ESTUDO DIELÉTRICO DA CERÂMICA BASEADA NO NIOBATO DE ESTRÔNCIO E COBALTO (Sr₂CoNbO₆) E SUA APLICAÇÃO COMO ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA

J.E.V. de Morais^{1,2}, J. A. C. Neves,^{1,2} M. A. S. Silva²; Sales, J.C²; A. S. B. Sombra²

¹ Departamento de Engenharia de Teleinformática, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, CEP: 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil

² Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM),
Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Caixa Postal 6030, CEP:
60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil

Aplicações de cerâmicas dielétricas em setores de telecomunicações vem crescendo nos últimos anos devido as propriedades dielétricas apresentadas pelas cerâmicas em faixas de radiofrequência e micro-ondas em comparação aos materiais metálicos. Cerâmicas do tipo perovskita vem despertando o interesse devido as suas características dielétricas diferenciadas de outros grupos cerâmicos. O SCNO (Sr₂CoNbO₆) é uma perovskita do tipo mista e que irá ser o foco deste trabalho. O SCNO foi preparado por reação de estado solido e caracterizado estruturalmente por difração de raios-x e dieletricamente pelo método de Hakki-Coleman e por espectroscopia de impedância. Os resultados obtidos por difração confirmaram a síntese do SCNO e a caracterização dielétrica mostrou que a cerâmica apresenta valores de permissividade por volta de 14 e perda dielétrica apresentou um baixo ganho que pode ser melhorado com a modificação da geometria utilizada

Palavras-chave: SCNO; propriedades dielétricas; perovskita, DRA.

1. INTRODUÇÃO.

Atualmente muitos dispositivos eletroeletrônicos que operem na faixa de micro-ondas, vem desempenhando um papel muito importante na sociedade, com um grande número de aplicações em comunicações terrestres, aérea e aeroespacial como, por exemplo, rádio, GPS, TV Digital, redes sem fio, bluethoot, radares, etc [1].

As Cerâmicas dielétricas surgiram como uma solução para dispositivos que operem na faixa de ondas milimétricas por terem perdas dielétricas muito baixas em comparação com materiais metálicos, também tem como atrativo uma boa estabilidade química. As cerâmicas dielétricas também ganharam uma grande importância na indústria de telecomunicações por permitir a miniaturização de componentes eletroeletrônicos.

1.1 PEROVSKITA.

As perovskitas são materiais constituídos de óxidos que apresentam uma formula estrutural geral do tipo ABO₃, onde os sítios A e B são cátions que podem apresentar uma grande diversidade de cargas, podendo ser cátions 2+,3+,4+, etc., como por exemplo LaMnO₃. As perovskitas apresentam uma diversidade de simetria podendo ter uma simetria cúbica, tetragonal, ortorrômbica, etc [2]. a simetria da estrutura de uma perovskita será definida pela relação entre os raios iônicos do sítio A e do sítio B. Existe um parâmetro que permite prevê se uma combinação de cátions podem originar uma perovskita e qual sua possível simetria, este parâmetro é o fator de tolerância de Goldsmith, dado pela Equação 1.

$$t = \frac{r_{A} + r_{0}}{\sqrt{2((r_{m}) + r_{0})}}$$
(1)

Onde r_A é o raio iônico do cátion que ocupa o sitio A e r_M é o raio iônico médio do(s) íon(s) que ocupa(m) o sitio B. Se o valor de t=1 a estrutura cúbica é favorecida, para valores diferentes de 1 a estrutura sofre distorções gerando simetrias ortorrômbicas e tetragonais [3]. Em perovskitas complexas dois ou mais cátions de diferentes estados de oxidação podem estar presentes em um mesmo sítio cristalino, resultando com a estequiometria geral $AM_{1-x}M_x'O_3$ ou $A_{1-x}A_x'M_{1-y}M_y'O_3$.

Estas perovskita complexas exibem interessantes propriedades tais como supercondutividade, ferroeletricidade e magnetoresistividade.

