ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DAS MATRIZES CERÂMICAS Na₂Nb₄O₁₁ PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE RÁDIO FREQUÊNCIA E MICROONDAS.

R. G. M. Oliveira^{a,b}, M. C. Romeu^{a,b,d}, A. S. B. Sombra^b, P. M. O. Silva^{a,b}, J. M. S. Filho^{a,b}, J. C. Sales^{b,c}

 ^aDepartamento de Engenharia de Teleinformática, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, CEP 60755-640, Fortaleza, Ceará, Brasil
^bLaboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM), Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Caixa Postal 6030, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil

^cLaboratório de Materiais de Construção (LM), Universidade Estadual Vale do Acaraú, CEP 60040-370, Sobral, Ceará, Brasil

^dDepartamento de licenciaturas e ensino médio, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, CEP: 60040-531, *Fortaleza, Ceará, Brasil*.

Resumo

A fase ferroelétrica $Na_2Nb_4O_{11}$ tem se mostrado com grande potencial para aplicações Y: em componentes eletromagnéticos. Na literatura encontramos estudos aonde suas propriedades ferroelétricas são examinadas. Este trabalho tem como objetivo caracterizar as propriedades estruturais e elétricas (na região de 10Hz a 110MHz) do $Na_2Nb_4O_{11}$:Y, no qual foram feitas adições de Bi_2O_3 , em proporções=0%,1%,2% e 10%. Quanto à condutividade, verificamos que esta aumenta proporcionalmente ao aumento da adição do óxido de bismuto. Podemos observar que a adição de bismuto aumentou a permissividade elétrica(ε) e as perdas(tg δ). Em altas frequências (f=10MHz) a amostra que apresentou menor perda foi a de Y=10% (com tg δ =3.10⁻²) e a maior permissividade foi apresentada por Y=5%(com ε_R =30). Podemos concluir que a adição de bismuto proporcionou uma melhora na densificação e levou a um crescimento da permissividade e aumento das perdas. O estudo esta indicando grandes possibilidades de aplicações da matriz Na₂Nb₄O₁₁:Y em componentes em radio frequência.

Palavras-chave: Componentes eletromagnéticos, propriedades ferroelétricas e material ferroelétrico.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das telecomunicações exige uma intensa pesquisa para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos passivos de miniaturização, com alto desempenho eletromagnético e confiabilidade, além de baixo custo. Todas essas exigências objetivam garantir sistemas de comunicação que operem adequadamente em frequências bem definidas, as quais esses dispositivos eletrônicos se propõem a operar.

Neste contexto, os materiais cerâmicos vêm a contribuir para rápido progresso das comunicações sem fio, via satélite e telefonia móvel tais como telefone celular e DBS TV (1). Para que estes materiais supram esta demanda é necessário que apresentem propriedades que permitam seu uso como, por exemplo, ressonadores ou filtros, para isso uma baixa perda dielétrica, um elevado fator de qualidade, um coeficiente de temperatura próximo de zero da frequência de ressonância são necessários. Dentre estes materiais cerâmicos, destacam-se os ferroelétricos. Estes materiais apresentam polarização elétrica espontânea. Esta característica é importante para aplicações tecnológicas como aplicações em eletrônica (capacitores, memorias ferroelétricas, semicondutores PTC) em óptica (filtro de cores, displays e armazenamento de imagens).O material abordado no presente trabalho se enquadra numa família de materiais ferroelétricos, a família Me₂NB₄O₁₁, sendo que o metal **Me** analisado neste texto o sódio.

A estrutura deste material é mostra na figura 1, onde o material apresenta uma estrutura cristalina formada por pirâmides formadas por pentágonos distorcidos de NbO₇. O sistema cristalino é monoclínico com grupo espacial C2/c.

