



Análise do efeito da adição de BaMoO_4 nas propriedades dielétricas na região de micro-ondas da matriz cerâmica SrTiO_3

J. C. Sales¹, F. A. C. Nobrega², J. P. C. do Nascimento^{2,3}, R. F. Abreu², F. F. do Carmo²,
A. S. B. Sombra²

¹State University of Acaraú Valley, Center for Exact Sciences and Technology, Department of Civil Engineering.

²LOCEM-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.

³Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, Ceará, Brazil.

Neste trabalho, foi realizado o estudo das propriedades dielétricas do compósito cerâmico de titanato de estrôncio (SrTiO_3) com molibdato de bário (BaMoO_4). A cerâmica SrTiO_3 (STO) utilizada foi um reagente comercial de elevada pureza, enquanto BaMoO_4 (BMO) foi sintetizado através do método reacional do estado sólido. O compósito foi obtido pela adição direta de 40% de BMO sobre STO (BMST40) seguido de uma etapa de homogeneização realizada por maceração mecânica. O material obtido foi prensado usando uma pressão de 20 MPa e então foi sinterizado na temperatura de 1250 °C por 4 h para a obtenção de um cilindro cerâmico. Com esse cilindro de BMST40 foram realizadas medidas dielétricas na região de micro-ondas sendo observada uma permissividade (ϵ'_r) de 9,96 e uma tangente de perda ($\text{tg } \delta$) igual a $3,94 \times 10^{-3}$. Além disso, foi feita a avaliação da estabilidade térmica do compósito, sendo observado um valor de $\tau_f = +98$ ppm/°C demonstrando que a adição causou um aumento na estabilidade do STO, uma vez o valor de τ_f obtido foi mais próximo do zero do que o STO puro ($\tau_f = +1650$ ppm/°C). Também foi avaliado o comportamento do compósito atuando como antena ressoadora dielétrica (DRA), sendo observado que o material apresentou ganho, eficiência e directividade similares aos de outros materiais publicados na literatura, demonstrando assim que o compósito proposto poderia ser usado em aplicações na banda C.

Palavras-chaves: antena ressoadora dielétrica (DRA); propriedades dielétricas; compósito cerâmico.

INTRODUÇÃO

As cerâmicas avançadas fazem parte de uma classe de materiais avançados que vêm sendo objeto de pesquisa devido a sua grande gama de aplicações tecnológicas em diversas áreas do conhecimento tais como na área de telecomunicações, saúde, meio ambiente, energia, dentre outras (BALAMURUGAN; LEE; SUBRAMANIA, 2013; COOPER; BRANDON, 2017; WANG et al., 2020; WU et al., 2020).

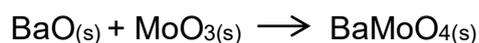
Materiais cerâmicos apresentam elevada estabilidade térmica e química, resistência mecânica, apresentam propriedades magnéticas e algumas são até condutoras (ou supercondutoras). No entanto, a possibilidade de alteração das suas propriedades é o que torna as cerâmicas matérias tão interessantes para aplicações na indústria e em outras áreas do conhecimento (CALLISTER, 2018; CARTER; NORTON, 2013).

Dentre as cerâmicas com propriedades interessantes que são muito estudadas na literatura é possível destacar os molibdatos, que apresentam uma fórmula geral $XMoO_4$ onde X pode ser cátions divalentes tais como Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ou Pb^{2+} em um sistema tetragonal, em que têm sido bastante pesquisados devido às suas diversas aplicações tecnológicas, tais como materiais supercondutores, materiais luminescentes, dentre outros (KAROLEWICZ; TOMASZEWICZ; KOCHMAŃSKI, 2019; NOGUEIRA et al., 2023; YANG et al., 2009; YB et al., 2019; YUHANG et al., 2018).

Dentre os molibdatos destacam o $BaMoO_4$ chamado de molibdato de bário uma vez que esse material tem propriedades que o tornam adequado para aplicações na região de micro-ondas com baixa permissividade, na faixa de 7 a 11. Além disso, possui baixa perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) em torno de $2,7 \times 10^{-4}$ a $1,1 \times 10^{-4}$ e coeficiente de temperatura relativamente pequeno da frequência ressonante em torno de -57 a -87 ppm/ $^{\circ}C$ (YANG et al., 2009; YB et al., 2019; YUHANG et al., 2018).

