

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA $CaBi_4Ti_4O_{15}$ (CBT) APLICADO A UMA ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA

Lucas Freitas Ximenes, Antônio Alan Rodrigues de Araújo, Ismael Araújo Ramos, Edmar Miranda Ávila Júnior, Múcio Costa Campos Filho e Guilherme Francisco de Moraes Pires Júnior

Resumo— Com os recentes avanços da indústria de telecomunicações se faz cada vez mais necessário o desenvolvimento de matérias que apresentem altos valores de constante dielétrica, baixa perda dielétrica e uma boa estabilidade térmica. Muitos materiais para radiofrequência e micro-ondas têm sido amplamente usados em uma variedade de aplicações nestes segmentos. Este trabalho apresenta o desenvolvimento e caracterização da cerâmica $CaBi_4Ti_4O_{15}$ (CBT), material conhecido por suas excelentes propriedades dielétricas, principalmente elevados valores de constante dielétrica. A matriz cerâmica foi produzida a partir do método cerâmico convencional ou método do estado sólido, com a utilização de moagem mecânica de alta energia e tratamento térmico. A matriz cerâmica foi calcinada a 800 °C por 2 horas e conformada em forma cilíndrica depois da moagem de 6 horas. Posteriormente a sinterização foi realizada a 1150 °C durante 4 horas para promover uma melhor densificação. A Difração de Raios-X foi utilizada na caracterização e confirmação da fase cerâmica. A análise da antena foi realizada usando um monopolo com plano de terra e os dados foram colhidos em um analisador de rede. Os resultados mostram a frequência de ressonância em 1,94 GHz e perda de retorno de -40,4 dB. As medidas de caracterização dielétrica em radiofrequência e micro-ondas, realizadas em temperatura ambiente, tiveram um alto valor de constante dielétrica ($\epsilon_r = 154,6$) e tangente de perda dielétrica ($\tan \delta_e$) da ordem de 10^{-2} . Logo, pode-se perceber que a matriz cerâmica apresentada é potencialmente aplicável em diversos dispositivos eletrônicos em radiofrequência e como antena ressoadora dielétrica em micro-ondas.

Palavras-Chave— $CaBi_4Ti_4O_{15}$, Difração de Raios-X, Micro-ondas, Radiofrequência, Sinterização.

Abstract— With the recent advances of the telecommunications industry, it is becoming increasingly necessary to develop materials that have high values of dielectric constant, low dielectric loss and good thermal stability. This paper presents the development and characterization of ceramics $CaBi_4Ti_4O_{15}$ (CBT), material known for its excellent dielectric properties, mainly high dielectric constant values. The ceramic matrix was produced from the conventional ceramic method or solid state method with the use of high energy mechanical milling and thermal treatment. The ceramic matrix was calcined at 800 °C for 2 hours and formed into a cylindrical form after grinding for 6 hours. Subsequently the sintering was carried out at 1150 °C for 4 hours to promote better densification. X-ray diffraction

Lucas Freitas Ximenes, Antônio Alan Rodrigues de Araújo, Ismael Araújo Ramos, Edmar Miranda Ávila Júnior, Múcio Costa Campos Filho e Guilherme Francisco de Moraes Pires Júnior, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, IFCE, campus Sobral; lucas-freitas_fisica@hotmail.com; Universidade Federal do Ceará, UFC, campus de Sobral; alanaraujo.eng@gmail.com; engenheiroismaelramos@gmail.com; edmar_avila@hotmail.com; mucio@fisica.ufc.br; gmoais82@yahoo.com.br. Este trabalho foi parcialmente financiado pelo FNDE, Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação.

was used in the characterization and confirmation of the ceramic phase. Antenna analysis was performed using a ground plane monopole and the data were collected on a network analyzer. The results show the resonance frequency at 1.94 GHz and return loss of -40.4 dB. The measurements of dielectric characterization in radiofrequency and microwave, carried out at room temperature, had a high dielectric constant value ($\epsilon_r = 154,6$) and a dielectric loss tangent ($\tan \delta_e$) of the order of 10^{-2} . Therefore, it can be seen that the ceramic matrix presented is potentially applicable in several electronic devices in radiofrequency and as a microwave dielectric resonator antenna.

