



UM ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ PURA E DOPADA COM Bi_2O_3

Diego da Mota Colares^{1*}, Daniel Barros de Freitas¹, Marcelo Antonio Santos da Silva¹, Antonio Sergio Bezerra Sombra¹

¹UFC – Universidade Federal do Ceará

Resumo - Atualmente, as eletro-cerâmicas são utilizadas em grande parte dos sistemas de eletrônica e de telecomunicação. Com isso, tais materiais são de suma importância para o desenvolvimento tecnológico da sociedade. Dentre as inúmeras eletro-cerâmicas podemos citar a matriz cerâmica perovskita $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ (BCTFO) e dopada com óxido de bismuto (BCTFO20BI) em 20% de massa. Este presente trabalho tem como objetivo estudar a formação de fase do BCTFO pura e dopada com óxido de bismuto através de difração de raios-X, analisar e mostrar as propriedades elétricas e dielétricas como permissividade e tangente de perda. Os reagentes de formação química desse composto foram moídos e calcinados. A difração de raio-X deixou claro a formação de fase única da matriz cerâmica anteriormente citada. Foram feitas análises de permissividade e tangente de perdas que foram medidas numa faixa de temperatura de 27°C a 460°C. Através dessas medidas, foi possível apontar que tanto o BCTFO puro como dopado com óxido de bismuto apresenta grande potencialidade para produção de produtos eletrônicos e de telecomunicação.

Palavras-Chave – BCTFO, cerâmica, permissividade, raios-X, tangente de perda.

A STUDY OF THE ELECTRICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF THE CERAMIC MATRIX $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ PURE AND DOPED WITH Bi_2O_3

Abstract - Currently, as electro-ceramics are used in most electronics and telecommunications systems. Thus, these materials are of paramount importance to the technological development of society. Among the various electro-ceramics we can mention a perpendicular ceramic matrix $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ (BCTFO) and doped with bismuth oxide (BCTFO20BI) in 20% by mass. This work aims to study the phase formation of bismuth oxide-doped

*diegodamotacolares@gmail.com

pure BCTFO through X-ray diffraction, to analyze and show how electrical and dielectric properties such as permittivity and loss tangent. Chemical formation reagents of these compounds were ground and calcined. X-ray diffraction made clear the formation of the single phase of the ceramic matrix mentioned above. Permittivity and change tangent analyzes were performed and measured over a temperature range of 27°C to 460°C. Through these measures, it was possible to point to pure BCTFO as bismuth oxide doped, presenting great potential for the production of electronic and telecommunications products.

Keywords - BTFO, ceramics, permittivity, X-ray, loss tangent.

NOMENCLATURA

- ϵ_r Permissividade complexa relativa.
- ϵ'_r Permissividade real relativa.
- ϵ''_r Permissividade imaginária relativa.
- $\tan(\delta)$ Tangente de perdas.

I. INTRODUÇÃO

Atualmente, os estudos de características dielétricas de materiais cerâmicos têm se destacado devido à grande margem de aplicações nas áreas de engenharia eletrônica e de telecomunicação. Entre essas aplicações podemos citar antenas dielétricas, capacitores e filtros [1]. Especificamente, a cerâmica matriz cerâmica $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ (BCTFO) é outro tipo de composto baseado em $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) com uma estrutura cristalográfica relacionada à perovskita, na qual o Bi^{3+}

+ substitui o Ca^{2+} e o Fe^{3+} substituem um Ti^{4+} [2]. Ao se obter em mãos tais informações, foi decidido estudar e analisar a permissividade complexa relativa e a tangente de perdas em função da frequência para as temperaturas de 140°C , 180°C e 220°C da matriz cerâmica $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ (BCTFO) pura e também da matriz BCTFO dopada com 20% em massa de óxido de bismuto (BCTFO20BI). Com isso, foi preparado através do método de reação do estado sólido as amostras da matriz cerâmica BCTFO pura e dopada que foram analisadas por um analisador de impedância em tais temperaturas anteriormente citadas. Logo após isso, foi feito todas as devidas discussões e conclusões dos resultados das medidas elétricas e dielétricas do material acima citado.

