

## PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA CERÂMICA $Ba_2Ti_9O_{20}$ OBTIDA POR MÉTODO QUÍMICO

P. J. Castro<sup>1</sup>, S. M. Zanetti<sup>2</sup>, J. V. C. Souza<sup>1</sup>, M. C. A. Nono<sup>1</sup>

INPE, Av. dos Astronautas, 1758 – 12227-010 São José dos Campos, SP  
castro@plasma.inpe.br

<sup>1</sup> INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

<sup>2</sup> CDMDC, Un. Estadual Paulista, C.P. 455, 14807-455 Araraquara, SP

### RESUMO

*Ressonadores dielétricos de alta constante dielétrica, baixas perdas dielétricas e alta estabilidade em frequência têm sido largamente utilizados em circuitos de microondas para telecomunicações como filtros, osciladores, antenas. O  $Ba_2Ti_9O_{20}$  tem apresentado tal potencial. Entretanto, a sua obtenção pela mistura mecânica de pós conduz a uma alta temperatura de sinterização (~1300°C) e à formação de fases secundárias. Este trabalho relata sobre o desempenho em microondas de cerâmicas obtidas por um método químico – a adição de  $B_2O_3$  em BTO pelo processo de co-precipitação com finalidade de reduzir a temperatura de sinterização e promover melhor homogeneidade microestrutural. Ao final, cerâmicas de forma cilíndrica foram sinterizadas entre 1000 e 1150°C por 3 horas e apresentaram constante dielétrica de 34,8-41,4, fator de qualidade devido às perdas dielétricas de 2945-3525 e faixa de frequência sintonizável de 5,00-7,00 GHz, o que lhes conferem propriedades promissoras para aplicação em microondas como ressoadores dielétricos.*

Palavras-chave: ressoadores dielétricos, nanotitanato de bário, constante dielétrica

### INTRODUÇÃO

Com o contínuo desenvolvimento da tecnologia das comunicações sem fio, tem havido uma crescente demanda de cerâmicas dielétricas de alto desempenho. Para ser um material eficiente como ressonador dielétrico, tal elemento deve ter uma constante dielétrica suficientemente alta de modo a permitir miniaturização dos componentes, baixas perdas dielétricas e alta estabilidade em frequência. Vários materiais cerâmicos vêm sendo estudados para esse objetivo, entre eles as cerâmicas à base de  $BaO-TiO_2$  apresentam-se como promissoras a essas aplicações. Partindo dessas cerâmicas pode-se obter um sistema ternário  $Ba_2Ti_9O_{20}$

(BTO) que apresenta importante combinação de alto fator de qualidade ( $Q$ ) e uma intermediária constante dielétrica ( $\epsilon_r$ )<sup>(1,2)</sup>. As propriedades citadas acima fazem desse material um forte potencial na aplicação como ressonador dielétrico em sistema de microondas. Porém, o  $Ba_2Ti_9O_{20}$  puro é difícil de obter sinteticamente. Para obter essa fase em função de densas cerâmicas, se faz necessário o uso de dopantes, sendo que vários tipos tem sido investigado<sup>(3-5)</sup>. Mesmo com dopantes os resultados alcançados são elementos de muitas controvérsias, pois nesse sistema a obtenção da fase  $Ba_2Ti_9O_{20}$  é difícil. O composto  $Ba_2Ti_9O_{20}$  durante o processo de sinterização apresenta baixa taxa de nucleação, não permitindo uma rápida formação, e conforme os parâmetros de sinterização obtém as fases intergranulares  $BaTi_4O_9$  ou  $BaTi_5O_{11}$ . As rotas de preparação do  $Ba_2Ti_9O_{20}$  são consideradas importantes na obtenção de propriedades desejadas, mas ainda é motivada por controvérsias. Várias rotas de processamento desse material têm sido estudadas, incluindo modificações químicas por processos como: sol-gel, co-precipitação e outros<sup>(6-8)</sup>.