Neste trabalho, o principal objetivo é estudar as propriedades de uma série do material Na₂Nb₄O₁₁ dopado com Bi₂O₃ e discutir a influência das concentrações deste fundente e do aglutinante PVA. Técnicas experimentais foram empregadas visando estudar as propriedades dielétricas das amostras produzidas. Podemos citar a Difratometria de Raios-X (DRX) para identificação e análises de fases do material, e o estudo baseado em Espectroscopia de Impedância. As amostras foram investigadas com vistas à aplicação em circuitos eletrônicos operando na faixa de RF. Nesta região do espectro eletromagnético, a miniaturização dos componentes é desejável e, neste sentido, a aplicação destes materiais já vem sendo discutida em outros trabalhos (2;3).



Figura 1: A estrutura do $Na_2Nb_4O_{11}$. A projeção perpendicular ao plano ab, mostra a estrutura de pirâmide pentagonal, na qual em amarelo temos Na e em azul Nb.

Fundamentação Teórica DRs

Um ressoador dielétrico (DR) é um dispositivo eletromagnético que exibe ressonância com propriedades úteis para uma extensão estreita de frequências. A ressonância é similar àquela que se tem em um guia de onda metálico oco circular exceto pela fronteira sendo definida por uma grande mudança na permissividade maior do que junto ao condutor. Os ressoadores dielétricos, geralmente, consistem de um pequeno volume compacto de cerâmica que tem uma permissividade elevada e um fator de dissipação baixo. As propriedades chaves exigidas para um DR são fator de qualidade elevado (Q), permissividade relativa elevada (ε_r) e o coeficiente de temperatura próximo de zero da frequência de ressonância (τ_f). Um DR otimizado, o qual satisfaz essas três propriedades simultaneamente é difícil de conseguir em um material específico.

Os DR são corpos dielétricos de permissividade elevada e fator de qualidade elevado que pode ser usado como dispositivos de armazenamento de energia (4). Os DRs cerâmicos são geralmente preparados na forma cilíndrica ou volumes retangulares pelo processo de sinterização Figura 2. Nas secções seguintes serão analisados individualmente das propriedades ou parâmetros chaves destes ressonadores.



Figura 2: DRs e suas diferentes formas para cada aplicação específica.

Fator de Qualidade (Q)

A tangente de perda dielétrica (tanδ) de um material denota quantitativamente dissipação da energia elétrica devido a diferentes processos físicos tais como

condução elétrica, relaxação dielétrica, ressonância dielétrica e perda oriunda dos processos não lineares (5).

Devemos ser cuidadosos para distinguir esta quantidade oriunda do fator de qualidade de um ressonador que é definido como:

$$Q = 2\pi \frac{\text{máxima energia armazenada por ciclo}}{\text{energia média dissipada por ciclo}} (B)$$

O termo "fator de qualidade" é mais comumente associado à ressoadores dielétricos. Fator de qualidade, ou Q, é uma medida da perda de potencia de um sistema microondas. Para ressoadores microondas, as perdas podem ser de quatro tipos: dielétrica, condução, radiação, externa.

Assim definidas:

$$Q_d = 2\pi \frac{W_1}{P_d T} = \frac{\omega_0 W_1}{P_d}, \ Q_c = \frac{\omega_0 W_1}{P_c}, \ Q_c = \frac{\omega_0 W_1}{P_c} \ (C)$$

onde W₁ é a energia elétrica armazenada total no ressonador, ω_0 é a frequência angular de ressonância, P_d , P_c e P_r representam a potência dissipada no dielétrico, condutor e radiação respectivamente e:

$$T = \frac{2\pi}{\omega_0} \ (D)$$

O fator de qualidade sem a amostra inserida é relacionado com outros fatores de qualidade por:

$$\frac{1}{Q_u} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r} (E)$$

O fator de qualidade total ou com a amostra inserida é definida como:

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_{ext}} (F)$$

Q_L é determinado experimentalmente da forma do pico de ressonância, como mostra a figura abaixo Figura 3.



Figura 3 O pico de ressonância TE₀₁₀ e parâmetros associados.