II. METODOLOGIA

O processo de fabricação do $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ (BCTFO) foi realizado através da reação no estado sólido. Onde os reagentes Bi_2O_3 , CuO , TiO_2 e Fe_2O_3 foram medidos em quantidades estequiométricas adequadas para formação de fase do BCTFO. Para a síntese completa do BCTFO, os reagentes acima citados foram submetidos por um processo de moagem e logo em seguida, a matriz cerâmica foi calcinada a 800°C . Foi usado um moinho Fritsch Pulverisette 5 para a moagem onde também foram usadas esferas de zircônio dentro de um recipiente de poliacetal. Tais componentes foram misturados nesse recipiente de poliacetal juntamente com as esferas de óxido de zircônio. A figura 1 mostra o moinho Fritsch Pulverisette 5.

Figura 1: moinho Fritsch Pulverisette 5.

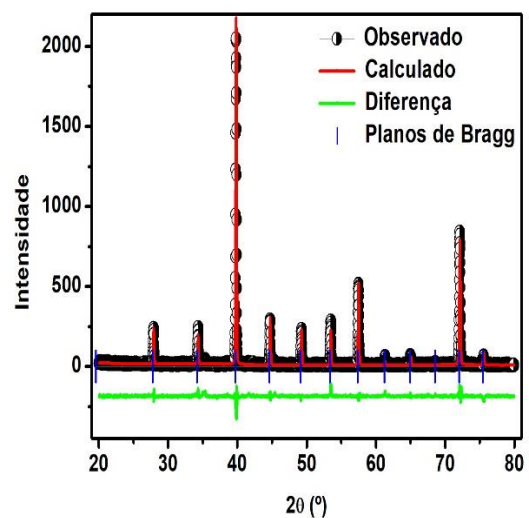


O tempo total de moagem foi de 8 horas a uma velocidade de 360 rpm. Após isso, a amostra foi submetida a tratamento térmico por 2 horas a 800°C . O tempo de manutenção em forno foram de 2 horas cuja velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Todo esse procedimento de síntese foi usado com o fim de investigar a formação do BCTFO que apresentou formação de fase única. Para entender a estrutura cristalina do BCTFO foi utilizado difração de raios-X. Tal técnica é muito

usada por muitos engenheiros e cientistas para confirmação de estruturas cristalinas [3].

Para as nossas medidas de raios-X usamos o difratômetro modelo X'Pert Pro MPD da Panalytical com tubo de KalphaCo. A amostra foi analisada e apresentou um ângulo de Bragg foi de 2θ no intervalo de $20-80^\circ$ a uma velocidade de $0,5$ grau por minuto. Para identificar a fase foi utilizado o software X'Pert HighScore 1.0 através da identificação dos picos dos componentes. A figura 2 exibe os padrões de difração da amostra de BCTFO pura. Ao compararmos a difração de raios-x com a literatura podemos confirmar que a nossa amostra de fato é fase cristalina do BCTFO [2].

Figura 2: padrões de difração da amostra da matriz cerâmica BCTFO.



Após confirmação de fase da nossa amostra através da difração de raios-X, a amostra de BCTFO pura e a dopada de 20% de Bi_2O_3 em massa foram colocadas em uma prensa uniaxial onde foram aplicadas uma pressão de 68 MPa em um intervalo de 5 minutos para que os materiais assumissem forma de discos. Logo após, os dois discos cerâmicos foram levados ao forno para que se iniciasse o processo de sinterização cuja temperatura foi de 700°C .

Feito tudo isso, as duas amostras foram pintadas com tinta prata para serem usadas como capacitores. Com isso, realizamos as medidas dielétricas e elétricas pelo método Espectroscopia de Impedância Complexa utilizando um analisador de impedância modelo Solartron 1260 na região de 100 Hz a 1 MHz na faixa de temperatura de $27^\circ\text{C} - 460^\circ\text{C}$. Usou-se um controlador eletrônico digital, interligado a um forno, e acoplada ao analisador. A espectroscopia de impedância envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema sob investigação. A perturbação do sistema é reproduzida por meio de uma aplicação de um pequeno potencial contínuo na escala de milivolts. Além disso, se tem nessa perturbação uma variação senoidal de potencial de pequena amplitude com uma variação da temperatura. A partir disso, se pode obter propriedades dielétricas como permissividade e tangente de perda [4]. A

figura 3 mostra o analisador de impedância modelo Solartron e computador acoplado.

