

ANÁLISE DIELÉTRICA E MAGNÉTICA DA ELETROCERÂMICA $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ ADICIONADA COM PbO PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES ELETRÔNICOS

Guilherme Francisco de Morais Pires Júnior, gmorais@fisica.ufc.br¹

Herbert de Oliveira Rodrigues, holiv10@gmail.com¹

Juscelino Chaves Sales, juscelinochaves@hotmail.com²

Alisson da Conceição Ferreira, alisson_acf@yahoo.com.br¹

Emmanuelle de Oliveira Sancho, emmanuellesancho@hotmail.com¹

Antônio Sérgio Bezerra Sombra, sombra@fisica.ufc.br¹

¹Universidade Federal do Ceará (UFC), Av. Mister Hull, s/n - Pici - CEP 60455-760, Fortaleza-CE, Brasil.

²Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA), Departamento de Engenharia, Fortaleza-CE, Brasil.

Resumo: O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades dielétricas e magnéticas da eletrocerâmica ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22} - Co_2Y$) adicionada com (3; 5 e 10 % em massa) de PbO no intuito de promover melhores propriedades dielétricas e magnéticas para aplicações em componentes eletrônicos. A fase Co_2Y foi obtida através do Método de Reação de Estado Sólido. A análise por Difração de Raios-X (DRX) usando o refinamento de Rietveld confirmou a formação isolada da eletrocerâmica $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ com estrutura cristalina hexagonal ($a = b = 5,8560 \text{ \AA}$ e $c = 43,4970 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$). As características magnéticas foram investigadas e as curvas de histerese magnética, e os valores de magnetização de saturação, força remanescente e força coerciva foram obtidos. O estudo das propriedades dielétricas em função da frequência na faixa de 100 -100 MHz, à temperatura ambiente, através da Espectroscopia de Impedância mostrou que essas propriedades são fortemente dependentes da frequência e da adição de PbO. O efeito do ligante PVA (Álcool Polivinil) nas propriedades de Co_2Y também foi estudado.

Palavras-chave: Difração de Raios-X, Eletrocerâmicas, Reação de Estado-Sólido.

1. INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento da indústria de telecomunicações exige o incessante estudo e a posterior fabricação de dispositivos eletrônicos passivos de miniaturização, com alto desempenho eletromagnético e confiabilidade, além de baixo custo. Todas essas exigências são para garantir sistemas de comunicação que operem adequadamente em frequências bem definidas, as quais esses dispositivos eletrônicos se propõem a operar. Nesse contexto as ferritas têm atraído considerável atenção em aplicações tecnológicas em uma ampla faixa de frequência estendendo-se de rádio frequência a microondas. Seu baixo custo, fácil fabricação e suas interessantes propriedades dielétricas e magnéticas fazem das hexaferritas uns dos materiais cerâmicos mais importantes hoje. Propriedades essas que são dependentes de vários fatores como: condições de processamento, temperatura de sinterização e tempo, composição química e substituição de diferentes íons [1]. O Método Convencional Cerâmico (ou Reação de Estado Sólido) para preparação da hexaferrita requer alta temperatura de calcinação, a qual induz agregação das partículas. A maioria das propriedades das ferritas é muito sensível à microestrutura. O grão (*bulk*) e o contorno de grão são os dois principais componentes determinantes dessa microestrutura. Elas são classificadas de acordo com sua estrutura cristalina e composição química em 5 (cinco) principais classes: tipo M ($BaFe_{12}O_{19}$), tipo W ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{27}$), tipo Y ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$), tipo Z ($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$) e tipo X ($Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$) onde Me representa o elemento divalente de primeira transição (Me = Zn, Co, Cu, Ni) [2]. Entre elas, a hexaferrita do tipo Y: $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (Co_2Y) cuja estrutura cristalina mostrada na Fig. (1) foi determinada por Braun, é formada de unidades básicas de hexaferritas hexagonais do tipo M ($BaFe_4O_7$: Blocos S) e espinel cúbica ($CoFe_2O_4$: blocos T), as quais são responsáveis pela estrutura cristalina hexagonal da hexaferrita Co_2Y . Todas as estruturas espinéis têm fórmula química: $Fe_{3-x}M_xO_4$, onde M representa um constituinte metálico, tal como, Cu, Mn, Zn, Ga, Co e etc, possuindo a magnetita Fe_3O_4 como sistema chave na formação dessa estrutura cristalina. A maioria dessas cerâmicas magnéticas (hexaferritas) são ferrimagnéticas exibindo uma indução magnética espontânea na ausência de um campo magnético externo e são consideradas bom isolante elétrico, com alta permeabilidade, constante dielétrica entre 10 e 15 ou maior, resistividade intrínseca ($\sim 10^{14}$) maior que a dos metais e baixas perdas dielétricas [3]. Uma consequência direta dessa elevada resistividade é a minimização do aparecimento de correntes parasitas

