

EVOLUÇÃO DA TANGENTE DE PERDAS COM O ORDENAMENTO ESTRUTURAL DA PEROVSKITA COMPLEXA $Ba_3CaNb_2O_9$

J. E. F. S. Rodrigues¹, P. J. Castro^{2*}, P. S. Pizani³, W. R. Correr¹, A. C. Hernandez¹

¹ Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo (USP),
13560-970 São Carlos, SP, Brasil

² Laboratório Associado de Plasma (LAP), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
(INPE), 12227-010 São José dos Campos, SP, Brasil

*E-mail: pedro.castro@inpe.br

³ Departamento de Física (DF), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar),
13565-905 São Carlos SP, Brasil

RESUMO

Investigamos as propriedades dielétricas em micro-ondas considerando o grau de desordem, que desempenha papel fundamental nos valores da perda dielétrica, da cerâmica do tipo perovskita $Ba_3CaNb_2O_9$. Cerâmicas densas foram preparadas pelo método convencional de reação no estado sólido e suas propriedades dielétricas foram obtidas em função do tempo de sinterização. Constatou-se a coexistência de domínios ordenados nas formas 1:1 (cúbico) e 1:2 (trigonal) nas cerâmicas. Especificamente, o aumento do tempo de sinterização tende a reduzir os domínios 1:1, elevando o fator de qualidade descarregado (Q_u). O domínio (1:1) atua como um amortecimento das vibrações da rede, aumentando a perda dielétrica na ressonância. O melhor desempenho foi registrado na cerâmica sinterizada a 1500 °C por 32 h: $\epsilon_r = 43$ (permissividade relativa); $Q_u \times f_R = 15.752$ GHz (na frequência de ressonância $f_R = 7,76$ GHz) e $\tau_f = 278$ ppm/°C (coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura).

Palavras-chave: $Ba_3CaNb_2O_9$, perovskita ordenada 1:2, ordenamento estrutural, ressonador dielétrico, propriedades dielétricas em micro-ondas.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, perovskitas complexas de fórmula geral $A_3B'B''_2O_9$ têm sido amplamente investigadas para aplicações em sistemas de comunicação sem

fio, dadas as excelentes propriedades dielétricas em microondas exibidas por alguns exemplares, a saber, $Ba_3ZnTa_2O_9$, $Ba_3ZnNb_2O_9$ e $Ba_3MgTa_2O_9$ ⁽¹⁻³⁾. Esses materiais exibem altos valores para o fator de qualidade, tipicamente entre 8.000 GHz e 30.000 GHz em 7-10 GHz, tornando-os sistemas com alta seletividade para filtros em microondas. Outras propriedades requeridas são, a saber, a permissividade relativa maior que 30 e o coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f) próximo de 0 ± 20 ppm/°C, permitindo a miniaturização do componente e garantindo sua estabilidade térmica ⁽⁴⁾. Porém, o elevado custo do óxido de tântalo comparativamente ao óxido de nióbio, este possuindo propriedades similares ao primeiro, encarece progressivamente o preço final do dispositivo no mercado ⁽⁵⁾. Pensando na solução de alguns dos entraves anteriores, diversas pesquisas visam a obtenção de excelentes propriedades dielétricas em microondas em perovskitas complexas $A_3B^iNb_2O_9$. Outro ponto importante nesses sistemas reside na influência do ordenamento estrutural entre os sítios B' e B'' nas propriedades dielétricas. Tais sistemas usualmente apresentam o fenômeno do ordenamento catiônico na forma 1:2, tal que os planos cristalográficos ocupados por B'^{2+} e B''^{5+} se orientam na direção $[111]_c$ da célula cúbica, gerando uma superestrutura trigonal D_{3d} ⁽⁶⁾. Em especial, o sistema $Ba_3Ca_{1+x}Nb_{2-x}O_{9-\delta}$ (BCNx) varia sua aplicação em termos da mudança estequiométrica ⁽⁷⁻⁹⁾. Na estequiometria ($x = 0,00$), tal composto tende a apresentar propriedades adequadas para aplicação como ressoadores dielétricos. Porém, fora da estequiométrica ($x = 0,18$), constata-se o fenômeno da condução protônica. Tal comportamento tem despertado o interesse da comunidade científica sobre a física básica por trás da estrutura cristalina desta perovskita. Dada a quase total ausência de referências na literatura sobre as propriedades dielétricas em microondas da cerâmica $Ba_3CaNb_2O_9$, propomos no presente artigo determinar o desempenho desta cerâmica como ressoador dielétrico em frequências de micro-ondas em termos do ordenamento estrutural por tratamento térmico sintonizável, i.e., variação do tempo de sinterização: 2, 8, 14, 20, 26 e 32 h. Os detalhes estruturais foram devidamente averiguados pela espectroscopia Raman em conjunto com a teoria de grupos (distribuição de fônons no ponto Γ da primeira zona de Brillouin).

