

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA CERÂMICA BiNbO_4 COM ADIÇÃO DE 10% DE CuO

A. J. M. Sales ^a; G. F. M. Pires Júnior ^a; D. G. Sousa ^a; C. A. Rodrigues Junior ^a; J. C. Sales ^b; A. S. B. Sombra ^c

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

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

^c 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 Niobato de Bismuto (BiNbO_4) ou BNO, tem sido explorado como um material dielétrico de grande potencial para LTCCs (Low temperature co-fired ceramic) de multicamadas. Os LTCCs são dispositivos microeletrônicos que tem como ponto diferencial sua síntese, sendo a estrutural de suporte cerâmico sinterizada junto com seus componentes resistivos, condutores e dielétricos a menos de 1000 °C e de forma monolítica. A fim de melhorar as propriedades dielétricas deste material, busca-se cada vez mais densificá-lo, usando dentre outras técnicas a adição de fundentes. O objetivo deste trabalho é apresentar um estudo das propriedades dielétricas em função da temperatura da cerâmica BiNbO_4 com adição de 10% de CuO em massa. O BiNbO_4 foi preparado pelo método convencional cerâmico. Os óxidos de partida foram moídos por 2h em moinho planetário de alta energia, foram calcinados a 850°C por 3h e caracterizados por difração de raios-X. O resultado do difratograma de raios-x do BNO puro foi refinado utilizando o método de Rietveld, o qual confirmou a obtenção da fase ortorrômbica alfa-BNO. Para análise dielétrica, foram produzidas amostras com o BNO puro calcinado e também com o BNO com adição de 10% de CuO em massa. As amostras foram sinterizadas a 925°C e dispostas em um analisador de impedância, a fim de estudar as propriedades dielétricas em função da temperatura em uma faixa de 40 °C à 220 °C. O BNO puro apresentou permissividade em torno de 27 para todas as temperaturas e sua tangente de perda de $3,59 \times 10^{-3}$ à $7,38 \times 10^{-3}$. A amostra de BNO com adição de 10% de CuO teve um aumento significativo em sua permissividade, variando de 82,3 à 175,9 e sua tangente de perda de $5,16 \times 10^{-1}$ à 3,18 no intervalo de temperaturas estudado.

Palavras-chave: BiNbO_4 , método convencional cerâmico, difração de raios - X.

INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos dos sistemas de comunicação acontecem com grande velocidade e com esse avanço crescem as exigências de mercado para as garantias de sistemas que operem adequadamente em frequências bem definidas. Este fim é obtido pelo aperfeiçoamento de dispositivos eletrônicos que são cada vez mais estudados e desenvolvidos, levando novas possibilidades e melhorias ao mercado tecnológico. Materiais para rádio-frequência e microondas têm sido amplamente usados em uma variedade de aplicações nestes segmentos. Dentre esses materiais tem-se as eletrocerâmicas.

As características mecânicas, dielétricas, magnéticas ou óticas das eletrocerâmicas podem ser controladas. Esta vantagem é usada 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 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⁽¹⁾. 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.

A tecnologia LTCC (low-temperature co-fired ceramic) que desempenha um papel cada vez mais importante no desenvolvimento de circuitos integrados em multicamadas, 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. 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⁽²⁾. 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 estibiotantalita, estrutura cristalina 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⁽³⁾.

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⁽⁴⁾.

No presente trabalho, estudamos a influencia da adição de 10% de CuO na sinterização e densificação do material cerâmico BiNbO₄. Técnicas experimentais como a Difractometria de Raios-X (DRX) para identificação e análises de fases do material e o estudo de espectroscopia de impedância 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^(4;5).