Keywords— $CaBi_4Ti_4O_{15}$, X-Ray Diffraction, Microwave, Radiofrequency, Sintering.

I. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas com os recentes avanços da indústria de telecomunicações se faz cada vez mais necessário o desenvolvimento de matérias que apresentem altos valores de permissividade dielétrica. Por conta deste crescimento se faz cada vez mais necessário a utilização de novos materiais para a fabricação de dispositivos que apresentem alto desempenho, estabilidade térmica altos valores de permissividade dielétrica, baixa perda dielétrica e que sejam capazes de proporcionar uma miniaturização dos circuitos. Muitos materiais para radiofrequência e micro-ondas têm sido amplamente usados em uma variedade de aplicações nestes segmentos [1].

A palavra cerâmica é de origem grega e é derivada de *keramikos* e significa "material queimado", o que significa que as propriedades almejadas destes materiais são encontradas normalmente através de um processo de tratamento térmico de alta temperatura denominado queima ou sinterização [2]. Uma cerâmica pode ser definida como um composto sólido formado pela ação de calor ou de calor e pressão, tendo em sua estrutura a presença de pelo menos dois elementos químicos diferentes. Necessariamente um destes elementos é um não metal e o outro, pode ser um metal ou mesmo um não metal [3]. As Cerâmicas dielétricas também são materiais essenciais para dispositivos de eletrônica avançada [4]. Uma aplicação para materiais dielétricos é o seu uso como Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRAs). Estes dispositivos consistem geralmente em um disco de cerâmica que tem uma alta permissividade e um baixo fator de dissipação [5]. Além disso uso destes ressoadores dielétricos (DRs) como antenas somente foi aceito em 1983 após a publicação do artigo sobre Antena Ressonadora Dielétrica (DRA) Cilíndrica [6]. Neste artigo foi mostrado que as DRAs são capazes de fornecer radiação eficiente na

direção normal ao seu plano de terra mantendo características excelentes para aplicações na região de frequência de onda milimétrica [7].

Vale ressaltar que antenas são componentes essenciais para qualquer sistema de comunicação sem fio e por causa do constante crescimento da indústria de comunicações móveis o número de projetos de antenas tem aumentado de maneira considerável [8], principalmente para aplicação em satélites, celulares, GPS, tecnologia Bluetooth, wireless LAN para computadores, redes banda larga sem fio dispositivos RFID, entre outros [9]. Por conta disso cada vez mais necessário que conheçamos as características destas antenas de maneira detalhada para podermos adequá-las a cada projeto [10].

Este trabalho apresenta o desenvolvimento e caracterização da cerâmica $CaBi_4Ti_4O_{15}$ (CBT), material conhecido por suas excelentes propriedades dielétricas, principalmente elevados valores de permissividade dielétrica e baixa perda dielétrica. A cerâmica foi investigada com vistas à aplicação em capacitores cerâmicos para circuitos eletrônicos em radiofrequência ou antena ressoadora dielétrica (DRA) em micro-ondas, neste sentido, a aplicação destes materiais já vem sendo discutida em outros trabalhos, e busca-se a sua melhoria.

II. MATRIZ CERÂMICA CBT

Por conta do avanço tecnológico precisamos cada vez mais de materiais que apresentem altos valores de permissividade elétrica e baixa perda dielétrica para aplicação em circuitos elétricos na região de rádio frequência e micro-ondas [11].

O $CaBi_4Ti_4O_{15}$ (CBT), que tem uma estrutura cristalina de uma série de cerâmicas ferroelétricas do tipo pseudoperovskita com deficiência de cátion $A_5B_4O_{15}$ ($A = Ca, Ba, Sr$ e Pb . $B = Nb, Ti, Ta, W...$) têm sido extensivamente estudados pelas suas características de piezoelétricas e pirolétricas [12].

