

Estudos do efeito da adição de Bi_2O_3 sobre as propriedades dielétricas da matriz cerâmica LaNbO_4

Jorge Menezes Alves¹; João Paulo Costa do Nascimento^{1,3}; Juscelino Chaves Sales^{2,3}; Felipe Felix do Carmo³; Francisco Enilton Alves Nogueira^{3,4}; Auzuir Ripardo de Alexandria¹; Daniel Xavier Golveia¹; Antonio Sergio Bezerra Sombra³

¹Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, Ceará, Brazil.

²State University of Acaraú Valley, Center for Exact Sciences and Technology, Department of Civil Engineering.

³LOCEM-Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Physics Department, Federal University of Ceará (UFC), Campus PICI, P.O. Box 6030, Fortaleza, Ceará, 60455-760, Brazil.

⁴Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará. 60755-640, Brazil.

RESUMO

Nesse trabalho foi feita a avaliação do efeito da adição de 8% de óxido de bismuto (Bi_2O_3) nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica LaNbO_4 (LNO). A fase cerâmica LNO foi preparada usando método reacional do estado sólido, onde os óxidos precursores foram pesados de acordo com a estequiometria desejada. Para a obtenção do compósito fez-se a maceração de 8% em massa de Bi_2O_3 na matriz LNO, sendo que em seguida o material obtido foi prensado na forma de um cilindro e levado ao forno para ser sinterizado na temperatura de 1100°C. De posse da amostra sinterizada, chamada de LNOBi8, foram feitas realizadas medidas dielétricas na região de micro-ondas através do método de Hakki-Coleman, sendo obtido valores de $\epsilon'_r = 13,50$ e $\text{tg } \delta = 3,80 \cdot 10^{-3}$ que são valores adequados para materiais a serem empregados em dispositivos que operem na região de micro-ondas. Também foi estudado o comportamento do LNOBi8 como antena ressoadora dielétrica (DRA), onde foi verificado que esse material demonstrou valores interessante de ganho, eficiência e largura de banda mostrando que o LNOBi8 poderia ser um material promissor para ser utilizado em dispositivos que operem na banda C de frequência.

Palavras-chaves: compósito $\text{LaNbO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$; propriedades dielétricas; banda C.

INTRODUÇÃO

No passado, os materiais cerâmicos eram muito utilizados para a obtenção de utensílios como vasos, azulejos, porcelanas, louças, vidros, etc. Após estudos mais aprofundados, as cerâmicas começaram a ser empregadas nas mais diversas áreas, tais como bioquímica; medicina óptica; área ambiental; eletroeletrônica; dentre outras possibilidades de aplicação. A partir desse uso mais tecnológico, elas passaram a ser chamadas de cerâmicas avançadas (CALLISTER, 2018; MOULSON; HERBERT, 2003; SEBASTIAN; JANTUNEN; UBIC, 2017). Ainda com relação as aplicações das cerâmicas avançadas são possível destacar a sua utilização na área de telecomunicações, pois as propriedades elétricas, magnéticas, ou ópticas que as cerâmicas apresentam, permitem a sua utilização nos mais diferentes dispositivos (HUANG; CHU; TSAI, 2021; ZAHID et al., 2021).

Dentre as vantagens de se empregar os materiais cerâmicos é possível destacar sua resistência mecânica, estabilidade térmica e química, sendo que o principal motivo seria a capacidade de realizar modificações em sua estrutura a fim de conseguir materiais com propriedades distintas para suprir as necessidades e a aplicações desejadas. Dessa forma, é possível desenvolver materiais cerâmicos para satisfazer aplicações particulares, como maior resistência à temperatura, boas propriedades mecânicas, propriedades elétricas especiais, maior estabilidade química etc (CALLISTER, 2018; CARTER; NORTON, 2013).

Dentre as diversas famílias de materiais cerâmicos estudadas na literatura científica pode-se destacar os compostos cerâmicos dos orto-niobatos de estrutura $ANbO_4$, onde A representa um íon terra-rara. Cerâmicas dessa família vêm chamando cada vez mais atenção da comunidade científica pelo fato desses materiais apresentarem as mais diversas aplicações, tais como em lasers, antenas, fotocatalisadores, células combustíveis, etc (ABREU et al., 2021; MAGRASÓ et al., 2014; WANG et al., 2018).