Nesse trabalho o processo de co-precipitação é adotado para promover mudanças na formação da fase  $Ba_2Ti_9O_{20}$ . O propósito desse estudo é obter essa fase majoritária, que se caracteriza por melhores propriedades dielétricas em frequências de microondas. O processo de co-precipitação promove a mistura dos cátions em escala atômica melhorando tanto a homogeneização como a reatividade<sup>(9-11)</sup>. O processo convencional de co-precipitação sempre resulta em aglomerados de pós, e isso dificulta a reatividade dos pós durante a sinterização. Para reduzir as dificuldades impostas pelo processo de co-precipitação convencional, nesse trabalho será a incorporada o uso de uma rota alternativa no sistema, utilizando um sistema de ultra-som de 150 W de potência com objetivo de quebrar aglomerados, melhorar a reatividade entre as partículas de pós e promover uma melhor homogeneização dos óxidos em escala atômica.

## **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Para preparar o pó de BTO, 10,5 g de  $TiO_2$  foram dispersos em 50 ml de água destilada usando um aparelho de ultra-som de alta energia a 150 W por 5 minutos, obtendo  $TiO_2$  em suspensão. Na suspensão aquosa foi adicionado 5 ml de  $HNO_3$ , mantendo esta por mais 30 minutos em ultra-som. Em seguida foi adicionado na suspensão 1,33g de  $H_3BO_3$  para reagir com 5% em peso de  $B_2O_3$  e mantendo em

ultra-som por mais 30 minutos e finalmente 5,77g de  $\text{BaCO}_3$  foram adicionados à suspensão mantendo o sistema em ultra-som por mais 30 minutos para subseqüentes reações gasosas até que ocorra total decomposição de  $\text{BaCO}_3$ . Em seguida a suspensão foi seca a  $110^\circ\text{C}$ , seguida por desaglomeração dos pós em moinho de ágata. Os processos de calcinação foram realizados a  $620^\circ\text{C}$  por 2h para decomposição do  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  formado e após considerar uma estrutura formada, uma segunda calcinação foi realizada na temperatura de  $900^\circ\text{C}$  por 2h, e em seguida esses pós foram submetidos à moagem em moinho de alta energia por 1h. Os pós obtidos foram compactados em forma de pastilhas cilíndricas e sinterizados na temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  a  $1150^\circ\text{C}$ . Os resultados foram realizados em função da estrutura cristalina dos pós calcinados utilizando o processo de difratometria de raios X (Philips, PW1830) e espectrometria de Raman (Renishaw, U-3000, He-Ne laser, 632,8 nm acoplado com câmara microscópio Olympus). A morfologia dos pós e das amostras sinterizadas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), (modelo Jeol, JSM 5310). A densidade relativa das amostras foi determinada pelo método de Arquimedes. A caracterização dielétrica em microondas das cerâmicas de  $\text{B}_2\text{O}_3$ -BTO foram medidas utilizando o método de cavidade metálica.

### CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA EM MICROONDAS

O fator de qualidade devido às perdas dielétricas (Q) e a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) do ressonador são medidos em uma faixa de freqüências de 4 – 7 GHz, de acordo com o tipo de oscilação (modo eletromagnético)  $\text{TE}_{011}$ . As amostras são colocadas em uma caixa de teste de cobre eletrodepositado com ouro, como blindagem para reduzir as perdas por radiação. Para as medições da constante dielétrica, o RD é colocado diretamente entre dois planos metálicos paralelos, enquanto para as do fator de qualidade, o RD é acondicionado entre discos de teflon para diminuir as perdas metálicas, como ilustra a Figura 1. A constante dielétrica é determinada medindo o valor da freqüência de ressonância com a qual está relacionada juntamente com as dimensões físicas conhecidas da cerâmica (diâmetro e espessura), através de uma equação de onda conforme as condições de contorno metal-dielétrico-metal. A caixa de teste possui um diâmetro de 55 mm, e com ajuste móvel de altura no sentido vertical. As amostras em teste devem possuir uma superfície polida livre de irregularidades e contaminantes. Os espectros de

freqüência na forma de uma curva de ressonância são obtidos na tela de um analisador de rede, que por sua vez, está interligado com um gerador de microondas. A Figura 2 retrata dois exemplares dos ressoadores dielétricos estudados.