MATERIAIS E MÉTODOS

O método de reação no estado sólido foi utilizado na preparação do sistema $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, no qual os precursores BaCO_3 (Alfa Aesar; 99,80%), CaCO_3 (Alfa Aesar; 99,95%) e Nb_2O_5 (Alfa Aesar; 99,90%) foram homogeneizados mecanicamente num moinho (220 RPM) em frascos de polietileno, sendo o isopropanol o meio de mistura. Após isso, o pó misturado foi seco e, posteriormente, calcinado a 1300 °C por 2 h num forno CM Furnances 1710-L. O pó calcinado foi moído por 24 h com auxílio de cilindros de moagem à base de ZrO_2 . Então, os pós foram compactados uniaxialmente a ~ 15 MPa e, em seguida, isostaticamente a ~ 300 MPa, sendo o poli(vinil butiral) o meio ligante. Finalmente, a cerâmica a verde foi sinterizada a 1500 °C a 2, 8, 14, 20, 26 e 32 h em atmosfera ambiente, com rampas de 5°C/min durante o aquecimento/resfriamento.

A caracterização estrutural foi conduzida num difratômetro automático (Rigaku, Rotaflex RU200B) com radiação Cu-K α (40 kV, 30 mA, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), equipado com monocromador de grafite, no intervalo 10-100° (2θ) e modo *step scan*, com passos de 0,02° e 1 s por passo. Os espectros Raman à temperatura ambiente foram coletados num espectrômetro triplo T64000 Jobin-Yvon, na geometria de retro-espalhamento, acoplado a um microscópio Olympus BX-41 (objetiva 10x). Para excitação do sinal Raman, empregou-se uma linha de 488 nm de um laser Coherent Innova 70C Spectrum (~1,8 mW). Os detalhes microestruturais das cerâmicas foram determinados num microscópio eletrônico de varredura Inspect F50 (FEI, Holanda) operando em 5 kV. O método de imersão de Arquimedes em água destilada foi utilizado para determinação da densidade física da cerâmica sinterizada. Empregou-se um analisador de rede vetorial N5230-C da Agilent Technologies na obtenção das propriedades dielétricas em frequências de micro-ondas. A Fig. 1 representa a configuração empregada na obtenção dos modos (tipos de oscilações eletromagnéticas) TE_{011} (a) e TE_{015} (b). A determinação do coeficiente de variação da frequência de ressonância foi devidamente conduzida, colocando-se o sistema (a) numa câmara com temperatura controlada (0 a 50 °C). Nas medidas do fator Q - arranjo (b), a amostra aparece colocada sobre uma placa de poliestireno, material transparente à radiação de micro-ondas, a fim de evitar as perdas devido à proximidade da parede metálica.

