

Evidências de distorções monoclinicas e propriedades dielétricas em micro-ondas da perovskita ordenada BaLaCaNbO₆

(Evidence of monoclinic distortions and microwave dielectric properties of the ordered perovskite-type BaLaCaNbO₆ ceramics)

João Elias F. S. Rodrigues¹, Pedro J. Castro², Débora M. Bezerra³,
Paulo S. Pizani⁴, Antônio C. Hernandez¹

¹ Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo,
13560-970 São Carlos, SP, Brasil

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

³ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo,
13566-590 São Carlos, SP, Brasil

⁴ Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos,
13565-905 São Carlos, SP, Brasil

Resumo

Nesse trabalho investigamos as propriedades dielétricas em micro-ondas à luz do grau de ordem das eletrocerâmicas e de possíveis distorções no sistema BaLaCaNbO₆ (BLCN): uma perovskita ordenada na forma 1:1 pertencente ao grupo espacial O_h⁵. Cerâmicas densas foram preparadas pelo método convencional de reação no estado sólido e suas propriedades dielétricas em micro-ondas foram obtidas em função da temperatura de sinterização. A técnica de espectroscopia Raman mostrou-se eficaz na previsão de distorções na estrutura cristalina de perovskitas complexas investigadas neste trabalho. Três processos são responsáveis pela perda da simetria O_h¹ em perovskitas: (1) inclinação octaédrica; (2) deslocamento do cátion B e (3) distorções geométricas nos octaedros BO₆. O desempenho das cerâmicas de BLCN como ressonador dielétrico em micro-ondas foi otimizado na condição: 1525 °C por 4 h (i.e. permissividade relativa $\epsilon_g \sim 26$, $Q_u \times f_R \sim 10,506$ GHz e o coeficiente $\tau_f \sim -55$ ppm.K⁻¹).

Palavras-chave: BaLaCaNbO₆, perovskita ordenada 1:1, inclinação octaédrica, ressonador dielétrico, propriedades dielétricas em micro-ondas.

Abstract

In this paper we investigate the microwave dielectric properties considering the degree of order of the electroceramics and of possible distortions in the BaLaCaNbO₆ (BLCN) system: a perovskite ordered in the 1: 1 form belonging to the space group O_h⁵. 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 Raman spectroscopy technique proved to be effective to predict distortions in the complex perovskite crystalline structure. Three processes are responsible for the symmetry loss O_h¹ in perovskites: (1) octahedral inclination; (2) displacement of the cation B and (3) geometric distortions in the octahedrons BO₆. The performance of BLCN ceramics as a microwave dielectric resonator was optimized in the condition: 1525° C for 4 h (i.e., relative permittivity $\epsilon_g \sim 26$, $Q_u \times f_R \sim 10.506$ GHz and the thermal coefficient $\tau_f \sim -55$ ppm.K⁻¹).

Keywords: BaLaCaNbO₆, complex perovskite, dielectric resonator, octahedral inclination, microwave dielectric properties.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, perovskitas complexas de fórmula $A_2B'B''O_6$ e $A_3B'B''_2O_9$ ($A = Ba, Ca, Sr$; $B' = Mg, Zn, Co, Sr, Ni$; $B'' = Mo, W, Ta, Nb$) têm sido investigadas para aplicações em sistemas de comunicação sem fio, incluindo: transmissões via satélite, radares militares e telefonia móvel [1,2]. Isso ocorre dada as excelentes propriedades dielétricas em micro-ondas exibidas por alguns exemplares dessa família: $Ba_3ZnTa_2O_9$, $Ba_3ZnNb_2O_9$ e $Ba_3MgTa_2O_9$. Tais eletrocerâmicas usualmente exibem altos valores para o fator de qualidade descarregado (Q_u), tipicamente entre 8000 e 32500 GHz a 9-10 GHz, tornando-os sistemas com alta seletividade para filtros [3,4]. Outros requerimentos são necessários, tais como: a permissividade relativa maior que ~ 30 e o coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f) próximo de $0 \pm 20 \text{ ppm.K}^{-1}$, permitindo a miniaturização do componente e garantindo a estabilidade térmica do dispositivo eletrônico [3]. Entretanto, o elevado custo do pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) em relação ao pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), este possuindo propriedades similares ao primeiro, encarece progressivamente o preço final do dispositivo [5]. Objetivando a resolução de alguns dos entraves anteriores, diversas pesquisas focaram na derivação de excelentes propriedades dielétricas em micro-ondas em perovskitas complexas $A_3B'Nb_2O_9$, dado o relativo baixo custo do precursor de Nb_2O_5 [5].

