

COMPORTAMENTO DIELÉTRICO, ELÉTRICO E ESTRUTURAL DAS CERÂMICAS $Mg_4Nb_2O_9$ PARA APLICAÇÕES EM CIRCUITOS DE RF E MICROONDAS

José Miranda da Silva Filho, miranda_666@hotmail.com¹
Juscelino Chaves Sales, juscelinochaves@hotmail.com²
Ronaldo Glauber Maia de Oliveira, ronaldomaia@fisica.ufc.br¹
Daniel Barros de Freitas, danielbfreitas@gmail.com¹
Cauby Amorim Rodrigues Junior, cauby@fisica.ufc.br¹
Emmanuelle de Oliveira Sancho, emmanuellesancho@hotmail.com¹
Antônio Sergio Bezerra Sombra, sombra@fisica.ufc.br¹

¹Universidade Federal do Ceará (UFC), Av. Mister Hull, s/n - Pici - CEP 60455-760, Fortaleza-CE, Brasil,

²Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA), Departamento de Engenharia, Fortaleza-CE, Brasil.

Resumo: As amostras de $Mg_4X_2O_9$ ($X=Nb, Ta$) foram preparadas pelo método de reação de estado sólido. Com o objetivo de estudar as propriedades dielétricas para aplicações em dispositivos microondas através das adições de V_2O_5 e Bi_2O_3 em diferentes porcentagens. Seram analisados os impactos dessas adições visando à melhoria de parâmetros elétricos relevantes como constante dielétrica e fator de qualidade. As adições de B_2O_3 e V_2O_5 (0, 3, 5 e 10 % em peso) foram escolhidas com intuito de investigarmos as propriedades dielétricas das cerâmicas $Mg_4Nb_2O_9$ para diferentes concentrações de impurezas na amostra pura. As estruturas atômicas e a busca pela fase única foram encontradas e estudadas através de Difractometria de Raios-X (DRX). O método utilizado para a obtenção da fase desejada foi realizada através do Refinamento de Rietveld que mostrou estrutura de ordem hexagonal do tipo corundum como um possível candidato potencial para síntese de materiais dielétricos microondas de baixa perda e materiais para camada buffer para fabricação de dispositivos de memória ferroelétrica. Além dessas importantes utilizações ele tem mostrado ser um material importante em fotoluminescência auto ativada em temperatura ambiente e em ressoadores dielétricos (DR) incorporados em uma rede de serviço de microondas excitando o com linhas de transmissão micro fita.

Palavras-chave: cerâmicas, propriedades dielétricas, microondas

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas utilizadas em microondas têm recebido muita atenção pelo fato do progresso rápido das comunicações sem fio, via satélite e telefonia móvel tais como telefone celular e DBS TV (Khalam, 2007). Em tais aplicações os materiais dielétricos com baixa perda dielétrica, com uma constante dielétrica apropriada, e um coeficiente de temperatura próximo de zero da frequência de ressonância, vêm sendo explorados para o uso como ressoadores e filtros. No caso dos dispositivos de microondas, as temperaturas de sinterização baixas, mais baixas do que o ponto de fusão do Ag (960°C) ou Cu (1064°C), são exigidas para desenvolver cerâmicas conjuntamente sintetizadas de baixa temperatura (LTCC) (Muller, 1995). Recentemente, o material dielétrico de microondas $Mg_4Nb_2O_9$ (MN) foi desenvolvido com um novo perfil e com fator de qualidade elevado [fator de qualidade ($Q \times f_o$) = 197,000 GHz, =12.6] (Wachtel, 1964).

