

## SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA BNO ( $\text{BiNbO}_4$ ) ADICIONADA COM 10% DE CuO

A. J. M. Sales <sup>a</sup>; P. M. O. Silva <sup>a</sup>; C. A. Rodrigues Junior <sup>a</sup>;  
J. C. Sales <sup>b</sup>; M. A. S. da Silva <sup>c</sup>; A. S. B. Sombra <sup>d</sup>

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

e-mail: jeffsales.brasil@gmail.com

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

<sup>c</sup> Departamento de Química, Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA), CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil.

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

### RESUMO

*O estudo da síntese e caracterização estrutural da cerâmica  $\text{BiNbO}_4$  e o comportamento da densidade quando adicionado 10% de CuO em massa, com vistas a aplicação em capacitores cerâmicos, são apresentados neste trabalho. O  $\text{BiNbO}_4$  foi preparado pelo método convencional cerâmico. Os pós moídos por 2h foram calcinados a 850°C por 3h e caracterizados por DRX usando um Difratorômetro DMAXB da Rigaku, radiação  $\text{CoK}\alpha$ . 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 da fase  $\alpha$ -BNO com estrutura ortorrômbica. Foram produzidos "buds" com o pó calcinado e estes sinterizados a 925°C. A fim de estudar a morfologia dos grãos e distribuição dos poros no corpo cerâmico, a superfície da amostra com adição de 10% de CuO foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura a qual confirmou uma melhor densificação.*

Palavras-chave:  $\text{BiNbO}_4$ , método convencional cerâmico, difração de raios - X.

## INTRODUÇÃO

As eletrocerâmicas são materiais cujas características mecânicas, dielétricas, magnéticas ou óticas, podem ser controladas. Isto é usado de modo a atender às especificações de um sistema que aumente as soluções de mercado como: baixo consumo de energia, minimização de dimensões de componentes e conseqüentemente redução de custos. As eletrocerâmicas vêm sendo utilizadas na tecnologia dos sistemas de comunicação e avança com grande velocidade, com esse avanço crescem as exigências de mercado para as garantias de sistemas que operem adequadamente em frequências bem definidas. Estas operações adequadas são obtidas pelo aperfeiçoamento de dispositivos eletrônicos que são cada vez mais estudados e desenvolvidos, levando novas possibilidades e melhorias ao mercado tecnológico. 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<sup>(1)</sup>.

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 para novas tecnologias que surgem e se renovam.

Uma das tecnologias que tem se destacado nos últimos anos é a tecnologia LTCC (low-temperature co-fired ceramic) que desempenha 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 ( $\epsilon_r$ ), alto valor de fator de qualidade ( $Q_f$ ) 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 e em capacitores cerâmicos<sup>(2)</sup>. 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 estrutura cristalina estibiotantalita pertencente à família  $ABO_4$  ( $A = Bi^{3+}$  ou  $Sb^{3+}$  e  $B = Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$  ou  $Sb^{5+}$ ), destaca-se no estudo das cerâmicas avançadas, 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 são conhecidos por apresentarem várias transições de fases estruturais e dielétricas e possuem excelentes propriedades ferroelétricas, piezoelétricas, piroelétricas e eletro-ópticas à temperatura ambiente.

As cerâmicas a base de niobato de bismuto ( $BiNbO_4$ ), pertencentes à família  $ABO_4$ , têm sido exploradas como potenciais dielétricos para LTCCs em razão de sua baixa temperatura de sinterização ( $<1000$  °C), o que torna possível sua sinterização junto com cobre (ponto de fusão 1063 °C) como eletrodo, além de ter a permissividade dielétrica em microondas desejável ( $\epsilon_r' \sim 43$ ). A cerâmica  $BiNbO_4$  (BNO) 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 a baixas temperaturas, tendo a partir 1020°C uma mudança de fase para Triclínica<sup>(3)</sup>.

Os parâmetros que podem mudar 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<sup>(4)</sup>.

Neste trabalho, estudamos a influencia da adição de 10% de CuO na sinterização e densificação do material cerâmico  $BiNbO_4$ . 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 usadas. 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<sup>(4;5)</sup>.

## MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho iniciou-se na preparação da cerâmica BNO ( $\text{BiNbO}_4$ ) pura e adicionada com CuO, que foram cuidadosamente fabricadas através da reação de estado sólido. A princípio, os reagentes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Vetec, 98%) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Aldrich, 99,9%) foram estequiometricamente pesados. A amostra padrão (BNO puro) foi usada para fins comparativos com a amostra adicionada com CuO.