Além dos fatores extrínsecos que afetam as propriedades dielétricas, incluindo a porosidade, distribuição/tamanho de grão e agentes dopantes, fatores intrínsecos podem igualmente influenciar o desempenho dos dispositivos. Em particular, o ordenamento estrutural no sítio B e inclinações octaédricas constituem fatores intrínsecos de maior relevância para a otimização do desempenho em micro-ondas [6,7]. Em linhas gerais, a ordem no sítio B acontece, quando da ocupação parcial desse sítio por dois outros cátions B' e B'' , diferentes entre si em valências e raios [8]. Quanto às inclinações, essas sempre ocorrem quando a coordenação do íon A é alterada e, conseqüentemente, reduzindo a simetria do sistema [9]. A instabilidade estrutural induzida nesse processo se reflete na permissividade e no coeficiente τ_f . O ordenamento, todavia, influencia mais fortemente a perda dielétrica em micro-ondas. Embora uma parte da comunidade da científica tenha migrado para eletrocerâmicas de relativamente baixas temperaturas de sinterização (LTCC, *Low temperature co-fired ceramic*) [10], outro setor importante voltou seus esforços no entendimento da desordem em perovskitas complexas supracitadas. O propósito nesse caso consiste na identificação da desordem no sistema mediante técnicas baseadas no espalhamento inelástico da luz e difração de raios X. Um exemplar ainda pouco investigado

das perovskitas complexas é o niobato de bário cálcio e lantânio, BaLaCaNbO_6 , com permissividade $\epsilon_g \sim 25$. Todavia, poucos estudos foram reportados até agora objetivando o detalhamento de suas propriedades dielétricas em função do ordenamento estrutural.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das cerâmicas

O método convencional de reação no estado sólido foi empregado na preparação do sistema BaLaCaNbO_6 , no qual os precursores BaCO_3 (Alfa Aesar; 99,80%), La_2O_3 (Alfa Aesar; 99,99%), CaCO_3 (Alfa Aesar; 99,95%) e Nb_2O_5 (Alfa Aesar; 99,90%) foram homogeneizados 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. As cerâmicas a verde foram sinterizadas durante 4 h a diferentes temperaturas (1375, 1400, 1450, 1475, 1500 e 1525 °C).

Caracterização das cerâmicas

A caracterização estrutural foi conduzida num difratômetro automático (Rigaku, Rotaflex RU200B) com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ (100 kV, 50 mA; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 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 retroespalhamento, acoplado a um microscópio Olympus BX-41 (objetiva 10×). 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 (a) na determinação das propriedades dielétricas em frequências de micro-ondas. A Figura 1 representa a configuração utilizada na obtenção dos modos (tipos de oscilações eletromagnéticas, EM) TE_{011} (b) e TE_{018} (c). A determinação do coeficiente de variação da frequência de ressonância foi devidamente conduzida, colocando-se o sistema (d) numa

câmara com temperatura controlada (0 a 50 °C). Nas medidas do fator Q - arranjo (c), 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 [11].