MATERIAL E MÉTODOS

As cerâmicas BNO (BiNbO₄) pura e adicionada com CuO, foram cuidadosamente fabricadas através da reação de estado sólido. A princípio, os reagentes Bi₂O₃ (Vetec, 98%) e Nb₂O₅ (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 cm³, 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°C durante 3h, partindo da temperatura ambiente com uma taxa de 5°C/min. Depois de calcinado os pós foram investigados por Difração de Raios-X (DRX) usando um Difractômetro 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 $0.02^\circ/\text{min}$ e uma faixa linear de 20° a 80° em 2θ . A confirmação da fase 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. 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 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°C por 3 h, com um degrau intermediário a 200°C por 30 min. Esse degrau intermediário existe para eliminar umidade, resultando em quase completa densificação ($> 89\%$ da densidade teórica).

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 BiNbO_4 que foi de fundamental importância para o posterior refinamento da amostra.

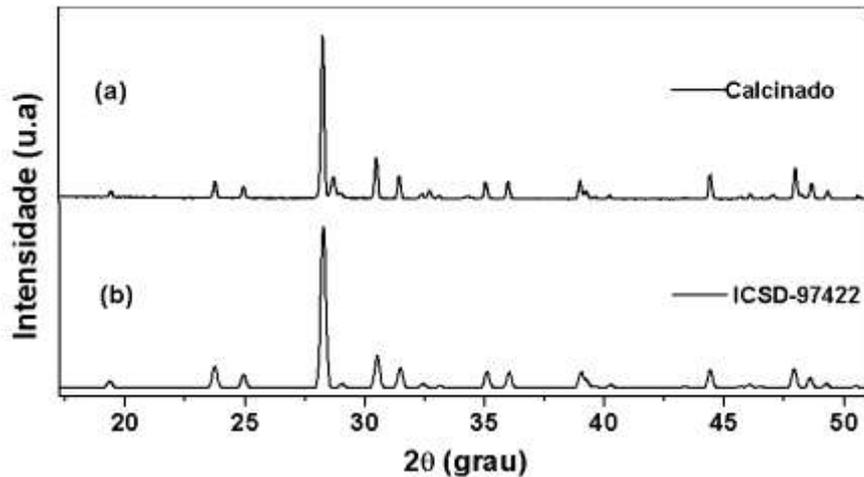


Figura 1 – (a) Difratoograma do pó do BNO após calcinação e (b) difratoograma padrão

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.

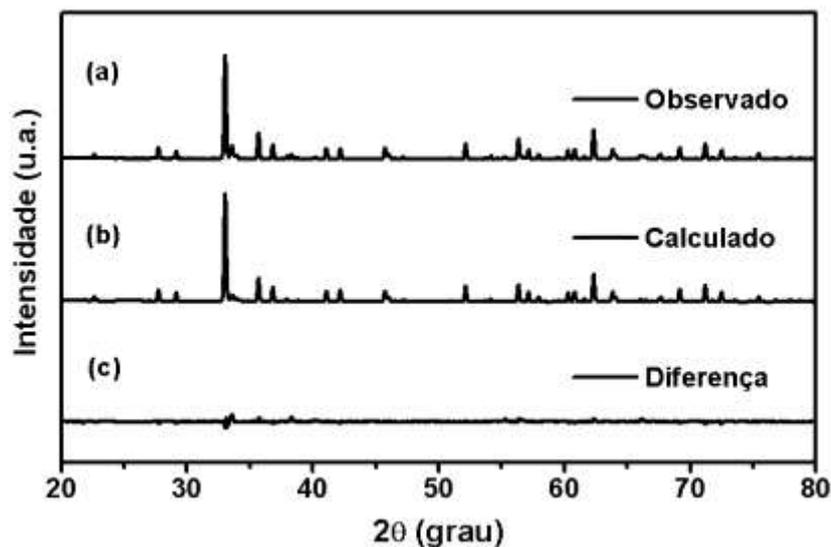


Figura 2 – Padrões de difração do refinamento de Rietveld para o pó do BNO
(a) Observado (b) Calculado e (c) Diferença (Observado – Calculado)

Os resultados obtidos através da Difração de Raios-x confirmam o aparecimento da fase α -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^(6,7).

