

ORDENAMENTO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DIELÉTRICAS EM MICROONDAS DA CERÂMICA $Ba_3CaNb_2O_9$

J. E. F. S. Rodrigues¹, P. J. Castro², 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

RESUMO

Perovskitas complexas de fórmula $A_3B'B''_2O_9$ ($A = Ba, Sr, Ca$; $B' = Mg, Zn, ou Co$; $B'' = Nb, Ta$) constituem sistemas largamente aplicados como ressoadores/filtros para transmissão/recepção de sinais em microondas. Cerâmicas baseadas em Ta_2O_5 , como $Ba_3ZnTa_2O_9$ e $Ba_3MgTa_2O_9$, ostentam altos valores de fator de qualidade Q_u , porém o custo deste precursor inviabiliza o barateamento do dispositivo final, sendo o Nb_2O_5 uma alternativa viável. Esses óxidos complexos podem ser classificados em ordenados ou desordenados, tal que o grau de desordem desempenha papel fundamental nos valores da perda dielétrica. Portanto, investigamos, no presente trabalho, as propriedades dielétricas em microondas à luz do grau de desordem da cerâmica de $Ba_3CaNb_2O_9$. O valor da permissividade relativa corrigido da porosidade foi de 48, reproduzindo resultados da literatura. Demonstramos ainda que o Q_u é dependente da ordem estrutural de longo alcance dos íons Ca^{2+} e Nb^{5+} , sendo este estimado pela espectroscopia Raman.

Palavras-chave: $Ba_3CaNb_2O_9$, perovskita complexa, ressoador dielétrico, ordenamento estrutural.

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, $\text{Ba}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ e $\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$ ⁽¹⁻³⁾. Esses materiais exibem altos valores para o fator de qualidade, tipicamente entre 8000 GHz e 32500 GHz a 9-10 GHz, tornando-os sistemas com alta seletividade para filtros em microondas. Outros requerimentos são necessários, 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 $\text{A}_3\text{B}'\text{Nb}_2\text{O}_9$. 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] da célula cúbica, gerando uma superestrutura trigonal D_{3d} ⁽⁶⁾. Dada a quase total ausência de informações na literatura sobre as propriedades dielétricas em microondas da cerâmica $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, propomos no presente artigo determinar o desempenho desta cerâmica como ressoador dielétrico em frequências de microondas.

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, 99,8%), CaCO_3 (Alfa Aesar, 99,95%) e Nb_2O_5 (Alfa Aesar, 99,9%) foram misturados 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 à pressão de ~ 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 por 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° (2 θ) 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 do pó e da cerâmica 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 microondas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios X das amostras calcinadas e sinterizadas a 1300 °C por 2h e 1500 °C por 32 h, respectivamente, podem ser visualizados na Fig. 1. 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, a ficha ICSD#162758 foi a mais condizente com a distribuição de picos (a), correspondente a uma cela trigonal de grupo espacial D_{3d}³. Por outro lado, os picos de difração do pó calcinado (b) foram compatíveis com a ficha ICDD#49-0425, relacionada a uma cela cúbica de face centrada de grupo espacial O_h⁵. Percebe-se uma transformação de alguns picos, particularmente entre 29°-30° e 86°-88° (2 θ), em destaque na Fig. 1. A diferença entre ambas as estruturas cristalinas reside no tipo de ordenamento de longo alcance exibido pelos sítios preenchidos pelos íons de Ca²⁺ e Nb⁵⁺, sendo 1:1 (Ca-Nb-...) na cela cúbica e 1:2 (Ca-Nb-Nb-...) na cela trigonal ⁽⁷⁾. 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° e indexado como (220)_c para a cela cúbica. Este pico é desdobrado à medida que a cerâmica é sinterizada, tal que a indexação destes desdobrados segue àquela 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 picos 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 $c = 7,2775(6) \text{ \AA}$.