Os pós foram devidamente pesados, misturados e moídos 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  $221,69 \text{ cm}^3$ , 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  $850^\circ\text{C}$  durante 3h, partindo da temperatura ambiente com uma taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Depois de calcinado os pós foram investigados 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  $\text{CoK}_\alpha$  usando a geometria de Bragg – Brentano numa taxa de  $0.02^\circ/\text{min}$  e uma faixa linear de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  em  $2\theta$ . A confirmação da fase  $\text{BiNbO}_4$  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 10% 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 na superfície das amostras, provocadas pela adição, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). 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 com  $1500 \text{ Kg/cm}^2$ . 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  $925^\circ\text{C}$  por 3 h, com um degrau intermediário a  $200^\circ\text{C}$  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

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi indispensável para caracterização da cerâmica BNO. 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  $\text{BiNbO}_4$  que foi de fundamental importância para o posterior refinamento da amostra.

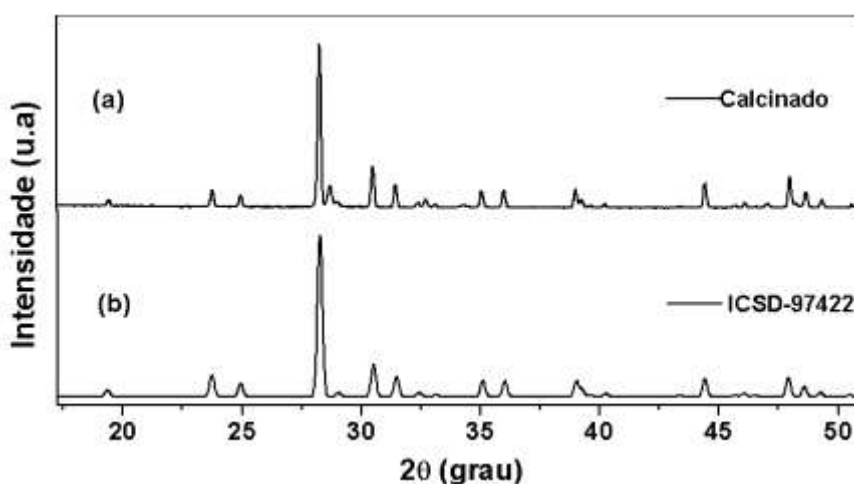


Figura 1 – (a) Difratograma do pó do BNO após calcinação e (b) difratograma padrão

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.

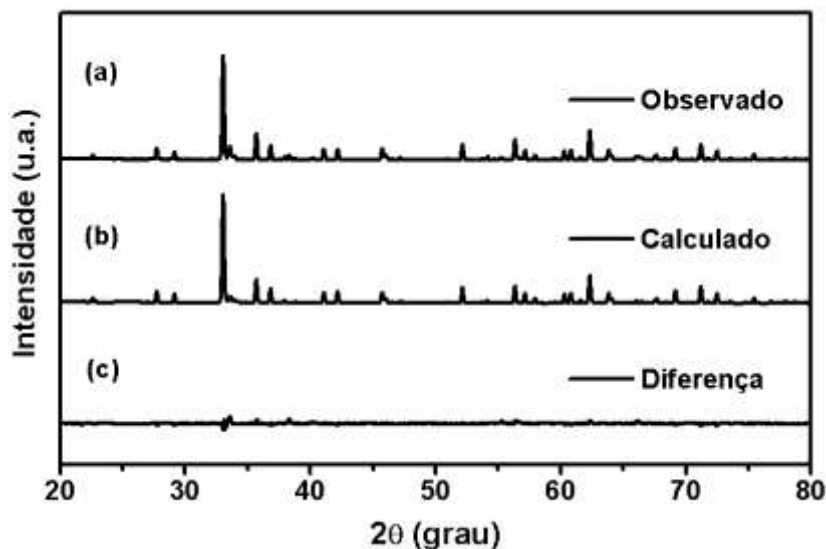


Figura 2 – Padrões de difração do refinamento de Rietveld para o pó do BNO (a) Observado (b) Calculado e (c) Diferença (Observado – Calculado)

Os resultados obtidos através da Difração de Raios-x confirmam o aparecimento da fase  $\alpha$ -BNO com estrutura cristalina ortorrômbica desejada como mostra a Figura 1. 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<sup>(6,7)</sup>.

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

Parâmetros Estruturais					
a	5.6792	b	11.7081	c	4.9823
$\alpha$	90	$\beta$	90	$\gamma$	90
Density (g/cm <sup>3</sup> )	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 Figura 3 apresenta uma comparação do padrão de difração das amostras sinterizadas (BNO puro e o BNO com 10% em massa de CuO) a 925

°C comparadas com o padrão do BNO ortorrômbico da literatura. Através do gráfico, podemos perceber que os picos principais do BNO da literatura (a) aparecem nas amostras sinterizadas (b e c). Isso sugere que a estrutura do BNO puro é realmente ortorrômbica e que a adição do CuO não alterou essa estrutura, entrando somente como fase líquida na amostra.