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

Parâmetros Estruturais					
a	5.6792	b	11.7081	c	4.9823
α	90	β	90	γ	90
Density (g/cm ³)	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.

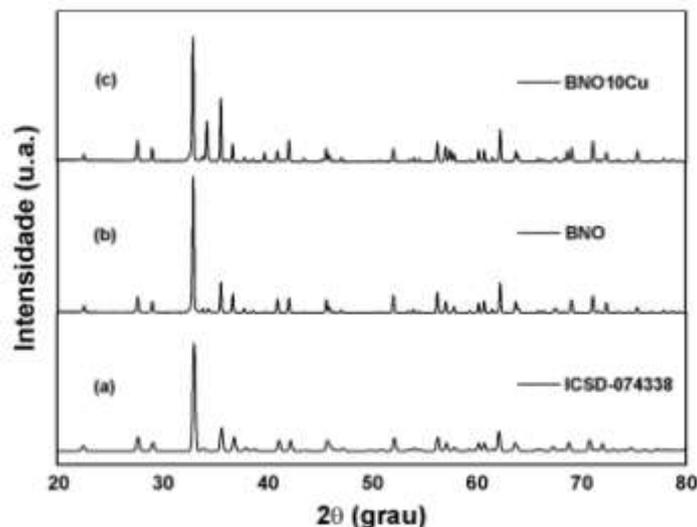
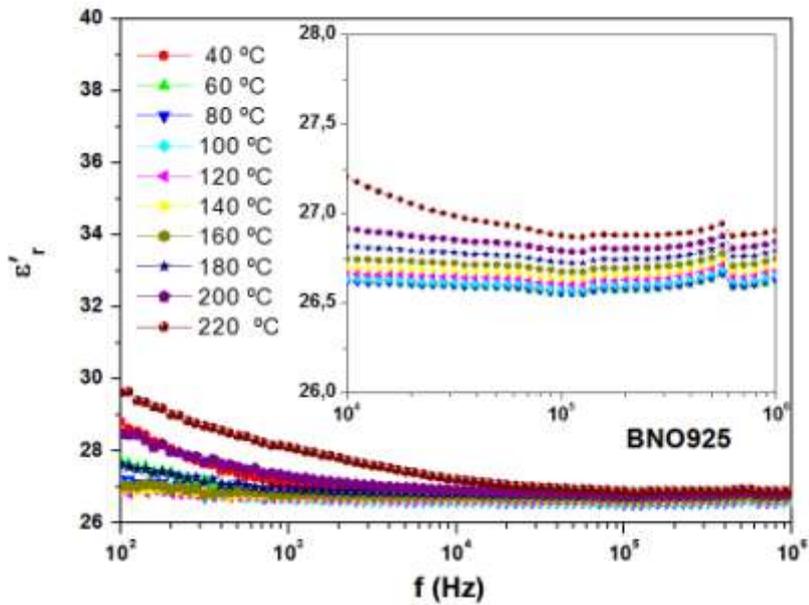


Figura 3 – Padrões de difração para as amostras padrão ICSD-074338 (a) da capes e as amostras sinterizadas a 925 °C: BNO puro (b) e BNO adicionado com CuO (c).

A análise dielétrica em radiofrequência das amostras em função da temperatura (40 à 220°C) é apresentada nos gráficos a seguir. A

permissividade das amostras BNO925 (BiNbO_4 puro) e BNO10Cu (BiNbO_4 com adição de CuO), são apresentados na Figura 4 (a) e (b) respectivamente.

a)



b)