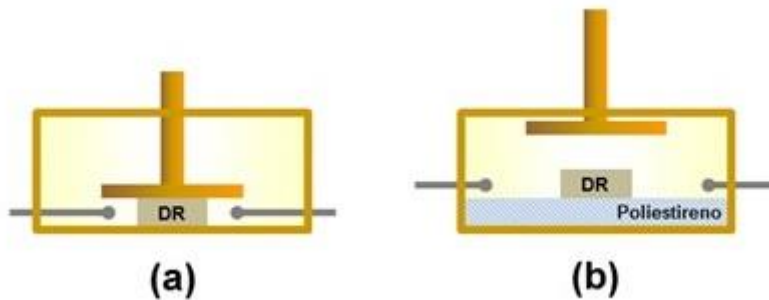


Figura 1. Diagrama esquemático das configurações experimentais empregadas na determinação das propriedades dielétricas em micro-ondas das cerâmicas de BCN: (a) condição de ressonância do modo TE_{011} e (b) fator de qualidade descarregado sintonizado no modo $TE_{01\delta}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios X das cerâmicas sinterizadas a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre 2 e 32 h, respectivamente, podem ser visualizados na Fig. 2. De pronto, picos associados à fase espúria não foram detectados. A identificação das fases foi realizada mediante consulta na base de estruturas cristalinas ICSD e ICDD. Para a cerâmica de BCN (32 h), a ficha ICSD#162758 foi a mais condizente com a distribuição de picos, correspondente a uma cela trigonal de grupo espacial D_{3d}^3 . Por outro lado, os picos da cerâmica sinterizada por 2 h foram compatíveis com a ficha ICDD#49-0425, relacionada a uma cela cúbica de face centrada de grupo espacial O_h^5 . Percebe-se uma transformação de alguns picos, particularmente entre 29° - 30° e 86° - 88° (2θ), em destaque na Fig. 2. A diferença entre ambas as estruturas cristalinas reside no tipo de ordenamento de longo alcance exibido pelos sítios preenchidos pelos íons de Ca^{2+} e Nb^{5+} , sendo 1:1 (Ca-Nb-...) na cela cúbica e 1:2 (Ca-Nb-Nb-...) na cela trigonal⁽¹⁰⁾. Esta última é uma derivação da estrutura cúbica, cuja transformação para a fase trigonal é caracterizada pelo dobramento de certos picos de difração, a exemplo daquele centrado em $30,2^{\circ}$ e indexado como $(220)_c$ para a cela cúbica. Este pico é desdobrado à medida que a cerâmica é sinterizada, tal que a indexação dos destes desdobrados segue aquela estabelecida para a fase trigonal, isto é, $(012)_h$ e $(110)_h$. Fenômeno similar foi detectado nos picos de difração situados no intervalo de 86° - 88° , tal que dois desses que ocorrem no pó calcinado dão lugar a quatro outros para a cerâmica sinterizada por 32 h. Os parâmetros de rede foram determinados para

ambas as estruturas anteriores, sendo $a = 8,3697(8) \text{ \AA}$ para cela cúbica ($Z = 8$). Na cela trigonal ($Z = 3$), $a = 5,9014(7) \text{ \AA}$ e $c = 7,2775(6) \text{ \AA}$.

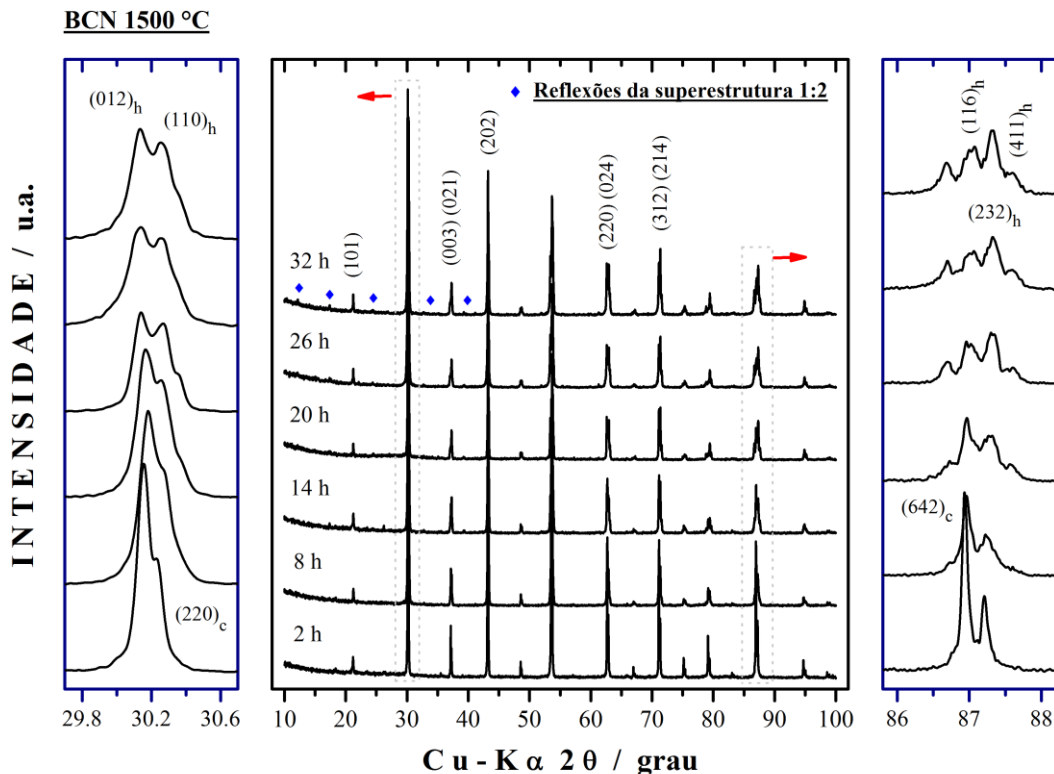


Figura 2. Padrões de difração de raios X das cerâmicas de BCN sinterizadas a 1500 °C a 2, 8, 14, 20, 26 e 32 h. As fichas ICSD#162758 e ICDD#49-0425 foram utilizadas na indexação dos picos de difração das cerâmicas sinterizadas a 2 e 32 h, respectivamente.