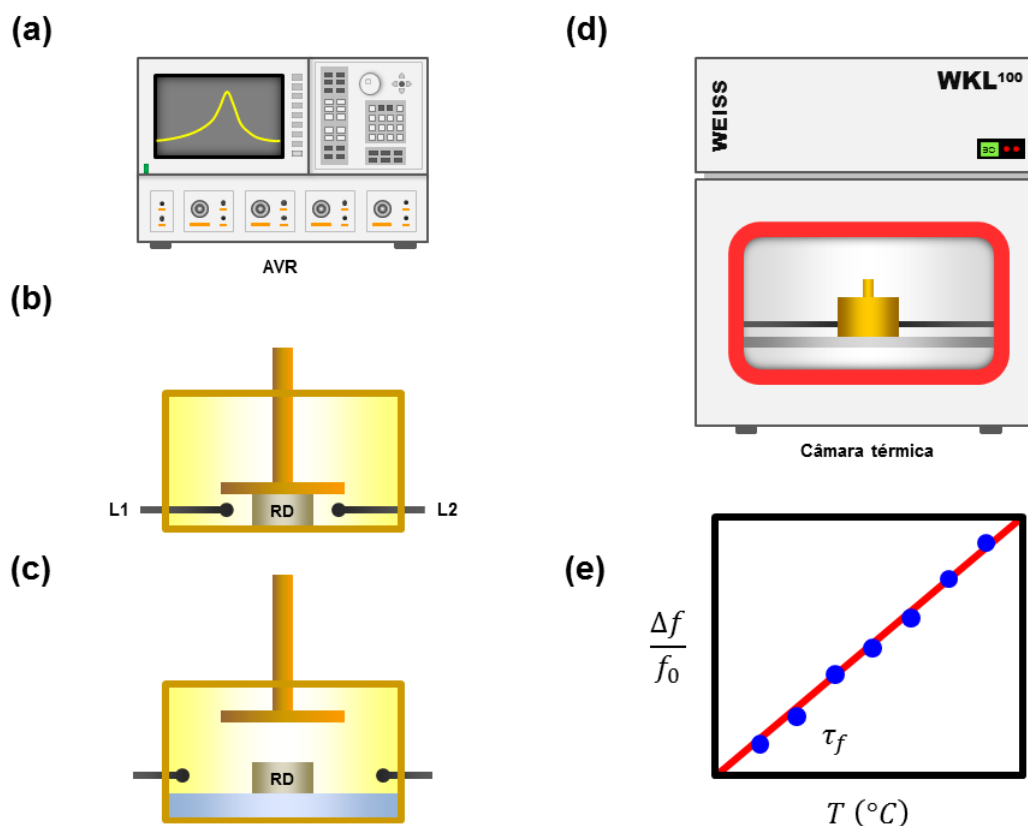


Figura 1. (a) Analisador vetorial de rede (AVR, Agilent N5230-C); (b) Ressonância do modo TE_{011} ; (c) Configuração do modo $TE_{01\delta}$; (d) Câmara climática para aquisição do τ_f e (e) Gráfico para derivação do coeficiente τ_f .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização (micro)estrutural

Os padrões de difração das cerâmicas de BLCN apresentaram características gerais similares ao reportado na ficha ICDD#49-042, sendo os picos indexados segundo a cela cúbica O_h^5 (#225). Constata-se que os padrões são parecidos entre si, possuindo a mesma configuração de picos de difração, vide Figura 2. Os espectros Raman das cerâmicas de BLCN sinterizadas por 4 h seguem ilustrados na Figura 3. Visualmente, qualquer alteração nos espectros, induzida pelo tratamento térmico, não é perceptível. Especificamente, percebe-se um total de três picos intensos centrados em ~ 115 , 416 e 760 cm^{-1} . Além disso, duas regiões apresentam picos de baixa intensidade: 140-380 e $450\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ e um efeito na linha

de base no espectro é nítido. O espectro da BLCN guarda uma similaridade com aquele da perovskita $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ publicado por Dias et al [12]. Neste caso, a decomposição do espectro através de Lorentzianas atestou a existência de doze bandas e uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial C_{2h}^3 (#12) foi proposta para indexar a cela do $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$.