Referente às características piezoelétricas, o CBT das cerâmicas ferroelétricas com estrutura baseada em camadas de bismuto é que geralmente têm a menor condutividade elétrica, Essa característica faz com que facilite a polarização desses materiais para torná-los piezoelétricos. O que dificulta é o alto campo coercitivo ($9kV/mm$), pois, dependendo da qualidade do material (em termos de densidade aparente, homogeneidade microestrutural) pode ocorrer a ruptura dielétrica sem ser atingida uma polarização satisfatória [13]. O CBT é uma ferroelétrica com estrutura de Camada de Bismuto ($BLSFs$) onde é um membro da família chamada aurivillius com fórmula geral $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$. Ao longo do eixo c , intercaladas por uma perovskita $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{-2}$, onde A pode ser um elemento mono, di ou trivalente permitindo coordenação dodecaédrica, B é um representação de pequenos íons de alta valência e de transição adequada para coordenação octaédrica e m é um inteiro que representa o número de perovskita intercaladas [14]. Sua alta temperatura de Curie ($T_c = 790^\circ C$) faz com que seja mais útil em uma ampla faixa de temperatura em relação a cinco tipos de cerâmicas associada a sua família; $Bi_2VO_{5.5}$ ($m = 1$), $SrBi_2Nb_2O_9$ ($m = 2$), $Bi_4Ti_3O_{12}$ ($m = 3$), $SrBi_4Ti_4O_{15}$ ($m = 4$) e $Bi_6Ti_3F_{12}O_{18}$ ($m = 5$) [12].

A Figura 1 representa a estruturas cerâmicas do tipo perovskita da família Aurivillius.

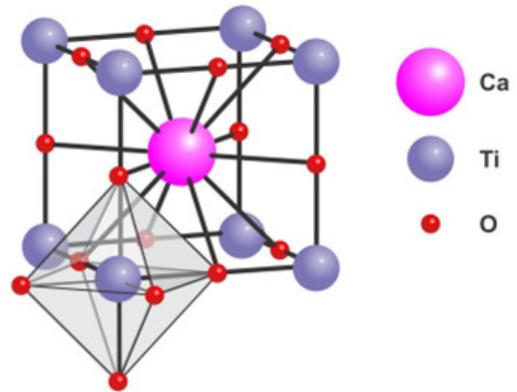


Fig. 1. - Célula unitária da Estrutura Perovskita [15].

A Figura 2 mostra a representação da estrutura do óxido de Aurivillius de $m = 4ABi_4Ti_4O_{15}$, $A = Ca, Sr, Ba$ e Pb . O diagrama ilustra a titulação dos octaedros TiO_6 , [15].

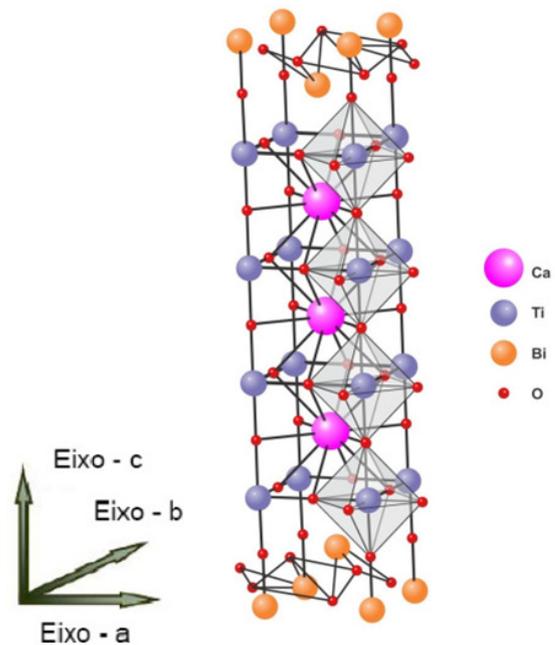


Fig. 2. - Estrutura do $CaBi_4Ti_4O_{15}$ no sistema Ortorrômbico [15].

É relatado na literatura que o CBT quando sinterizado na temperatura de $1100^\circ C$ possui excelentes propriedades dielétricas, tais como um valor de permissividade em torno de 140; tangente de perda de $2,75 \cdot 10^{-2}$ medidos na faixa de frequência de $10kHz$ em temperatura ambiente [16].