Como já foi dito, o niobato de magnésio tem atraído atenção à muitos anos, hoje a atenção está focada em seu uso na síntese das aplicações de ressoadores dielétricos microondas de baixa perda. Ele também é um material fotoluminescente em temperatura ambiente e é um material utilizado na camada de buffer para fabricação de dispositivos de memória ferroelétrica (Wachtel, 1964 e Hwang, 1998). Lu et al (2001) mostram que $Mg_4Nb_2O_9$ é um pré-cursor melhor do que a columbita $MgNb_2O_6$ (Swartz, 1982) para a preparação satisfatória de niobato de magnésio com chumbo de perovskita de única fase, $PB(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, que está se tornando de grande importância para capacitores cerâmicos de múltipla camada, electrostrictor e aplicações de atuadores (Moulson, 2003 e Haertling, 1999). Em geral, a produção de fase única de $Mg_4Nb_2O_9$ não é um processo direto, tanto as concentrações minoritárias de $MgNb_2O_6$ quanto inclusão de MgO são as vezes formadas ao longo da fase majoritária de $Mg_4Nb_2O_9$.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os materiais de partida foram óxido de magnésio, MgO e óxido nióbio, Nb₂O₅. Os dois pós de óxido foram devidamente misturados e homogeneizados para serem submetidos ao processo de moagem através de moinho planetário com esferas de zircônia em recipientes plástico. O pó Mg₄Nb₂O₉ foi calcinado pelo processo de reação de estado sólido das misturas moídas apropriadamente dos pós de MgO e Nb₂O₅ que foram moídos na razão estequiométrica exigida. A primeira operação de moagem foi realizada por 6h sem uso de ligante. Esferas zircônia de alta pureza com diâmetro 10mm foram usadas como meio de moagem. Várias condições de calcinação, isto é, temperaturas partindo de 550°C a 1200°C, tempos de manutenção em forno de 4 a 8h com taxa de aquecimento de 5°C/min, foram aplicados, de modo a investigar a formação de Mg₄Nb₂O₉. As reações dos pós não calcinados de MN tomam lugar durante o tratamento térmico.

Em geral, a produção de Mg₄Nb₂O₉ não é direta, tanto que as concentrações minoritárias das fases MgNb₂O₆ e/ou inclusão de MgO são as vezes formadas juntamente com a fase majoritária Mg₄Nb₂O₉ (Joy,1997; Sreedhar,2002 e Kim 1997)

Muito do trabalho foi focado na obtenção do composto Mg₄Nb₂O₉ e tem sido direcionado para determinar as propriedades dielétricas de microonda, e a fabricação de cristal único de Mg₄Nb₂O₉.

Usando a taxa de aquecimento 5°C/min em ar de temperatura ambiente até 1100°C. A amostra calcinada foi subsequentemente examinada pela difração de raios X (XRD) usando radiação Co K α , para identificar as fases formadas e condições de calcinação otimizadas para a fabricação de Mg₄Nb₂O₉.

Os padrões de difração da amostra observada (círculos) e calculada (linhas) de Mg₄Nb₂O₉ depois de um refinamento completo usando o método de Rietveld e a curva de fundo do gráfico que representa a diferença Yobs – Ycalc são mostradas na Figura 1. Para nossas amostras, o fator residual do perfil, Rp=7.39%, o resíduo pesado do perfil, Rwp=12.03%, o residual esperado do perfil, Rexp=11.30% e finalmente o fator de diferença, S=1.06 o se mostraram favorável à confirmação de nossa fase.

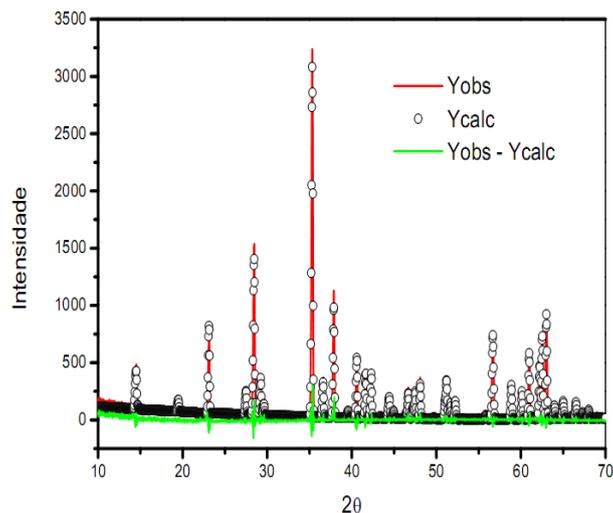


Figura 1. Os padrões de difração do observada e calculado da amostra de Mg₄Nb₂O₉ majoritária e minoritária de MgO