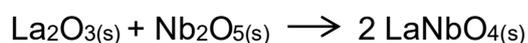
Materiais dessa família sofrem transição de fase cristalina reversível passando de uma estrutura do tipo fergusonita com sistema cristalino monoclínico ($C 2/ c$) e grupo pontual C_{2h} para uma estrutura mais simétrica do tipo scheelite com sistema cristalino tetragonal ($1 4/ 1a$) e grupo pontual D_{4h} em temperaturas que variam de 773 a 1333K (DWIVEDI; MISHRA; RAI, 2017; KIM et al., 2006).

Dentre as cerâmicas da família dos orto-niobatos, o orto-niobato de lantânio ($LaNbO_4$) é um dos materiais mais estudados, uma vez que o $LaNbO_4$ possui características que fazem com que essa cerâmica possa ser aplicada em células-solares; sensor de hidrogênio; óptico-eletrônicas; LED's; dentre outras. Uma vez que

esse material possui essa grande gama de aplicações, ela vem sendo muito estudada recentemente por diferentes grupos de pesquisa (MODANWAL et al., 2024; PAVANI et al., 2021; XIAO et al., 2018).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção da matriz cerâmica LaNbO_4 (LNO) foi empregado o processo de síntese por reação no estado sólido, onde que os reagentes La_2O_3 e Nb_2O_5 (com pureza acima de 99,9%) foram pesados em quantidades estequiométricas e moídos em recipientes de poliacetal junto com esferas de óxido de zircônio (ZrO_2) por 4 h. A reação de formação do LNO é sugerida na seguinte equação:



Após a etapa moagem, o material obtido foi colocado em cadinho de alumina para ser calcinado a 1100°C por um período de 4 h em forno resistivo da marca JUNG. De posse do LNO calcinado foi realizada a adição mecânica de 8% em massa de Bi_2O_3 para a obtenção do composto LNOBi8. Em seguida, as amostras de LNO e LNOBi8 foram prensadas usando uma prensa uniaxial foi aplicada uma pressão de 30 MPa.

Os corpos verdes obtidos foram então submetidos a um processo de sinterização, onde a amostra de LNO foi sinterizada a 1250°C por 4 h, enquanto o LNOBi8 a 1000°C também por 4 h. Dessa forma, foram obtidos cilindros cerâmicos que foram usadas nas medidas dielétricas na região de micro-ondas. Para a realização das medidas dielétricas na região de micro-ondas foi empregada a técnica Hakki-Coleman empregando um analisador de rede modelo HP8716ET da Agilent com faixa de frequência que vai de 50 MHz a 13,5 GHz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios-X

O difratograma obtido para a amostra de LNO sintetizada é apresentado na Figura 1, onde é apresentada a comparação entre medida da amostra com o banco de dados do ICSD. Ao se realizar uma análise qualitativa da figura é possível verificar que existe uma grande concordância entre os picos de difração da amostra em relação ao da microficha do ICSD, não sendo observado outros picos de difração além daqueles relacionados a fase LaNbO_4 . Esse resultado indicaria que a fase cerâmica LNO foi obtida sem a formação de fases espúrias.