Os espectros Raman à temperatura ambiente das cerâmicas sinterizadas a 1500 °C entre 2 e 32 h seguem ilustrados na Fig. 3. Nota-se uma coincidência na posição das bandas, sendo estas mais definidas e estreitas no espectro da cerâmica de BCN. De pronto, um total de onze modos é visivelmente detectado no espectro da cerâmica sinterizada a 1500 °C por 32 h. Porém, nove modos são esperados para a estrutura trigonal D_{3d}^3 , cuja distribuição de modos prevista pelo método do grupo fator é a que segue: $\Gamma_R = 4A_{1g} \oplus 5E_g$. Os dois modos restantes centrados em 107 cm^{-1} e 765 cm^{-1} estão associados à fase cúbica de ordenamento 1:1. A atribuição da simetria dos modos da fase trigonal segue os cálculos *ab initio*, na qual os picos em 86 e 91 cm^{-1} denotam os modos da rede cristalina com simetrias $E_g(1)$ e $A_{1g}(1)$, respectivamente. Os picos em 413 e 819 cm^{-1} estão relacionados aos modos de respiração do octaedro de oxigênio, com simetria $A_{1g}(3)$ e $A_{1g}(4)$, respectivamente. O pico centrado em 356 cm^{-1} está associado ao modo de respiração com torção da cavida-

de octaédrica, com simetria $E_g(4)$. Por fim, os picos centrados em 136, 249, 282, 611 cm^{-1} evidenciam a existência de ordenamento 1:2 de longo alcance na estrutura do BCN, tendo esses modos as seguintes simetrias: $E_g(2)$, $A_{1g}(2)$, $E_g(3)$ e $E_g(5)$, respectivamente. Embora o padrão de difração de raios X da cerâmica sinterizada por 2 h tenha sido indexado pela ficha correspondente à estrutura cúbica, o espectro Raman do pó calcinado prova que o ordenamento 1:2 pode coexistir com a estrutura cúbica com ordenamento 1:1.

