

Processamento do Niobato de Bismuto e Zinco nas Fases Alfa e Beta para Realização de Ressonadores Cerâmicos

(Processing of Bismuth Zinc Niobate in Alpha and Beta Phases for the Application as Ceramic Resonators)

Pedro J. Castro¹, Sergio L. Mineiro²

¹ Laboratório Associado de Plasma

² Laboratório Associado de Sensores e Materiais
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE),
12227-010 São José dos Campos, SP, Brasil
E-mail: pedro.castro@inpe.br

Resumo

Ressonadores dielétricos constituem cerâmicas usadas em circuitos de micro-ondas como osciladores, filtros, antenas, cujos atributos essenciais incluem: alto valor da constante dielétrica, poucas perdas dielétricas e alta estabilidade em frequência. A cerâmica em investigação trata do composto $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ - niobato de bismuto e zinco (BZN) para aplicação como ressonador dielétrico. O composto aqui estudado foi sintetizado pelo método químico baseado em precursores poliméricos com o objetivo de formar as fases beta (β) e alfa (α). Os respectivos pós obtidos foram compactados no formato de uma pastilha cilíndrica e sinterizados em 900°C por 2 horas para β -BZN e em 800°C por 2 horas para α -BZN. A estrutura cristalina identificada por difratometria de raios X é formada majoritariamente pela fase β -BZN e pela fase α -BZN junto com outras fases secundárias, respectivamente.

Palavras-chave: fase beta-BZN, fase beta-BZN, ressonador dielétrico, constante dielétrica, propriedades dielétricas em micro-ondas.

Abstract

Dielectric resonators are ceramics used in microwave circuits such as oscillators, filters, and antennas, whose essential attributes include: high value of dielectric constant, low dielectric loss, and high frequency stability. The investigated ceramic treats the compound $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ - bismuth zinc niobate (BZN) for application as a dielectric resonator. This compound was synthesized by a chemical method based on polymeric precursors, aiming at forming the beta (β) and alpha (α) phases. The respective powders were compacted in the cylindrical pellet shape and sintered at 800°C for 2 hours for α -BZN along with other secondary phases and at 900°C for 2 hours for β -BZN. The crystalline structure identified by X-ray diffraction is formed mainly by the β -BZN phase and the α -BZN phase, respectively.

Keywords: β -BZN phase, α -BZN phase, dielectric resonator, dielectric constant, microwave dielectric properties.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, cerâmicas eletrônicas têm sido amplamente investigadas para aplicações em sistemas de comunicação sem fio, dadas as boas propriedades dielétricas em micro-ondas exibidas por alguns materiais, como as cerâmicas de niobato de bismuto e zinco que compõem o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ (BZN) [1-6]. Para aplicação como ressoadores dielétricos (RDs) os requerimentos necessários devem atender a um conjunto singular de propriedades como o alto valor da constante dielétrica, relativas poucas perdas dielétricas e alta estabilidade em frequência. Os RDs podem atuar na qualidade de ressoadores como elemento de circuito de osciladores, filtros, antenas. Há referências de aplicação de cerâmica BZN em eletrônica na construção de capacitores e filtros [7].

Basicamente há dois tipos de fases do sistema BZN: uma chamada de fase- α com estrutura cúbica - $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ e outra, fase- β com estrutura ortorrômbica - $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$.

Para as cerâmicas utilizáveis em eletrônica e em altas frequências, uma das desvantagens é a sua alta temperatura de sinterização. Para superar esta dificuldade tem sido proposto um método alternativo de modo que possibilite boas propriedades dielétricas e baixa temperatura. Em particular, cerâmicas de BZN comumente têm sido produzidas pelo método de reações em estado sólido, a qual proporciona partículas grandes, heterogeneidade química local, além conduzir a pós com multifases [6]. Em contraposição, métodos químicos têm sido empregados para obter partículas de menores tamanhos e homogêneas com baixa temperatura de calcinação e sinterização, menos de 950°C , pois materiais nanocristalinos obtidos por soluções baseadas nesse processo são geralmente quimicamente homogêneos [2-6].