magnetização obtida em unidade de emu/g. As amostras (pastilhas) foram polidas para obter superfícies planas, e cola de prata foi passada em ambos os lados para garantir um bom contato elétrico para realização das medidas de Espectroscopia Complexa de Impedância (CIS), responsáveis pela caracterização dielétrica em rádio frequência.

Tabela 1. Sumário das amostras preparadas.

Código	Amostras	Ligante (5%)
P1-Y	Co ₂ Y	--
B1-Y	Co ₂ Y + PbO (3%)	PVA
C1-Y	Co ₂ Y + PbO (5%)	PVA
D1-Y	Co ₂ Y + PbO (10%)	PVA

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura (2 a-b) mostra o difratograma padrão [6], e o obtido pelo pó calcinado a 1050° C por 3 horas, respectivamente, através da moagem mecânica de alta energia. A natureza dos padrões de difração mostra a formação da fase isolada Co₂Y. A identificação da maioria dos picos de difração foi realizada e concorda com a estrutura cristalina hexagonal reportada [7,8].

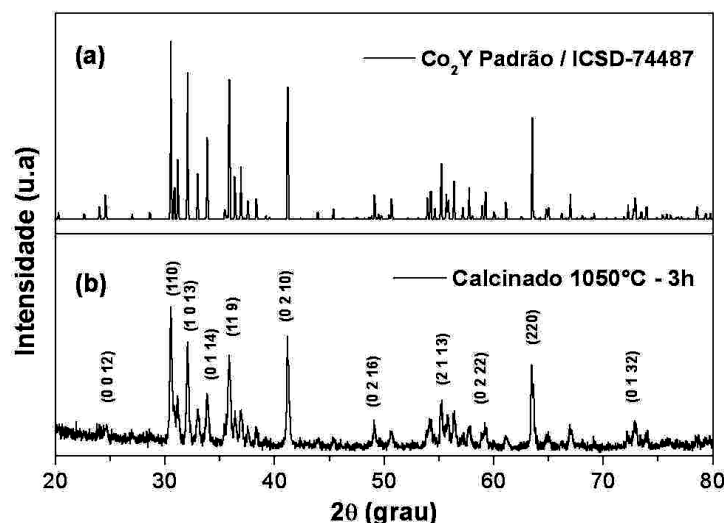


Figura 2. Difratograma padrão e o obtido através da moagem mecânica por 1h (CuK_α, λ=1.5405 Å).

A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina hexagonal com parâmetro de rede ($a = b = 5,8560 \text{ \AA}$ e $c = 43,4970 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$); densidade (calculada) = $4,45 \text{ g/cm}^3$ e volume da cela unitária = $1292,3 \text{ \AA}^3$ para índices de convergência aceitáveis de $R_{wp} = 16,06\%$ (weighted residual error), $R_{exp} = 14,51\%$ (value expected for R_{wp}), $S = 1,11$ (goodness of fit), onde S é dado pela razão R_{wp}/R_{exp} .

A Tabela 2 é um sumário do estudo obtido de densidade das peças pelo método de Arquimedes. Pode-se ver uma boa concordância dos valores obtidos para a densidade pela técnica de DRX ($4,45 \text{ g/cm}^3$), e de Arquimedes ($4,58 \text{ g/cm}^3$) para a amostra P1-Y.