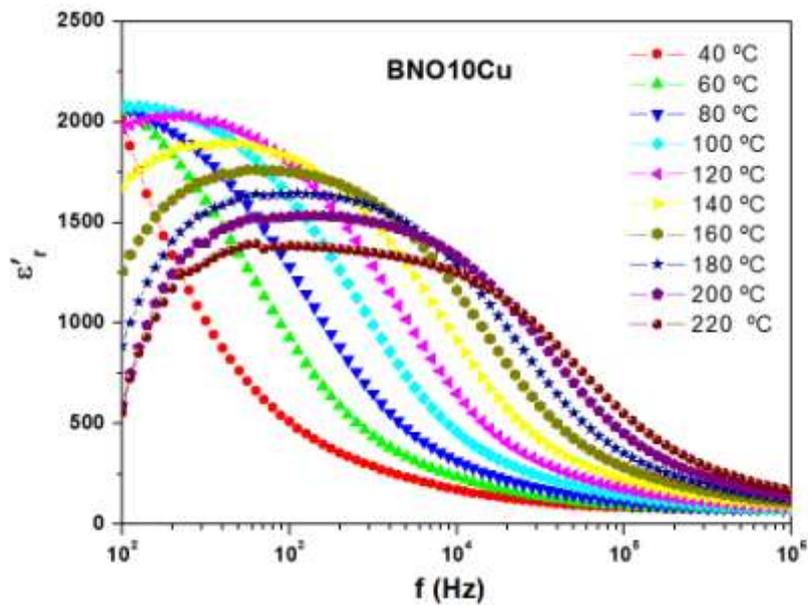
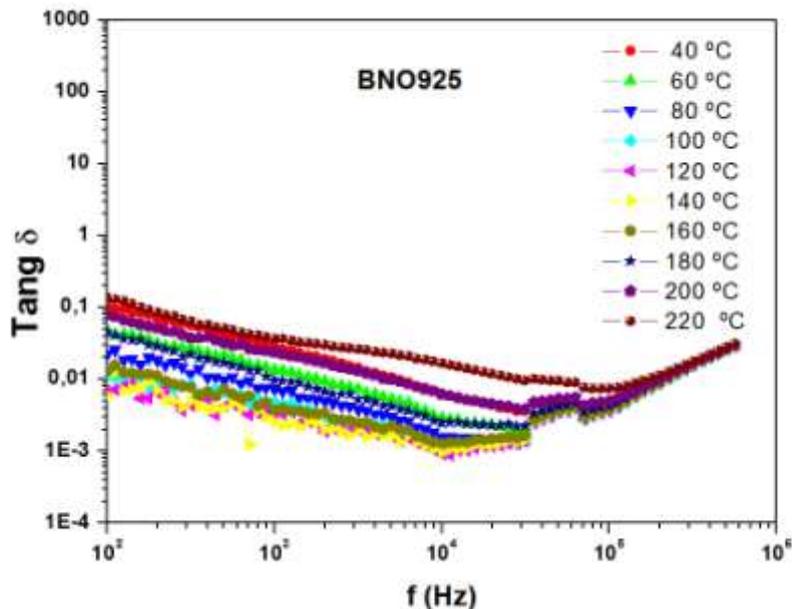


Figura 4 – Permissividade em função da frequência e da temperatura. (a) Amostra BNO925 e (b) BNO10Cu

A permissividade da amostra BNO925 apresenta pouca variação, permanecendo próximo a valor de 27 em todo o ranger de frequência e nas temperaturas medidas. Para a amostra BNO10Cu, pôde-se observar que, em uma faixa de frequência que vai de 100 Hz a 10 kHz aproximadamente e a partir de 100 °C, o gráfico apresenta picos de ressonância na permissividade que decaem com o aumento de temperatura. Com exceção destas curvas nesta faixa de frequência, todas as curvas decrescem com a frequência. A dispersão da constante dielétrica real com a frequência é característica de fenômenos de relaxação dielétrica.