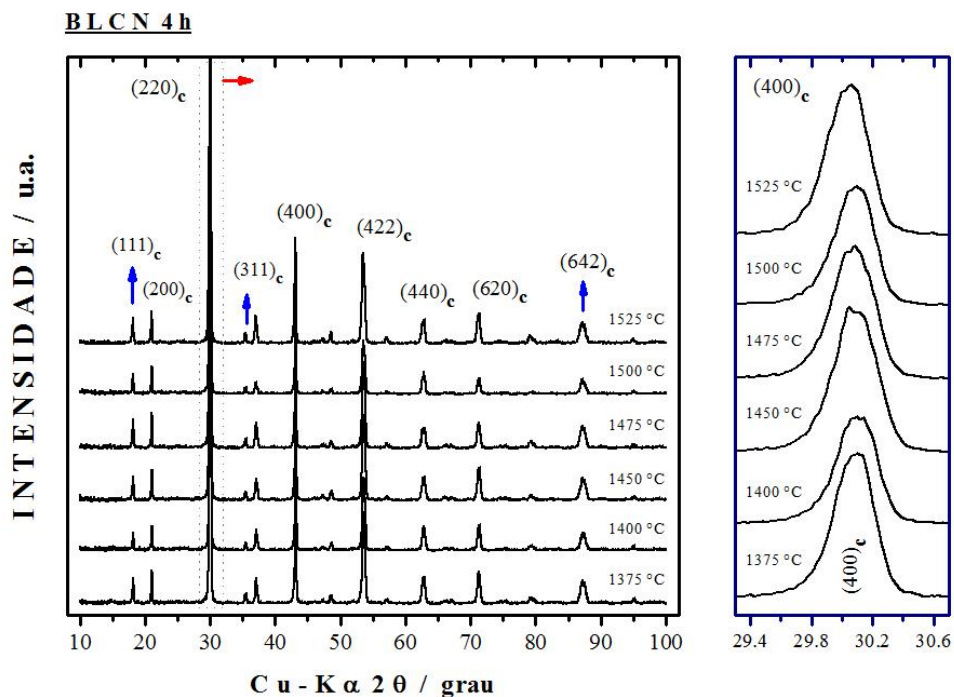


Figura 2. Padrões de difração de raios X de electrocerâmicas de BLCN no intervalo 2θ entre 10° a 100° e $29,4^\circ$ a $30,6^\circ$. As setas denotam guias para melhor verificação da evolução de determinados picos de difração: $(1\ 1\ 1)_c$ e $(3\ 1\ 1)_c$. Não há mudanças significativas nos picos, denotando a manutenção da estrutura cristalina do sistema.

Um ponto importante até agora não tratado reside na definição exata do grupo espacial da amostra $\text{BaLaCaNbO}_6 \equiv 2 \times (\text{Ba}_{0,50}\text{La}_{0,50})(\text{Ca}_{0,50}\text{Nb}_{0,50})\text{O}_3$. De pronto, os modos em ~ 115 , 416 , 504 e 760 cm^{-1} são classificados, respectivamente, como: F_{2g} , F_{2g} , E_g e A_{1g} , segundo a atribuição para a perovskita $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, definida após cálculos de primeiros princípios [13]. Entretanto, um conjunto de pelo menos quatro bandas extras ocorreu no espectro Raman da composição $y = 0,50$, vide Figura 3. Conforme mencionado anteriormente, Dias et al [12] reportaram doze picos Raman no sistema $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$. Dada a similaridade entre ambos os espectros, é provável que uma distorção estrutural seja a causa do aparecimento de oito bandas para a composição BLCN.