Tabela 2. Densidades obtidas pelo método de Arquimedes. Apresentando a densidade teórica d(teo), experimental d(exp) e densidade relativa d(rel) para todas as amostras.

Amostras	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(%)
	d (teo)	d (exp)	d (rel)
P1-Y	4,58	3,99	87,12
B1-Y	4,70	4,37	92,96
C1-Y	4,65	4,00	85,85
D1-Y	4,27	4,18	97,87

Pode-se concluir através da Tabela 2 que as amostras adicionadas com PbO e preparadas com PVA apresentaram maior densidade relativa, e a amostra D1-Y teve o maior valor de 97,87%.

A Figura (4) mostra a magnetização contra o campo aplicado (loop ou curva de histerese) para as amostras estudadas a temperatura ambiente. Pela forma das curvas podemos atribuir a hexaferrita Co_2Y um material ferrimagnético “mole” devido aos valores obtidos (Tabela 3) para força coerciva (H_c), magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r). Pode-se ver na Tabela 3 que a coercividade, magnetização de saturação e magnetização remanescente para a mostra P1-Y é 48,2 Oe, 21,9emu/g e 4,73 emu/g respectivamente. Enquanto as outras amostras possuem força coerciva na faixa de 44,1-52,2Oe e magnetização de saturação e remanescente na faixa de 21,6-27,9emu/g e 2,03-2,65emu/g respectivamente. O maior valor de magnetização de saturação foi observado para a mostra D1-Y, igual a 27,9emu/g.

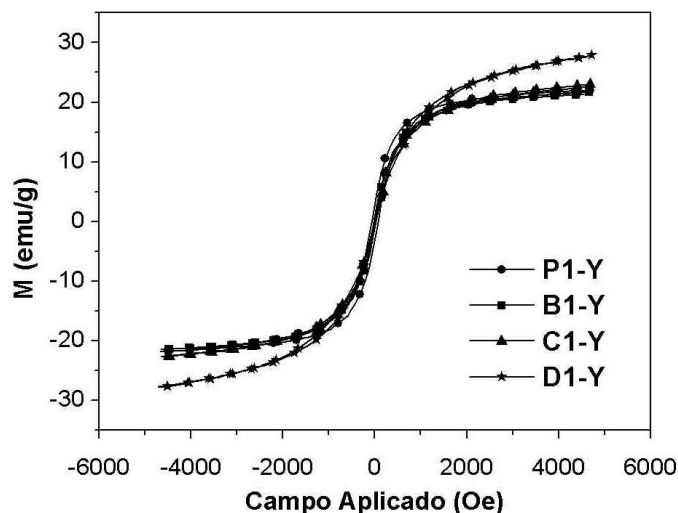


Figura 4. Curvas de histerese magnética para as amostras P1-Y, B1-Y, C1-Y, D1-Y.

Tabela 3. Valores de magnetização de saturação (M_s), remanescente (M_r) e força coerciva (H_c) para as amostras investigadas.

Amostras	P1-Y	B1-Y	C1-Y	D1-Y
M_s (emu/g)	21,9	21,6	22,9	27,9
M_r (emu/g)	4,73	2,03	2,65	2,14
$-H_c$ (Oe)	48,2	44,1	47,8	52,2
H_{MAX} (kOe)	4,68	4,66	4,67	4,71

Os valores da permissividade ϵ_r' (dados da Fig. 5), tangente de perdas dielétricas $Tan\delta_e$ (dados da Fig. 6) das amostras em 100Hz, 10kHz, 1MHz e 100MHz são listados na Tabela 4.

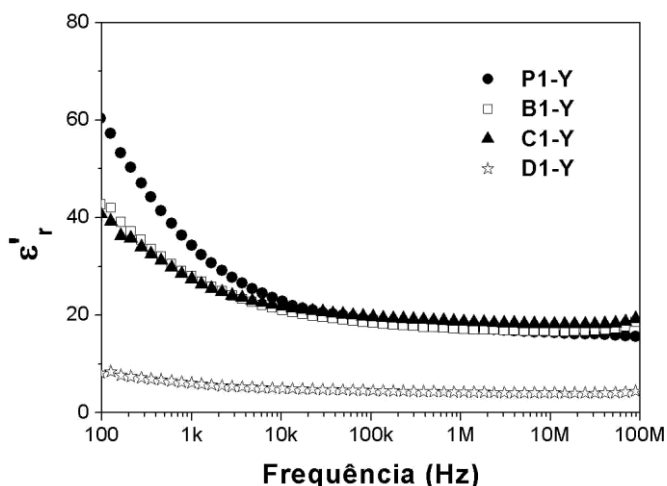


Figura 5. Variação da permissividade relativa dielétrica (ϵ_r') com a frequência para as amostras estudadas.