Figura 3: analisador de impedância modelo Solartron e computador acoplado.



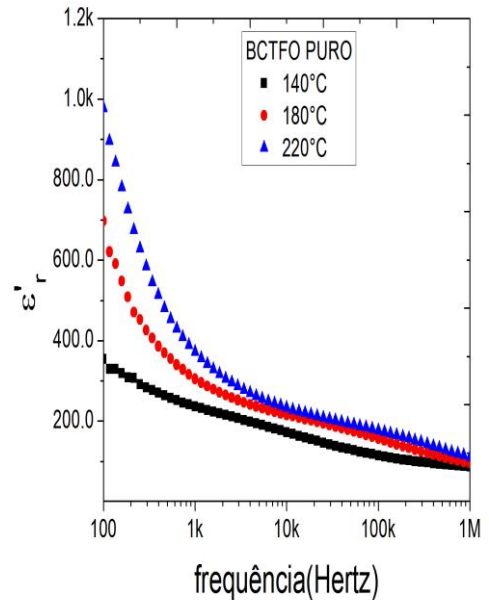
III. RESULTADOS

Após processo de fabricação e caracterização da amostra pura de BCTFO e da BCTFO20Bi, foram feitas as medidas da permissividade complexa relativa (1) de ambas através de um analisador de impedância modelo Solartron 1260 na região de 100 Hz a 1 MHz na faixa de temperatura de 27°C – 460°C. Por definição, a permissividade relativa de um material quantifica o quanto um campo elétrico se retrai dentro do nosso material em análogo com o campo medido no vácuo [5].

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r \quad (1)$$

A partir destas medidas foi feito o gráfico da permissividade real relativa para uma faixa de RF (rádio frequência), como mostrado na figura 4.

Figura 4: Curva da permissividade real relativa em função da frequência para amostra pura de BCTFO para 140°C, 180°C e 220°C.

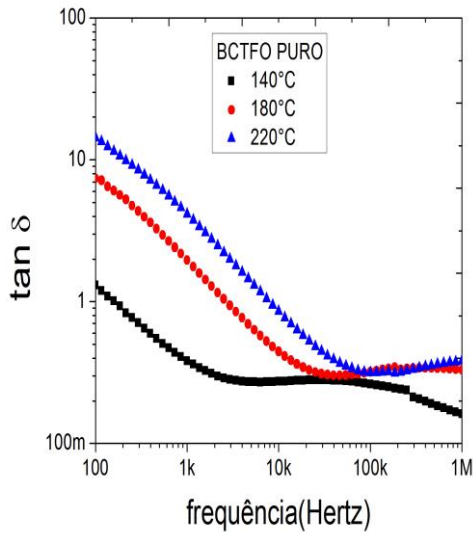


Por meio da análise do gráfico da figura 4 foi percebido que existe um aumento considerável da permissividade com a temperatura. O motivo disso acontece devido à polarização das cargas espaciais que são conduzidas e acumuladas próximas aos eletrodos do equipamento. Assim, o aumento dessas cargas elétricas causa distorção do campo elétrico e o aumento da permissividade real relativa do material [4].

Na figura 5, foi construído o gráfico da tangente de perdas (2) em função da frequência. Como foi observado a partir da equação (2), a tangente de perdas por definição é a razão entre a parte imaginária e a real da permissividade complexa relativa. Com isso, é observado através do gráfico um aumento significativo por parte da parte imaginária da permissividade complexa relativa da amostra de BCTFO puro. Foi notado que no intervalo de 100 Hz a 1kHz para as três faixas de temperaturas a tangente de perdas possui um comportamento aproximadamente linear com a frequência. Além disso, para essa faixa de frequência temos que com o aumento de temperatura um decréscimo da tangente de perdas.