Devemos esclarecer que nas primeiras amostras obtidas ainda apresentaram um excesso de MgO. Contudo, encontramos uma diminuição significativa na temperatura de reação como também no tempo de calcinação através do aumento do tempo de moagem e pré-cozimento dos reagentes separados no propósito de eliminar excesso de H₂O. O excesso de MgO foi na ordem de 5mol% o que já configura uma adição. Depois da complementação da reação, o excesso de MgO presente na amostra foi removido efetivamente através do aumento paulatino do tempo de moagem. O que já era de se esperar pelo fato de que ao aumentar o tempo de moagem tem-se uma maior transferência de energia o que consequentemente reduz consideravelmente o tempo de calcinação. Na Figura 2 são mostrados os padrões de difração da amostra de MN.

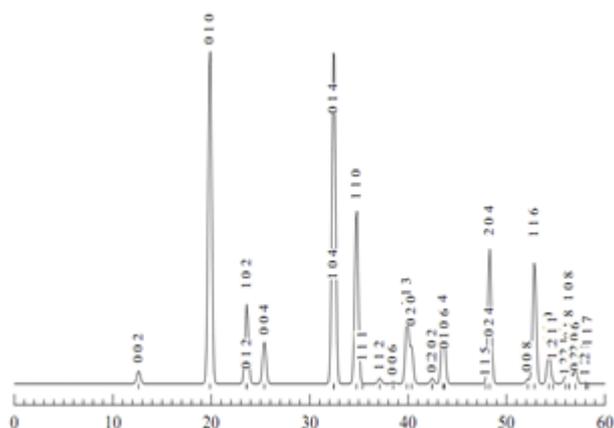


Figura 2. Os padrões de difração da amostra de $Mg_4Nb_2O_9$

2.1. Análise Dielétrica

O material refinado puro foi utilizado para preparar pastilhas cilíndricas da ordem de 6mm e espessura de 1 – 2mm sob uma pressão uniaxial de 5Pa por 5 minutos usando um prensa hidráulica. Álcool polivinil (PVA) foi usado como ligante para reduzir a dureza das pastilhas que poderiam ocasionar quebra das mesmas. A Tabela 1 mostra com detalhes a quantidade em massa da amostra pura utilizada para serem acrescentadas as adições de V_2O_5 em 3%, 5%, 10%, 15%.

Tabela 1. Valores de percentagem e massa do oxido adicionado na amostra pura de MN

| V_2O_5 (%) | V_2O_5 (gramas) |
|--------------|-------------------|
| 3% | 0.024 |
| 5% | 0.040 |
| 10% | 0.080 |
| 15% | 0.120 |

O ligante orgânico foi eliminado durante o processo de sinterização das pastilhas cilíndricas a 1050°C por 6h na atmosfera de ar e não influenciou as propriedades físicas dos compostos. Para o estudo estrutural preliminar, os difratogramas de raios X de ambas as amostras foram relatadas em temperatura ambiente com difratômetro de raios X para pó com radiação $CoK\alpha$ ($\lambda=1.78881\text{Å}$) em um largo alcance de ângulo de Bragg ($10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$) em uma varredura de 5°min^{-1} . As pastilhas sintetizadas não precisaram ser polidas para tornar ambas as superfícies planas e paralelas pelo fato de as pastilhas possuem espessuras bem reduzidas com o objetivo de evitar impossibilidade de forma durante as medidas elétricas. Foram fixadas nas pastilhas eletrodos com pasta de prata altamente pura medidas elétricas e dielétricas.

A Figura 3 mostra a variação da perda dielétrica com frequência à temperatura ambiente para todas as amostras com suas respectivas porcentagens de adição de V_2O_5 no intuito de mitigar a perda dielétrica com o aumento da frequência. Assim, com o $Mg_4Nb_2O_9$ adicionando V_2O_5 procurou-se reproduzir os melhores resultados encontrados para os parâmetros de tangente de perda, constante dielétrica. A Tabela 2 mostra sumária das amostras preparadas.