Dada às escassas informações na literatura sobre as propriedades dielétricas em micro-ondas das cerâmicas α -BZN e β -BZN, propomos no presente estudo investigar o desempenho desta cerâmica na qualidade de ressoador dielétrico em altas frequências. O que se espera dessa investigação é obter o pó niobato de bismuto e zinco com fases tanto α como β -BZN quimicamente homogêneas que possuam uma pureza em relação às fases formadas nas condições de baixa temperatura de sinterização e uma microestrutura homogênea.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material BZN em estudo foi obtido por síntese química com os reagentes precursores: óxido de bismuto - Bi_2O_3 (99,99%, Aldrich), acetato de zinco - $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (99,5%, Carlo Erba) e oxalato amoniacal de nióbio trihidratado (99,5, CBMM, Araxá). Estes reagentes foram dissolvidos em proporções estequiométricas, para formação tanto da fase- α e da fase- β , em solução aquosa com ácido cítrico para a formação de precursores complexos de Zn, Nb e Bi. A esta solução complexa foi adicionado o etilenoglicol para promover a polimerização e a resina resultante foi submetida a tratamento térmico em 300°C por 4 horas em forno para obtenção de um pó intermediário, que por sua vez foi tratado por 2 horas em temperatura de 400 a 900°C para produzir diferentes compósitos. A partir daí as amostras sinterizadas em 800°C por 2 horas formaram o compósito α -BZN, enquanto que aquelas sinterizadas em 900°C por 2 horas formaram o β -BZN. Particularmente, no método químico, a síntese é realizada em soluções aquosas com uso de reagentes comuns em vez de alcóxidos, ou seja, compostos resultantes da reação de um álcool com um metal alcalino, e portanto, não requerem meios e atmosfera especiais.

Após o processo de cristalização, os pós foram compactados por prensagens uniaxial com 100 MPa de pressão e isostática com 300 MPa, na forma de pastilhas com 14 mm de diâmetro e 8,5 mm de altura. As identificações das fases cristalinas das cerâmicas sinterizadas e as quantidades relativas destas fases foram obtidas pela análise de difratogramas de raios X (difratô-

metro de raios X da marca Panalytical, modelo X'Pert). Os detalhes microestruturais da cerâmica foram determinados num microscópio eletrônico de varredura Tescan Mira3. 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 microondas.

Quanto às propriedades em micro-ondas, a constante dielétrica (ϵ_r) foi obtida por medições realizadas na temperatura ambiente utilizando o arranjo experimental mostrado na Figura 1. Nas medições, a cerâmica é colocada em uma caixa metálica para eliminar perdas por radiação.