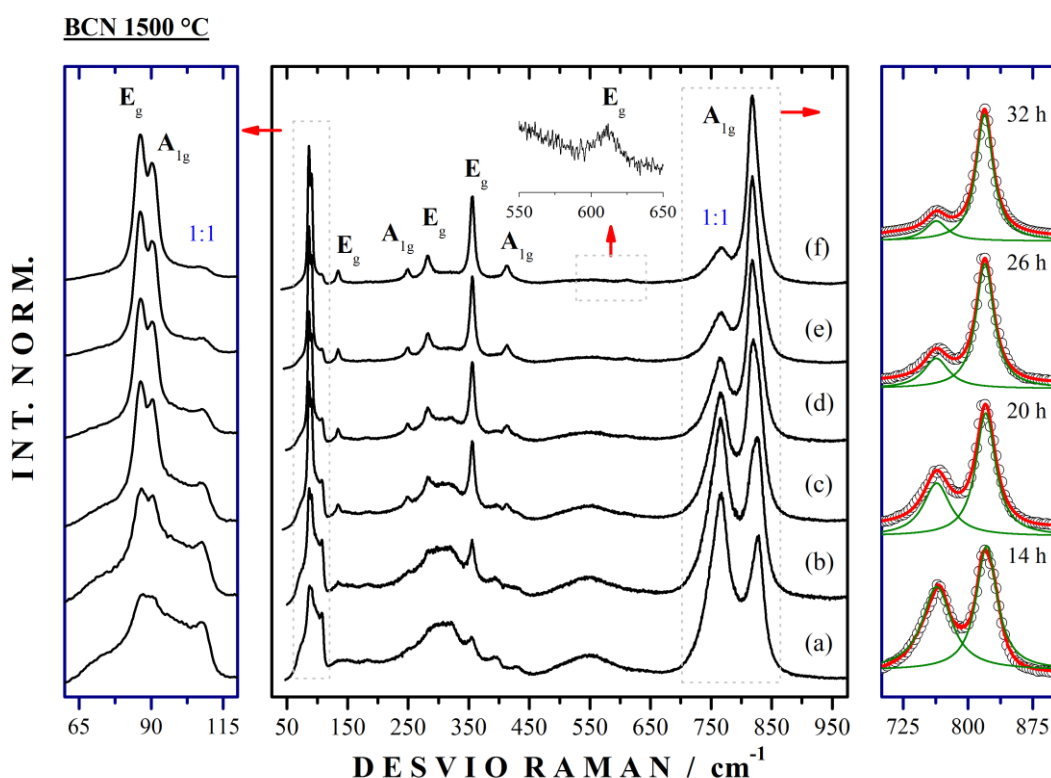


Figura 3. Espectros Raman à temperatura ambiente das cerâmicas de BCN sinterizadas entre 2 e 32 h por 1500 °C. Nota-se uma definição no espectro da cerâmica tratada por 32 h em relação àquela por 2 h, sendo este fenômeno associado a um aumento no grau de ordenamento estrutural. No detalhe, a decomposição por funções Lorentzianas dos modos na região entre 700 e 900 cm^{-1} .

A densidade relativa da cerâmica sinterizada a 1500 °C por 32 h foi aproximadamente 92% e, por conseguinte, a porosidade aparente da ordem de 8%, cuja contribuição predominante advém dos poros fechados. Detalhes da microestrutura das cerâmicas de BCN sinterizadas a diferentes tempos seguem representados na Fig. 4. Percebe-se uma homogeneidade na distribuição do tamanho dos grãos. Por outro lado, um padrão irregular foi constatado na microestrutura da superfície polida da cerâmica de BCN sinterizada a 1500 °C por 32 h (vide grãos anisotrópicos G1, G2 e

G3, cujos grãos variam entre 1 e 2 μm . Por fim, as propriedades dielétricas em micro-ondas foram obtidas pelo método do ressonador de cavidade no modo TE_{011} e $\text{TE}_{01\delta}$ para a obtenção da permissividade relativa e o fator de qualidade Q_u , respectivamente. As perdas dielétricas, comumente designadas como tangente de perdas ($\tan \delta$), correspondem ao inverso do fator de qualidade descarregado, ou seja, ($\tan \delta = 1/Q_u$). Particularmente, o método da cavidade metálica cilíndrica é o mais adequado para determinação da permissividade relativa pela ressonância do modo TE_{011} ⁽¹¹⁾, uma vez que este evita quaisquer sinais advindos de correntes parasitas no dielétrico e/ou nas placas condutoras. Ademais, o coeficiente de variação da frequência de ressonância deste modo com temperatura foi obtido no intervalo entre 0 e 50 °C. A frequência de ressonância (f_R) do modo foi aproximadamente 7,76 GHz, a partir da qual a permissividade de 43 foi medida experimentalmente. Este valor corrigido da porosidade ficou em torno de 48, para o qual se fez uso da seguinte equação de Penn ⁽¹²⁾:

$$\varepsilon' = \varepsilon_r \left[1 - \frac{3\pi\tau(\varepsilon_r - 1)}{2\varepsilon_r + 1} \right] \quad (\text{A})$$

tal que, $\pi\tau$ denota a porosidade aparente (no nosso caso $\pi\tau \sim 8\%$), ε_r e ε' representam as permissividades experimental e corrigida, respectivamente. O fator de qualidade descarregado (Q_u) obtido para a cerâmica de BCN sinterizada a 1500 °C por 32 h teve valor de 2.030, sendo $Q_u \times f_R$ da ordem de 15.750 GHz. A variação da frequência de ressonância com a temperatura segue ilustrada na Fig. 5. Utilizando a inclinação da reta no gráfico, o coeficiente de variação da frequência de ressonância (τ_f) pode ser estimado pela expressão seguinte:

$$\tau_f = \frac{1}{f_R} \frac{\Delta f}{\Delta T} \quad (\text{B})$$

cujo valor foi aproximadamente 278 ppm/°C. Apenas o valor da permissividade relativa é compatível com resultados anteriormente reportados por Deng et al ⁽¹³⁾ para o sistema $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, evidenciando que a microestrutura e a rota de preparação possuem influência nos valores do fator de qualidade e τ_f . O valor de Q_u obtido neste estudo é cerca de nove vezes maior daquele reportado em ⁽¹³⁾.