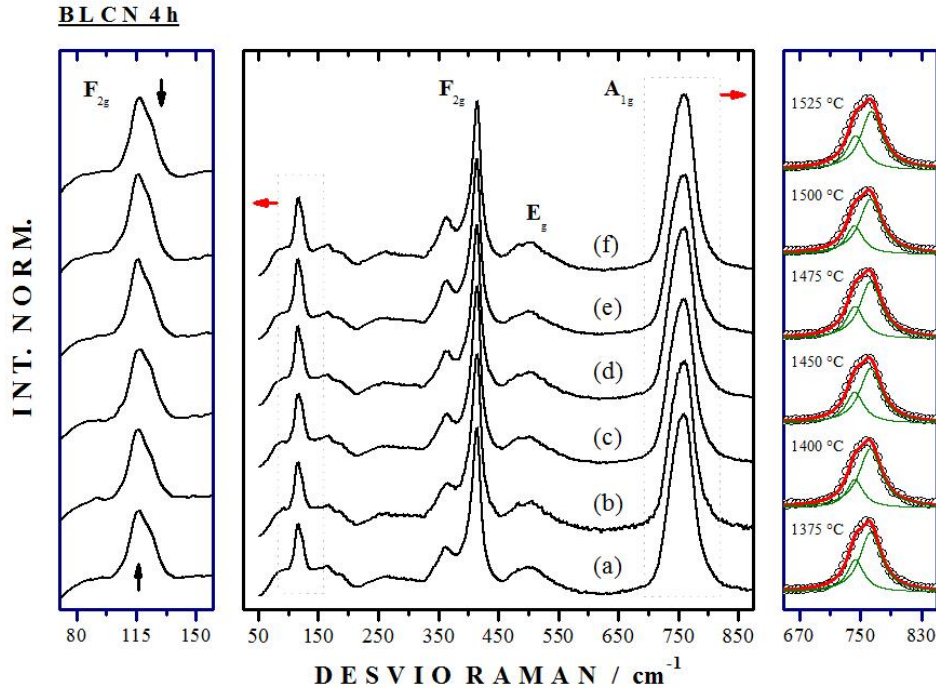


Figura 3. Espectros Raman à temperatura ambiente, reduzidos e normalizados, das cerâmicas de BLCN sinterizadas por 4 h a 1375 °C (a); 1400 °C (b); 1450 °C (c); 1475 °C (d); 1500 °C (e) e 1525 °C (f). No intervalo 670-830 cm^{-1} , uma decomposição foi feita visando a obtenção de parâmetros, como: a posição ($\tilde{\nu}$) e a largura (γ).

As propriedades microestruturais das amostras cerâmicas de BLCN seguem representadas na Figura 4. Nitidamente, a temperatura de sinterização induziu um crescimento de grãos. Factualmente, o parâmetro D_g variou de $\sim 4 \mu\text{m}$ até $24 \mu\text{m}$, onde D_g denota o tamanho médio de grão. Constata-se ainda o aparecimento de poros na superfície polida, além de incrustações contendo resíduos derivados do polimento e de uma segregação. No primeiro caso, o resíduo corresponde à alumina utilizada como abrasivo. Quanto à segregação, observa-se uma elevação no comprimento das partículas, cuja tendência consiste na formação objetos aciculares. Outrossim, as cerâmicas de BLCN apresentaram densidades relativas superiores a $\sim 96\%$. A diminuição da porosidade, com a temperatura de sinterização, é uma consequência do crescimento dos grãos. Nos contornos, não há evidência de fase líquida, excetuando as partículas segregadas. É válido pontuar sobre o aparecimento de grãos com propriedades anisotrópicas, sendo possível notar seus hábitos de crescimento.

Os resultados do desempenho obtido nas cerâmicas de BLCN, como ressoadores dielétricos operando em micro-ondas, serão abordados nas linhas seguintes. Então, os modos transversais (TE_{011} e TE_{018}) foram devidamente caracterizados para determinação da permissividade relativa e da perda dielétrica ($\tan \delta$). A Figura 5 ilustra a dependência das grandezas anteriores com a temperatura de sinterização. Observa-se que o aumento da temperatura induz uma

redução da perda entre ~ 8 e 6×10^{-4} . Concomitantemente, a permissividade cresce entre $\sim 25,4$ e $26,3 \pm 0,2$. Conforme atestado pela espectroscopia Raman, variações estruturais não são induzidas pela temperatura de sinterização. Espera-se, sobretudo, que as propriedades dielétricas sejam majoritariamente afetadas pela microestrutura. Factualmente, o fator Q_u variou de 7.758 GHz ($f_R \sim 6,16$ GHz; 1375 °C) até 10.506 GHz ($f_R \sim 6,09$ GHz; 1525 °C). Nas respectivas cerâmicas, a densidade relativa se elevou de $\sim 96,2$ a 99,8%, confirmando que a redução da porosidade contribui para a diminuição das perdas em micro-ondas nas amostras.