1.2 Sr₂CoNbO₆.

A perovskita complexa Sr₂CoNbO₆ (SCNO) apresenta um fator de tolerância de Goldsmith 1,07, o que mostra que a simetria esperada para o SCNO deva ser próxima de uma simetria cúbica, mas alguns trabalhos revelam que o SCNO pode assumir simetrias tanto tetragonal ou cúbica [4], os arranjos cristalinos para as duas simetrias são relatadas na literatura [4]. O SCNO apresenta altas constantes elétricas a baixas frequências (RF). Neste trabalho estudou-se a síntese do SCNO através de método cerâmico, também se estudou as propriedades dielétricas na região de radiofrequência e micro-ondas, foi analisado também o comportamento do SCNO como uma antena ressoadora dielétrica (DRA) através de simulação numérica.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A síntese do SCNO foi realizada através da pré-calcinação dos reagentes para remoção de umidade a 500° C / 3h. Os reagentes foram devidamente pesados seguindo a estequiometria para a reação proposta na Equação 2, misturados em almofariz com posterior moagem em um moinho planetário de alta energia em reatores de poliacetal com esferas de óxido de zircônio por 6h. Os reagentes moídos foram calcinados em fornos tipo mufla. Várias condições de calcinação foram testadas como temperatura de calcinação variando de 850° C a 1220° C. Os Tempos de calcinação também foram testados, assim tempos de calcinação compreendendo entre 2 h a 6 h foram testados, todos os processos de calcinação testados foram realizado com taxa de aquecimento de 5°C/min.

$$Srco_{3} + 0.5co_{2}O_{3} + Nb_{2}O_{5} \Rightarrow Sr_{2}CoNbO_{6} + 2cO_{2}(2)$$

A técnica de difração de raios-x foi utilizada para confirmar a presença da fase cristalina nos produtos obtidos nos processos de calcinação testados. Os padrões foram coletados usando a radiação Cu – K α (λ = 1,540562 nm), com o equipamento operando em 40KV e 25mA (max.) na geometria Bragg – Brentano com um passo de 0,02º sobre uma faixa angular de 20º - 110º (20). Os difratogramas obtidos foram analisados através do refinamento Rietveld, onde o acompanhamento da evolução

57º Congresso Brasileiro de Cerâmica 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica 19 a 22 de maio de 2013, Natal, RN, Brasil

dos parâmetros de refinamento (Rwp, S, etc) foi realizado para confirmação da formação da fase cristalina do SCNO[5]. A Caracterização dielétrica foi feita através do SCNO em forma de pastilhas e cilindros cerâmicos, onde estes foram obtidos pelo processo de sinterização do SCNO previamente moldado em um molde metálico sobre pressão constante em uma prensa uniaxial, a temperatura utilizada no processo de calcinação foi de 1220°C por 2 horas. As Técnicas experimentais utilizadas visando estudar as propriedades dielétricas das amostras produzidas foram a Espectroscopia de Impedância através da análise do SCNO como um capacitor de placa paralelas em um analisador de impedância da Agilent modelo E4991A para o estudo das propriedades dielétricas na região de radiofrequência. Para região de micro-ondas as propriedades dielétricas foram obtidas pelo método de Hakki-Coleman através da análise do modo transversal elétrico (TE₀₁₁) em um analisador de rede da Agilent modelo N5230A. O estudo de antena do SCNO foi realizado através de uma antena ressoadora dielétrica, com geometria cilíndrica e alimentada lateralmente por uma sonda coaxial. Os parâmetros de reflexão da antena (S11) e as impedâncias de entrada foram obtidas através de um analisador de rede da Agilent modelo N5230A, os parâmetros de campo distante da antena foram obtidos mediante simulação numérica em software da Ansys HFSS ®.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MATERIAIS DIELÉTRICOS

A permissividade relativa do material mostra (ε_r) sua capacidade de armazenamento de energia quando um potencial é aplicado através dele. Ele é relacionado com as propriedades macroscópicas como polarização ou capacitância. Para miniaturização de circuito deseja-se trabalhar com um material de constante dielétrica elevada. Isto é possível porque o comprimento de onda do ressoador dielétrico é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua permissividade.

$$\lambda d = \frac{\lambda o}{\sqrt{\varepsilon r}} \tag{3}$$

 λd é o comprimento de onda no dielétrico e λo é o comprimento de onda no vácuo. Para ressoar no modo fundamental a dimensão da amostra dielétrica deve ser um múltiplo de meio comprimento de onda no dielétrico. Se o comprimento de onda for reduzido as dimensões físicas do ressoador devem ser reduzidas também.

