

## CERÂMICA DE NIOBATO DE BISMUTO E ZINCO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E MICROESTRUTURAIS

Pedro J. Castro<sup>1</sup>, Sonia M. Zanetti<sup>2</sup>, Sergio L. Mineiro<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratório Associado de Plasma

<sup>3</sup> 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

<sup>2</sup> Instituto de Química, UNESP, 14807-455 Araraquara, SP, Brasil

### 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 -  $Bi_2O_3$ - $ZnO$ - $Nb_2O_5$  apresenta as características descritas e apropriadas para a aplicação como ressonador dielétrico. O niobato de bismuto e zinco estudado foi sintetizado pelo método químico baseado em precursores poliméricos, com o objetivo de formar a sua fase  $Bi_2(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_2O_7$  ( $\beta$ -BZN). O pó obtido foi compactado no formato de uma pastilha cilíndrica e sinterizado em 900 °C por 2 horas. A estrutura cristalina identificada por difratometria de raios X é formada majoritariamente pela fase beta-BZN. A caracterização em micro-ondas revelou uma constante dielétrica de  $74,4 \pm 0,1$  medida na frequência de ressonância de 4,4240 GHz e um fator de qualidade devido às perdas dielétricas de  $900 \pm 35$  medido na frequência sintonizada de 3,5540 GHz.*

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

### INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, cerâmicas eletrônicas têm sido amplamente investigadas para aplicações em sistemas de comunicação sem fio, dadas as boas propriedades dielétricas em microondas exibidas por alguns materiais, como as cerâmicas de nio-

bato de bismuto e zinco que compõem o sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  (BZN) <sup>(1-6)</sup>. 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 <sup>(7)</sup>.

Basicamente há dois tipos de fases do sistema BZN: uma chamada de fase- $\alpha$  com estrutura cúbica -  $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$  e outra, fase- $\beta$  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 <sup>(6)</sup>. Em contraposição, métodos químicos têm sido empregados para obter partículas de menores tamanhos e homogêneas com baixa temperatura de calcinação e sinterização, menos de  $950^\circ\text{C}$ , pois materiais nanocristalinos obtidos por soluções baseadas nesse processo são geralmente quimicamente homogêneos <sup>(2-6)</sup>.

Dada às escassas informações na literatura sobre as propriedades dielétricas em micro-ondas das cerâmicas -  $\alpha$  e  $\beta$ -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  $\alpha$  como  $\beta$ -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 -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (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- $\alpha$  e da fase- $\beta$ , 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  $\alpha$ -BZN, enquanto que aquelas sinterizadas em 900°C por 2 horas formaram o  $\beta$ -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 (difratômetro 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 ( $\epsilon_r$ ) 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.

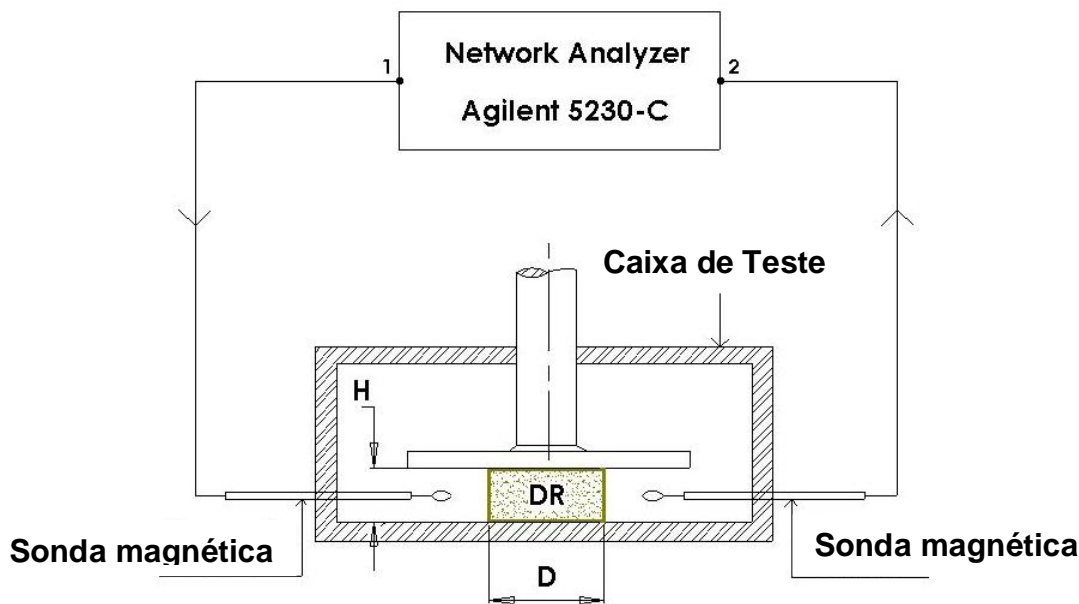


Figura 1. Arranjo experimental utilizado para a medição da frequência de ressonância e constante dielétrica.