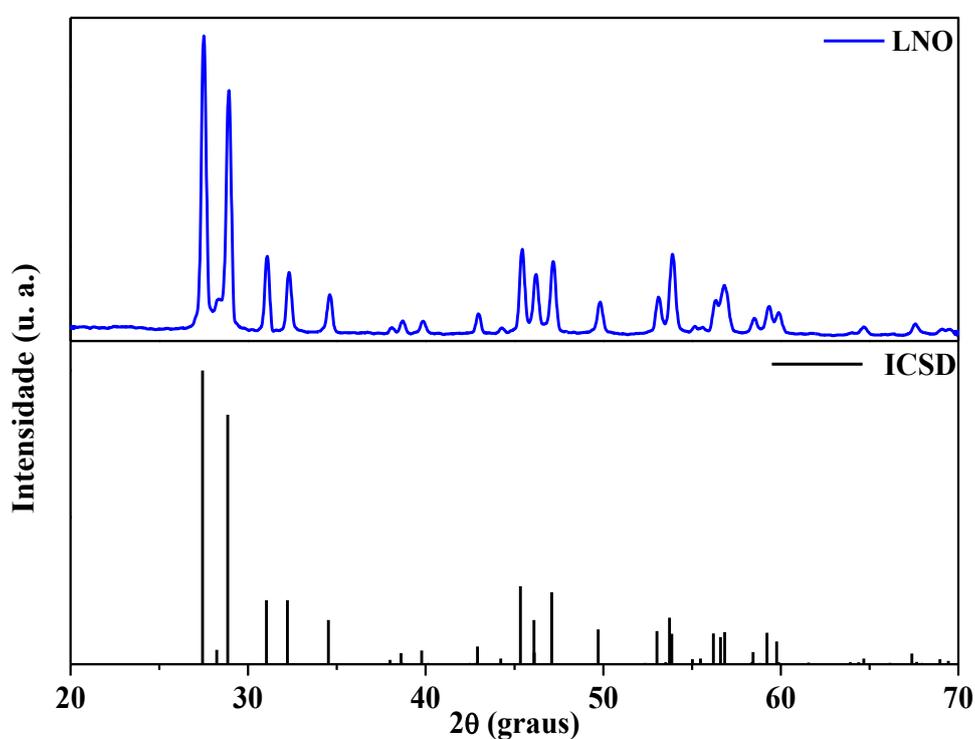


Figura 1. Padrão de difração da amostra de LNO calcinada a 1100°C e da microficha ICSD 81616.

O refinamento de Rietveld para a amostra LNO foi empregado para confirmar a obtenção da fase cerâmica e confirmar a presença ou não de fases espúrias (impurezas). Os parâmetros de refinamento obtidos para essa amostra são demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de refinamento de Rietveld obtidos para a amostra de LNO sintetizado.

a	5,5556Å	b	5,2011Å	c	11,5237Å
α	90,00°	β	86,03°	γ	90,00°
R _{Bragg}	5,60%	R _{wp}	9,76%	S	1,43%

Para que o refinamento de Rietveld de um material possa ser considerado adequado é preciso que os valores dos parâmetros estejam dentro de uma faixa de confiabilidade de acordo com o parâmetro analisado. No caso do parâmetro R_{wp} são considerados aceitáveis valores entre a faixa 10 e 20%; enquanto que para o parâmetro S os valores devem se encontrar entre 1,0 e 1,5% para o R_{Bragg} os valores devem ser menor do que 9% [37-40].

No caso do refinamento a amostra de LNO, os valores dos parâmetros se encontraram nas faixas citadas anteriormente confirmando que o refinamento realizado é confiável, e que o LNO é a única fase cerâmica presente na amostra sintetizada nesse trabalho. A Figura 2 apresenta o difratograma refinado demonstrando a diferença residual entre os valores experimental e calculado obtido pelo refinamento de Rietveld, onde se observa que em praticamente todos os picos a diferença residual é muito pequena, confirmando que o refinamento do LNO é confiável.

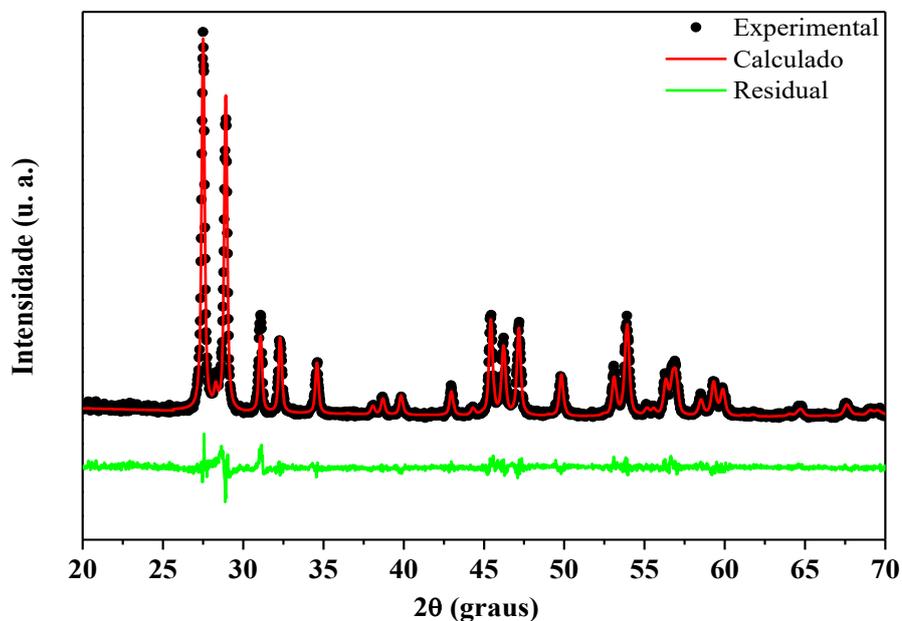


Figura 2. Diferença entre os valores experimental e calculado obtido a partir do refinamento de Rietveld.