Tangentes de Perda (tan (δ))

Inserindo o material dielétrico entre as placas de um capacitor e o circuito equivalente mostrado na Figura 4(a). A corrente total consiste de duas partes, a corrente de carregamento (I_c) e corrente de perda (I_L):

$$I = I_c + I_L = jC\omega U + GU = (jC\omega + G)U$$
 (G)

onde *C* é a capacitância do capacitor carregado com o material dielétrico e *G* é a condutância do material dielétrico. A corrente de perda está em fase com a tensão da fonte *U*. No plano complexo mostrado na Figura 4(b), a corrente de carga I_c leva a corrente de perda I_L próximo de um ângulo de fase de 90°, e a corrente total *I* leva a tensão da fonte *U* com ângulo θ menos do que 90°. O ângulo de fase entre I_c e I_L é muitas vezes chamado de ângulo de perda δ .



Figura 4 As relações entre a corrente de perda e a corrente de carga. (a) Circuito equivalente e (b) plano complexo mostrando a corrente de perda e corrente de carga

Podemos alternativamente usar a permissividade complexa $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ para descrever o efeito do material dielétrico. Depois que o material dielétrico é inserido para dentro do capacitor, a capacitância C do capacitor torna-se:

$$C = \frac{\varepsilon C_0}{\varepsilon_0} = \left(\varepsilon' - j\varepsilon''\right) \frac{C_0}{\varepsilon_0} (H)$$

Sendo a corrente de carga

$$I_{c} = j\omega(\varepsilon' - j\varepsilon'')\frac{C_{0}}{\varepsilon_{0}}U = (j\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'')\frac{C_{0}}{\varepsilon_{0}}U \quad (I)$$

Portanto, como mostrado na Figura 4, a densidade corrente J transversal ao capacitor sob a força do campo elétrico aplicado E se torna:

$$J = \left(j\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon''\right)E = \varepsilon\frac{dE}{dt} \quad (J)$$

O produto da frequência angular e do fator de potência é equivalente a uma condutividade dielétrica: $\sigma = \omega \varepsilon$ ". Esta condutividade dielétrica soma com todos os

efeitos dissipativos do material. Ela pode representar uma condutividade real causada pelos portadores de carga migratórios e pode também se referir à perda de energia associada com a dispersão de ε ', por exemplo, o atrito acompanhado da orientação dos dipolos.

De acordo com a Figura 5, nós podemos definir dois parâmetros que descrevem a dissipação de energia de um material dielétrico. A tangente de perda dielétrica é dada por:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} (K)$$

e o fator de potência dado por:

$$\cos\theta_e = \varepsilon'' / \sqrt{\left(\varepsilon'\right)^2 + \left(\varepsilon''\right)^2} \quad (L)$$

As equações K e L mostram que para uma perda pequena o ângulo δ_e , $\cos \theta_e \approx \delta_e$.



Fig. 5 Plano complexo mostrando as correntes de densidade de perda e de carga.

Em eletrônica de microondas, muitas vezes usa-se a permissividade relativa, a qual é uma quantidade adimensional, assim definida como segue $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$.

Medidas de propriedades dielétricas de microonda RF em temperatura ambiente

As superfícies polidas dos discos sinterizados foram pintadas com tinta de prata, de modo a obterem-se dois eletrodos e assim serem realizadas as medidas. Foi usando um analisador de impedância Solartron 1260 conectado a um microcomputador, operando na faixa de frequências de 100Hz a 1MHz.

Mediu-se, a partir da capacitância $C(\omega)$, as constantes dielétricas da parte real ($\epsilon r'$) e imaginária ($\epsilon r''$), assim como o fator de perda dielétrica (tg $\delta_{\rm E} = \epsilon r''/\epsilon r'$) e condutividade (σ). $C(\omega)$ foi obtido a partir da impedância elétrica $Z(\omega)$, e é uma quantidade complexa cujas partes: real e imaginária correspondem diretamente às componentes real e imaginária da permissividade complexa:

$$\mathcal{C}_{i} \diamond j \doteq (\mathcal{C}_{i}) \quad \omega'(-)j\mathcal{C} \quad [\omega'(=\left(\frac{A}{t}\right)(\varepsilon)](\omega) - j\varepsilon \quad \omega \qquad M$$