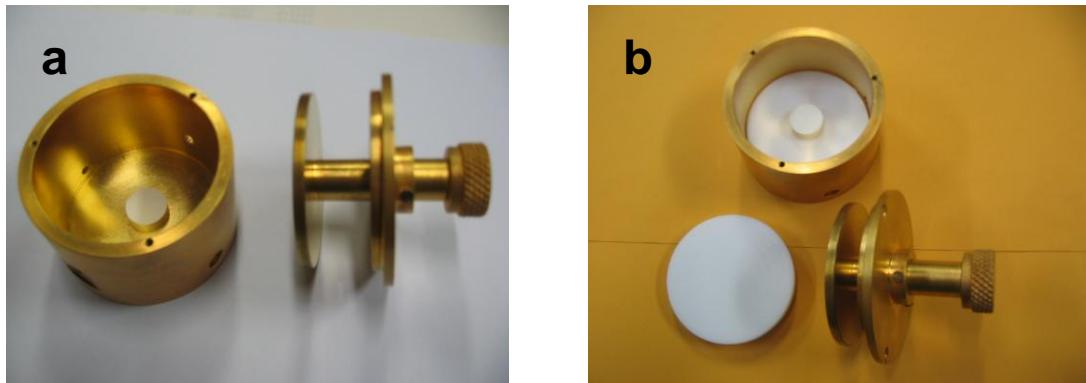


Fig. 1. Montagem da caixa de teste para medições em microondas: a) constante dielétrica e b) fator de qualidade devido às perdas dielétricas.

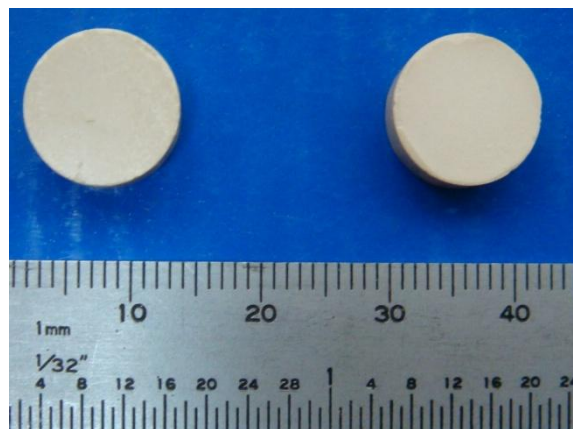


Fig. 2. Exemplares de ressoadores dielétricos confeccionados e testados

Para aplicação em circuitos de microondas, o ressonador dielétrico é acoplado a uma microlinha de transmissão em fita (“microstrip line”) gravada sobre um substrato de alumina por processos de microeletrônica ou por fotolitografia convencional. Pelo fato de mover o plano condutor superior (disco metálico), este perturba o campo eletromagnético do ressonador e modifica a sua freqüência de ressonância; desta forma, determina-se a faixa útil de freqüência por sintonia mecânica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e do fator de qualidade (Q) para os ressoadores dielétricos sinterizados de 1000 a 1150°C, e também os valores da faixa de frequência por sintonia mecânica para cada exemplar estudado. Tais valores de frequência foram medidos em um circuito com RD acoplado a uma microlinha de transmissão. A variação de frequência se procede com a aproximação ou afastamento de um disco metálico ajustável sobre o RD, o qual perturba o corpo eletromagnético e modifica a sua frequência de ressonância.

Tabela 1 – Propriedades em microondas das cerâmicas confeccionadas em diferentes temperaturas.

Temp. (°C)	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Dens. Rel. (%)	$\epsilon \pm 0,3$	Q $\pm 150$ @5 GHz	Faixa de Sintonia (GHz)
1000	11,54	4,25	77,8	34,8	2945	5,76 – 6,95
1050	11,46	4,55	88,9	41,4	3410	5,12 – 6,04
1100	11,29	4,51	86,8	36,8	3120	5,33 – 6,53
1150	11,26	4,57	85,2	37,0	3525	5,45 – 6,43