Tabela 2. Sumária das amostras preparadas

| Amostras | Ligante (5%) |
|------------------------------|--------------|
| $Mn_4Nb_2O_9$ | PVA |
| $Mn_4Nb_2O_9 + V_2O_5$ (3%) | PVA |
| $Mn_4Nb_2O_9 + V_2O_5$ (5%) | PVA |
| $Mn_4Nb_2O_9 + V_2O_5$ (10%) | PVA |
| $Mn_4Nb_2O_9 + V_2O_5$ (15%) | PVA |

O podemos observar pelas curvas na Figura 3 é uma considerável queda na intensidade de perda dielétrica à medida que a percentagem de V_2O_5 vai aumentando.

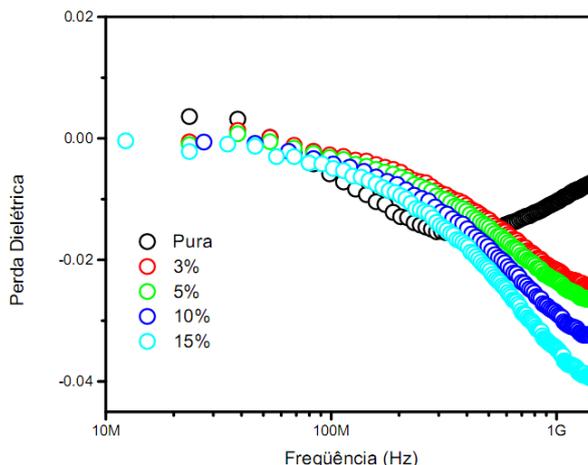


Figura 3. As perdas dielétricas em função das frequências para diferentes percentagens de V_2O_5 .

Como na realidade os materiais dielétricos geralmente usados não são perfeitos, de fato fornecem uma grande variedade de correntes. Nem por isso, diferentes causas podem resultar em efeitos similares, por exemplo, portadores livres e não livres podem resultar ambos em aquecimento e perdas dielétricas. Tais correntes são inteiramente devidas ao material dielétrico, e elas podem ser caracterizadas como um componente imaginário com uma permissividade relativa, $\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$.

Na Figura 4 temos a permissividade relativa em função da frequência. Onde notamos um aumento do componente real da permissividade relativa à medida que a frequência também aumenta para as diferentes percentagens de V_2O_5 . A permissividade limitada às baixas frequências (ϵ_s) pode ser absoluta ou – ocasionalmente – relativa sendo omitido o “r”.

As curvas da permissividade mostram o crescimento diretamente proporcional à medida que a percentagem da adição de V_2O_5 é maior concomitantemente com o aumento da frequência. Podemos também notar que o aumento do valor percentual de 3% para 5% não houve grande aumento no componente real da permissividade ao longo da frequência.

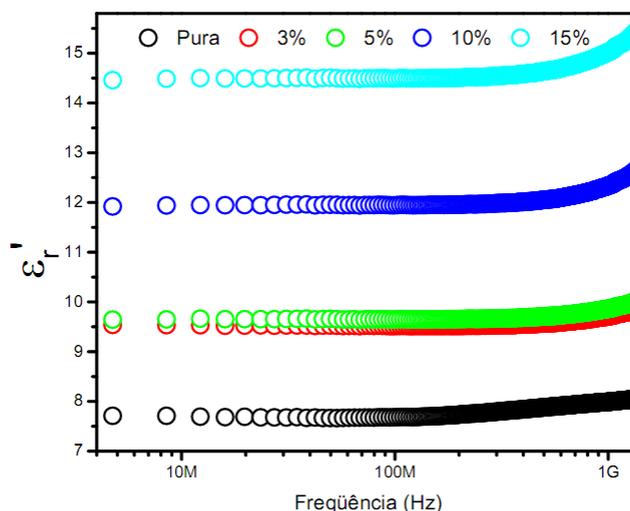


Figura 4. Componente real da permissividade como função da frequência.

Se assumirmos que toda perda dielétrica no alcance de temperatura estudada é devida à condutividade, a prova apropriada é $\sigma' = \omega\epsilon_0\epsilon''$, onde σ' trata-se da parte real da condutividade. A condutividade mostra uma dispersão que desvia em direção das frequências mais elevadas com o aumento do acréscimo de V_2O_5 . Podemos ver que σ' diminui com a diminuição da frequência e torna-se independente da frequência depois de certo valor. A extrapolação

dessa parte diante de frequência mais baixa fornecerá σ_{dc} assim obtida seguindo a lei de Arrhenius dada por $\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp[-E_\sigma / \kappa_B T]$.

