras	100Hz		10kHz		1MHz		100MHz	
	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$
P1	60,6	$2,06 \times 10^0$	23,0	$2,59 \times 10^{-1}$	17,6	$5,63 \times 10^{-2}$	15,6	$1,12 \times 10^{-2}$
B1	5590,0	$2,47 \times 10^0$	740,0	$7,45 \times 10^{-1}$	157,0	$6,59 \times 10^{-1}$	30,8	$3,66 \times 10^{-1}$
B2	293,0	$2,05 \times 10^0$	97,9	$3,39 \times 10^{-1}$	48,5	$2,75 \times 10^{-1}$	23,0	$2,61 \times 10^{-1}$
B3	12,1	$5,98 \times 10^{-1}$	6,0	$1,28 \times 10^{-1}$	4,9	$5,00 \times 10^{-2}$	4,9	$2,54 \times 10^{-2}$

Podemos observar a ausência de comportamento ressonante para as mesmas. Em 100 MHz a menor perda foi observada para a amostra P1 ($1,12 \times 10^{-2}$) e a maior para a amostra B1 ($3,66 \times 10^{-1}$) (ver Tabela 4). Assim, podemos concluir que a adição não conduziu a menores perdas dielétricas. As amostras em estudo apresentaram menores valores de ϵ'_r e maiores valores de $Tan\delta_e$ com a adição de Bi_2O_3 em 100 MHz.

CONCLUSÃO

Tendo em vista todos os resultados do presente trabalho pode-se concluir que o Método de Reação de Estado Sólido mostrou-se eficaz para obtenção da Eletrocerâmica ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$).

O refinamento Rietveld de confirmou a estrutura cristalina hexagonal com parâmetro de rede ($a = b = 5,8560 \text{ \AA}$ e $c = 43,4970 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$) para a fase obtida. As curvas de histerese magnética confirmaram o comportamento ferrimagnético das amostras analisadas.

Além disso, as amostras estudadas mostraram-se potencialmente aplicáveis em dispositivos em rádio frequência por apresentar grandes valores de permissividade dielétrica e pequenas perdas dielétricas e magnéticas, tornando-as passivas de miniaturização, por apresentar permissividade dielétrica ϵ'_r de até (30,8) e perdas dielétricas $Tan\delta_e$ de até ($3,66 \times 10^{-1}$) em 100 MHz, respectivamente para a amostra B1.

AGRADECIMENTOS

Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (Capes), U.S Air Force Office of Scientific Research (AFOSR) (FA9550-06-1-0543 and FA9550-08-1-0210), Millennium Science Nucleus and Applied Magnetism P06-022F, Fondecyt 1080164 (Chile) e ao Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará.

REFERÊNCIAS

- [1] Y. BAI, J. ZHOU, Z. GUI, Z. YUE, L. LI, Preparation and magnetic characterization of y-type hexaferrites containing zinc, cobalt and copper, materials science and engineering b99 (2003) 266 – 269.
- [2] Z. HAIJUN, Y. XI, Z. LIANGYING, The preparation and microwave properties of $Ba_2Zn_zCo_{2-z}Fe_{12}O_{22}$ hexaferrites, journal of the european ceramic society 22 (2002) 835 – 840.
- [3] C. A. BALANIS; Advanced engineering electromagnetics, 1989, wiley, p.85.
- [4] Y. BAI, J. ZHOU, Z. GUI, L. LI, An investigation of the magnetic properties of Co_2Y hexaferrite, materials letters 57 (2002) 807-811.
- [5] H. HSIANG, R. YAO, Hexagonal ferrite powder synthesis using chemical coprecipitation, materials chemistry and physics 104 (2007) 1 – 4.
- [6] ICSD - Inorganic Crystal Structure Database / Capes, number 74487.
- [7] J. OHKUBO, Y. MATSUMOTO, K. UENO, T. CHIKYOW, M. KAWASAKI, H. KOINUMA, Synthesis of epitaxial y-type magnetoplumbite thin films by quick optimization with combinatorial pulsed laser deposition, journal of crystal growth 247 (2003) 105-109.
- [8] J. Y. SHIN AND J. H. OH, The microwave absorbing phenomena of ferrite microwave absorbers, IEEE transactions on magnetics, vol, 29, n° 6, november, 1993.

DIELECTRIC AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF THE ELECTROCERAMIC $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ DOPED WITH Bi_2O_3 FOR APPLICATIONS IN ELECTRONICS COMPONENTS

ABSTRACT

The objective of this work is to study the dielectric and magnetic properties of electroceramics ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} - \text{Co}_2\text{Y}$) doped with (3; 5 and 10 wt%) of Bi_2O_3 in order to promote better dielectric and magnetic properties for applications in electronics. Phase Co_2Y was obtained through the method of solid-state reaction. The structural characterization was performed by X-ray Diffraction using the Rietveld refinement. Magnetic hysteresis curves of the samples were obtained at room temperature. The Impedance Spectroscopy was used in the study of the dielectric function of frequency in the range 100-100 MHz, at room temperature. It follows that the Rietveld refinement confirmed the structure to the hexagonal crystalline phase obtained. The curve analysis confirmed the magnetic hysteresis behavior of the ferrimagnetic samples. Furthermore, the samples showed large values of dielectric permittivity (30.8) and small dielectric loss ($3,66 \times 10^{-1}$) at 100 MHz for the sample B1, making them passive miniaturization.

Key – words: Electroceramics, Solid-State Reaction, X-Ray Diffraction.