Na Figura 3 são apresentados os difratogramas de raios X dos pós de partida e dos pós calcinados em diferentes temperaturas. Analisando a Figura 3<sup>a</sup>, podemos observar a presença da fase  $\text{TiO}_2$  (anatase) e  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , que de acordo com a literatura funde a 590°C<sup>(11)</sup>. Na Figura 3b pode ser observado o efeito da temperatura de calcinação a 620°C, onde o resultado mostra que houve uma total decomposição da fase  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , contendo como principal fase –  $\text{TiO}_2$ , mas nessa condição há o aparecimento da  $\text{BaTiO}_3$ , em pequenas quantidade, que pode ter ocorrido durante formação da fase líquida promovida pela difusão do Ba do sistema  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , com fusão dessa fase ocorrendo a 590°C. Realizando a calcinação na temperatura de calcinação a 900°C por 2h, observa-se que a fase  $\text{TiO}_2$  permanece, mas com menor intensidade dos picos. Nesta temperatura pode ser observado o total desaparecimento da fase  $\text{BaTiO}_3$  e início da presença das fases  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  e  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ . Subseqüente aos processos de calcinação, as amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 1000 e 1100°C, as quais foram eficientes para obtenção da fase  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  e que os picos da temperatura de 1000°C são mais intensos. Fato comum para as duas temperaturas utilizadas foi à presença da fase secundária  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  e  $\text{BaTi}_4\text{O}_{10}$ . Entretanto a resolução do aparelho de difração de raios X não apresenta potencial para identificação de picos pequenos. Sabendo que acima da

temperatura de 840°C a fase líquida é formada devido ao ponto eutético do  $B_2O_3$ , que promove aumento da difusão do Ba-Ti, utilizou-se espectrometria de Raman. De maneira geral a temperatura e o tempo de 2h usado na calcinação e sinterização, mostraram-se adequados para obtenção da fase  $Ba_2Ti_9O_{20}$ .

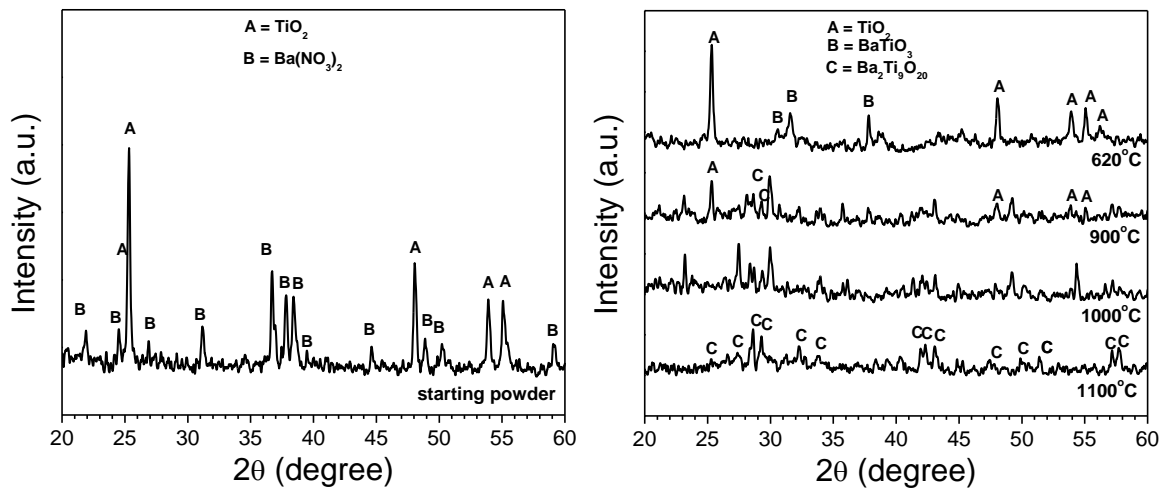


Fig. 3. Resultados de difração de raios X: (a) pó de partida; (b) após calcinação em diferentes temperaturas.

A Figura 4 apresenta o espectro de Raman das amostras calcinadas a 620, 1000 e 1100°C por 2 h. Analisando o espectro podemos observar importantes mudanças quando do aumento da temperatura de 620 para 1100°C. Esses confirmam os resultados obtidos pelo difratogramas de raios X. Embora a fase  $Ba_2Ti_9O_{20}$  seja observada pelo difratograma de raios X na temperatura de 1100°C, o espectro de Raman sugere uma alta desordem estrutura atômica dessa fase em uma pequena distância (Figura 4). Entretanto o espectro das pastilhas sinterizadas a 1100°C por 3h mostra um perfil típico da fase  $Ba_2Ti_9O_{20}$  de acordo com Li *et al.*<sup>(12)</sup>.

