

EFEITO DA ADIÇÃO DE 5% DE ZnO SOBRE AS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA CERÂMICA LaNbO₄

J. P. C. do Nascimento¹; J. E. V. de Moraes²; D. V. M. Paiva¹; B. A. Fontenele³;
A. J. M. Sales²; J. C. Sales⁴; M. A. S. Silva⁵; A. S. B. Sombra⁵.

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará (UFC).

²Departamento de Teleinformática (DETI), Universidade Federal do Ceará (UFC).

³ Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Ceará (UFC).

⁴ Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA).

⁵ Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM).

Endereço Postal Autor: Universidade Federal do Ceará, Av. Mister Hull, s/n, Campus do Pici - Bloco 930, CEP: 60455-760 - Fortaleza-CE Brasil.
e-mail: jpquimico2@hotmail.com

RESUMO

Muitas pesquisas têm sido realizadas buscando materiais que apresentem excelentes propriedades dielétricas. Dentre esses materiais destaca-se o LaNbO₄, já que este material possui propriedades interessantes nas mais diversas áreas como optoeletrônica; dispositivos eletrônicos; etc. O objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização estrutural e dielétrica da cerâmica LaNbO₄ (LNO) pura e com adição de 5% de ZnO. O LNO foi obtido através do método reacional do estado sólido e a adição de ZnO foi realizada sobre o LNO calcinado. Preparou-se amostras para serem sinterizadas a 1250°C por 6 hs e foi feito um estudo das propriedades dielétricas. Os resultados demonstraram que a adição causou efeito positivo na permissividade devido aumento de 16,82 para 19,65. Já a tangente de perda foi afetada negativamente, pois o valor dessa propriedade passou de $5,49 \cdot 10^{-4}$ para $4,58 \cdot 10^{-3}$.

Palavras-chave: LaNbO₄, óxido de zinco, difração de raios - X.

INTRODUÇÃO

Dentre os diversos tipos de materiais cerâmicos reportados na literatura, é possível destacar a família de orto-niobatos de terras-raras, cuja fórmula pode ser escrito de forma genérica como $RENbO_4$, em que RE representa o íon terra-rara ^(1,2).

Os niobatos recebem destaque, devido ao fato de que não possuem uma estrutura espacial de investigação complexa e por apresentarem um processo de síntese relativamente simples. Sendo associado a essa família de compostos, uma série de aplicações em diversas áreas ^(3,4). Esses materiais possuem na temperatura ambiente uma estrutura do tipo fergusonita com um sistema cristalino monoclinico. Sendo que estes sofrem uma transição de fase quando submetido a uma temperatura entre 400 e 500°C, passando a apresentar uma estrutura do tipo scheelita com um sistema cristalino tetragonal ^(1,2,4).

O ortho-niobato de lantânio, $LaNbO_4$, possui um valor de permissividade (ϵ) de 19,3; tangente de perda ($tg \delta$) de $2,75 \cdot 10^{-4}$; coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) de $9 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ e um fator de qualidade vezes a frequência (Q_f) acima de 50.000 GHz ^(1,2). Além das propriedades dielétricas citadas, ele apresenta outras características que fazem com que essa substância possua diversas aplicações em diferentes áreas, tais como uso em células-solares; sensor de hidrogênio; optoeletrônicas; dentre outras ^(3,4).

Devido à grande gama de aplicações apresentadas por essa cerâmica, ela vem sendo muito estudada por diversos grupos de pesquisa, a fim de se obter novas melhorias para diferentes aplicações desse material.

Nesse trabalho foi realizado um estudo para observar o comportamento das propriedades dielétricas após ser feita a adição 5% em massa de óxido de zinco. Esse material foi escolhido para auxiliar no processo de densificação da cerâmica e dessa forma trazer melhorias nas propriedades dielétricas. Além das medidas dessas propriedades, também foi realizada análises utilizando a técnica de Difração de Raios-X (DRX) seguida do Refinamento de Rietveld para identificação e análises das fases presentes no material a fim de observar se a adição de óxido de zinco trouxe alguma mudança na estrutura da cerâmica $LaNbO_4$.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do composto LaNbO_4 foi realizada através da reação no estado sólido, usando quantidades estequiométricas dos reagentes La_2O_3 (Vetec, 99,99%) e Nb_2O_5 (99,99%, Aldrich). Os reagentes foram moídos em um moinho planetário Fritsch Pulverisette 5 de alta energia operando com uma velocidade angular de 360 rpm. A moagem foi realizada pelo período de 3 hs em temperatura ambiente usando esferas de zircônio (ZrO_2) dentro de recipientes feitos de poliacetal.