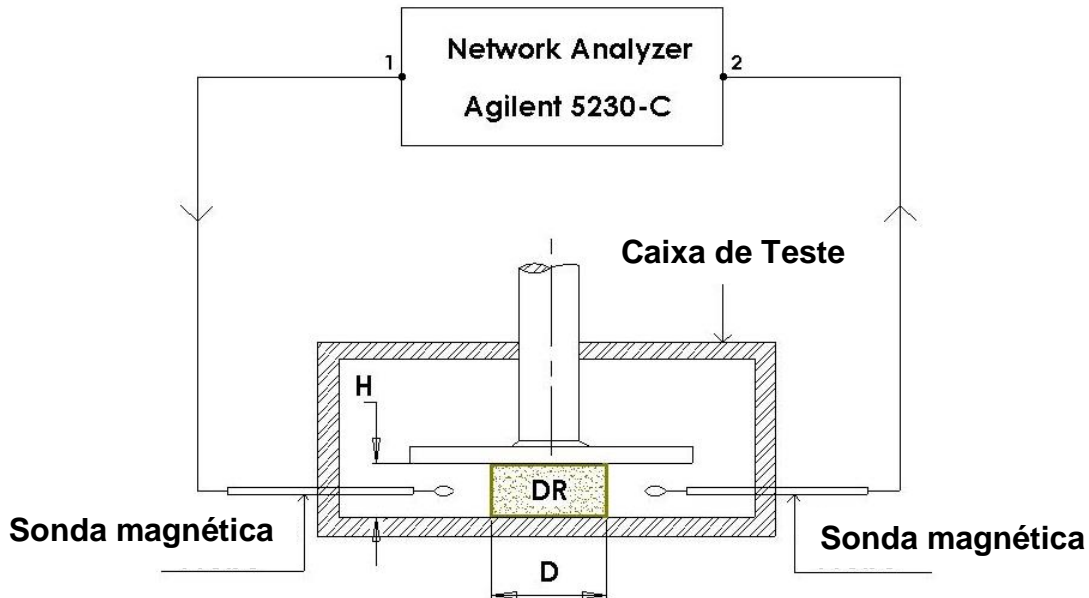


Fig. 1. Arranjo experimental utilizado para a medição da frequência de ressonância e constante dielétrica.

Para a determinação da constante dielétrica foi utilizado o método desenvolvido por Hakki e Coleman [8], onde o RD é utilizado na configuração entre placas metálicas, posicionado diretamente sobre a parte inferior da caixa de teste e a tampa da caixa e acoplado a duas sondas magnéticas para detectar o sinal irradiado pelo ressonador, conforme ilustrado na Figura 1. A determinação da constante dielétrica é feita a partir da Equação A, que relaciona a frequência de ressonância, a constante dielétrica e as dimensões do ressonador [9]:

$$k_1 a \frac{J_0(k_1 a)}{J_1(k_1 a)} + k_2 a \frac{K_0(k_2 a)}{K_1(k_2 a)} = 0 \quad (\text{A})$$

onde:

$$k_1^2 = \left(\frac{2\pi f_r}{c}\right)^2 \epsilon_r - \beta^2 \quad ; \quad e \quad k_2^2 = \beta^2 - \left(\frac{2\pi f_r}{c}\right)^2 \epsilon_a$$

k_1 = número de onda no interior do RD; k_2 = número de onda na região externa (ar);

$J_0(ka)$ = função de Bessel de ordem 0; $J_1(ka)$ = função de Bessel de ordem 1;

$K_0(ka)$ = função de Bessel modificada de ordem 0; $K_1(ka)$ = função de Bessel modificada de ordem 1; $\beta = \pi/H$ = constante de propagação; c = velocidade da luz;

a = raio do RD = $D/2$; H = altura do ressonador; ϵ_r = constante dielétrica do RD;

ε_a = constante dielétrica do ar ($\varepsilon_a = 1$) e f_r = frequência de ressonância.

Como se pode observar, esta equação é função dos parâmetros físicos (altura - H e raio - a da amostra), da frequência de ressonância f_r e da constante dielétrica ε_r , que se quer determinar. Para isso, é suficiente medir a frequência de ressonância, pela solução da Equação A por meio de um programa computacional no aplicativo *Mathematica*, e determina-se finalmente o valor de ε_r . O valor da constante dielétrica obtido pela Equação A pode ser corrigido pela seguinte equação B ⁽¹⁾:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' \left(1 - \frac{3P(\varepsilon_r' - 1)}{2\varepsilon_r' + 1} \right) \quad (\text{B})$$

tal que, P denota a porosidade aparente, ε_r e ε_r' representam as constantes dielétricas experimental (determinada pela equação A) e corrigida, respectivamente.

O valor da constante dielétrica corrigida representa o material sem a presença de poros. A constante dielétrica constitui uma medida da quantidade de energia armazenada no material na forma de campo elétrico. O fator de perdas é uma medida da energia dissipada na forma de calor dentro do material. Na prática a determinação fator de perdas é realizada a partir da medição do fator de qualidade que corresponde ao seu inverso. A sua medição advém dos pontos de frequência situados na metade da potência do espectro do sinal da frequência de ressonância do RD, usando a montagem da Fig. 1, porém colocando o RD entre placas de poliestireno, praticamente invisível à radiação de micro-ondas, para eliminar as perdas na superfície metálica da caixa de teste.