Outra importante grandeza requerida para as aplicações de engenharia é o ângulo de perdas δ_i , a partir do qual ocorre a defasagem da densidade de fluxo elétrico D(ω) em relação ao campo E(ω). A tangente deste ângulo de perdas é dada por:

$$tg\delta = C'(\phi'(\mathcal{O}) \ \ \widetilde{\omega} \) \ \omega \ / \varepsilon \ \omega \ N$$

As pastilhas sinterizadas foram secadas a 120°C por 20 min., para melhor contato da tinta de prata. As medidas foram feitas à temperatura ambiente, em ar atmosférico.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os materiais de partida foram Carbonato de Sódio, Na₂CO₃ e óxido nióbio, Nb₂O₅. Estes pós foram devidamente misturados e homogeneizados para serem submetidos ao processo de moagem através de moinho planetário com esferas de zircônio em recipientes plástico. O pó Na₂Nb₄O₁₁ foi calcinado pelo processo de reação de estado sólido das misturas moídas apropriadamente dos pós de Na₂CO₃ e Nb₂O₅ que foram moídos na razão estequiométrica exigida.

A produção de Na₂Nb₄O₁₁ não foi completa, pois surgiu outra fase em concentrações minoritárias, Nb_{16.8}O₄₂

O trabalho foi focado na obtenção do composto Na₂Nb₄O₁₁ e tem sido direcionado para determinar as propriedades dielétricas de microonda, e a fabricação de cristal único de Na₂Nb₄O₁₁.

Usando a taxa de aquecimento 5°C/min em ar de temperatura ambiente. A amostra calcinada foi subsequentemente examinado pela difração de raios X (XRD) usando radiação Co K_a, para identificar as fases formadas e condições de calcinação otimizadas para a fabricação de Na₂Nb₄O₁₁

A figura 6 mostra os padrões de difração da amostra observada calculada e diferença deste espectros do $Na_2Nb_4O_{11}$, depois de um refinamento completo usando o método de Rietveld, foi percebido que a cerâmica obtida apresenta forte indícios de ser a esperada, com elevado grau de pureza, cerca de 95%.



Figura 6 Os padrões de difração do observada, calculado da diferença majoritária Na₂Nb₄O₁₁ e minoritária de Nb_{16.8}O₄₂

Análise Dielétrica

O material refinado puro foi utilizado para preparar pastilhas cilíndricas da ordem de 12mm de diâmetro e espessura de 1 – 3mm. Álcool polivinil (PVA) foi usado como ligante para reduzir a dureza das pastilhas que poderiam ocasionar quebra das mesmas.

O ligante orgânico foi eliminado durante o processo de sinterização das partilhas cilíndricas a 950 °C numa atmosfera de ar e não influenciou as propriedade físicas dos compostos.

Para o estudo estrutural preliminar, os difratogramas de raios X de ambas as amostras foram relatadas em temperatura ambiente com difratometro de raios X para pó com radiação Co K_a ($\lambda = 1.78881$ Å) em um largo alcance de ângulo de Bragg ($10^{\circ} \le 2\theta \le 80^{\circ}$) em uma varredura de 5°min⁻¹. As pastilhas sintetizadas não precisaram ser polidas para tornar ambas as superfícies planas e paralelas pelo fato de as pastilhas possuem espessuras bem reduzidas com o objetivo de evitar impossibilidade de forma durante as medidas elétricas como mostra a tabela 1.

Amostras	Ligante (5%)
Na ₂ Nb ₄ O ₁₁	PVA
Na ₂ Nb ₄ O ₁₁ + Bi ₂ O ₃ (1%)	PVA
Na ₂ Nb ₄ O ₁₁ + Bi ₂ O ₃ (5%)	PVA
Na ₂ Nb ₄ O ₁₁ + Bi ₂ O ₃ (10%)	PVA

Tabela 1 – Sumária das amostras preparadas

Foram fixadas nas pastilhas eletrodos com pasta de prata altamente pura medidas elétricas e dielétricas.