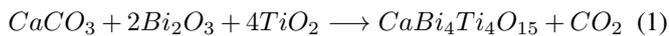
Além das propriedades dielétricas citadas, o $CaBi_4Ti_4O_{15}$ possui características que fazem com que esse material tenha diversas aplicações em diferentes áreas, tais como uso em células-solares; sensor de hidrogênio; optoeletrônicas [17], [15].

III. METODOLOGIA

A. Preparação das Amostras

A matriz cerâmica $CaBi_4Ti_4O_{15}$ (CBT) foi produzida a partir do método cerâmico convencional ou método do estado sólido. Os reagentes: $CaCO_3$ (Aldrich, pureza de 99,0%), Bi_2O_3 (Aldrich, pureza de 99,9%) e TiO_2 (Aldrich, pureza de 99,9%) foram estequiometricamente pesados.

A reação química simplificada que melhor descreve a síntese proposta está representada na equação 1.



Logo após a pesagem dos reagentes os pós foram misturados em um moinho planetário (Frisch Pulverisette 5) de alta energia [11], e dentro do moinho contém painéis de poliacetal com esferas de zircônia (ZrO_2). Após esta etapa, inicia-se a moagem da mistura para homogeneização do pó e também para diminuir o tamanho das partículas. A força produzida pelo movimento de rotação do recipiente aliada à força gerada na rotação do disco suporte faz com que as esferas e o pó contido nos recipientes se choquem alternadamente entre as extremidades dos recipientes causando o efeito de impacto no pó [18]. Neste moinho escolhemos a velocidade angular de $360rpm$ e iniciamos a moagem a temperatura ambiente durante 6 horas.

A Figura 3 mostra o moinho planetário [11].



Fig. 3. - Moinho planetário para recipientes [11].

A Figura 4 mostra o acontecimento dentro do moinho em relação ao efeito do impacto de pó [11].

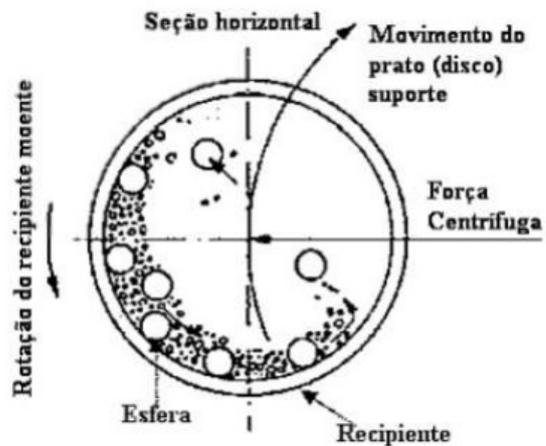


Fig. 4. - Movimento do recipiente durante a moagem mecânica (Frisch Pulverisette 5) [11].

B. Calcinação e Difração de Raios-X

Nesta etapa, foram usados fornos resistivos com temperatura controlada. Partindo da temperatura ambiente o pó foi aquecido, a uma taxa de $5^\circ C$ por minuto, até atingir $800^\circ C$ onde permaneceu por 2 horas. Depois disso a temperatura decresceu, com a mesma taxa, até a temperatura ambiente.

A Figura 5 mostra o forno usado [11].



Fig. 5. - Forno resistivo da marca Jungle [15].

Logo após a calcinação uma pequena parte do pó foi levado para o análise. A Difração de Raios-X foi utilizada na caracterização e confirmação da fase cerâmica. A análise das características dielétricas da DRA foi realizada usando uma configuração de monopolo com plano terra e os dados foram colhidos em um analisador de rede.

C. Modelagem e Sintetização

Depois desta etapa as amostras passaram por um processo de modelagem e prensagem, após esta etapa as peças vão novamente para o forno onde serão sinterizadas. Neste processo,

partindo da temperatura ambiente as peças são aquecidas até 1150°C e nesta temperatura as peças permanecem por 4 horas, em seguida as peças são resfriadas até atingir a temperatura ambiente para promover uma melhor densificação.