A faixa de frequência de ressonância do RD por sintonia mecânica, dado importante para as aplicações dos ressoadores em telecomunicações, foi determinada empregando um circuito com microlinha de transmissão, com a qual o ressoador é acoplado [9-10].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de difratometria de raios X mostrou que as cerâmicas estudadas são formadas predominantemente pela fase β -BZN ($\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$) e α -BZN ($\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$), conforme a respectiva estequiometria de síntese inicial (Figura 2). Não foram observados picos de fases secundárias. A fase beta foi identificada pela ficha padrão ICDD 52-0141, de natureza ortorrômbica, enquanto que a fase alfa foi comparada com a ficha ICDD 52-1770, que classificou a fase encontrada como cúbica. A densidade relativa das cerâmicas sinterizadas foi calculada em aproximadamente 95% para a amostra α -BZN e em 96% para a amostra β -BZN. O discreto aumento de densidade na amostra β -BZN pode ser resultado da temperatura mais elevada a qual foi exposta na sinterização. Entretanto, para diminuir a porosidade remanescente, o emprego de maior temperatura de sinterização deve ser observado aos materiais cerâmicos estudados.

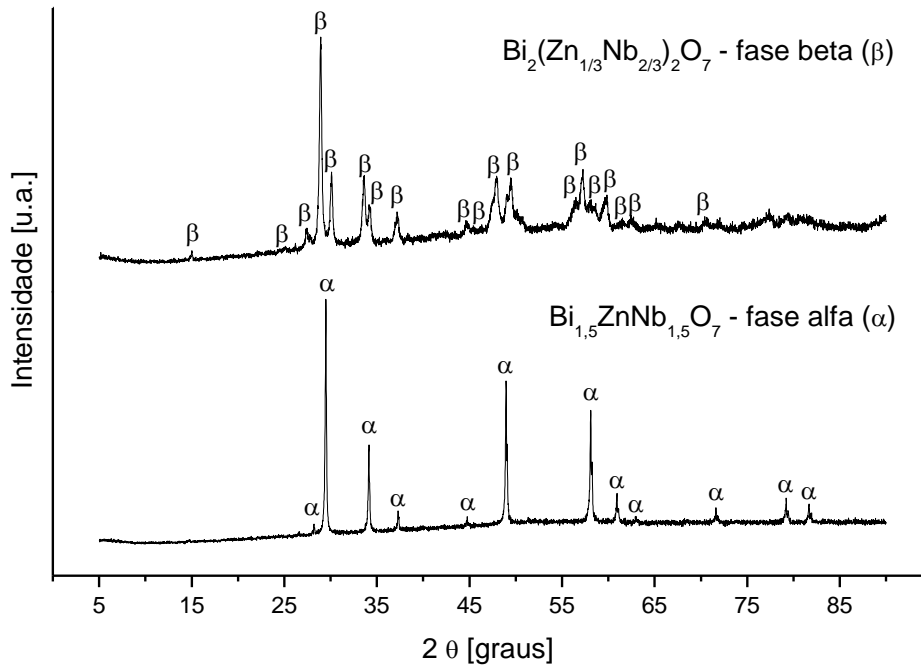


Fig. 2. Padrões de difração de raios X das cerâmicas β -BZN e α -BZN.

As superfícies como sinterizadas das amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 3). Tanto na amostra β -BZN como na amostra α -BZN, apesar da heterogênea distribuição do tamanho de granulometria analisada, as microestruturas são formadas majoritariamente por grãos de até 5 μm . Também podem ser observados que grãos menores, abaixo de 1 micrôn, compõem a microestrutura, conforme medidas anotadas nas micrografias. Vazios entre os grãos sinterizados corroboram a presença da porosidade medida no cálculo de densidade.