As propriedades dielétricas dos materiais podem ser expressas de várias maneiras, usando representações diferentes. Embora essas representações alternativas igualmente válidas, elas podem muitas vezes fornecer novos pensamentos para dentro das propriedades dielétricas e elétricas dos materiais. A Figura 5 mostra alguns parâmetros importantes do MN.

A Figura 5 mostra alguns valores para percentagens de adição de V_2O_5 , constante dielétrica, tangente de perda e condutividade, respectivamente. A permissividade real mostra uma curva crescente à medida que a percentagem de aditivo aumenta enquanto a tangente de perda se mantém inalterada com esse aumento.

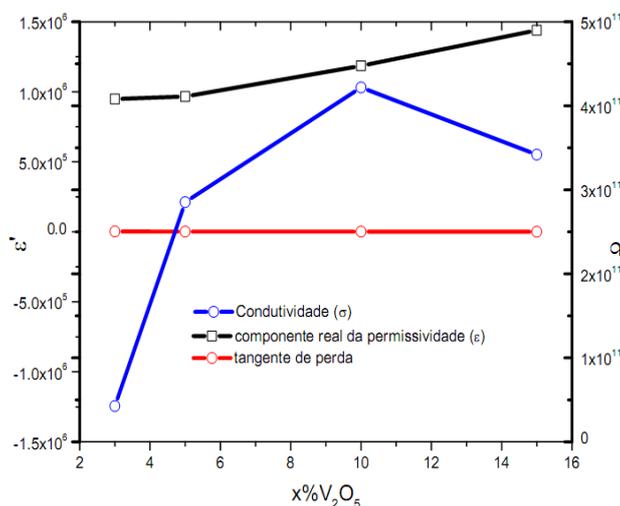


Figura 5. Componentes reais da constante dielétrica e da condutividade contra a percentagem de adição de V_2O_5 para uma frequência de 1MHz.

A curva de condutividade cresce à medida que a percentagem da adição de V_2O_5 aumenta até um pico aproximadamente de $4 \times 10^{11} (\Omega \cdot m)^{-1}$ para a percentagem de 10% e tem uma leve queda em 15%.

3. CONCLUSÕES

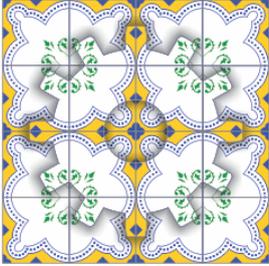
A análise por Difração de Raios-X (DRX) das primeiras amostras através do refinamento de Rietveld confirmou que a fase única $Mg_4Nb_2O_9$ não é direta, pois encontramos concentrações menores de $MgNb_2O_6$ e/ou MgO que são formadas ao longo da fase majoritária de $Mg_4Nb_2O_9$ como tinha sido relatado em trabalhos anteriores (Joy, 1997). Tais impurezas representam no corrente refinamento uma proporção de 98.78% de fase $Mg_4Nb_2O_9$ contra 0.22% de MgO que não representa uma dopagem efetiva. Os valores da permissividade dielétrica tiveram um aumento considerável ao adicionarmos V_2O_5 que aponta para aplicações em telefonia móvel onde a miniaturização dos componentes é de suma importância.

Enquanto a tangente de perdas dielétricas ($Tan\delta_e$) diminuiu com o aumento da frequência analisada. A adição de V_2O_5 nas amostras preparadas com PVA apresentou valores de permissividade dielétrica maiores. Com o aumento da adição de 3% para 5% não notamos a priori uma melhoria nos parâmetros dielétricos, por outro, nas amostras de 10% para 15% encontramos valores muito bons para a permissividade e o fator de qualidade (baixa perda) que são exigidos, por exemplo, para materiais usados em transmissão de sinais rápida com atenuação mínima. Foi observado que para todas as amostras houve dispersão da condutividade AC, os valores de σ_{ac} aumentaram com o aumento da frequência.