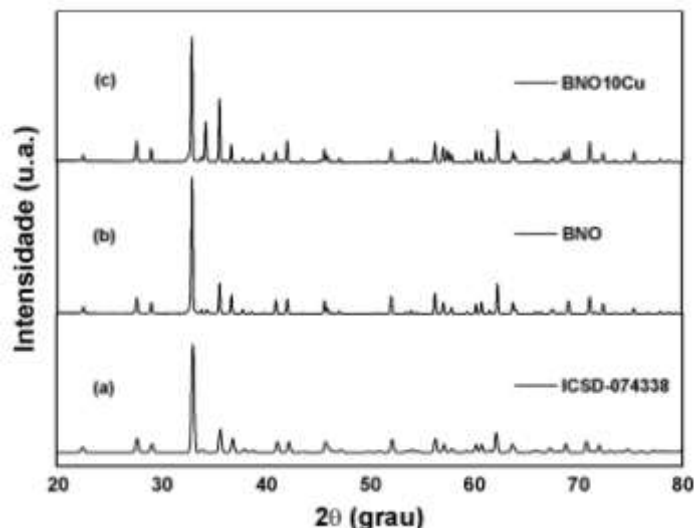


Figura 3 – Padrões de difração para as amostras padrão ICSD-074338 (a) da capes e as amostras sinterizadas a 925 °C: BNO puro (b) e BNO adicionado com CuO (c).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou a morfologia dos grãos das amostras sinterizadas. A Figura 4a e 4b ilustra as micrografias da amostra padrão de BNO com fator de ampliação de 5000x e 10000x, respectivamente.

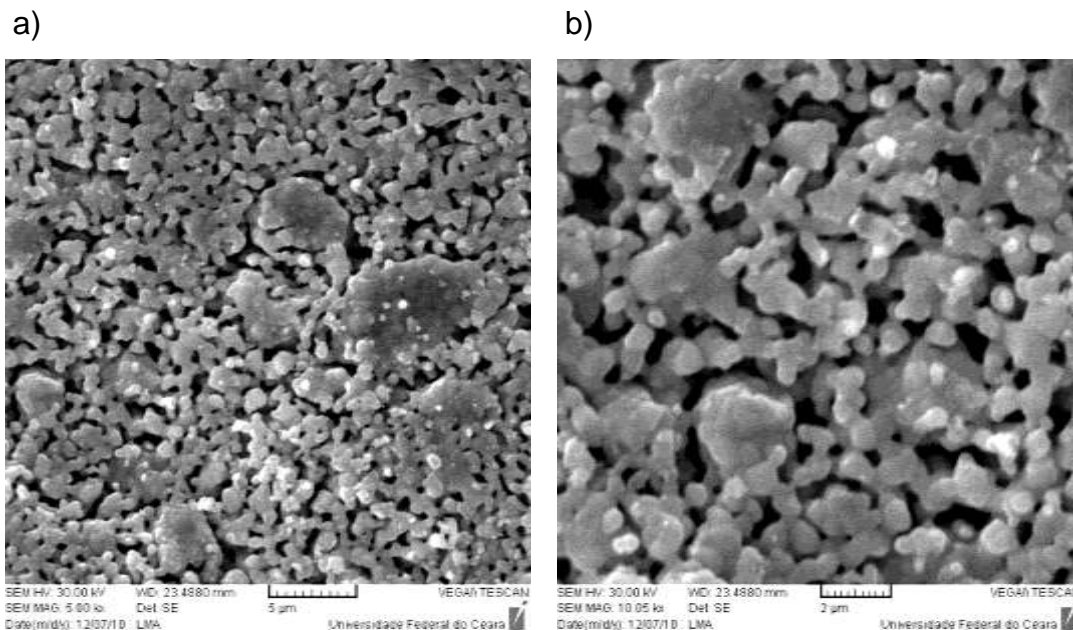


Figura 4 – Micrografias da amostra padrão BNO com ampliação (a) 5000x e (b) 10000x.

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.

A Figura 5a e 5b ilustra as micrografias da amostra BNO adicionada com 10% de CuO e com fator de ampliação de 5000x e 10000x, respectivamente.