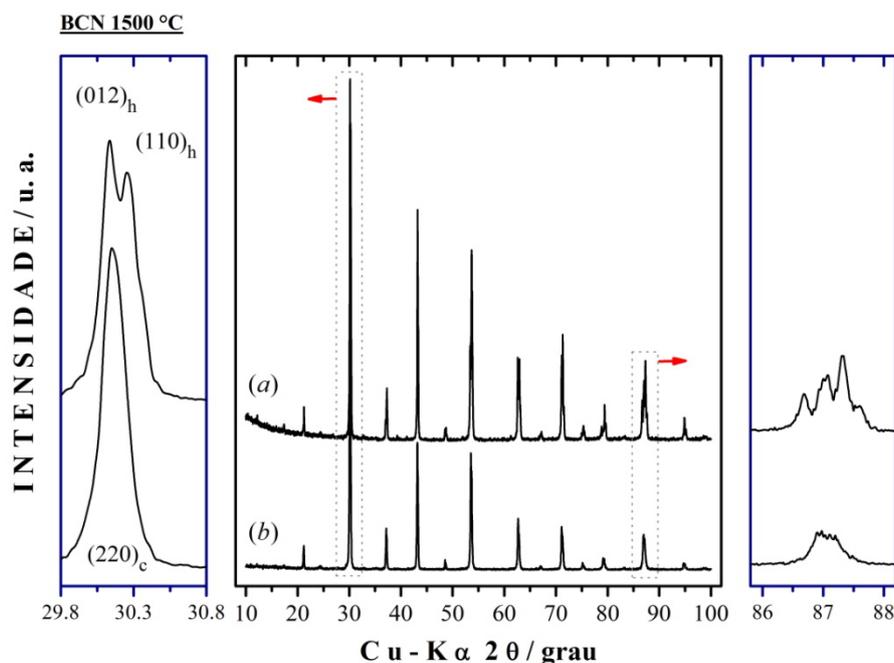


Figura 1. Padrões de difração de raios X da (a) cerâmica de BCN sinterizada a 1500 °C por 32 h e do (b) do pó calcinado a 1300 °C por 2 h. As fichas ICSD#162758 e ICDD#49-0425 foram utilizadas na indexação dos picos de difração da cerâmica e do pó calcinado, respectivamente.

Os espectros Raman à temperatura ambiente do pó calcinado e da cerâmica sinterizada seguem ilustrados na Fig. 2. 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 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* ⁽⁸⁾, 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

com temperatura foi obtido no intervalo entre 0 °C e 50 °C. A frequência de ressonância (f_R) do modo foi aproximadamente 7,76 GHz, a partir da qual foi calculada uma permissividade de 43. A permissividade foi calculada da equação de onda que advém das condições de contorno nas fronteiras dielétrico/metal e dielétrico/ar, sendo função das dimensões do ressonador dielétrico (raio e espessura), de f_R e da permissividade ⁽⁹⁾. Este valor corrigido da porosidade ficou em torno de 48, onde se fez uso da seguinte equação deduzida por Penn ⁽¹⁰⁾:

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

tal que, π_T denota a porosidade aparente, ε' e ε_r 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 2030, sendo $Q_U \times f_R$ da ordem de 15750 GHz. A variação da frequência de ressonância com a temperatura segue ilustrada na Fig. 4. Utilizando-se a inclinação desta reta, o coeficiente de variação da frequência de ressonância (τ_f) pode ser estimado pela expressão seguinte:

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

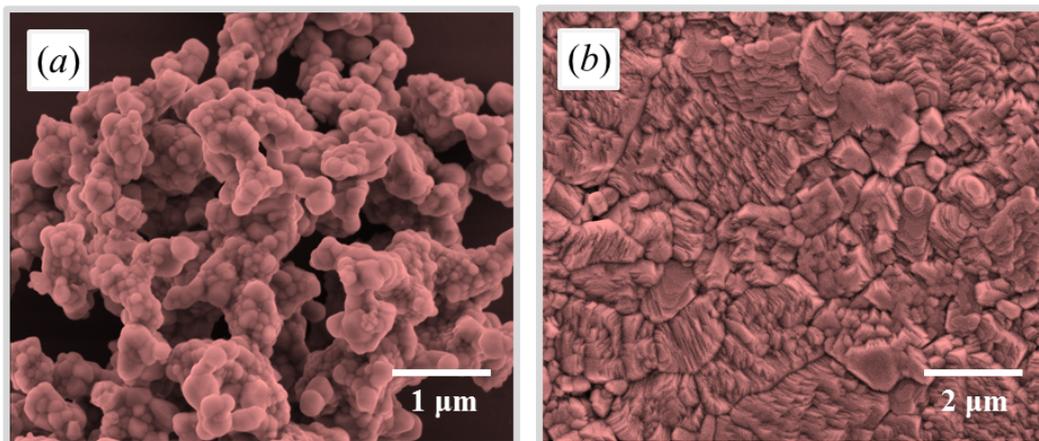


Figura 3. Imagens obtidas num microscópio eletrônico de varredura coletando os elétrons secundários do (a) pó calcinado a 1300 °C por 2 h e da (b) cerâmica de BCN sinterizada a 1500 °C por 32 h.