O objetivo dessa etapa é promover maior homogeneização dos reagentes de partida e ativação do pó, devido a diminuição do tamanho do grão e com isso causando um aumento na área superficial. O material moído foi então levado para ser calcinado na temperatura de 1100°C por 3h em um forno resistivo, operando com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Realizada a etapa de calcinação, foi feita uma análise da estrutura do material através da técnica de Difração de Raios-X (DRX) usando um difratômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB fabricado pela Rigaku constituído de um gerador de Raios-X operando a 40 kV e 40 mA, com tubo específico de radiação de cobre usando a geometria de Bragg – Brentano numa taxa de $0,013^\circ/\text{min}$ e uma faixa linear de 2θ de 20° a 70° . A confirmação e caracterização da estrutura cristalina da fase LaNbO_4 foi feita usando o programa DBWS9807a que utiliza o método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas. Confirmada a fase LaNbO_4 , realizou-se a adição de óxido de zinco (Vetec, 99%) a 5% em massa, com o objetivo de aumentar a densidade do material e verificar o seu efeito sobre as propriedades dielétricas na região de microondas.

Para realizar essas medidas, tanto da fase pura como da que sofreu adição de óxido de zinco, os materiais foram colocados dentro de um molde de aço inox e usando-se uma prensa isostática foi feita a aplicação de uma pressão de 10 MPa durante cinco minutos para que o materiais fossem conformados na forma geométrica cilíndrica. Depois de submetido a essa pressão, os cilindros foram levados ao forno para serem sinterizados na temperatura de 1250°C por um período de 6 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma obtido para a amostra sintetizada de LNO é apresentado junto com o padrão de difração ICSD nº 10123 na Figura 1. Fazendo uma análise qualitativa, é possível observar que existe uma boa concordância entre os picos mais intensos da amostra com o do padrão, bem como concordância com o perfil de difração de outros trabalhos empregando o mesmo material. Isso confirma que foi obtida a fase $\text{LaNbO}_4^{(1,2,5)}$.