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese da cerâmica BaMoO₄ (BMO) foi realizada através da síntese no estado sólido, sendo que os reagentes BaO e MoO₃ (pureza ≥ 99%) foram pesados em quantidades estequiométricas. Em seguida, os reagentes foram moídos usando recipientes de poliacetal com esferas de óxido de zircônio (ZrO₂) por 4 h. A reação de formação do BMO é apresentada equação abaixo:



O material moído obtido foi calcinado a 500°C por um período de 4 h em forno resistivo da marca JUNG, sendo que após a calcinação foi feita a adição de 40% em massa da fase SrTiO₃ para que dessa forma fosse obtido o compósito BMST40. As amostras pura de BMO e o compósito BMST40 foram prensadas na forma de cilindros usando uma pressão de 20 MPa, sendo que essas amostras foram submetidas a um processo de sinterização, onde a amostra de BMO foi sinterizada a 900 °C por 4 h, enquanto o compósito foi sinterizado BMST40 a 1250 °C pelo mesmo período de 4 h. Depois de realizado o processo de sinterização, os materiais foram usadas nas medidas dielétricas na região de micro-ondas usando a técnica do Hakki-Coleman, onde foi utilizado um analisador de rede modelo HP8716ET da marca Agilent.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios-X

A figura 1 apresenta o difratograma refinado da amostra de BMO calcinado, onde é possível observar um baixo valor residual obtida pela diferença entre o perfil teórico e o experimental confirmando que a existência apenas da fase BaMoO₄, sendo usado no refinamento a microficha COD 2300459; grupo espacial I41/a.

Os parâmetros do refinamento Rietveld obtidos para esse refinamento fora $\chi^2 = 1,24$; $R_{wp} = 5,24\%$ e $R_{Bragg} = 8,72\%$ confirmando a obtenção do BMO como fase pura. Para que o refinamento de um material seja considerado como

confiável é necessário que os valores de cada um dos parâmetros de refinamento se encontrem dentro de uma faixa de confiabilidade de acordo com o parâmetro avaliado. Para o caso do parâmetro χ^2 os valores se encontram entre 1,0 e 2,0%; enquanto que o R_{wp} os valores são aceitáveis quando se encontram entre 10 e 20%. Por fim, para o parâmetro do R_{Bragg} é considerado aceitável quando possui um valor menor do que 9% (TOBY, 2006; XU et al., 2022).

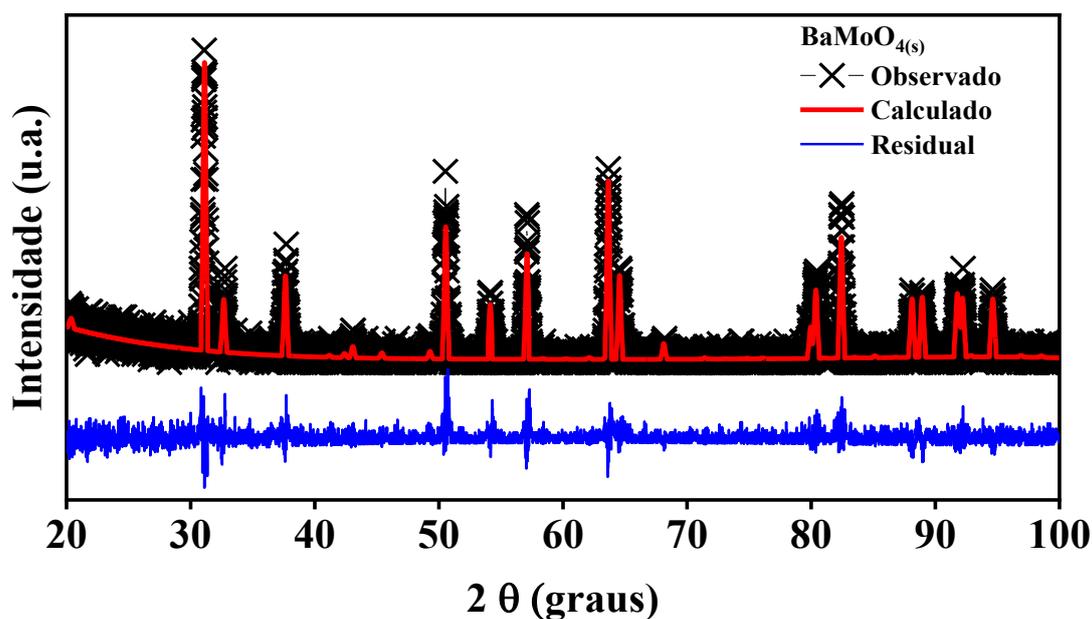


Figura 1. Difratograma refinado do BMO sintetizado nesse trabalho.

Os demais parâmetros obtidos pelo refinamento de Rietveld para a amostra de BMO são demonstrados na Tabela 1.