3.3 MEDIDAS DIELÉTRICAS

A capacitância proveniente do capacitor formado pelo SCNO, C(ω), foi obtida a partir da impedância elétrica Z(ω), e é uma quantidade complexa cuja parte real e imaginária correspondem diretamente às componentes da parte real e imaginária da permissividade complexa:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \frac{A}{t} [\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)]$$
(4)

Outra importante grandeza requerida para as aplicações da engenharia é o ângulo de perda δ , a partir do qual ocorre a defasagem da densidade da defasagem do fluxo elétrico D(ω) em relação ao campo E(ω). A tangente deste ângulo de perda é dada por:

$$tg\,\delta = \frac{C''(\omega)}{C'\omega} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$$
(5)

3.4 METODO RIETVELD.

A determinação de uma estrutura de um material é considerada completa quando variáveis de múltiplos padrões e parâmetros cristalográficos de um modelo tem sido refinado diante dos dados de difração observados da amostra. A técnica de refinamento é baseada na ideia sugerida em meados dos anos sessenta por Rietveld. Os dados da difração do pó experimental são utilizados sem extração das intensidades integradas individuais ou fatores de estrutura individual, e todos os parâmetros instrumentais e estruturais são refinados pela aproximação de um perfil calculado com dados observados.

3.5 SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA DRA.

Pode-se definir antena como parte de um sistema de transmissão ou recepção que é projetado para emitir ou receber ondas eletromagnéticas. Para descrever o desempenho de uma antena é necessário especificarmos alguns parâmetros: Padrão de radiação, Diretividade, Ganho e eficiência. A simulação numérica de uma antena ressoadora dielétrica (DRA) é de grande importância pelo fato de que a simulação irá fornecer valores dos parâmetros de campo distante

como ganho, eficiência, directividade, diagrama de radiação, etc. A modelagem de uma DRA que foi utilizada na simulação numérica é mostrada na Figura 1.

Fig.1: Antena Ressoadora dielétrica (DRA) sendo acoplada



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

Após o processo de calcinação em várias temperaturas, os produtos obtidos foram analisados por Difração de Raios-X, seguindo duas etapas. Numa primeira etapa os difratogramas obtidos para os produtos de cada processo de calcinação foram comparados qualitativamente, com o intuito de se observar os principais picos de difração do SCNO, como mostrado na Figura 2, os produtos obtidos para temperaturas inferiores a 1100 °C não são observados picos de difração correspondente ao SCNO, a temperaturas acima de 1100°C observa-se picos de difração que correspondem a fase cristalina do SCNO, entretanto observa-se também a existência de outros picos de difração que podem estar associadas a uma fase intermediaria, uma vez que estes picos de difração também não correspondem



Fig.2:Padrão de difração de raio - x, na faixa de temperatura de 850°C até 1220°C

A Tabela 1 também mostra os valores dos parâmetros de refinamento obtidos (R_{WP}, S, D_{Bragg}), que mostram que o refinamento realizados estão em concordância com os valores permitidos para que o refinamento seja aceitável, outros parâmetros relativos ao SCNO são mostrados na Tabela 2. O padrão cristalográfico utilizado para identificação e para ser utilizado como modelo no refinamento Rietveld foi o ICSD: 90384, cujo simetria é cúbica. Após a comparação dos difratogramas foi feito o refinamento da amostra de 1220°C (SCNO), pelo método de Rietveld a fim de se obter os parâmetros estruturais do material. Os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento são mostrados na Tabela 1.