Para a determinação da constante dielétrica foi utilizado o método desenvolvido por Hakki e Coleman <sup>(8)</sup>, 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 <sup>(9)</sup>:

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

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);

$J_0(\kappa\rho)$  = função de Bessel de ordem 0;  $J_1(\kappa\rho)$  = função de Bessel de ordem 1;

$K_0(\kappa\rho)$  = função de Bessel modificada de ordem 0;  $K_1(\kappa\rho)$  = 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;  $\epsilon_r$  = constante dielétrica do RD;

$\epsilon_a$  = constante dielétrica do ar ( $\epsilon_a = 1$ ) 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  $\epsilon_r$ , 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* <sup>(a)</sup>, e determina-se finalmente o valor de  $\epsilon_r$ . O valor da constante dielétrica obtido pela Equação A pode ser corrigido pela seguinte equação B <sup>(1)</sup>:

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

tal que,  $P$  denota a porosidade aparente,  $\epsilon_r$  e  $\epsilon_r'$  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, 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 <sup>(9)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados a seguir ficam restritos à cerâmica  $\beta$ -BZN, porquanto a fase  $\alpha$ -BZN não pôde ser sintonizada devido à baixa intensidade inerente do sinal elétrico, desta forma, não serão apresentadas as suas propriedades dielétricas e microestruturais.

A cerâmica  $\beta$ -BZN sinterizada apresentou uma densidade relativa de 91,8%. A morfologia da cerâmica foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e apresentou uma microestrutura com grãos menores do que  $5\ \mu\text{m}$  e certo grau de porosidade uniformemente distribuída, o que ratificou o valor de densidade relativa calculado, cujos detalhes são visualizados na Fig.2. Percebe-se uma heterogeneidade na distribuição do tamanho de granulometria da cerâmica sinterizada, com grãos formados pela coalescência das partículas e dos aglomerados presentes na amostra compactada. Nota-se nas micrografias grãos menores que 1 micron.

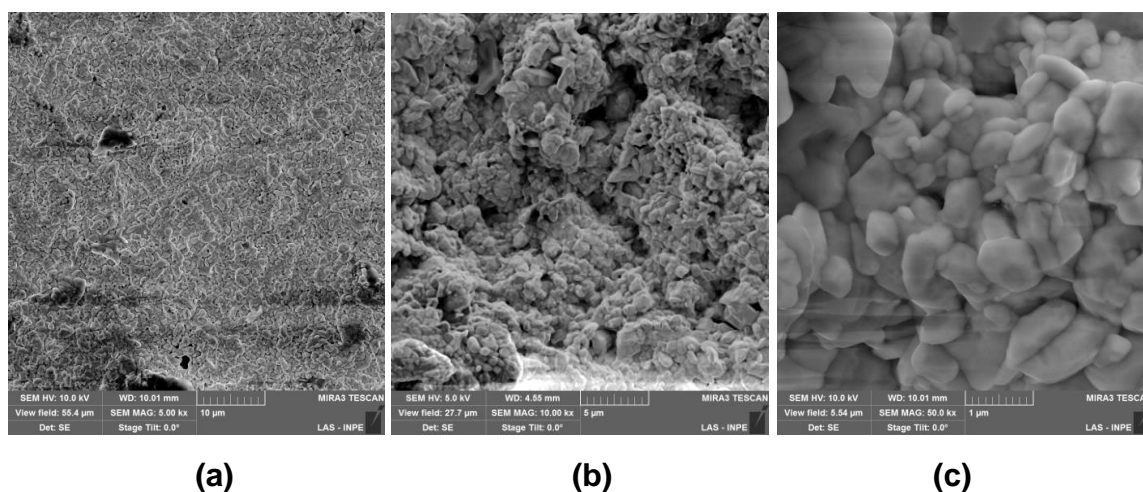


Figura 2. Imagens obtidas num microscópio eletrônico de varredura da cerâmica de BZN sinterizada a  $900\ ^\circ\text{C}$  por 2 h, com aumentos de 5 kX (a), 10 kX (b) e 50 kV (c).