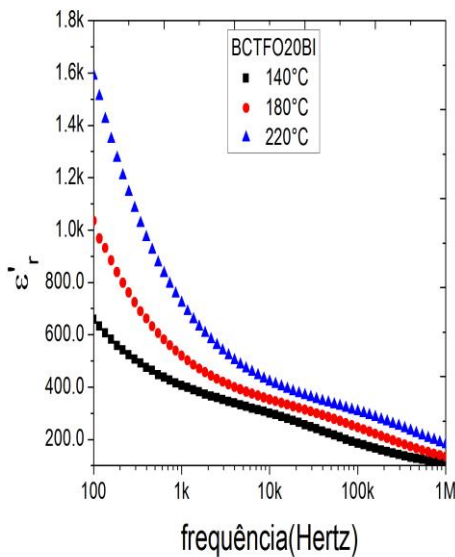
$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (2)$$

Figura 5: Curva da tangente de perdas em função da frequência para amostra pura de BCTFO para 140°C, 180°C e 220°C.



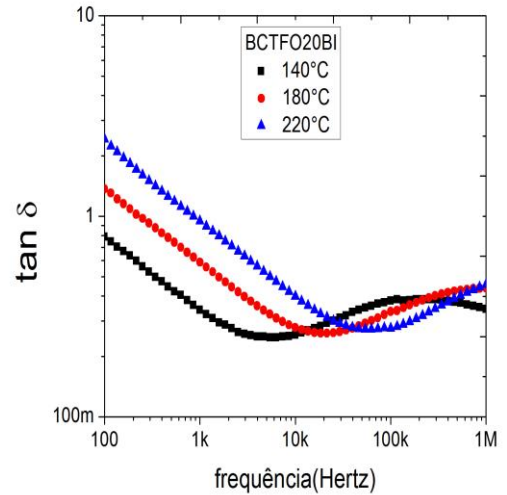
Na figura 6 foi construído o gráfico da permissividade em função da frequência para a amostra de BCTFO dopada a 20% de Bi_2O_3 (BCTFO20BI) em massa. Consequentemente, se pode observar um aumento notório nos valores da permissividade versus temperatura.

Figura 6: Curva da permissividade real relativa em função da frequência para amostra de BCTFO dopada com 20% Bi_2O_3 para 140°C, 180°C e 220°C.



Na figura 7 se observa também um aumento, mas agora no que tange à tangente de perdas.

Figura 7: Curva da tangente de perdas em função da frequência para amostra de BCTFO20BI para 140°C, 180°C e 220°C.



Nas figuras 8,9 e 10 se faz uma comparação entre as curvas da permissividade real relativa em função da frequência das amostras BCTFO puro e a amostra dopada de 20% em massa de Bi_2O_3 (BCTFO20BI) para cada uma das três faixas de temperatura anteriormente citadas.

Ao analisar os gráficos das figuras 8, 9 e 10 foi observado que existe uma diferença bem nítida entre os valores da permissividade para a amostra BCTFO pura e BCTFO20Bi. Tal diferença aumenta na medida que se aumenta a temperatura.

Figura 8: Curva da permissividade real relativa em função da frequência para amostra pura de BCTFO e BCTFO20BI para 140°C.

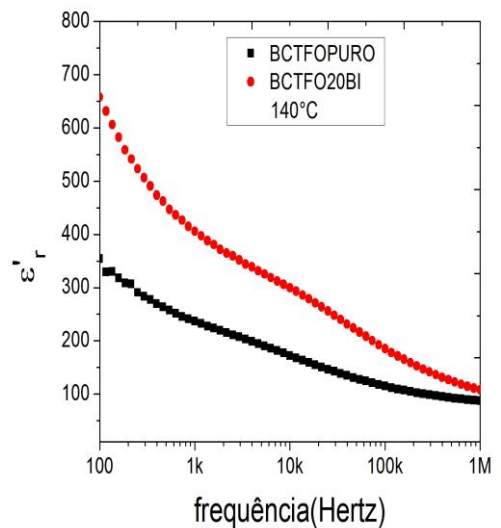


Figura 9: Curva da permissividade real relativa em função da frequência para amostra pura de BCTFO e BCTFO20BI para 180°C.