Podemos observar pelas curvas na Figura 7 que a perda dielétrica para a amostra pura de $Na_2Nb_4O_{11}$ apresenta valores levemente baixos de intensidade comparados com as amostras que foram incorporadas com aditivo de 1% e 5% de Bi_2O_3 para baixas frequências enquanto para 10% de Bi_2O_3 encontramos uma redução no valor da perda. Isto, nos leva concluir que para a amostra de 10% de Bi_2O_3 temos a energia do campo total sendo transmitido o que reduz a condutividade do material e consequentemente melhorando seu caráter dielétrico. Como a percentagem de 10% de Bi_2O_3 é a maior adição, iremos, na continuidade desse trabalho para efeito de comparação, analisar a adição de 15% e 20% de Bi_2O_3 .



Figura 7 As perdas dielétricas em função das frequências para diferentes percentagens de Bi₂O_{3.}

Nas faixas de radio frequência e de faixas de microondas baixas, qualquer acréscimo em ε_r medido quando do aumento de frequência é sempre devido a uma ressonância geométrica de fixação ou artefatos dependentes ao contrario de ε_r onde necessariamente diminui com o aumento de frequência e a tangente de perda aumenta para faixa de microondas linearmente aproximadamente com a frequência.



Figura 8 permissividade em função da frequência para diferentes percentagens de Bi2O3

Da Figura 8, pode ser visto que há uma queda no valor da permissividade real para diferentes valores percentuais de Bi₂O₃ à medida que a frequência aumenta. Os resultados preliminares nos levam a deduzir a ocorrência de uma diminuição de densidade dos estados de defeitos na incorporação do Bi₂O₃ como aditivo. Além

disso, é notório que a amostra pura apresenta permissividade real mais elevada para baixos valores de frequência com relação as que receberam Bi₂O₃ como aditivo o que nos leva a crer que a tangente de perda para a amostra pura ainda apresenta melhor resultado comparada com as amostras com adição de oxido de bismuto através da relação tan $\delta_E = \varepsilon''/\varepsilon'$, onde ε' representa a parte real da permissividade complexa. Nas faixas de microondas e de rádio, $\varepsilon'_r = \varepsilon'/\varepsilon_0$ é quase sempre uma função monotonicamente decrescente à medida que a frequência cresce. Como a permissividade mede o quanto de resistência é encontrado quando se forma um campo elétrico em um meio ou em outras palavras, é a medida de como um campo elétrico afeta, e é afetado por um meio dielétrico.

Concluímos então que cabe um aumento na percentagem da adição de Bi₂O₃ para superarmos os valores da amostra pura.



Figura 9 Componentes reais da constante dielétrica e da condutividade contra a percentagem de adição de Bi_2O_3 para uma frequência de 1MHz

A condutividade para as amostras adicionadas com Bi₂O₃ apresentaram condutividade inferior comparada com a amostra pura e a de melhor desempenho foi a amostra de 1% que apresentou curva de perda próximo de zero mostrando que à medida que aumentávamos a percentagem de aditivo tínhamos um aumento na condutividade o que segundo a relação de condutividade $\sigma_{ac} = \omega \varepsilon_r \varepsilon_0 \tan \delta_E$ teríamos uma tangente de perda menor para a amostra de 1% de adição. É importante salientar que a permissividade de um material é relacionada com uma variedade de fenômenos físicos. Condução iônica, relaxação dipolar, polarização atômica, e polarização eletrônica são os principais mecanismos que contribuem para a permissividade de um material dielétrico. A variação da permissividade na faixa de microondas é principalmente causada pela relaxação dipolar, e os picos de absorção na faixa de infravermelho e acima é principalmente devido às polarizações atômica e eletrônica.