Através da análise de Hakki-Coleman foi possível obter as propriedades

dielétricas na região de micro-ondas, sendo que para a amostra de LNO foi obtida os valores de $\epsilon'_r = 16,82$ e $\text{tg } \delta = 5,49 \times 10^{-4}$ (DO NASCIMENTO, 2014), enquanto para a amostra LNOBi8 os valores obtidos de $\epsilon'_r = 13,50$ e $\text{tg } \delta = 3,80 \cdot 10^{-3}$. Fazendo uma comparação entre os valores é possível notar que houve uma pequena diminuição no valor da permissividade e um aumento no valor da tangente de perda, o que poderia ser justificado pela diminuição da densificação do material devido a menor temperatura de sinterização empregada no compósito. Logo, pelo resultado obtido é possível notar que a adição do Bi_2O_3 trouxe uma grande vantagem uma que as propriedades dielétricas do compósito foram próximas da amostra de LNO pura sendo que no compósito foi usada uma temperatura de 250 °C abaixo do que foi empregado para o LNO (DO NASCIMENTO, 2014).

Também foram realizadas medidas de monopolo para avaliar o comportamento do compósito como uma antena ressoadora dielétrica (DRA). A figura 3 apresenta o resultado obtido para a amostra LNOBi8, onde é possível observar que a amostra opera abaixo de -10 dB demonstrando que esse material possa operar como uma antena ressoadora dielétrica.

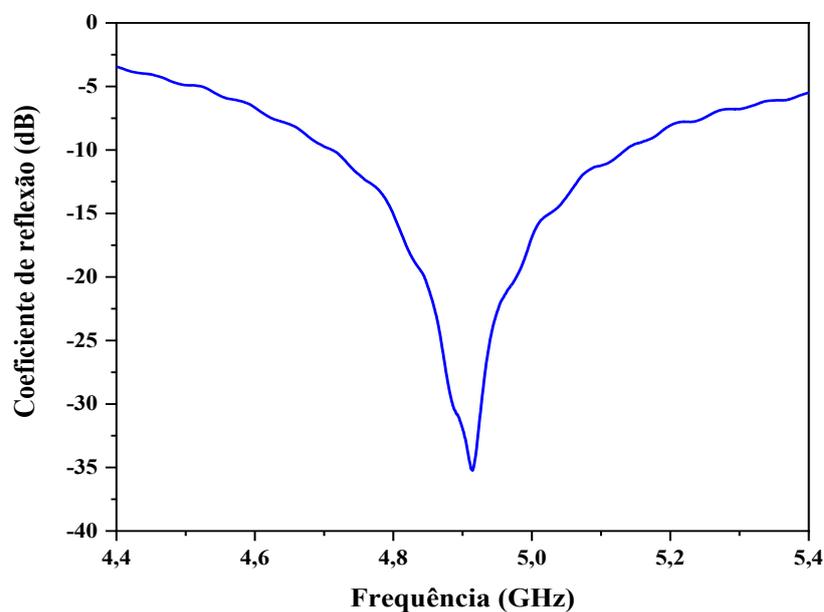


Figura 3. Coeficiente de reflexão da amostra LNOBi8 operando como DRA.

Também foi realizado um estudo de simulação numérica com o software HFSS® (High Frequency Structural Simulation) da Ansoft Corporation para a obtenção dos parâmetros de campo distante da amostra avaliada.

A simulação numérica foi alimentada com os parâmetros dielétricos de permissividade (ϵ_r) e tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) obtidos pelo método Hakki-Coleman. Além disso, as características geométricas da DRA e os gaps de ar gerados pelas imperfeições do cilindro cerâmico, plano de terra e da sonda, foram considerados como ponto de partida para a simulação no HFSS.

Para amostra LNOBi8 foi obtido um ganho de ganho de 5,00 dBi, eficiência acima de 90%, operação na frequência de 4,91 GHz, demonstrando que a amostra analisada pode operar na banda C da região de micro-ondas em dispositivo relacionados a transmissão de TV, internet de banda larga via satélite, GPS, dentre outras aplicações.