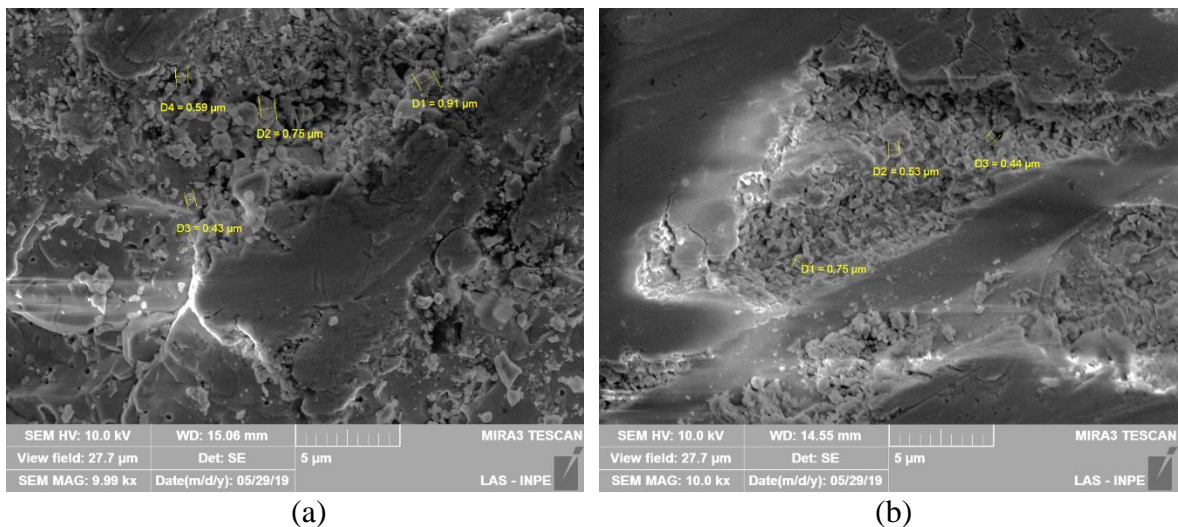


Fig. 3. Micrografias das amostras cerâmicas (a) α -BZN e (b) β -BZN.

Por fim, as propriedades dielétricas em micro-ondas foram obtidas pelo método da cavidade no modo ressonante TE_{018} (tipo de oscilação eletromagnética que carrega a maior porção

de energia) e referem-se à constante dielétrica e ao fator de qualidade devido às perdas dielétricas (Q não-carregado). As Tabelas 1 e 2 sintetizam os valores da densidade relativa que permite corrigir os valores da constante dielétrica e os da caracterização em frequências de micro-ondas. A caracterização em micro-ondas revelou uma constante dielétrica de $74,2 \pm 0,2$ e um fator de qualidade devido às perdas dielétricas de 1580 ± 30 para a cerâmica β -BZN, enquanto que para a cerâmica α -BZN, uma constante dielétrica de $124,1 \pm 0,3$ e um fator de qualidade devido às perdas dielétricas de 1080 ± 45 . Na aplicação em um circuito com microlinha de transmissão, para o compósito β -BZN obteve-se experimentalmente a faixa de sintonia de 4,1610 a 4,7690 GHz e os valores calculados compuseram a faixa 4,1545 a 4,7572 GHz; e para o compósito α -BZN obteve-se a faixa de sintonia experimental de 3,4195 a 3,9668 GHz e valores calculados de 3,4237 a 3,9725 [10]. Em ambos os casos temos uma aproximação muito boa entre valores calculados e experimentais, demonstrando um valor correto para a constante dielétrica, o qual é tomado na formulação matemática.

O aperfeiçoamento das propriedades das cerâmicas de BZN, tanto da fase alfa como beta, em diferentes temperaturas e patamares de sinterização, tomando por base as respectivas temperaturas de sinterização de 800°C e 900°C por 2 h, respectivamente, prossegue com um estudo mais escrupuloso da sua microestrutura, além da influência do grau de ordenamento estrutural sobre o fator de qualidade devido às perdas dielétricas [11-12]. Particularmente, estudos subsequentes terão lugar para estabelecer as cerâmicas de ambas as fases em termos de características dielétricas, a partir da mudança de temperatura e tempo de sinterização, ou mesmo intentar alguma mudança parcial ou total do método de síntese.