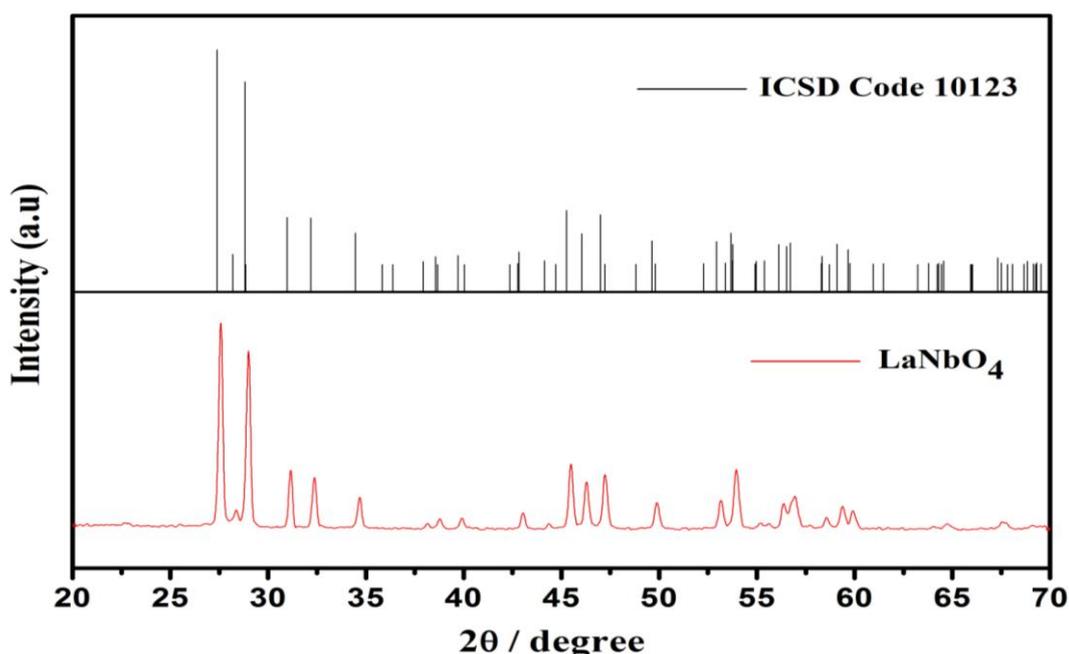


Figura 1 – Comparativo do padrão de difração do LaNbO_4 calcinado e a amostra ICSD nº10123.

A análise quantitativa da amostra calcinada foi realizada utilizando o método de refinamento de Rietveld e os resultados obtidos para os parâmetros estruturais do refinamento e para os índices de confiança R_{wp} , R_{exp} e S (“Goodness-of-fit”) são apresentados na tabela 1.

Analisando os valores dos parâmetros, observa-se que o refinamento realizado usando a estrutura LaNbO_4 possui boa confiabilidade, já que todos os parâmetros se encontraram dentro dos valores considerados adequados para um bom refinamento (6,7).

Tabela 1 – Parâmetros Estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld para o LNO.

a	5,5556	b	5,2011	c	11,5237
α	90,00	β	86,03	γ	90,00
R_p	6,47	R_{wp}	9,76	R_{exp}	7,31
S	1,43	R_{Bragg}	5,60	Grupo espacial I 1 1 2/B	
Densidade (g/cm ³)	5,92	Massa (%)	100,00	Molar (%)	100,00

Ainda com respeito ao refinamento, na Figura 2 é apresentada a diferença entre os valores experimental e o calculado pelo programa DBWS9807a. Por essa figura, é possível observar que em praticamente todos os picos do difratograma a diferença foi muito pequena. Esse fato retifica que o refinamento realizado usando a fase monoclinica $LaNbO_4$ possui boa confiabilidade.

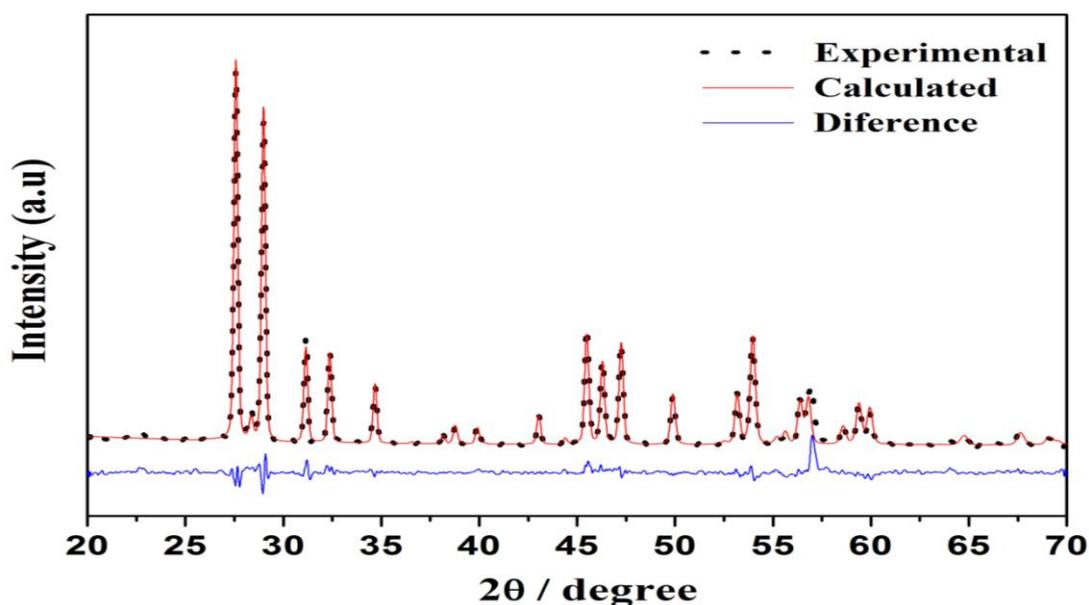


Figura 2 – Diferença entre os valores experimental e calculado obtido a partir do refinamento de Rietveld.