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

a	5,5777 Å	b	5,5777 Å	c	12,8228 Å
α	90,00°	β	90,00°	γ	90,00°

Com relação as propriedades dielétricas na região de micro-ondas, foram obtidos os seguintes valores Com esse cilindro foram realizadas medidas dielétricas na região de micro-ondas sendo observada uma permissividade (ϵ'_r) de 7,25, tangente de perda ($\text{tg } \delta$) igual a $6,72 \times 10^{-4}$ e um valor do $T_f = - 43,56 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ (CHAVES, 2023).

Para o compósito BMST40 foram observados valores de $\epsilon'_r = 9,96$, tangente $\text{tg } \delta = 3,94 \times 10^{-3}$ e um valor do $T_f = + 98,00 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$. Os resultados demonstram que a adição de STO causou um aumento nos valores de todas as propriedades dielétricas do BMO o que é um resultado interessante uma vez que para muitas aplicações se busca um maior valor de permissividade, mas com tangente de perda na ordem de 10^{-3} (SEBASTIAN, 2008).

Medidas de monopolo foram realizadas para estudar o comportamento do compósito BMST40 operando como uma antena ressoadora dielétrica (DRA). Na figura 2 é apresentado o coeficiente de reflexão da amostra BMST40, onde se observa que a mesma opera abaixo de -10 dB que é um dos requisitos para que um material possa atuar como uma antena ressoadora dielétrica (DRA). Além disso, observa-se que a antena opera na frequência de $4,83 \text{ GHz}$ e apresenta um valor de 547 MHz de largura de banda para o compósito avaliado.

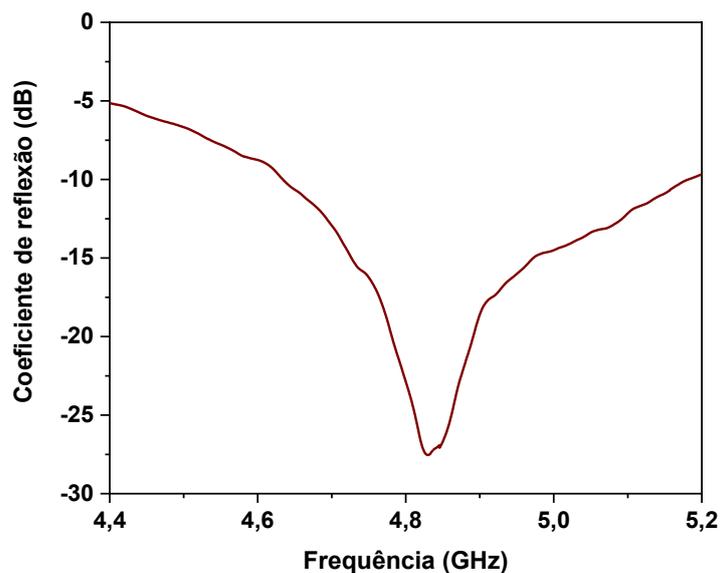


Figura 2. Coeficiente de reflexão para o compósito BMST40.

Os dados obtidos nas medidas de monopolo foram usados para alimentar o software HFSS® (High Frequency Structural Simulation) da Ansoft Corporation e assim foi possível realizar o estudo de simulação numérica para a obtenção dos parâmetros de campo distante desse material.

Para a simulação numérica são usados os valores de permissividade (ϵ'_r) e tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) obtidos pelo método Hakki-Coleman bem como são informados as dimensões da DRA testada. No processo de simulação também são inseridos os gaps de ar gerados pelas imperfeições do cilindro cerâmico, plano de terra e da sonda para que a simulação se aproxime ao máximo do sistema teste.

Concluída a simulação da amostra BMST40, foram obtidos valores de campo distante sendo que para essa amostra foi obtido um ganho de 4,25 dBi, eficiência acima de 80%, demonstrando que o material avaliado pode operar como disposto que opera na banda C da região de micro-ondas podendo ser aplicado internet de banda larga via satélite, GPS, dentre outras possibilidade de aplicação.

CONCLUSÃO

Neste estudo foi feita a adição de 40% de SrTiO₃ (STO) em BaMoO₄ (BMO) para obtenção de um novo composto. A análise estrutural foi realizado por meio da técnica de difração de raios-X seguido do refinamento de Rietveld demonstrando que o BMO foi sintetizado como fase pura sem a presença de fases secundárias.

Quanto ao estudo dielétrico na região de micro-ondas, foi possível observar que a adição de STO fez com que os valores de permissividade e tangente de perda aumentassem. Sendo que o aumento na permissividade é algo interessante para aplicações em micro-ondas.