A morfologia dos pós tratados a 620°C e 900°C, são observados na Figura 5. Nessa figura pode ser observado que os pós calcinado a 620°C apresentam aglomerados de partículas sub-micrométricas formada por TiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> e Ba<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Analisando os pós após a calcinação a 900, pode-se observar o início da formação do pescoço das partículas, que iram promover os grãos de uma nova fase. Essa observação tem como fundamental uma sugestiva temperatura de sinterização. Considerando a formação da fase  $Ba_2Ti_9O_{20}$ , conforme difratograma de raios X (Figura 3), podemos concluir que esses grãos são típicos dessa fase.

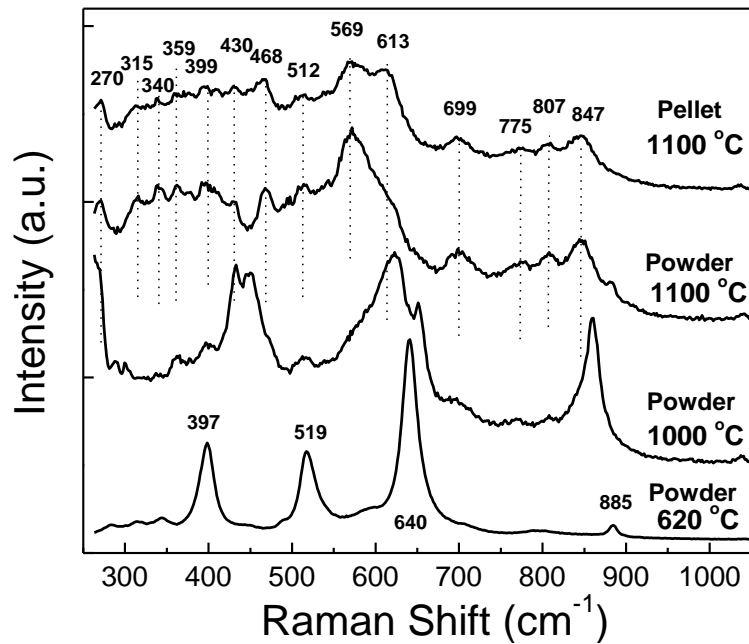


Fig. 4. Espectro de Raman dos pós de BTO, calcinado em diferentes temperaturas, e amostras sinterizadas a 1100°C por 3 h.

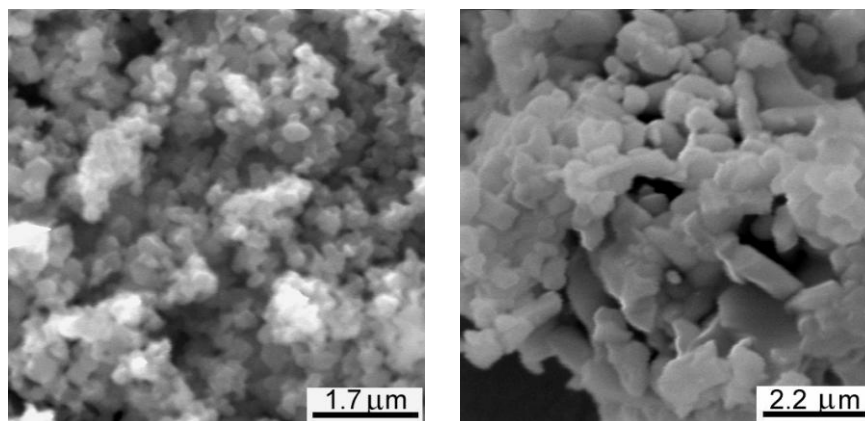


Fig. 5. Micrografias dos pós de BTO calcinado por 2 h: (a) 620°C; (b) 900°C.