A estrutura cristalina presente na cerâmica sinterizada, identificada pela análise de difratograma de raios X como mostra a Fig. 3, é formada majoritariamente pela fase  $\beta$ -BZN, ou seja,  $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ , em conformidade com a ficha padrão JCPDS 54-0972. Apesar da presença majoritária de picos característicos da fase beta-BZN, pode-se observar que picos característicos de outra fase estão presentes no materi-

al. Esta outra fase é composta principalmente por óxido de zinco, fato comprovado pela análise de microscopia eletrônica de varredura, em que foram observadas aglomerações na superfície da microestrutura (pontos escuros Fig. 2a) e que a análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDX) determinou como um composto com alto teor de zinco e oxigênio. Estas estruturas podem ter sido formadas no processo de síntese do pó. Minoritariamente também foi detectada a presença dos elementos Mg e Si, os quais podem ser oriundos das matérias-primas utilizadas.

A densidade relativa da cerâmica sinterizada a 900°C por 2 h foi aproximadamente 91,8% e, por conseguinte, a porosidade aparente da ordem de 8,2%, cuja contribuição predominante advém dos poros fechados.

Por fim, as propriedades dielétricas em micro-ondas foram obtidas pelo método da cavidade no modo ressonante  $TE_{01\delta}$  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). A frequência de ressonância ( $f_R$ ) foi aproximadamente 4,42 GHz, a partir da qual foi determinada uma constante dielétrica de 74,4. Este valor, após a correção da porosidade, ficou em torno de 84,6. O fator de qualidade descarregado (Q) obtido para a cerâmica de BZN teve valor da ordem de 900. As Tabelas 1 e 2 sintetizam os valores da densidade relativa e os da caracterização dielétrica em frequências de micro-ondas.

Na aplicação em um circuito com microlinha de transmissão, obteve-se experimentalmente a faixa de sintonia 3,7650 a 4,2250 GHz e os valores calculados compuseram a faixa 3,8057 a 4,2045 GHz, o que manifesta uma aproximação muito boa, demonstrando um valor correto para a constante dielétrica (74,4).

O aperfeiçoamento das propriedades das cerâmicas de BZN, tanto da fase alfa como beta, em diferentes temperaturas e patamares de sinterização, tomando por base a temperatura de 900°C por 2 h, 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 <sup>(10-11)</sup>. Particularmente, estudos subsequentes terão lugar para estabelecer a cerâmica de fase  $\alpha$ -BZN 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.

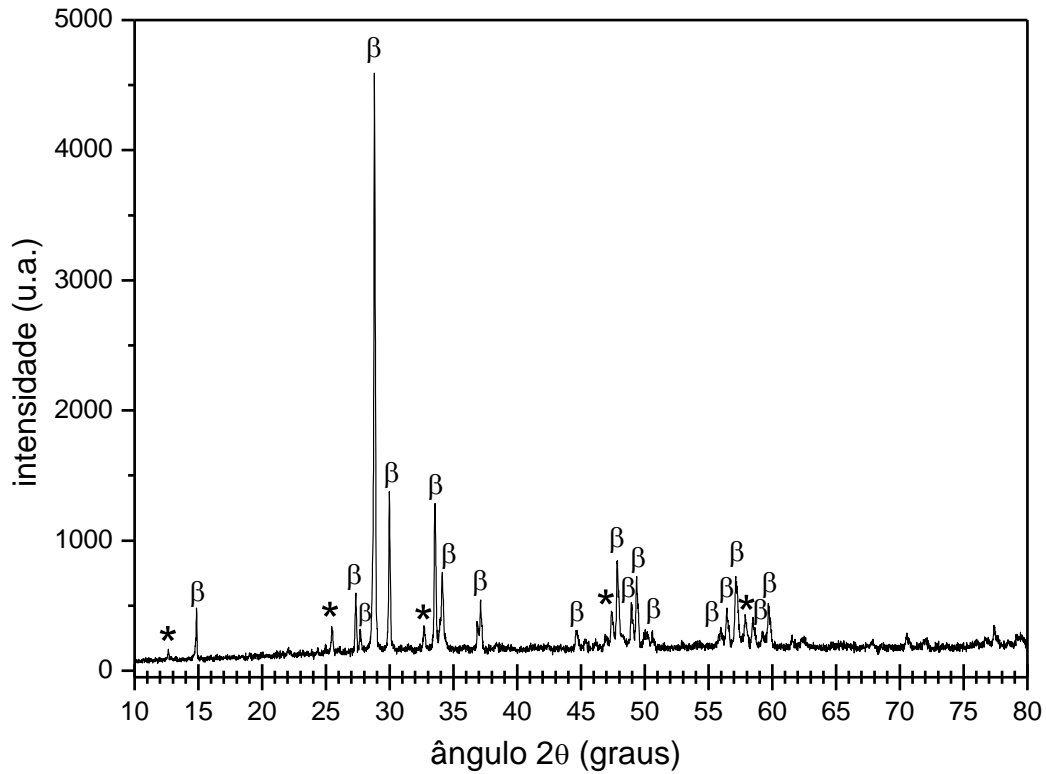


Figura 3. Padrões de difração de raios X da cerâmica  $\beta$ -BZN ( $\beta$  = fase beta-BZN e \* = fases secundárias).