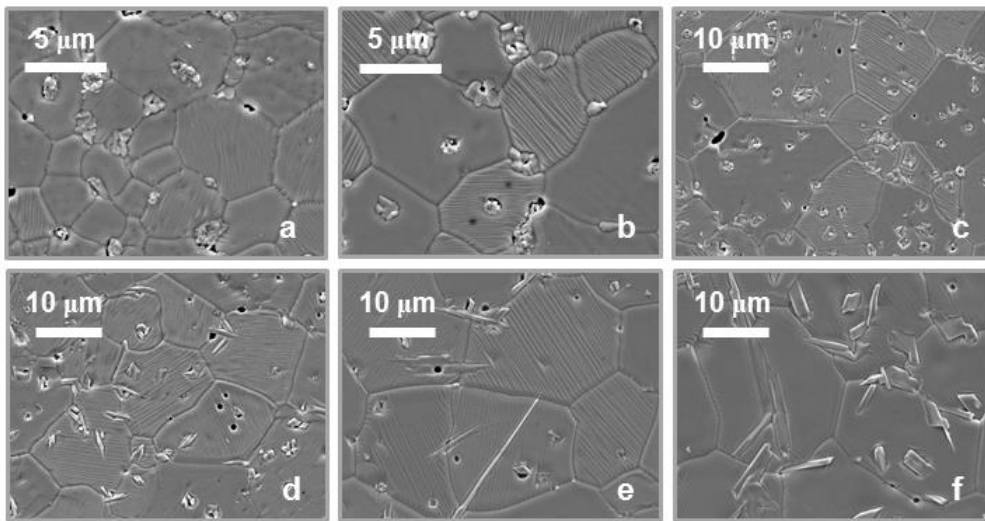


Figura 4. Micrografias da superfície polida, coletadas por microscopia eletrônica de varredura, das cerâmicas de BLCN sinterizadas por 4 h a ~ 1375 °C (a); 1400 °C (b); 1450 °C (c); 1475 °C (d); 1500 °C (e) e 1525 °C (f).

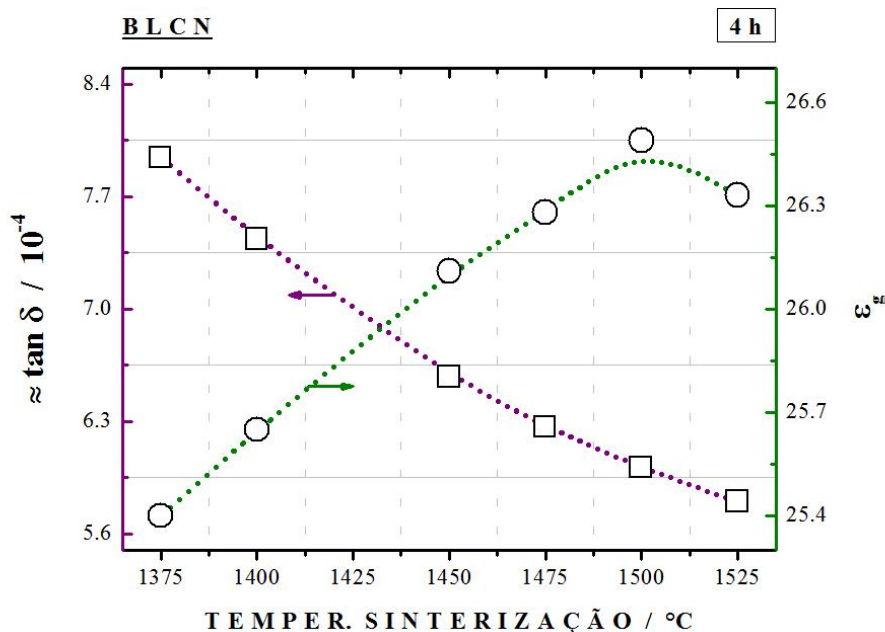


Figura 5. Dependência com a temperatura de sinterização da perda dielétrica ($\tan \delta$) e da permissividade relativa (ϵ_g) referente às cerâmicas (de BLCN). O comportamento da $\tan \delta$ decresce quase que linearmente com a temperatura.