D. Radio-frequência

As medidas dielétricas em radio-frequência foram realizadas à temperatura ambiente (303 K), através de um analisador de impedância (Agilent 4294A) controlado por computador, varrendo-se a faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz. As amostras foram polidas com lixa fina de papel para tornar a superfície das amostras lisas e paralelas, e tinta condutora de prata foi utilizada para fixação dos eletrodos.

E. Micro-ondas

Foram realizadas medidas na faixa de micro-ondas com o auxílio de um analisador de rede (HP8716ET), pelo uso da técnica introduzida por Long em 1983, na qual as amostras são excitadas por um cabo coaxial (feed probe), estando acima de um plano aterrado com dimensões iguais a 35,5 cm x 30 cm x 2,14 mm, como mostra a Figura 6. O cabo coaxial é conectado ao plano de terra através de um conector SMA soldado a este plano [6].

O programa HFSS (High Frequency Structure Simulator), desenvolvido pela ANSYS Inc, foi utilizado na simulação numérica da perda de retorno e casamento de impedância para validação das medidas em micro-ondas.

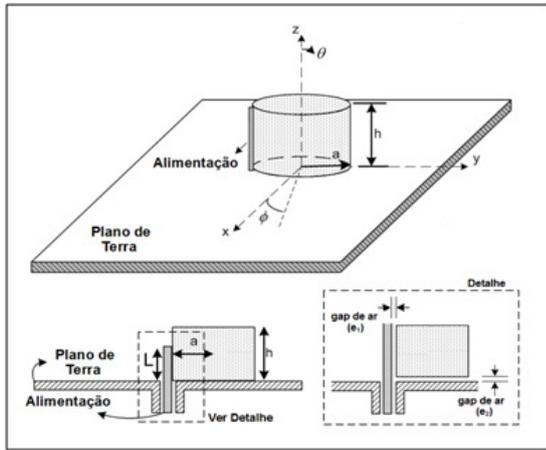


Fig. 6. - Configuração da Antena Sobre o Plano Terra.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise por Difração de Raios-X confirmou a formação isolada da matriz cerâmica CBT, pois é possível observar uma boa concordância entres os picos de difração da amostra calcinada quando comparada com banco de dados do CBT(Padrão ICSD-17352), Além de ter uma mesma estrutura do tipo ortorrômbica do grupo espacial $A21am$ (Figura 2). A Figura 7 representa a difração de raios-x no CBT.

Os valores da permissividade ϵ'_r e tangente de perdas dielétricas $\tan \delta_e$ em 100Hz, 10kHz e 1MHz são listados na

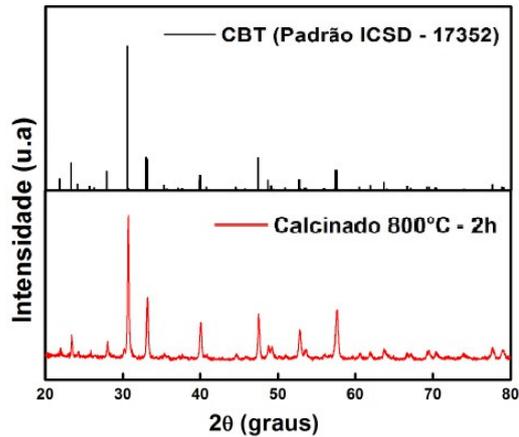


Fig. 7. - Difração dos Raios-x no CBT.

Tabela 1, para temperatura ambiente (303 K). Pode-se observar que a fase isolada CBT possui valores de permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétricas em radiofrequência, iguais a 203,5 e $3,16 \times 10^{-3}$ em 1MHz, respectivamente. E que para 10kHz a permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétricas são respectivamente 202,6 e $3,79 \times 10^{-3}$. Então pode-se perceber que essa cerâmica é potencialmente aplicável em diversos dispositivos eletrônicos em radiofrequência.

A Tabela I nos mostra os dados dos experimentos.

TABELA I

O Tabela 1 - PERMISSIVIDADE DIELETRICA (ϵ'_r) E TANGENTE DE PERDAS DIELETRICAS ($\tan \delta_e$) EM RADIOFREQUÊNCIA.