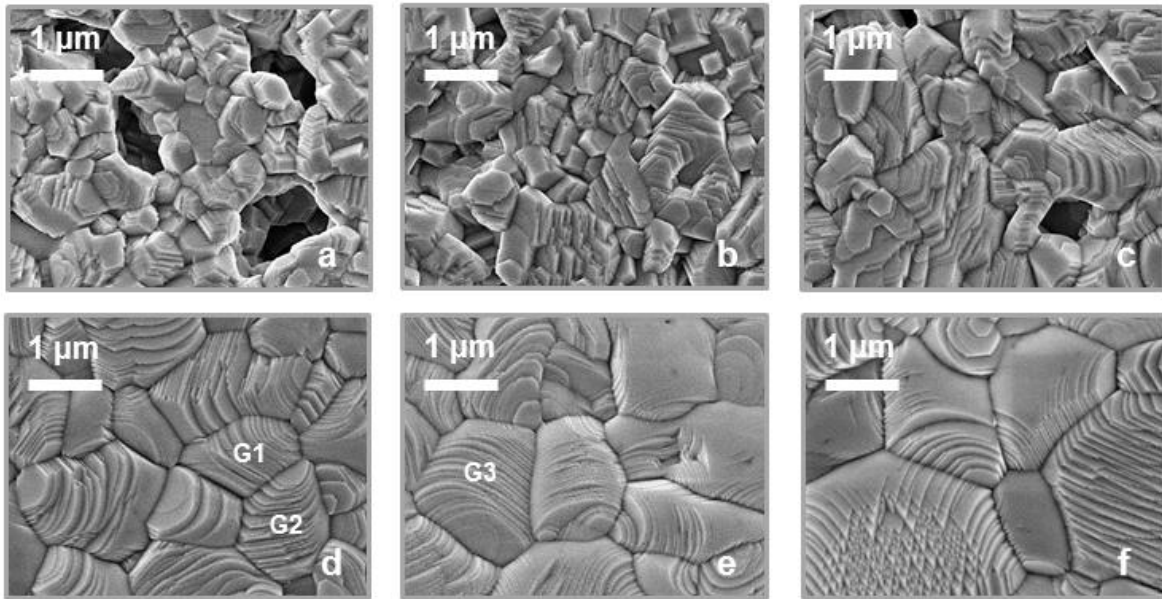


Figura 4. Imagens obtidas num microscópio eletrônico de varredura por coleta dos elétrons secundários das cerâmicas sinterizadas por 2 (a), 8 (b), 14 (c), 20 (d), 26 (e) e 32 h (f).

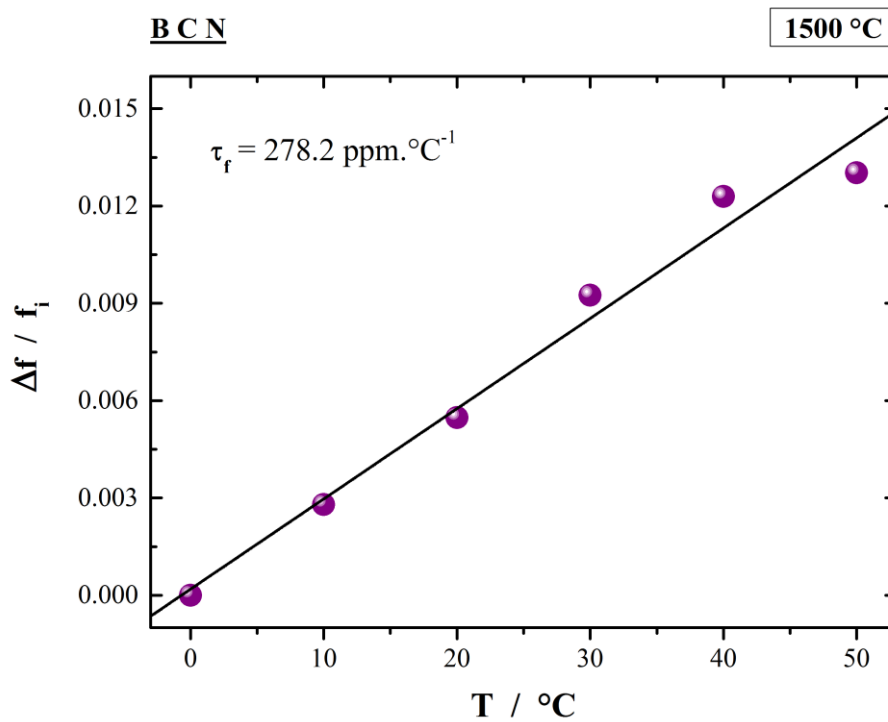


Figura 5. Variação com a temperatura da frequência de ressonância do modo TE₀₁₁, a partir da qual o coeficiente τ_f foi estimado em 278 ppm/°C (1500 °C por 32 h).