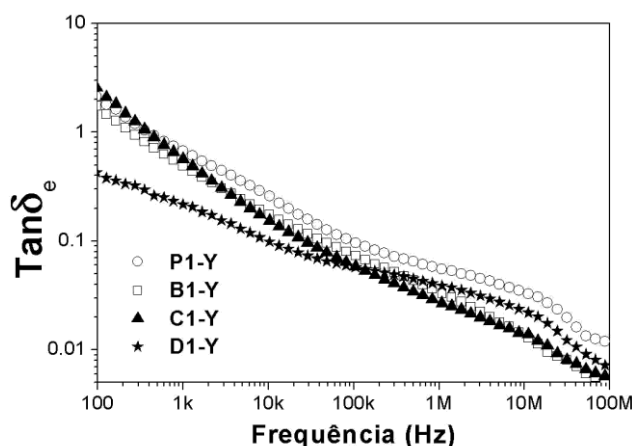


Figura 6. Variação da tangente de perdas dielétrica ($Tan\delta_e$) com a frequência para as amostras estudadas.

Tabela 4. Permissividade dielétrica (ϵ'_r) e tangente de perdas dielétrica ($Tan\delta_e$) em rádio frequência para as amostras sinterizadas a 1150°C por 4h à temperatura ambiente.

Amostras	100Hz		10kHz		1MHz		100MHz	
	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$
P1-Y	60,6	$2,06 \times 10^0$	23,0	$2,59 \times 10^{-1}$	17,6	$5,63 \times 10^{-2}$	15,6	$1,12 \times 10^{-2}$
B1-Y	43,0	$1,68 \times 10^0$	21,1	$1,75 \times 10^{-1}$	17,3	$3,41 \times 10^{-2}$	19,5	$1,03 \times 10^{-2}$
C1-Y	40,8	$2,55 \times 10^0$	21,9	$1,54 \times 10^{-1}$	18,8	$2,76 \times 10^{-2}$	19,8	$1,21 \times 10^{-2}$
D1-Y	8,2	$4,48 \times 10^1$	5,0	$9,83 \times 10^{-2}$	4,3	$3,94 \times 10^{-2}$	4,6	$8,00 \times 10^{-2}$

Para todas as amostras observamos a diminuição dos valores de ϵ'_r com o aumento da frequência até 1MHz. A Figura (6) mostra a variação da tangente de perdas dielétricas em relação à frequência para todas as amostras. Podemos observar a ausência de comportamento ressonante para as mesmas, e para todas elas existe uma diminuição do valor da $Tan\delta_e$ à medida que a frequência aumenta. Em 100MHz a menor perda foi observada para a amostra B1-Y ($1,03 \times 10^{-2}$) e a maior para a amostra D1-Y ($8,00 \times 10^{-2}$) (ver tabela 4). Assim, podemos concluir que a adição conduziu a menores perdas dielétricas. As amostras em estudo apresentaram maiores valores de ϵ'_r e menores valores de $Tan\delta_e$ com a adição de PbO em 100MHz com exceção da amostra D1-Y.