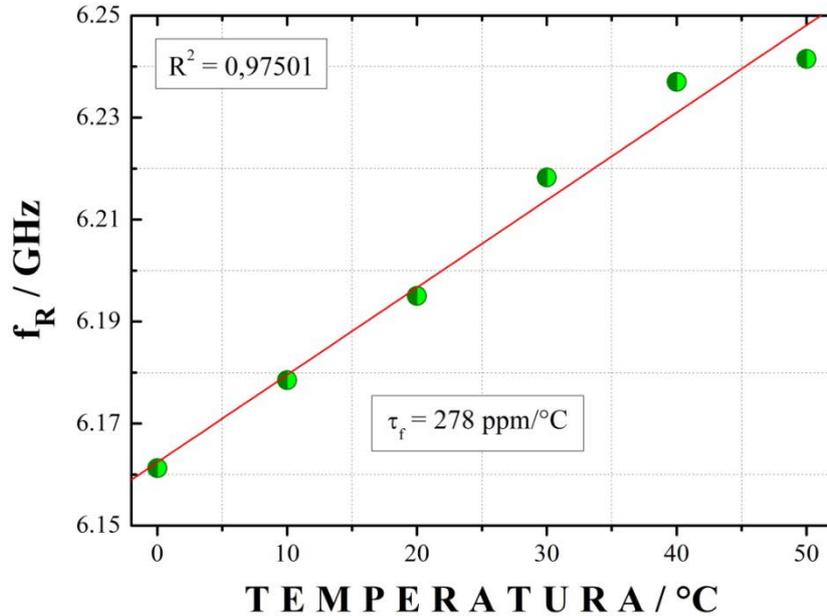


Figura 4. Variação com a temperatura da frequência de ressonância do modo TE₀₁₁, a partir da qual o coeficiente τ_f foi estimado em 278 ppm/°C.

cujo valor foi aproximadamente 278 ppm/°C. Apenas o valor da permissividade relativa é compatível com resultados anteriormente reportados por Deng et al. ⁽¹¹⁾ para o sistema Ba₃CaNb₂O₉, 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 do que aquele em ⁽¹¹⁾.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, as propriedades dielétricas em microondas da cerâmica de Ba₃CaNb₂O₉ sinterizada a 1500 °C por 32 h foram determinadas, sendo $\epsilon_r = 48$, $Q_u \times f_R = 15750$ GHz ($f_R = 7,76$ GHz) e $\tau_f = 278$ ppm/°C. Uma transição de uma cela cúbica Oh⁵ 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 Ca²⁺ e Nb⁵⁺. O aperfeiçoamento das propriedades da cerâmica de BCN prossegue com um estudo minucioso da influência de cátions substituintes no sítio do Ba²⁺ para sintonização do valor de τ_f para próximo de zero, além da influência do grau de ordenamento estrutural 1:2 sobre o fator de qualidade descarregado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro. J. E. F. S. Rodrigues agradece ao Prof. Dr. P. S. Pizani pelas medidas de espalhamento Raman à temperatura ambiente e W. S. Rosa pelo suporte na confecção das amostras.

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] 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.
- [8] 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, p.3298–3303, 2013.
- [9] KOBAYASHI, Y.; 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.

[10] 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, 1987.

[11] 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.

STRUCTURAL ORDERING AND MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ CERAMIC

ABSTRACT

Complex perovskites with the formula $A_3B'B''_2O_9$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $B' = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{or Co}$; $B'' = \text{Nb}, \text{Ta}$) are widely applied as resonators/filters to transmission/reception of microwave signals. Tantalum oxide based ceramics as $\text{Ba}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9$ and $\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$ display high values of unloaded quality factor. However, the high cost of this precursor prevents lowering the cost of the final device, making niobium oxide a suitable alternative. Those complex oxides can be classified into ordered or disordered, so that the degree of ordering plays an important role in the dielectric loss values. In this sense, we investigate the microwave dielectric properties in the light of order/disorder phenomenon of $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ ceramic. The relative permittivity value after porosity correction was of about 48, reproducing earlier literature results. We also demonstrate that the quality factor depends on the long-range structural order of ions Ca^{2+} and Nb^{+5} , probing it by using Raman spectroscopy.

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