Amostra	Frequência	ϵ'_r	$\tan \delta_e$
CBT	100Hz	204,8	$6,23 \times 10^{-3}$
CBT	10KHz	202,6	$3,79 \times 10^{-3}$
CBT	1MHz	203,5	$3,16 \times 10^{-3}$

A Figura 8 nos mostra a perda de retorno da amostra experimental e simulada.

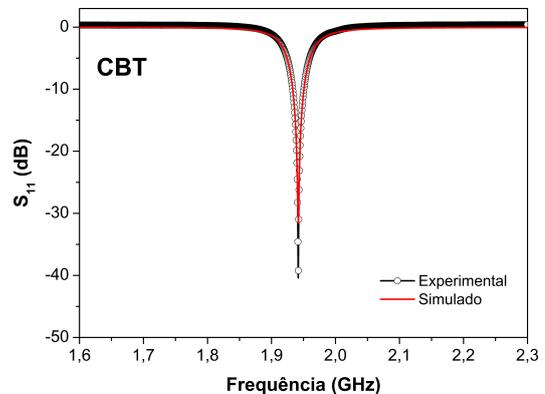


Fig. 8. - Perda de retorno da amostra CBT.

A Figura 9 nos mostra a impedância de entrada experimental e simulada.

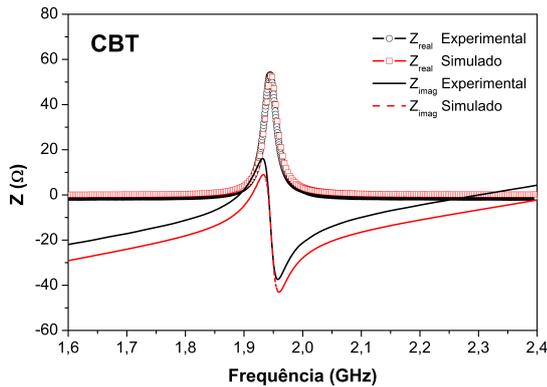


Fig. 9. - Impedância de entrada (experimental e simulada) CBT.

A Tabela II mostra os valores obtidas para a permissividade dielétrica, tangente de perdas dielétricas e perda de retorno para a frequência de ressonância da antena. Logo, pode-se perceber que a matriz cerâmica apresentada é potencialmente aplicável como antena ressoadora dielétrica em micro-ondas, pois apresentou ,pois apresentou permissividade dielétrica de 154,6 ,tangente de perdas dielétricas de $1,12 \times 10^{-2}$, perda de retorno de $-40,4 \text{ dB}$ e uma frequência de ressonância de $1,94 \text{ GHz}$.

TABELA II

O Tabela 2 - RESULTADOS DA ANÁLISE DIELÉTRICA EM MW.

Amostra	Frequência	S_{11}	$\tan \delta_e$	ϵ'_r
CBT	1,94GHz	-40,4dB	$1,12 \times 10^{-2}$	154,6

V. CONCLUSÕES

A matriz cerâmica CBT foi obtida através do método convencional de reação do estado sólido. Pode-se constatar que na análise de difração dos raios-x confirmamos a formação de uma única fase da matriz cerâmica com uma mesma estrutura do tipo ortorrômbica do grupo espacial $A21m$ (ver Figura 2). Além disso, pôde-se observar que o aumento da temperatura de sinterização eleva os valores da permissividade dielétrica, sendo assim, obteve-se uma melhoria na fase cerâmica tanto para aplicações em dispositivos eletrônicos em radiofrequência como para uma antena ressoadora dielétrica em micro-ondas, pois as medidas de caracterização dielétrica em radiofrequência realizadas em temperatura ambiente, tiveram um alto valor de permissividade dielétrica ($\epsilon_r > 200$) e tangente de perda dielétrica ($\tan \delta_e$) da ordem de 10^{-3} . Isso mostra que em relação a literatura [16] obteve-se um aumento da constante dielétrica. Também constatou-se que as medidas de análise dielétricas em micro-ondas realizadas em temperatura ambiente é passível de miniaturização e pode ser usada como antena ressoadora dielétrica , pois apresenta frequência de ressonância em $1,94 \text{ GHz}$, permissividade dielétrica de 154,6 e tangente de perdas dielétricas de $1,12 \times 10^{-2}$ em $-40,4 \text{ dB}$ o que torna a matriz bastante atrativa para aplicações em sistemas de comunicação atuais.