A tangente de perda das amostras BNO925 (BiNbO_4 puro) e BNO10Cu (BiNbO_4 com adição de CuO), são apresentados na Figura 5 (a) e (b) respectivamente.

a)



b)

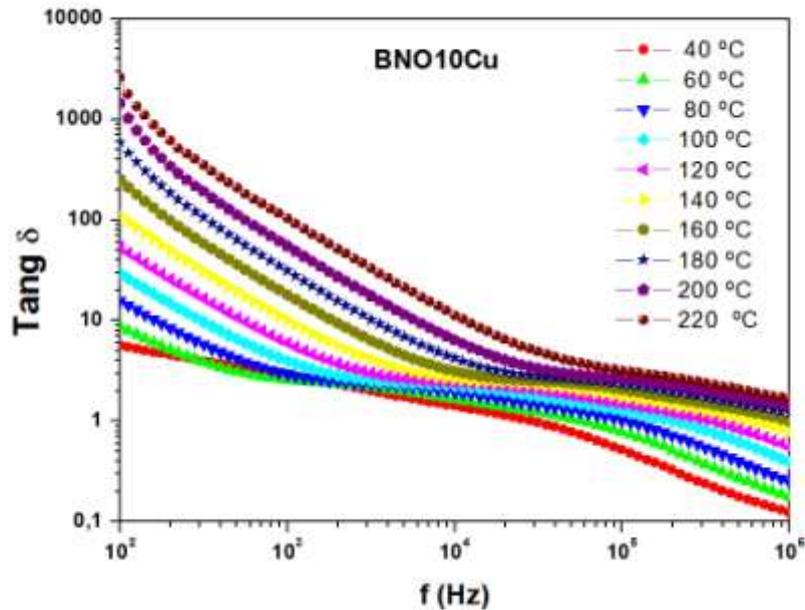


Figura 5 – Tangente de perda dielétrica em função da frequência e da temperatura.
(a) Amostra BNO925 e (b) BNO10Cu.

A tangente de perda da amostra BNO925 apresenta variação de 10^{-1} à 10^{-3} e os valores mais baixos foram obtidos nas temperaturas de 140 à 160 °C em frequências próximas de 10 kHz. Para a amostra BNO10Cu, o valor da tangente de perda dielétrica aumenta com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da frequência, chegando a valores da ordem de 10^{-1} em frequências próximas de 1MHz.

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 α -BNO com estrutura cristalina ortorrômbica e com tempo de moagem menor que o da literatura.
- A amostra com adição de CuO influenciou no aumento da permissividade, no aparecimento de relaxações e na perda dielétrica, quando comparada com a amostra pura.
- 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*. 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.

STUDY OF THE DIELECTRIC PROPERTIES BY FUNCTION OF TEMPERATURE BiNbO₄ CERAMICS WITH ADDITION OF 10% OF CuO

ABSTRACT

The Bismuth Niobate (BiNbO₄) or BNO, has been explored as a dielectric material with great potential for LTCCs (Low temperature co-fired ceramic) multilayer. The LTCCs are microelectronic devices that have as their point differential synthesis, and the structural support along with their sintered ceramic resistive components, conductors and dielectrics less than 1000 °C and monolithically. In order to improve the dielectric properties of the material, seek to increasingly densifies it, using among other techniques adding fluxes. The objective of this paper is to present a study of the dielectric properties as a function of temperature ceramic BiNbO₄ with addition of 10% CuO mass. The BiNbO₄ was prepared by conventional ceramic method. The starting oxides were ground for 2 hours in a high energy mill planetary were calcined at 850 ° C for 3h and characterized by X-ray diffraction. The result of X-ray diffractogram of the pure BNO was refined using the Rietveld method, which confirmed obtaining orthorhombic phase alpha-BNO. For dielectric analysis, samples were produced with BNO pure calcined and also with BNO with addition of 10% by weight of CuO. The samples were sintered at 925 ° C and arranged in an impedance analyzer in order to study the dielectric properties as a function of temperature in a range from 40° C to 220° C. The BNO pure showed permittiveness about 27 for all temperatures and a loss tangent of $3,59 \times 10^{-3}$ à $7,38 \times 10^{-3}$. The sample BNO with addition of 10% CuO had a significant increase in their permittivity ranging from 82.3 to 175.9 and a loss tangent of 5.16×10^{-1} to 3.18 in the temperature range studied.

Keywords: BiNbO₄, conventional ceramic method, X ray diffraction – X