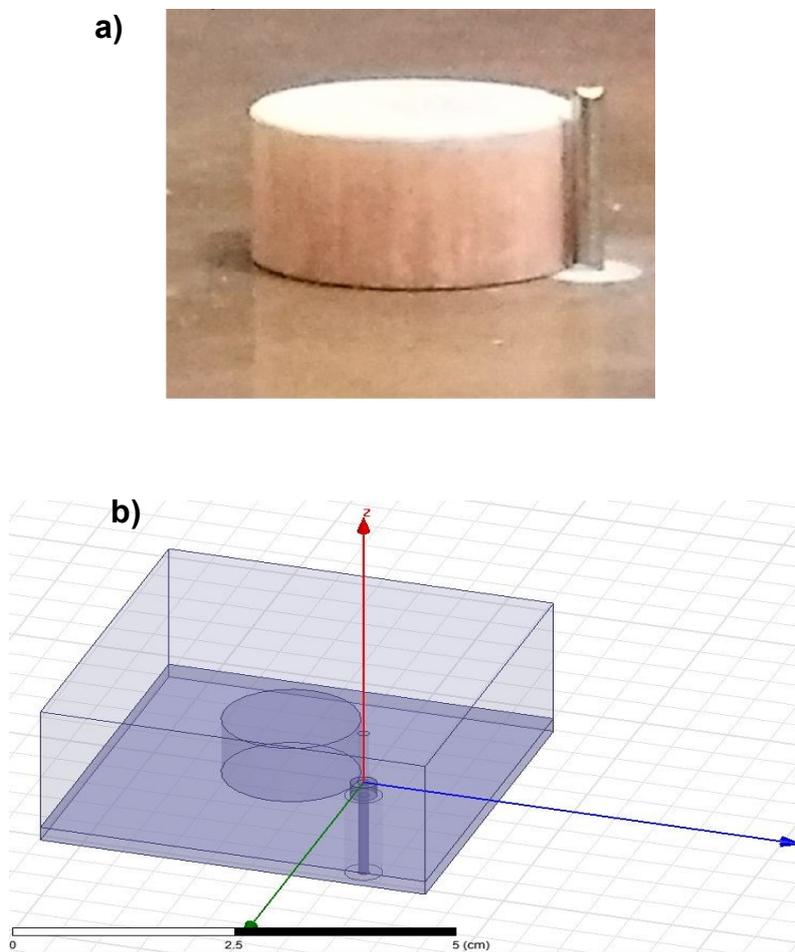


Figura 4. Esquema da antena ressoadora cilíndrica LNOBi8: a) Experimental, b) Modelo teórico usado na simulação numérica.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi demonstrado que com a adição de 8% de óxido de bismuto (Bi_2O_3). Os resultados de difração de raios-X seguido do refinamento de Rietveld demonstraram que a cerâmica LaNbO_4 (LNO) foi obtida com sucesso através do método reacional do estado sólido sem a formação de fases secundárias.

Quanto ao estudo dielétrico na região de micro-ondas, foi possível observar que a adição de Bi_2O_3 praticamente não influenciou nos valores das propriedades dielétricas, sendo que esse é um resultado excelente uma vez que a temperatura de sinterização foi reduzida em 250 °C.

Com relação ao estudo de avaliação do LNOBi8 como antena, foi possível observar que o modelo de simulação numérica se mostrou adequado uma vez que os erros observados para o coeficiente de reflexão (S_{11}) e para as impedâncias foram baixos. Referente aos parâmetros de campo distante observados, valor de ganho de 5,00 dBi, eficiência acima de 90%, operação na frequência de 4,91 GHz, demonstram que a amostra LNOBi8 seria um material interessante para aplicações na banda C podendo ser aplicado em uma próxima geração de tecnologia para comunicação por satélite.