Um dado interessante sobre o desempenho de ressoadores dielétricos baseados nas perovskitas complexas: a permissividade usualmente é proporcional ao parâmetro τ_f . Portanto, altos valores de τ_f são esperados para sistemas com alta permissividade (caso do BCN: $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$). Sendo a permissividade $\epsilon_g \sim 26$, no BLCN, espera-se um valor de τ_f inferior neste sistema, comparativamente ao BCN. A Tabela I resume os resultados do desempenho obtido nas amostras de BLCN como ressoador dielétrico. Observa-se um valor negativo para o parâmetro τ_f , corroborando resultados anteriormente obtidos pela espectroscopia de impedância. Ademais, a origem do sinal negativo guarda estreita relação com inclinações octaédricas fora de fase pertencentes ao sistema ($a^0b^{\cdot}b^{\cdot}$). A Figura 6 traz a cela unitária da estrutura monoclinica C_{2h}^3 , destacando-se os planos $(0\ 0\ 1)_m$ (b), $(1\ 0\ 0)_m$ (c) e $(0\ 1\ 0)_m$ (d). Prontamente, constata-se uma configuração de inclinações octaédricas no sistema BLCN. Vale ressaltar algumas características desta estrutura, como: a cela de corpo-centrado ($I2/m$) com o íon Ca na posição central. Ademais, os parâmetros da estrutura monoclinica valem: $a_m \approx 2^{1/2}a_0$, $b_m = 2^{1/2}a_0$, $c_m \approx 2a_0$ e $\beta \neq 0$. Particularmente, o parâmetro a_0 representa a constante de rede da cela cúbica O_h^1 . Então, a modificação estrutural induzida pelas inclinações reduz, aproximadamente, pela metade o volume atribuído à cela unitária do BLCN, quando considerada a fase C_{2h}^3 ($V_m \approx 4a_0^3 \sin \beta$). Na estrutura cúbica O_h^5 , entretanto, $V_F = 8a_0^3$ [14]. Investigações posteriores serão necessárias para análise detalhada da modelo estrutural monoclinico proposto neste trabalho para a perovskita BLCN.

Tabela I. Resumo dos dados microestruturais e propriedades dielétricas em micro-ondas das eletrocerâmicas de BLCN, sinterizadas por 4 h: 1375, 1400, 1450, 1475, 1500 e 1525 °C. O melhor desempenho foi BLCN 1525 °C.

Temperatura [°C]	D_g / w_g [μm]	ϵ_g	f_R [GHz]	$Q_u \times f_R$ [GHz]	τ_f [ppm.K ⁻¹]
1375	4,2 / 0,4	25,4 ± 0,2	6,16	7.758	-72 ± 5
1400	5,5 / 0,4	25,6 ± 0,2	6,09	8.197	-61 ± 1
1450	10,3 / 0,4	26,1 ± 0,2	6,10	9.274	-87 ± 5
1475	13,9 / 0,4	26,3 ± 0,2	6,10	9.738	-65 ± 1
1500	18,8 / 0,4	26,5 ± 0,2	6,13	10.188	-79 ± 3
1525	24,2 / 0,4	26,3 ± 0,2	6,09	10.506	-55 ± 2