2086

Adições	E	$\tan\delta$	$\sigma_{_{ac}}$
0% de Bi	82.73	0.01294	5.9 10 ⁻⁵
1% de Bi	22.91	-0.00262	-3.3 10 ⁻⁶
5% de Bi	62.16	0.00609	2.1 10 ⁻⁵
10% de Bi	79.16	0.01347	5.9 10 ⁻⁵

Tabela 3 - percentagens das adições de Bi, constantes dielétricas, tangentes de perda e condutividades para 1MHz.

CONCLUSÕES

A análise por Difração de Raios-X (DRX) das primeiras amostras através do refinamento de Rietveld confirmou que a fase única Na₂Nb₄O₁₁ não direta, encontramos concentrações de menores de Nb_{16.8}O₄₂ são formadas ao longo da fase majoritária de Na₂Nb₄O₁₁ como tem sido relatado em trabalhos anteriores [20]. Tais impurezas representam no corrente refinamento uma proporção de 95% de fase Na₂Nb₄O₁₁ contra 5 % de Nb_{16.8}O₄₂ que não representa uma dopagem efetiva.Os valores da permissividade dielétrica tiveram uma queda no valor da permissividade real para diferentes valores percentuais de Bi₂O₃ à medida que a frequência aumenta. Estes resultados preliminares nos levam a deduzir a ocorrência de uma diminuição de densidade dos estados de defeitos na incorporação do Bi₂O₃ como aditivo.

Os resultados mostram que a dopagem de 1% de Bi_2O_3 apresenta menor perda na faixa de 10^2 a 10^4 mas para frequência superiores apresentam resultado próximo da amostra pura.Quanto à condutividade percebemos que as amostras adicionadas com Bi_2O_3 apresentaram condutividade inferior comparada com a amostra pura e a sendo que o melhor resultado das amostras dopadas com Bi foi de 1% que apresentou curva de perda próximo de zero.

AGRADECIMENTOS

A CAPES a U.S. Air Force Office of Scientific Research (AFOSR) (FA9550-06-1-0543 and FA9550-08-1-0210). Queremos agradecer também ao Prof. J.C. Góes, LOCEM-UFC, Prof. José Sazaki do Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC.

REFERÊNCIAS

[1] L. A. Khalam. The A(B' $_{1/2}$ B" $_{1/2}$)O₃ {A=Ba, Sr, Ca, Mg; B=Re, and B=Nb,Ta} microwave ceramics for wireless communications. Ph.D. Thesis, Kerala University, India (2007)

[2] A. Wachtel, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 534.

[3] C.W. Hwang, S.K. Lee, Japanese Patent No. JF 97-293619.

[4] D. Kajfezz and P. Guillon (Eds). Dielectric Resonators, 2nd Edition. Noble Publishing Corporation, Atlanta, US (1998).

[5] J.C.Burtfoot. Ferroelectrics: An Introduction to the Physical Principles. VanNostrand-Reinbold, London (1967).

STUDY OF DIELECTRIC PROPERTIES AND STRUCTURAL CERAMICS Na2Nb4O11 MATRICES FOR APPLICATIONS IN COMPONENTS OF RADIO FREQUENCY AND MICROWAVE.

ABSTRACT

ferroelectric $Na_2Nb_4O_{11}$ The phase has shown great potential for а components. In Y applications: in electromagnetic literature we find ferroelectric studies where properties examined. This work their are electrical aims characterize the and structural properties (in to region of 10Hz to 110MHz) of Na₂Nb₄O₁₁: Y, in which additions were made Bi2O3 in proportions = 0%, 1%, 2% and 10%. As for conductivity, we find that increases with the increase of the addition of bismuth this oxide. We observed that the addition of bismuth increased the electric permittivity (ϵ) and loss (tan δ). At high frequencies (f = 10MHz) the sample that showed smaller loss was the Y = 10% (tg δ = 3.10-2) and was more permissive by Y = 5% (with ϵR = 30). We can conclude that the addition of bismuth provided an improvement in densification and led to an increase in permissiveness and increased losses. The study indicates that large of the matrix Na₂Nb4O11: Y possible applications components in radio frequency.

Key-words: Electromagnetic Components, Ferroelectric Properties and ferroelectric material