O composto BMST40 também foi avaliado como antena, onde foi observado valores dos parâmetros de campo distante próximos aos de maiterias publicados na literatura. Sendo observados, largura de banda de 547 MHz, ganho de 4,25 dBi, eficiência acima de 80%, operação na frequência de 4,83 GHz, demonstram que a amostra BMST40 indicando que esse material pode atuar em dispositivos que operem na banda C da região de micro-ondas podendo ser aplicado internet de banda larga via satélite, GPS, dentre outras possibilidade de aplicação.

REFERÊNCIAS

- BALAMURUGAN, C.; LEE, D. W.; SUBRAMANIA, A. Preparation and LPG-gas sensing characteristics of p-type semiconducting LaNbO₄ ceramic material. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 58–64, 2013.
- 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.].
- CHAVES, F. A. N. **Síntese e caracterização da matriz BaMoO₄ e seus compósitos (CaTiO₃, BiCu₃Ti₃FeO₁₂, Li₂TiO₃) para aplicações em componentes na região de micro-ondas e radiofrequência**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2023.
- COOPER, S. J.; BRANDON, N. P. **Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability**. [s.l.: s.n.].
- KAROLEWICZ, M.; TOMASZEWICZ, E.; KOCHMAŃSKI, P. Influence of Pr³⁺-doping and Mn²⁺ co-doping on structural and optical properties of calcium molybdate-tungstates. **Materials Letters**, v. 253, p. 396–400, out. 2019.
- NOGUEIRA, F. E. A. et al. Evaluation of the Dielectric Properties of CaMoO₄–TiO₂ Composites for Microwave Applications Under Temperature Variation. **Journal of Electronic Materials**, v. 52, n. 4, p. 2843–2851, 8 abr. 2023.
- SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. [s.l.] Elsevier Science, 2008.
- TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 01, p. 67–70, 1 mar. 2006.
- WANG, X. et al. Optical transition and luminescence properties of Sm³⁺ -doped YNbO₄ powder phosphors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 2, p. 1037–1045, 11 fev. 2020.
- WU, Y. et al. Energy transfer and cross-relaxation induced multicolor upconversion emissions in Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ doped double perovskite La₂ZnTiO₆ phosphors. **Journal of Rare Earths**, v. 38, n. 2, p. 130–138, fev. 2020.
- XU, X. et al. Phases, Structures, and Electrical Properties of Li-Doped LaNbO₄ Materials. **physica status solidi (a)**, v. 219, n. 8, p. 2100748, 4 abr. 2022.

YANG, P. et al. Uniform $\text{AMoO}_4\text{:Ln}$ ($\text{A}=\text{Sr}^{2+}$, Ba^{2+} ; $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+}) submicron particles: Solvothermal synthesis and luminescent properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 9, p. 2510–2520, 2009.

YB, B. et al. Characterization and multicolor upconversion emission properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 272, n. February, p. 87–95, 2019.

YUHANG, X. et al. Luminescence properties of Eu^{3+} doped BaMoO_4 transparent glass ceramics. v. 500, n. July, p. 243–248, 2018.

Analysis of the effect of BaMoO₄ addition on the microwave dielectric properties of SrTiO₃ 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

In this work, the dielectric properties of the ceramic composite of strontium titanate (SrTiO₃) with barium molybdate (BaMoO₄) were studied. The SrTiO₃ (STO) ceramic used was a commercial reagent of high purity, while BaMoO₄ (BMO) was synthesized through the solid state reaction method. The composite was obtained by the direct addition of 40% of BMO over STO (BMST40) followed by a homogenization step performed by mechanical maceration. The material obtained was pressed using a pressure of 20 MPa and then sintered at a temperature of 1250 °C for 4 h to obtain a ceramic cylinder. With this cylinder, dielectric measurements were performed in the microwave region, and a permittivity (ϵ'_r) of 9.28 and a loss tangent ($\text{tg } \delta$) equal to 3.94×10^{-3} were observed. Furthermore, the thermal stability of the composite was evaluated, and a value of $\tau_f = +98$ ppm/°C was observed, demonstrating that the addition caused an increase in the stability of the STO, since the value of τ_f obtained was closer to zero than the pure STO ($\tau_f = +1650$ ppm/°C). The behavior of the composite acting as a dielectric resonator antenna (DRA) was also evaluated, and it was observed that the material presented gain, efficiency and directivity similar to those of other materials published in the literature, thus demonstrating that the proposed composite could be used in C-band applications.

Keywords: dielectric resonator antenna (DRA); dielectric properties; ceramic composite.