Tabela I. Valores de porosidade relativa e da constante dielétrica corrigida das cerâmicas confeccionadas.

Cerâmica	Densidade relativa (%)	Porosidade relativa (%)	ϵ_r (medido)	ϵ'_r (corrigido)
α -BZN	95	5,0	124,1	134,0
β -BZN	96	4,0	74,4	78,8

Tabela II. Propriedades dielétricas em micro-ondas das cerâmicas α -BZN e β -BZN.

Cerâmica	Diâmetro (D±0,01) (mm)	Altura (H±0,01) (mm)	Const. Dielétrica		Fator Q [ϵ_r @ 5,22 GHz] Q ± 40	Faixa de sintonia (GHz)
			Medida $\epsilon_r(\pm 0,3)$	Corrigida $\epsilon'_r(\pm 0,3)$		
α -BZN	9,55	4,02	124,1	134,0	1080	3,4195-3,9668
β -BZN	9,84	4,56	74,4	78,8	1580	4,1612-4,7690

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram determinadas as propriedades microestruturais e dielétricas em micro-ondas das cerâmicas de α -BZN e β -BZN sinterizadas a 800°C e 900 °C por 2 h, com obtenção das fases majoritárias desejadas e com valores da constante dielétrica de $\epsilon_r = 142,6$ e $\epsilon_r = 74,2$ e fator de qualidade $Q = 1078$ e $Q = 1578$, respectivamente, objetivando a sua aplicação como ressoadores dielétricos em micro-ondas. O aperfeiçoamento das propriedades das cerâmicas de BZN, tanto da fase alfa como beta, em diferentes patamares e temperaturas de sinterização, terá prosseguimento com um estudo mais escrupuloso da sua microestrutura, além da influência do grau de ordenamento estrutural sobre o fator de qualidade devido às perdas dielétricas. Em suma, apresentam-se cerâmicas obtidas em duas fases diferentes, cujas características em altas frequências podem ser melhoradas através de um processamento mais elaborado e emprego de uma maior temperatura de sinterização, atenção maior deve ser dada à cerâmica α -BZN para obter uma constante dielétrica em torno de 150, valor encontrado na literatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Sebastian, M. Dielectric materials for wireless communication. London: Elsevier Publ., 2008.
- [2] S. M Zanetti, S. A. Silva, G. P. Thim, J. Solid State Chem 177 (2004), p. 4546-4551.
- [3] S. M Zanetti, S. A. Silva, Materials Research, 10 (1982), p. 261-266.
- [4] S. M Zanetti, S. A. Silva, Mater. Chem. Phys. 93 (2005), P. 521-525.
- [5] M. P. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor. US Patent no. 3.330.697, 1967.
- [6] X. Wang, H. Wang, X. Yao, J. Am. Cer. Soc. 80 (1997), p. 2745-2748.
- [7] M. Valant, P. K. Davies, J. Mat. Sc. 34 (1999), p. 5437-5442.
- [8] B. W. Hakki, P. D. Coleman, Int. Radio Eng. Trans., MTT-8 (1960), p. 402-410.
- [9] P. J. Castro, Ressonadores dielétricos e suas aplicações em osciladores de micro-ondas. 1989. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Eletricidade, USP, São Paulo, SP.
- [10] R. R. Bonetti, A. E. Atia, IEEE Trans. Microw. Th. Tech. MTT- 29 (1981), p. 33-326.
- [11] J. E. F. S. Rodrigues, P. J. Castro, P. S. Pizani, W. R. Correr, A. C. Hernandez, Ceram. Int. 41 (2016), p. 18087-18093.
- [12] J. E. F. S. Rodrigues, E. Moreira, D. M. Bezerra, A. P. Maciel, C.W.A. Paschoal, Mater. Res. Bull. 48 (2013), p. 3298–3303.