A Fig. 6 ilustra o comportamento da permissividade e da tangente de perdas com o tempo de patamar. Constata-se uma diminuição da tangente com o aumento do patamar até $\sim 5 \times 10^{-4}$ (32 h). Por outro lado, a permissividade atinge uma situação de saturação com $\epsilon_g \sim 44 \pm 1$, representando que o BCN manifesta a maior

permissividade dentre os demais entes da família de perovskitas com ordem 1:2, a exemplo do BMN ($\epsilon_g \sim 31$) e do BZN ($\epsilon_g \sim 41$), e concordando com aquele obtido no sistema BCN 1:2.

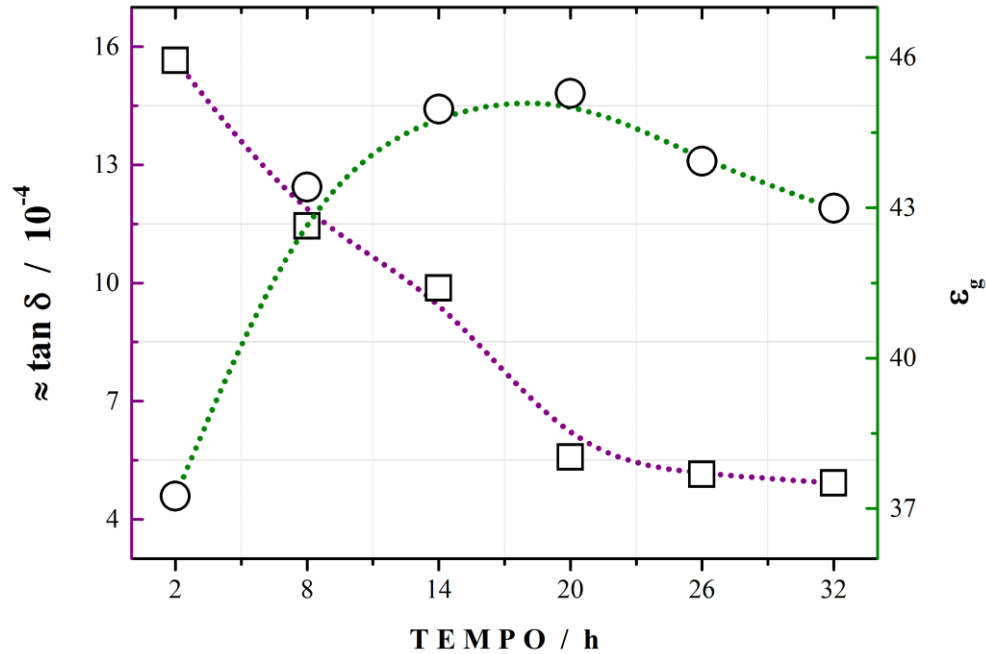


Figura 6. Dependência com o patamar da tangente de perdas ($\tan \delta$) e da permissividade relativa (ϵ_g) referente às cerâmicas de BCN. Observa-se que a permissividade atinge uma saturação a partir de ~ 20 h, onde $\epsilon_g \sim 44 \pm 1$.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, as propriedades dielétricas em microondas da cerâmica de $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ sinterizada a 1500°C por 32 h foram determinadas, sendo a permissividade corrigida $\epsilon' = 48$, $Q_u \times f_R = 15.750 \text{ GHz}$ ($f_R = 7,76 \text{ GHz}$), o coeficiente térmico $\tau_f = 278 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Uma transição de uma cela cúbica O_h^5 para a cela trigonal D_{3d}^3 foi detectada empregando-se a difração de raios X e espalhamento Raman à temperatura ambiente. Tal transição representou a formação de uma superestrutura ordenada com simetria D_{3d} com ordenamento 1:2 dos cátions Ca^{2+} e Nb^{5+} . O aperfeiçoamento das propriedades da cerâmica de BCN prossegue futuramente com um estudo minucioso da influência de cátions substituintes no sítio do Ba^{2+} para sintonização do valor de τ_f para próximo de 0, além da influência do grau de ordenamento estrutural 1:2 sobre o fator de qualidade descarregado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos brasileiros de fomento, a saber, CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] SEBASTIAN, M. Dielectric materials for wireless communication. London: Elsevier Publ., 2008.
- [2] KAWASHIMA, S.; NISHIDA, M.; UEDA, I.; OUCHI, H.; HAYAKAWA, S. Dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. In: Proc. 1st Meeting Ferroelectric Materials & Their Applications. Kyoto, Tokyo, Keihin Printing Co., 1977, p. 293–296.
- [3] NOMURA, S.; TOYAMA, K.; KANETA, K. $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss. Jpn. J. Appl. Phys., v.21, p.L624–L626, 1982.
- [4] HUGHES, H.; IDDLES, D. M.; REANEY, I. M. Niobate-based microwave dielectrics suitable for third generation mobile phone base stations. Appl. Phys. Lett., v.79, n.18, 2952-2954, 2001.
- [5] PULLAR, R. C. The Synthesis, properties, and applications of columbite niobates ($\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$): a critical review. J. Am. Ceram. Soc., v.92, p.563–577, 2009.
- [6] GALASSO, F; DARBY, W. Ordering of octahedrally coordinated cation position in perovskite structure. J. Phys. Chem., v.66, 131–132, 1962.