1003-7		
R _{wp}	13,7%	a 3,942301
S	1,31	b 3,942301
R _{bragg}	2,48	c 3,942301

Cúbica

Pm3m

Simetria

Grupo Espacial

Tabela 1 – Dados do refinamento Rietveld para a amostra SCNO padrão obtido a partir da difração de raios-X

O parâmetro Rwp teve um valor bastante satisfatório (Rwp = 13,7%) outros parâmetros como o parâmetro S e o D_{Bragg} demonstram que o padrão selecionado foi o adequado, pode-se notar através da Figura 3 que não há outro picos de difração relacionado a qualquer outra fase, ratificando os resultados obtidos do refinamento Rietveld. A amostra obtida a 1220°C mostrou o melhor refinamento.



Fig.3: Refinamento de Rietveld para o SCNO

4.2 ESTUDO DIELÉTRICO.

Os estudos das propriedades dielétricas do SCNO na região de radiofrequência consistiu na medida da capacitância do SCNO, onde a pastilha feita de SCNO foi inserida entre duas placas condutoras e teve a capacitância medida em uma analizador de impedância da Agilient, na faixa de 50 MHz a 2GHz. A permissividade dielétrica do SCNO foi calculada através da Equação 4, a variação da permissividade dielétrica é mostrada na figura 4, onde pode-se notar que a permissividade dielétrica varia de 40 a 17. A perda dielétrica também foi obtida para a faixa de 50 MHz a 2 GHz, e o comportamento da perda dielétrica com a variação de frequência é mostrado na Figura 5, onde mostra que a perda do SCNO vai diminuindo com o aumento da frequência, apresentando valores abaixo de 1 em toda faixa estudada e com valor constante de 0.3 a partir de 1GHz

Fig.4: Permissividade real (ϵ'_r) do SCNO.



a(mm)	6,5	٤'	14,64
h(mm)	7,5	tg δ	2,11x10 ⁻²

Tabela 2 – Propriedades dielétricas na região de micro-ondas.

Os estudos dielétricos para região de micro-ondas foi feito através do método de Hakki-Coleman, os resultados obtidos através da analise do modo transversal elétrico (TE₀₁₁) são mostrados na tabela 2, com valores de permissividade dielétrica igual a 14,642 e perdas dielétricas de 0,021 o que ratifica os comportamentos vistos em radiofrequência, ou seja, a permissividade e a perda dielétrica caindo com o aumento de frequência.





4.2 SIMULAÇÃO NÚMERICA DA DRA.

A simulação numérica de uma DRA baseada no SCNO foi realizada seguindo o modelo mostrado na Figura 1, ou seja, uma DRA cilíndrica alimentada lateralmente por uma sonda coaxial. Foram obtidas experimentalmente a perda de retorno e as impedâncias de entrada da DRA para que fosse possível a validação da simulação numérica realizada. A perda de retorno simulada mostrou uma boa concordância com o resultado experimental apresentado pequenos erros em relação a frequência de operação (0.129%) e do coeficiente de reflexão (2.998%), vide tabela 3.

Fig.6. Perda de retorno x frequência

Tabela 3: Parâmetros obtidos através do HFSS



а	6,5	Ganho	1,07
h	7,5	Eficiência	29,76
٤ _r	18,	Directividade	3,59
Tg δ	0,2		
f _{r Experim.}	4,649	S11 _{Experimental}	-27,35
<i>f</i> _{r Simulado}	4,643	S11 _{Simulado}	-28,17
Erro(%):	0.129	Erro (%):	2.998
Z' Experim.	103,23	BW Experimental	1,173
			(GHz)
Z' _{Simulada}	106,87	BW _{simulada}	1,25 GHz
Erro(%):	3,526%	Erro(%):	2,998%