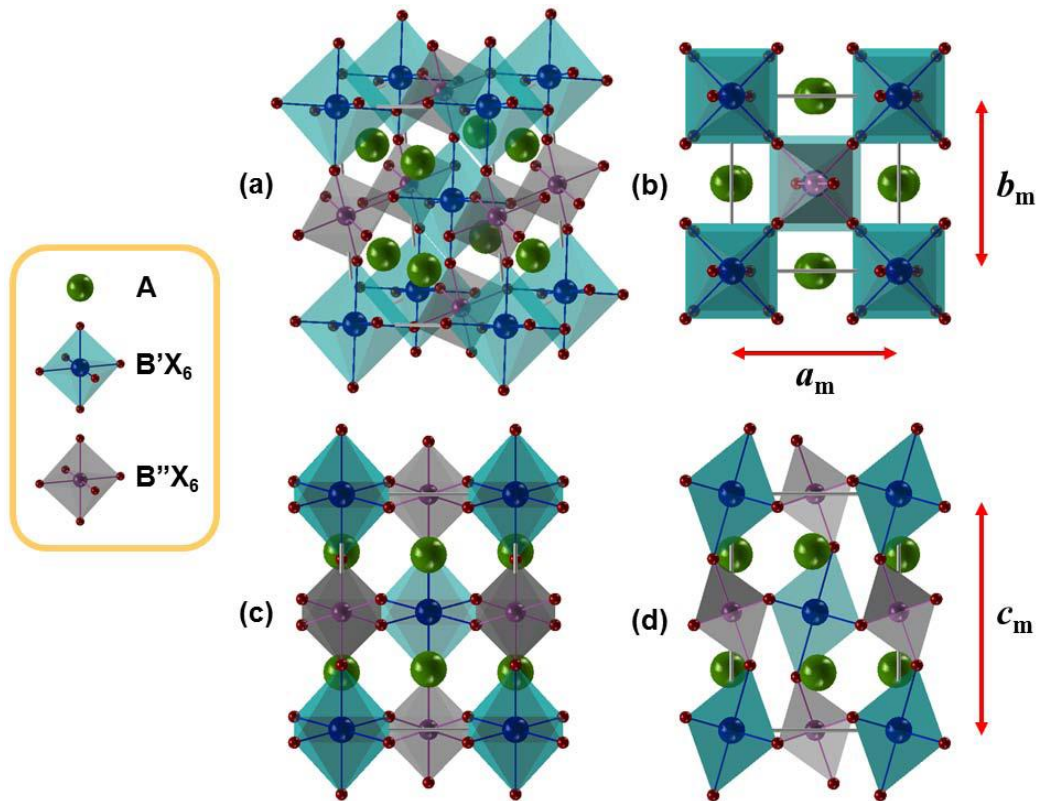


Figura 6. Representação pictórica da rede monoclinica pertencente ao grupo espacial C_{2h}^3 ($I2/m$ ou #12) referente à perovskita ordenada $A_2B'B''X_6$, nas seguintes perspectivas: (a) tridimensional; (b) plano $(0\ 0\ 1)_m$; (c) plano $(1\ 0\ 0)_m$ e (d) $(0\ 1\ 0)_m$. A legenda indicativa do tipo de átomo pode ser consultada no retângulo à esquerda.

CONCLUSÃO

A amostra ordenada $BaLaCaNbO_6$ foi investigada em detalhes e seu desempenho avaliado em termos das condições de sinterização. Uma segregação do óxido de lantânio introduziu a precipitação do niobato de lantânio nas eletrocerâmicas. Embora essa perovskita possua os elementos de uma fase cúbica (O_h^5), a espectroscopia Raman evidenciou o aparecimento de distorções monoclinicas oriundas de inclinações octaédricas do sistema $a^0b^-b^-$. A decomposição espectral confirmou a presença de 10 bandas no espectro Raman, concordando com a previsão da teoria de grupos para a estrutura monoclinica C_{2h}^3 ($I2/m$). Resultados similares foram obtidos por Dias et al [12] para o sistema Ba_2SrWO_6 . O desempenho como ressonador dielétrico da eletrocerâmica de BLCN sinterizada a $1525\ ^\circ C$ por 4 h revelou uma permissividade relativa $\epsilon_g \sim 26$, $Q_u \times f_R \sim 10.506\ GHz$ e coeficiente $\tau_f \sim -55\ ppm.K^{-1}$. Portanto, este sistema mostrou-se mais estável termicamente que o BCN. Vale pontual, ainda, que não só a instabilidade induzida pelas inclinações octaédrica é um fator importante para desempenho, como também a instabilidade gerada pela coexistência.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- [1] M. Sebastian, *Dielectric Materials for Wireless Communication*, 1st ed (Elsevier, 2008).
- [2] I. M. Reaney e D. Iddles, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 2063 (2006).
- [3] H. Hughes, D. M. Iddles, e I. M. Reaney, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2952 (2001).
- [4] T. A. Vanderah, *Science* **298**, 1182 (2002).
- [5] R. C. Pullar, *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 563 (2009).
- [6] A. Dias e R. L. Moreira, *J. Appl. Phys.* **94**, 3414 (2003).
- [7] D. A. Sagala e S. Nambu, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2573 (1992).
- [8] F. Galasso e W. Darby, *J. Phys. Chem.* **66**, 131 (1962).
- [9] C. J. Howard e H. T. Stokes, *Acta Crystallogr. B.* **60**, 674 (2004).
- [10] M. T. Sebastian, R. Uvic, e H. Jantunen, *Int. Mater. Rev.* **60**, 392 (2015).
- [11] P. J. Castro, *Ressoadores dielétricos e sua aplicação em osciladores de microondas*, Universidade de São Paulo, 1989.
- [12] A. Dias, K. P. F. Siqueira, e R. L. Moreira, *J. Raman Spectrosc.* **41**, 93 (2010).
- [13] C.-L. Diao, C.-H. Wang, N.-N. Luo, Z.-M. Qi, T. Shao, Y.-Y. Wang, J. Lu, F. Shi, e X.-P. Jing, *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 2898 (2013).
- [14] P. M. Woodward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **53**, 32 (1997).