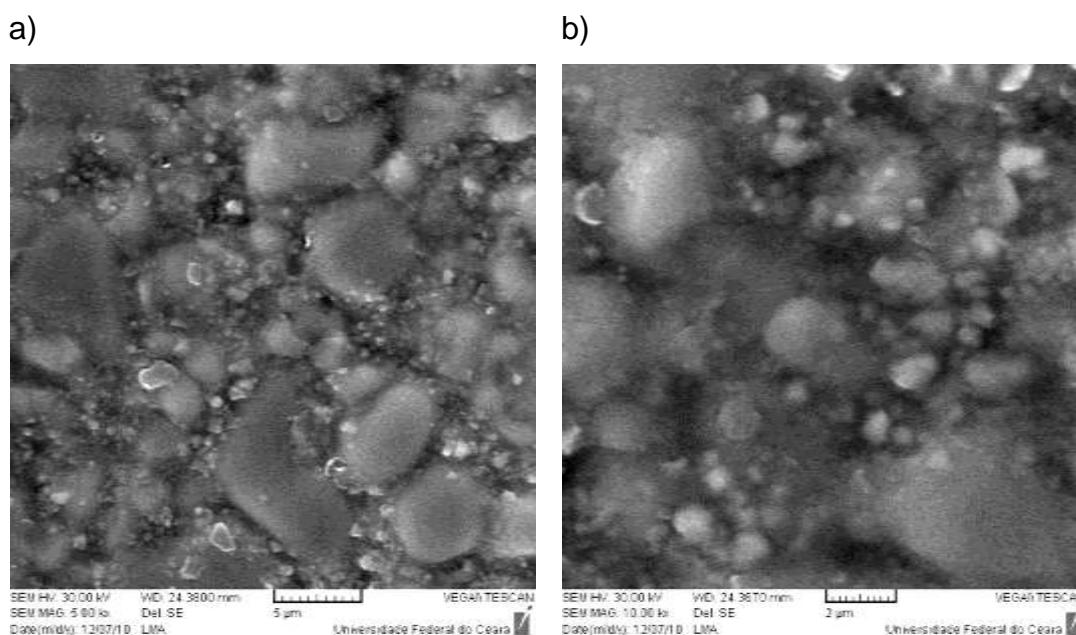


Figura 5 – Micrografias da amostra padrão BNO adicionado com 10% em massa de CuO, com ampliação (a) 5000x e (b) 10000x.

As micrografias da amostra BNO adicionada com 10% de CuO, apresentam uma melhor densificação, ampla distribuição de tamanho de grãos sem ocorrência de vazios e formação de uma estrutura mais compacta quando comparada com a amostra BNO pura. Assim, sugere-se que tenha sido atingida boa sinterização e conseqüentemente amostra bem densificada.

O método de Arquimedes foi utilizado para determinar a densidade das cerâmicas sinterizadas e apresentou valores de  $6,43 \text{ g/cm}^3$  e  $6,85 \text{ g/cm}^3$  para o BNO puro e o BNO adicionado com CuO respectivamente.

## CONCLUSÃO

As conclusões do nosso trabalho podem ser listadas abaixo:

- As amostras de BNO, tiveram suas fases obtidas através do método convencional de reação de estado sólido a baixas temperaturas.



- A Difração de Raios-X e o posterior refinamento de Rietveld confirmaram o aparecimento da fase  $\alpha$ -BNO com estrutura cristalina ortorrômbica e com tempo de moagem menor que o da literatura.
- A análise estrutural através da Microscopia Eletrônica de Varredura e a medida de densidade feita através do método de Arquimedes, mostrou que a adição de CuO melhora a densificação.
- A amostra de BNO com adição de 10% de CuO apresentou uma boa densificação e demonstra ser um potencial candidato para atender a propriedades exigidas como: alta permissividade dielétrica e baixas perdas elétricas com possível aplicabilidade em 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*. 2<sup>nd</sup>. Edition. John Wiley & Sons, Ltd. (2003).
- (2) M. T. Sebastian (Eds.). *Dielectric Materials for Wireless Communications*. 1<sup>nd</sup>. 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.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CERAMICS BNO (BiNbO<sub>4</sub>) ADDED TO 10% OF CuO

### ABSTRACT

The study of the synthesis and structural characterization of ceramic BiNbO<sub>4</sub> and behavior of density when added 10% by weight of CuO, with a view to applications in ceramic capacitors, are presented in this work. The BiNbO<sub>4</sub> was prepared by conventional ceramic method. The milled powders were calcined for 2 hours at 850 °C for 3 hours and characterized by using a diffractometer Rigaku DMAXB of Co- $\alpha$  radiation. A more detailed characterization by XRD was performed using the program DBWS9807a using the Rietveld refinement of crystal structures, which confirmed the achievement of the  $\alpha$ -BNO phase with orthorhombic structure. Were produced buks with the calcined powder, they were sintered at 925 °C. In order to study the grain morphology and distribution of pores in the ceramic body, the surface of the sample by adding 10% of CuO was analyzed by Scanning Electron Microscopy which confirmed a better densification.

Keywords: BiNbO<sub>4</sub>, conventional ceramic method, X ray diffraction – X