- [7] WANG, S.; CHEN, Y.; FANG, S.; ZHANG, L.; TANG, M.; AN, K.; BRINKMAN, K.S.; CHEN, F. Novel chemically stable $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82-x}\text{Y}_x\text{O}_{9-\delta}$ proton conductor: improved proton conductivity through tailored cation ordering. Chem. Mater., v.26, n.6, p.2021-2029, 2014.
- [8] DU, Y.; NOWICK, A.S. Structural transitions and proton conduction in non-stoichiometric $\text{A}_3\text{B}'\text{B}''_2\text{O}_9$ perovskite-type oxides. J. Am. Ceram. Soc., v.78, p.3033–3039, 1995.
- [9] DENG, Y.; CHEN, J.; YU, R.; LIU, G.; XING, J. Crystallographic and Raman spectroscopic studies of microwave dielectric ceramics $\text{Ba}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, J. Alloys Compd., v.472, p.502–506, 2009.

- [10] AKBAS, M.A.; DAVIES, P.K. Cation ordering transformations in the $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-La}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ system. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.1998, p.1061–1064, 2005.
- [1] KOBAYASHI, S.J.; KATOH, M. Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by the dielectric rod resonator method. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, v.33, p.586–592, 1985.
- [12] PENN, S.J.; ALFORD, N.M.; TEMPLETON, A.; WANG, X.; XU, M.; REECE, M. Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, p.1885–1888, 1997.
- [13] DENG, J.; CHEN, J.; YU, R.; LIU, G.; XING, X.; HAN, S. Neutron powder diffraction study and B-site ordering in microwave dielectric ceramics $\text{Ba}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Solid State Sci.*, v.11, p.170–175, 2009.

EVOLUTION OF LOSS TANGENT WITH STRUCTURAL ORDERING OF THE PEROVSKITE-TYPE $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ CERAMICS

ABSTRACT

In this paper, we investigate the microwave dielectric properties considering the degree of disorder, which plays a fundamental role in the values of dielectric loss, for the perovskite-type $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ ceramics. Dense ceramics were prepared by conventional method in solid state reactions and their dielectric properties were then obtained as a function of sintering time. The coexistence of domains in the 1:1 (cubic) and the 1:2 (trigonal) ordering types in all samples was realized. Specifically, the increase of sintering time tends to reduce the domains 1:1, raising the unloaded quality factor (Q_u). The domain (1:1) acts as a lattice vibration damping, thus increasing the dielectric loss at resonance. The best performance was recorded in sintered ceramic at 1500°C for 32 h: $\epsilon_r = 43$ (relative permittivity), $Q_u \times f_R = 15,752\text{ GHz}$ (resonant frequency $f_R = 7.76\text{ GHz}$) and $\tau_f = 278\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ (coefficient of resonant frequency variation with temperature).

Keywords: $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, complex perovskite, dielectric resonator, structural ordering, microwave dielectric properties.