A microestrutura da superfície de fratura e das amostras polidas de BTO sinterizadas em diferentes temperaturas é observada por MEV na Figura 6. Na Figura 5c pode ser observado uma microestrutura composta de grãos irregulares na forma de bastão e alguns esféricos. Entretanto a fratura mostra uma superfície turva, com aparência de um processo de solução, com início de precipitação. Isso pode indicar que a fase  $Ba_2Ti_9O_{20}$  não foi completamente densificada. Utilizando a técnica de lixamento e polimento para observação da microestrutura, pode-se observar que a mudança de temperatura de 1050°C para 1150°C (Figuras 6e e 6f), houve um crescimento de grãos, mas os mesmos são distribuídos na microestrutura de

anisotrópica. Entretanto vale salientar que os grãos apresentam alta razão de aspectos e são típicos da fase  $Ba_2Ti_9O_{20}$ .

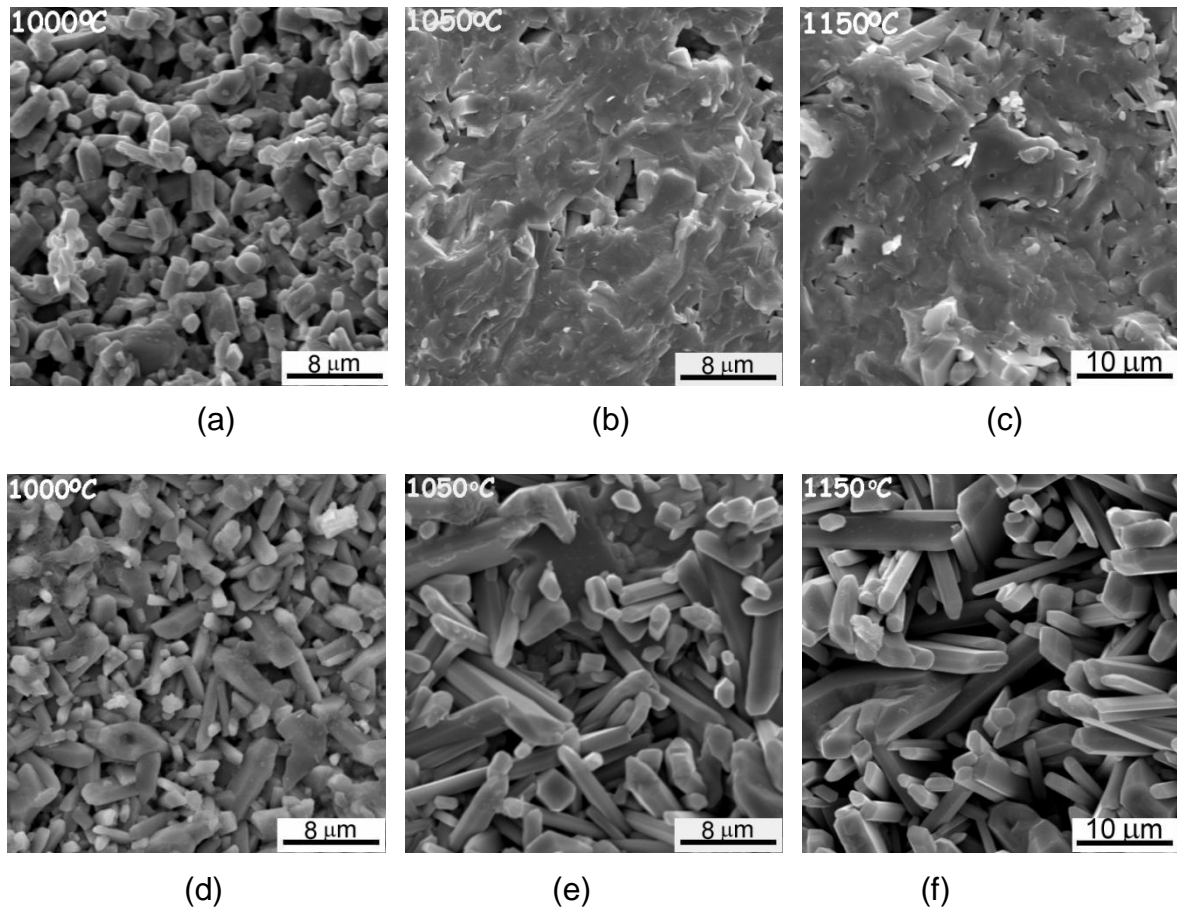


Fig. 6 – Micrografias das amostras de BTO sinterizadas por 3 h: (a,d) 1000°C; (b,e) 1050°C, (c,f) 1150°C. (a, b, e c = técnica de fratura, e d, e, f = polimento)