Tabela 1. Valores de porosidade relativa da cerâmica beta-BZN sinterizada em 900°C.

Cerâmica	Densidade relativa (%)	Porosidade relativa (%)	$\epsilon_r$ (medido)	$\epsilon'_r$ (corrigido)
$\beta$ -BZN	91,8	8,2	74,4	84,6

Tabela 2. Propriedades dielétricas em micro-ondas da cerâmica beta-BZN.

Cerâmica	Diâmetro ( $D \pm 0,01$ ) (mm)	Altura ( $H \pm 0,01$ ) (mm)	Const. Dielétrica [@4,42 GHz]		Fator Q [@ 4,22 GHz] <b>Q <math>\pm</math> 35</b>	Faixa de sintonia (GHz)
			Medida $\epsilon_r (\pm 0,3)$	Corrigida $\epsilon'_r (\pm 0,3)$		
$\beta$ -BZN	9,84	6,00	74,4	84,6	900	3,8057-4,2045



## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram determinadas as propriedades microestruturais e dielétricas em micro-ondas da cerâmica de  $\beta$ -BZN sinterizada a 900 °C por 2 h, com obtenção da fase majoritária desejada e com valores da constante dielétrica de  $\epsilon_r = 74,4$ , e fator de qualidade  $Q = 900$ , objetivando a sua aplicação como ressonador dielétrico em micro-ondas. O aperfeiçoamento das propriedades das cerâmicas de BZN, tanto da fase alfa como beta, em diferentes patamares e temperaturas de sinterização, 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.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq e FAPESP pelo suporte.

## REFERÊNCIAS

- (1) SEBASTIAN, M. Dielectric materials for wireless communication. London: Elsevier Publ., 2008.
- (2) ZANETTI, S.M.; SILVA S.A, THIM, G.P. A chemical route for the synthesis of cubic bismuth niobate pyrochlore nanopowders. J. Solid State Chem. v.177, 4546-4551, 2004.
- (3) ZANETTI, S.M.; SILVA, S.A. Synthesis and characterization of bismuth zinc niobate pyrochlore nanopowders. Materials Research, v.10, 261-266, 1982.
- (4) SILVA, S.A, ZANETTI, S.M. Bismuth zinc niobate pyrochlore  $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$  from a polymeric urea-containing precursor. Mater. Chem. Phys, v.93, 521-525, 2005.
- (5) PECHINI, M.P. 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) WANG, X.; WANG, H.; YAO, X. Structures, phase transformations, and dielectric properties of pyrochlores containing bismuth. J. Am. Cer. Soc., v.80, 2745-2748, 1997.

- (7) VALANT, M; DAVIES, P.K. Synthesis and dielectric properties of pyrochlore solid solutions in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  system, *J. Mat. Sc.*, v.34, 5437-5442, 1999.
- (8) HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A Dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. *Int. Radio Eng. Trans.*, MTT-8: p. 402-10, 1960.
- (9) CASTRO, P.J. 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) RODRIGUES, J.E.F.S.; CASTRO, P.J.; PIZANI, P.S.; CORRER, W.R.; HERNANDES, A.C. Structural ordering and dielectric properties of  $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ -based microwave ceramics, submetido ao *Journal of the European Ceramics Society*, 2015.
- (11) RODRIGUES, J.E.F.S.; MOREIRA, E.; BEZERRA, D.M.; MACIEL, A.P.; PASCHOAL, C.W.A. Ordering and phonons in  $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$  complex perovskite. *Mater. Res. Bull.*, v.48, 3298–3303, 2013.

## BISMUTH ZINC NIOBATE CERAMIC AND CHARACTERIZATION OF ITS DIELECTRIC AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES

### 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 ceramic under investigation - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system presents the suitable characteristics for use as dielectric resonator. The studied bismuth zinc niobate was synthesized by a chemical method based on polymeric precursors, aiming at forming the Bi<sub>2</sub>(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $\beta$ -BZN) phase. The obtained powder was compacted in the cylindrical pellet shape and sintered at 900°C for 2 h. The crystal structure identified by X-ray diffraction is mostly composed of  $\beta$ -BZN phase. The microwave dielectric characterization revealed a dielectric constant of  $74.4 \pm 0.1$  measured at 4.4240 GHz resonant frequency and a quality factor due to dielectric losses of  $900 \pm 35$  measured at 3.5540 GHz tuned frequency.*

**Keywords:**  $\beta$ -BZN,  $\alpha$ -BZN, dielectric resonator, dielectric constant, microwave dielectric properties.