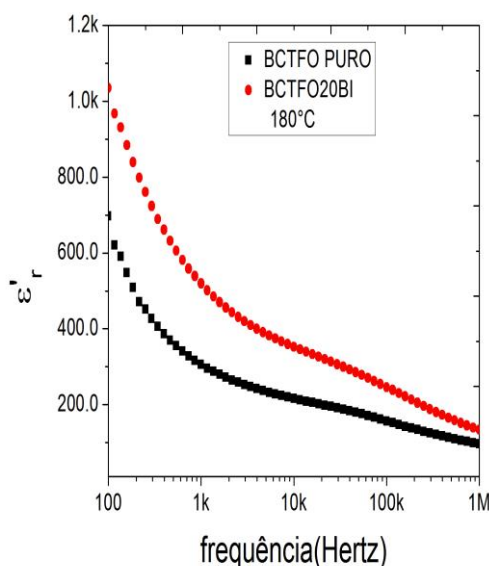
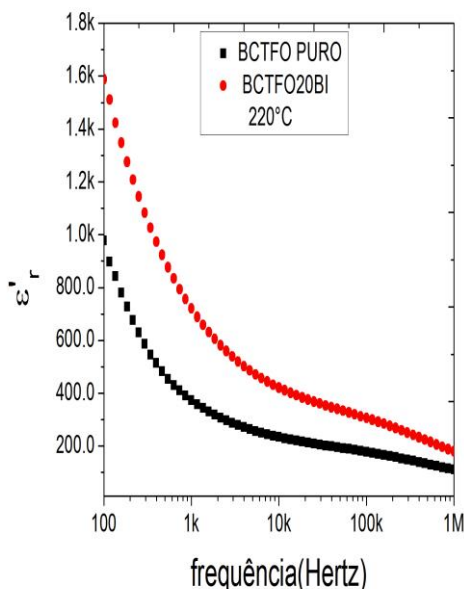


Figura10: Curva da permissividade real relativa em função da frequência para amostra pura de BCTFO e BCTFO20BI para 220°C.



IV. CONCLUSÕES

A partir da análise de Difração de Raios-X (DRX) da amostra de BCTFO pura foi comprovado a formação de fase única do $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$. Ao se analisar os resultados foi percebido que com o aumento da temperatura se obtém um aumento da permissividade real relativa. Também foi notado

que existe uma linearidade da tangente de perda com a frequência no intervalo de 100 Hz à 1kHz e um decréscimo desse parâmetro para 140°C, 180°C e 220°C. Ao se analisar a adição de 20% de Bi_2O_3 na matriz cerâmica $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ foi verificado um aumento significativo da permissividade real relativa e da tangente de perda para as três temperaturas distintas anteriormente citadas.

As análises de permissividade real relativa e tangente de perdas para as demais faixas de temperatura de 27°C a 460°C não foram exibidos por apresentarem resultados parecidos com as três faixas distintas que foram apresentadas. Futuramente, pretende-se aumentar a dosagem de Bi_2O_3 na matriz cerâmica $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$, porque com o aumento da dopagem de Bi_2O_3 se pode aumentar a permissividade real relativa e ter resultados bem mais proveitosos para aplicação desse material em projetos de engenharia eletrônica e de telecomunicação, por exemplo em projetos de radiodifusão e comunicação submarinas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao departamento de engenharia de telexinformática da UFC, ao laboratório de Raios-X da UFC pela colaboração neste trabalho. Os autores também agradecem a CAPES pelo financiamento dado.

REFERÊNCIAS

- [1] YAO, M.; SU, Z.; ZOU, P.; CHEN, J.; LI, F.; FENG, Q.; YAO, X. Dielectric properties under high electric field for silicon doped alumina thin film with glass-like structure derived from sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 690, p. 249–255, 2017. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.125>>.
- [2] LIANG, P; WANG, X; CHAO, X; YANG, Z. Electric response and improved dielectric properties in $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$, *Journal of Alloys and Compounds* (2017). <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.04>>.
- [3] BERTIN, N.; CAI, W. Computation of virtual X-ray diffraction patterns from discrete dislocation structures. *Computational Materials Science*, v. 146, p. 268–277, 2018. <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.01.037>>
- [4] BARTNIKAS, R. *Engineering Dielectrics Volume IIB Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Measurement Techniques*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1987. <<https://doi.org/10.1520/STP926-EB>>
- [5] PELTONEN, J.; MURTOMAA, M.; ROBINSON, K.; SALONEN, J. The electrical resistivity and relative permittivity of binary powder mixtures. *Powder Technology*, v. 325, p. 228–233, 2018. <<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.10.06>>