4. CONCLUSÕES

Tendo em vista todos os resultados do presente trabalho pode-se concluir que o Método de Reação de Estado Sólido mostrou-se eficaz para obtenção da hexaferrita do tipo Y ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$). O refinamento Rietveld de confirmou a estrutura cristalina hexagonal com parâmetro de rede ($a = b = 5,8560 \text{ \AA}$ e $c = 43,4970 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$) para a fase obtida. As curvas de histerese magnética confirmaram o comportamento ferrimagnético das amostras analisadas. Além disso, as amostras estudadas mostraram-se potencialmente aplicáveis em dispositivos em rádio frequência por apresentar grandes valores de permissividade dielétrica e pequenas perdas dielétricas e magnéticas, tornando-as passivas de miniaturização, por apresentar permissividade dielétrica ϵ'_r de até (19,5) e perdas dielétricas $Tan\delta_e$ de até ($1,03 \times 10^{-2}$) em 100MHz, respectivamente para a amostra D1-Y.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), U.S Air Force Office of Scientific Research (AFOSR) (FA9550-06-1-0543 and FA9550-08-1-0210), Millennium Science Nucleus and Applied Magnetism P06-022F, Fondecyt 1080164 (Chile) e ao Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, Z. Yue, L. Li, Preparation and magnetic characterization of Y-type hexaferrites containing zinc, cobalt and copper, Materials Science and Engineering B99 (2003) 266 – 269.
- [2] Z. Haijun, Y. Xi, Z. Liangying, The preparation and microwave properties of $Ba_2Zn_2Co_{2-z}Fe_{12}O_{22}$ hexaferrites, Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 835 – 840.

- [3] C. A. Balanis; Advanced Engineering Electromagnetics, 1989, Wiley, p.85.
- [4] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, L. Li, An investigation of the magnetic properties of Co₂Y hexaferrite, Materials Letters 57 (2002) 807-811.
- [5] H. Hsiang, R. Yao, hexagonal ferrite powder synthesis using chemical coprecipitation, Materials Chemistry and Physics 104 (2007) 1 – 4.
- [6] ICSD - Inorganic Crystal Structure Database / Capes, number 74487.
- [7] J. Ohkubo, Y. Matsumoto, K. Ueno, T. Chikyow, M. Kawasaki, H. Koinuma, Synthesis of epitaxial Y-type magnetoplumbite thin films by quick optimization with combinatorial pulsed laser deposition, Journal of Crystal Growth 247 (2003) 105-109.
- [8] J. Y. Shin and J. H. Oh, The Microwave Absorbing Phenomena of Ferrite Microwave Absorbers, IEEE Transactions on Magnetism, vol, 29, n° 6, November, 1993.



ANALYSIS OF DIELECTRIC AND MAGNETIC OF THE ELECTROCERAMICS $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ ADDED WITH PbO FOR APPLICATIONS IN ELECTRONIC COMPONENTS

Guilherme Francisco de Morais Pires Júnior, gmorais@fisica.ufc.br¹

Herbert de Oliveira Rodrigues, holiv10@gmail.com¹

Juscelino Chaves Sales, juscelinochaves@hotmail.com²

Alisson da Conceição Ferreira, alisson_acf@yahoo.com.br¹

Emmanuelle de Oliveira Sancho, emmanuellesancho@hotmail.com¹

Antônio Sérgio Bezerra Sombra, sombra@fisica.ufc.br¹

¹Universidade Federal do Ceará (UFC), Av. Mister Hull, s/n - Pici - CEP 60455-760, Fortaleza-CE, Brasil.

²Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA), Departamento de Engenharia, Fortaleza-CE, Brasil.

Abstract. *The objective of this work is to study the dielectric and magnetic properties of electroceramics ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22} - Co_2Y$) added with (3; 5 and 10 wt%) of PbO in order to promote better dielectric and magnetic properties for applications in electronics. Phase Co_2Y was obtained through the method of solid-state reaction. The analysis for X-Ray Diffraction (XRD) using Rietveld refinement confirmed the formation of isolated electroceramics $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ with hexagonal crystal structure ($a = b = 5.8560 \text{ \AA}$ and $c = 43.4970 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ and $\gamma = 120^\circ$). The magnetic characteristics were investigated and the magnetic hysteresis curves, and the values of saturation magnetization, remnant force and strength coercivity were obtained. The study of dielectric properties as a function of frequency in the range of 100 -100 MHz at room temperature by impedance spectroscopy showed that these properties are strongly dependent on the frequency and the addition of PbO. The effect of binder PVA (polyvinyl alcohol) on the properties of Co_2Y was also studied.*

Keywords: *Electroceramics, Solid-State Reaction, X-Ray Diffraction.*