REFERÊNCIAS

- ABREU, T. O. et al. A novel ceramic matrix composite based on YNbO₄–TiO₂ for microwave applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 11, p. 15424–15432, jun. 2021.
- CALLISTER, W. D. Materials science and engineering: An introduction (2nd edition). **Materials & Design**, v. 10, n. 1, 2018.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: Science and engineering**. [s.l.: s.n.].
- DO NASCIMENTO, J. P. C. **Estudo dos efeitos da adição de zn²⁺ e de íons terras-raras (Er³⁺, Yb³⁺ e Tm³⁺) nas propriedades dielétricas e de fluorescência da matriz cerâmica LaNbO₄**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará - UFC, 2014.
- DWIVEDI, A.; MISHRA, K.; RAI, S. B. Tm³⁺, Yb³⁺ activated ANbO₄ (A = Y, Gd, La) phosphors: a comparative study of optical properties (downshifting and upconversion emission) and laser induced heating effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 4, p. 045602, 2 fev. 2017.
- HUANG, C. L.; CHU, T. M.; TSAI, M. H. A low-loss, low temperature sintering dielectric using Ba_{1-x}Sr_xMg₂(VO₄)₂ ceramics and its applications at microwave frequencies. **Materials Science and Engineering B**, v. 268, p. 115114, jun. 2021.
- KIM, D.-W. et al. Microwave Dielectric Properties of Rare-Earth Ortho-Niobates with Ferroelasticity. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 12, p. 3861–3864, dez. 2006.
- MAGRASÓ, A. et al. Hydrogen Oxidation Kinetics and Performance of Ni-LaNbO₄ Cermet Anodes for Proton Conducting SOFCs. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 4, p. F373–F379, 2014.
- MODANWAL, S. et al. Multimodal spectral emissions in Tb³⁺/Yb³⁺ ions doped/co-doped self-activated LaNbO₄ phosphor: Applications as 3D imaging for security and solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1002, p. 175336, out. 2024.
- MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- PAVANI, K. et al. Analogy of different optical temperature sensing techniques in

LaNbO₄:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 235, p. 117992, jul. 2021.

SEBASTIAN, M. T.; JANTUNEN, H.; UBIC, R. (EDS.). **Microwave Materials and Applications 2V Set**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017.

WANG, X. et al. Can temperature be accurately sensed by red-green emission ratio in YNbO₄: Ho³⁺/Yb³⁺ phosphor under 980 nm excitation? **Journal of Alloys and Compounds**, v. 754, p. 222–226, jul. 2018.

XIAO, M. et al. Low temperature sintering behavior and microwave dielectric properties of LaNbO₄ceramics with BaCu(B₂O₅) additive. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 730, p. 528–532, 2018.

ZAHID, M. et al. M-Type Barium Hexaferrite-Based Nanocomposites for EMI Shielding Application: a Review. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 34, n. 4, p. 1019–1045, 5 abr. 2021.

Studies of the effect of Bi₂O₃ addition on the dielectric properties of the LaNbO₄ ceramic matrix

Jorge Menezes Alves¹; João Paulo Costa do Nascimento^{1,3}; Juscelino Chaves Sales^{2,3}; Felipe Felix do Carmo³; Francisco Enilton Alves Nogueira^{3,4}; Auzuir Ripardo de Alexandria¹; Daniel Xavier Golveia¹; Antonio Sergio Bezerra Sombra³

¹Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, Ceará, Brazil.

²State University of Acaraú Valley, Center for Exact Sciences and Technology, Department of Civil Engineering.

³LOCEM-Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Physics Department, Federal University of Ceará (UFC), Campus PICI, P.O. Box 6030, Fortaleza, Ceará, 60455-760, Brazil.

⁴Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará. 60755-640, Brazil.

ABSTRACT

This study evaluated the effect of adding 8% bismuth oxide (Bi₂O₃) on the dielectric properties of the LaNbO₄ (LNO) ceramic matrix. The LNO ceramic phase was prepared using a solid-state reaction method, where the precursor oxides were weighed according to the desired stoichiometry. To obtain the composite, 8% by weight of Bi₂O₃ was macerated in the LNO matrix, and then the material obtained was pressed into the shape of a cylinder and taken to the furnace to be sintered at a temperature of 1100°C. With the sintered sample, called LNOBi8, dielectric measurements were performed in the microwave region using the Hakki-Coleman method, obtaining values of $\epsilon'_r = 13.50$ and $\text{tg } \delta = 3.80 \cdot 10^{-3}$, which are suitable values for materials to be used in devices operating in the microwave region. The behavior of LNOBi8 as a dielectric resonator antenna (DRA) was also studied, where it was found that this material demonstrated interesting values of gain, efficiency and bandwidth, showing that LNOBi8 could be a promising material to be used in devices operating in the C frequency band.

Keywords: LaNbO₄-Bi₂O₃ composite; dielectric properties; C band.