## CONCLUSÕES

A composição do  $Ba_2Ti_9O_{20}$  na forma de pó e dopado com 5% em peso de  $B_2O_3$  foi preparado por um processo químico por co-precipitação. A fase  $Ba_2Ti_9O_{20}$  foi detectada a partir de 900°C, confirmando o papel do  $B_2O_3$  como dopante efetivo na densificação da cerâmica BTO, principalmente quando esse agente é acrescentado durante a síntese. As medições em microondas para a cerâmica sinterizada em 1050°C por 3h proporcionou a maior densificação (88,9%), razão pela qual obteve-se o maior valor para a constante dielétrica – 41,4. Os resultados gerais obtidos sugerem que o método proposto permite preparar as cerâmicas BTO com boas propriedades dielétricas em frequências de microondas, fato que as credenciam para aplicação como ressoadores dielétricos.



## AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o apoio da FAPESP e do CNPq.

## REFERÊNCIAS

1. J.K. Plourde, D.F. Linn, H.M. O'Bryan, J. Thomson Jr. Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> as microwave dielectric resonator. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.58, p. 418–420, 1975.
2. J.H. Choy, Y.S. Han. Microwave characteristics of BaO–TiO<sub>2</sub> ceramics prepared via a citrate route. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, p. 1169–1172, 1995.
3. H.M. O'Bryan, J.R.J. Thomson. Phase equilibrium in the TiO<sub>2</sub>-rich region of the system BaO–TiO<sub>2</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.57, n.12, p. 522–526, 1974.
4. G.D. Fallon, B.M. Gatehouse. The crystal structure of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>: a hollandite related compound, *J. Solid State Chem.*, v.49, p. 59–64, 1983.
5. H.M. O'Bryan, W.H. Grodkiewicz, J.L. Bernstein, Preparation and unit-cell parameters of single crystals of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.63, n.5/6, p. 309–310, 1979.
6. L. Zhou, W. Weng, P. Du, G. Shen, G. Han. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.26, p.1995-1998, 2006.
7. X. G. Tang, J. Z. Liu, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, *J. Electroceramics*, v.14, p. 119-122, 2005.
8. H-W. Wang, M-R. Chung. Formation of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> ceramics from EDTA-gel-derived powders, *Materials Chemistry and Physics*, v.77, p. 853–859, 2002.
9. Li-Wen Chu, Ging-Ho Hsiue, I-Nan Lin. Improvement on the characteristic of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> microwave dielectric materials prepared by modified co-precipitation method, *Journal of the European Ceramic Society*, v.26, p. 2081-2085, 2006.
10. A. Watanabe and H.H. Haneda. Preparation of lead magnesium niobate by a co-precipitation method, *J. Mater. Sci.*, v.27, p. 1245–1250, 1992.
11. H.S. Potar, S.B. Deshpande, S.K. Date. Chemical coprecipitation of mixed (Ba+Ti) oxalates precursor leading to BaTiO<sub>3</sub> powders. *Mater. Chem. Phys.*, v.58, p. 121–126, 1999.
12. W. Li, N. Wang, W.J. Wu, Y.L. Wang, M.Y. Zhao. Synthesis of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> powder via precipitation-mixing route, *Materials Letters*, v.59, p. 162– 165, 2005.

## **Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OBTAINED BY A CHEMICAL METHOD**

### **ABSTRACT**

Dielectric resonators with high dielectric constant, low dielectric losses and high frequency stability have been widely used in microwave circuits for telecommunications as filters, oscillators, antennas. Among the compounds of the Bao-TiO<sub>2</sub> system, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> has met these requirements. However, such materials are difficult to obtain by conventional mechanical powder mixture due to the preferential formation of secondary phases and high sintering temperatures around 1300°C. In this investigation a new approach for obtaining B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> is considered through a chemical method involving a co-precipitation process aiming to reduce the sintering temperature and to promote a high microstructural homogeneity of the compound. Therefore, cylindrical ceramics were sintered at 1000-1150°C presenting values of dielectric constant 34.8-41.4, quality factor due to dielectric losses 2945-3525, and a tunable frequency range 5.00-7.00 GHz, which yields properties promising for use in microwaves as dielectric resonators.