As impedâncias de entradas simuladas e experimentais são mostradas na tabela 3, a impedância real tanto a simulada quanto a experimental mostraram valores muito superior a 50 ohms (Exp.= 103,23 Ohms, Sim.=106,87 Ohms), mostrando que o casamento de impedância não é o ideal. Os parâmetros de campos distante obtidos através da simulação mostram que uma antena ressoadora dielétrica feita a partir do SCNO mostra que a antena tem um baixo ganho e boa eficiência, isto devido provavelmente a grande perda dielétrica do material, entretanto a DRA mostrou uma grande largura de banda por volta de 1,2 GHz. Os parâmetros dielétricos utilizados na simulação não foram os obtidos pelo método de Hakki-Coleman uma vez que estes valores não mostraram concordância com os resultados obtidos pela simulação numérica, a alteração dos parâmetros dielétricos são justificados pelo fato de que a permissividade e a perda dielétrica serem função da frequência, assim era esperado que pelo mesmo comportamento mostrado nas figura 4 e 5 e pelos dados obtidos pelo método de Hakki-Coleman ($f_0 = 7,79$ GHz) que a perda e a permissividade apresentada na antena (f = 4,64 GHz) fossem diferentes. Observando os resultados simulados o a DRA de SCNO obtida neste trabalho apresenta ressonância na faixa de 4,64GHz, que está compreendida entre a faixa de frequência da banda C (4 – 8 GHz). A perda de retorno para os dados simulados está em boa concordância com os valores experimentais mostrados na tabela.

Fig.7: Impedância de entrada



5.0 CONCLUSÃO.

A análise por difração de Raios-X (DRX) da amostra de SCNO, através do refinamento de Rietveld confirmou a fase do Sr_2CoNbO_6 com estrutura cristalina cúbica para um ajuste com $R_{WP} = 13,7\%$. O estudo dielétrico em radiofrequência feita em temperatura ambiente, mostrou que a permissividade ε'_r e tg δ mostrou dependência com a frequência. Abaixo de 50 MHz o SCNO apresenta alta constante dielétrica e acima de 1 GHz as constantes estão próximas de 17. Com a tangente de perda ocorre o mesmo processo, sendo que acima de 1 GHz as perda estão na ordem de 1×10^{-1} . A simulação da antena com o HFSS apresentou resultados bastante concordantes com os experimentais. O baixo ganho e pequena eficiência apresentada pela DRA podem ser melhorados com a admissão de uma nova geometria ou com um melhor casamento de impedância da antena, pois como visto na medida experimental e pela medida simulada a impedância está maior do que 50 Ohms.

REFERÊNCIAS

[1] M. T. Sebastian (Eds.). Dielectric Materials for Wireless Communications. 1nd. Edition. Elsevier Ltd. (2008).

[2]M.T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, K. R. Poeppelmeier, Prog. Solid State Chem 22 (1993) 197.

[3] J. Bashir, R. Shaheen, Solid state Sciences 13 (2011) 993.

[4] [16] K. Yoshi, J. Solid State Chem. 151 (2000) 294 and J. Alloys and Compd., 307 (2000) 119.

STUDY OF DIELECTRIC CERAMICS BASED NIOBATE STRONTIUM AND COBALT (Sr₂CoNbO₆) AND DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA APPLICATION

J.E.V. de Morais^{1,2}, J. A. C. Neves,^{1,2} M. A. S. Silva²; Sales, J.C²; A. S. B. Sombra²

ABSTRAT

Applications of ceramic dielectric in the telecommunications has been growing in recent years due to the dielectric properties presented by ceramic in RF and microwave ranges compared to metallic materials. Perovskite-type ceramics has stimulated the interest because of its features dielectric ceramic differentiated from other ceramics groups. The SCNO (Sr_2CoNbO_6) is a perovskite-type mixed and that will be the focus of this work. The SCNO was prepared by solid-state reaction and characterized structurally by x-ray diffraction and and their dielectric properties was measured by the method of Hakki-Coleman and impedance spectroscopy. The results obtained by x-ray diffraction confirmed that synthesis of SCNO and dielectric characterization showed that the ceramic has values of permittivity about 14 and dielectric loss in the range 1×10^{-2} . The SCNO acting as a dielectric resonator antenna exhibited a low gain that can be improved by modifying the geometry used.

Keywords: SCNO; dielectric properties; perovskite, DRA.