O estudo realizado em cerâmicas para microondas indicou que o efeito das adições com V_2O_5 aumentou os valores da permissividade dielétrica. E podemos concluir que as amostras preparadas com V_2O_5 apresentaram maior valor de ϵ_r usando como ligante PVA (álcool polivinil), e também menores valores de $Tan\delta_e$ com menor valor o de 15% de V_2O_5 . Os valores de adições de 3% e 5% não mostraram grandes diferenças entre si com relação à componente real da permissividade mantendo constante um valor de permissividade abaixo de 10 na frequência de MHz e com uma elevação para 1GHz.

4. REFERÊNCIAS

- Haertling, G.,1999, Ceram. Soc. 82 , 797.
- Hwang, C.W. and Lee, S.K.,1998, Japanese Patent N° Jp97-293619 .
- Joy, P.A.,1997, Mater. Lett. 32 , 347
- Khalam, L. A.,2007, The $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ {A=Ba, Sr, Ca, Mg; B=Re, and B=Nb,Ta} microwave ceramics for wireless communications. Ph.D. Thesis, Kerala University, India.
- Kim, N.K.,1997, Mater. Lett. 32 , 127.
- Lu, C.H. and Yang, H.S.,2001, Mater. Sci. Eng., B, Solid-State Mater. Adv. Technol. 84,159.
- Moulson, A.J. and Herbert, J.M., 2003, Electro-ceramics, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York.
- Muller, J.; Thust, H. and Drue, K. H. , RF design considerations for passive elements in LTCC material systems. Int. J. Microcircuits Electron. Packaging. 18(1995)200 - 319
- Rietveld, H.M.,1967, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, ActaCryst. 22, 151.
- Sreedhar, K. and Pavaskar, N.R.,2002 , Mater. Lett. 53 , 452
- Swartz, S.L. and Shrout, T.R.,1982, Mater. Res. Bull. 17 , 1245.
- Wachtel, A. and Electrochem.J.,1964, Soc. 111 , 534.



DIELECTRIC BEHAVIOR, OF ELECTRICAL AND STRUCTURAL CERAMICS $Mg_4Nb_2O_9$ FOR APPLICATIONS OF RF AND MICROWAVE CIRCUITS

José Miranda da Silva Filho, miranda_666@hotmail.com¹.
Juscelino Chaves Sales, juscelinochaves@hotmail.com².
Ronaldo Glauber Maia de Oliveira, ronaldomaia@fisica.ufc.br¹
Daniel Barros de Freitas, danielbfreitas@gmail.com¹
Cauby Amorim Rodrigues Junior, cauby@fisica.ufc.br¹
Emmanuelle de Oliveira Sancho, emmanuellesancho@hotmail.com¹
Antônio Sergio Bezerra Sombra, sombra@fisica.ufc.br¹

¹ University Federal do Ceará (UFC), Av Mister Hull, s / n - Pici - CEP 60455-760, Fortaleza, Brazil,

² University Acaraú Valley State (UVA), Department of Engineering, Fortaleza, Brazil.

Abstract. $Mg_4X_2O_9$ samples ($X = Nb, Ta$) were prepared by reaction of solid state. In order to study the dielectric properties for applications in microwave devices through the additions of V_2O_5 and Bi_2O_3 in different percentages. Will be analyzed the impact of these additions aimed at improving the relevant electrical parameters such as dielectric constant and quality factor. Additions of B_2O_3 and V_2O_5 (0, 3, 5 and 10% by weight) were chosen with the intention of investigating the properties of the dielectric ceramic $Mg_4Nb_2O_9$ for different concentrations of impurities in the pure sample. The atomic structures and the search for single phase were found and studied by X-ray diffraction (XRD). The method used to obtain the desired phase was performed using the Rietveld refinement showed that order structure of hexagonal type corundum as a potential candidate for possible synthesis of materials of low loss microwave dielectric material and buffer layer for manufacturing memory devices ferroelectric. In addition to these important uses he has shown to be an important material in self activated photoluminescence at room temperature and dielectric resonators (DR) embedded in a network of exciting service microwave transmission lines with micro tape.

Keywords: ceramics, dielectric properties, microwave