Além disso, a matriz cerâmica CBT se mostra potencialmente aplicável para uso em antenas de microfita, sendo necessário um estudo posterior detalhado da eficiência de irradiação, pois os mecanismos de excitação para essa geometria diferem da DRA apresentada.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará (IFCE) , Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM).

REFERÊNCIAS

- [1] A. J. MOULSON and J. M. HERBERT. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 2nd. Edition. John Wiley & Sons, Ltd. 2003.
- [2] CALLISTER, Jr. H. D. *Materials Science and Engineering: An introduction*, 7th Edition, Wiley, 2001.
- [3] BARSOU, M.V. *Fundamentals of Ceramics* IOP Publishing Ltd., 2003.
- [4] SOMIYA, S. et al. *Handbook of Advanced Ceramics volume ii Processing and their Applications*, 2nd Edition, Wiley, ISBN: 0126546401, 2003.
- [5] M. T. SEBASTIAN. *Dielectric Materials for Wireless Communications*, 1nd. Edition. Elsevier Ltd. 2008.
- [6] LUK, K.-M.; LEUNG, K.-W. *Dielectric Resonator Antennas*, Hertfordshire, England: Research Studies Press LTD, 2003.
- [7] LONG, S. A.; MCALLISTER, M. W.; SHEN, L. C. *The Resonant Cylindrical Dielectric Cavity Antenna*. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 31, p. 406-412, 1983.
- [8] BALANIS, C. A. *Antenna theory: analysis and design*, 2ª edição. New York: John Wiley Sons, 1997.
- [9] VOLAKIS, J. L. *Antenna Engineering Handbook*. Fourth Edition (Electronics) 4th Edition. ISBN: 9780071475747. Published: June 7th 2007.
- [10] RODRIGUES, H. O. *Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO_3 (BFO) com aditivos Bi_2O_3 e PbO para aplicações em dispositivos eletrônicos*, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2010.
- [11] DE FREITAS, D. B. *Estudo das propriedades dielétricas da matriz $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) adicionada com Bi_2O_3 para aplicação em dispositivos de RF e micro ondas*, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2012.
- [12] KWOK, K.W. and HYWONG. *Piezoelectric and pyroelectric properties of $\text{Cu-doped CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ lead-free ferroelectric ceramics* *J. Phys., D: Appl. Phys.* 42(2009) 095419 (5pp).
- [13] SHUJUN ZHANGA; NAMCHULKIMA; THOMAS; R. SHOUTA; Masahiko Kimurab; Akira Andob. *High temperature properties of manganese modified $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$* . 2006.
- [14] AURIVILLIUS, B; *Mixed oxides with layer lattices. II. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* , Ark. Kemi, 1, nr. 58, 499 ? 512, 1950.
- [15] FILHO, M. C. C. *Estudo das propriedades dielétricas e ópticas na matriz cerâmica $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ com adição de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$* . Tese de doutorado em Física. 2015.
- [16] ZENG, JIANGTAO, LI, YONGXIANG, YANG, QUNBAO, YIN, QINGRUI. *Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Vanadium-doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics*. *Materials Science and Engineering* . B117:241-245. 2005.
- [17] DENG FEN, G.P.; XUSHENG, W.; CHAONAN X.; XI Y.; JIAN L. and TIAN TUO S. *Bright Upconversion Emission, Increased T_c , Enhanced Ferroelectric and Piezoelectric Properties in Er-Doped $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Multifunctional Ferroelectric Oxides* *J. Am. Ceram. Soc.*, 96[1] 184:190 (2013).
- [18] SURYANARAYANA, C. *Mechanical alloying and milling*, *Progress in Material Science* v.46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.