Também foi realizada uma análise na amostra com adição de ZnO utilizando a técnica de difração de raios-x. O resultado obtido para essa amostra é apresentado na Figura 3 junto com o padrão de difração fase LNO pura.

É possível observar que a adição de zinco não causou alteração na estrutura cristalina da fase LNO, já que existe uma grande similaridade entre o padrão de

difração das amostras pura e adicionada com zinco. Dessa maneira, pode-se dizer que o óxido de zinco que foi adicionado se encontra presente no material como uma segunda fase.

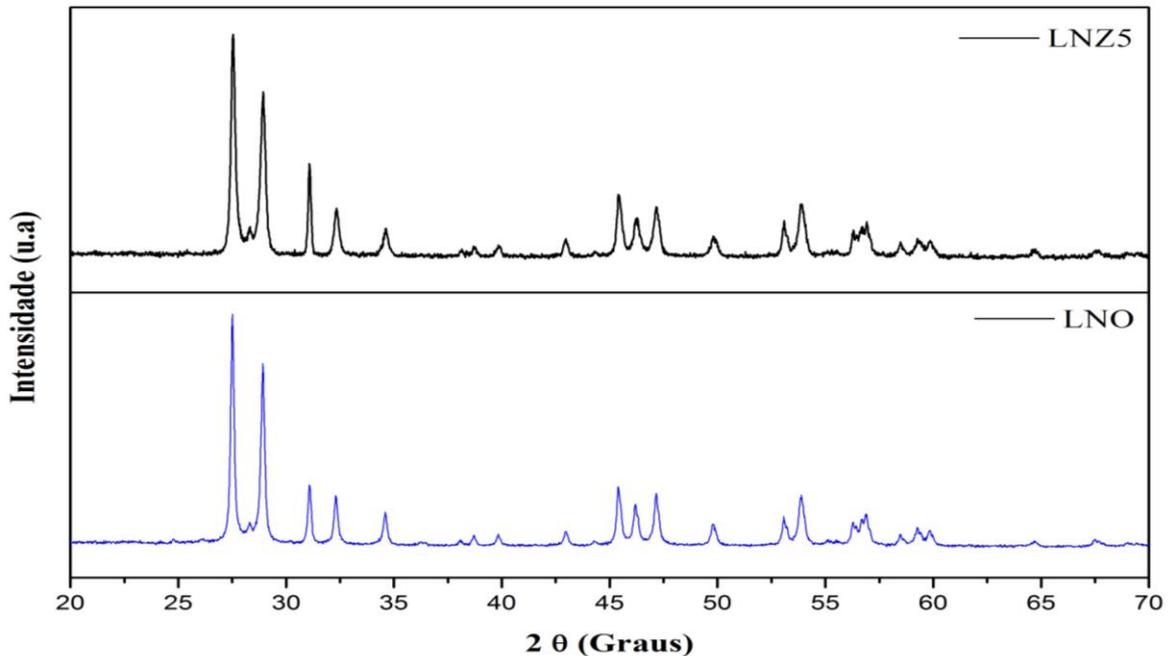


Figura 3 – Difratoograma da amostra LaNbO_4 pura comparada com a amostra adicionada com 5% de ZnO .

Também realizado o cálculo da densidade dos materiais sintetizados para verificar se a adição de ZnO causou alguma melhoria na densificação o material. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 2, sendo que a densidade relativa foi calculada considerando os resultados obtidos pela difração de raios-x.

Tabela 2 - Resultados de picnometria obtidos para as amostras com e sem adição de ZnO .

Amostra	Raio (mm)	Altura (mm)	Densidade relativa (%)
LNO 1250	7,67	7,39	87,16
LNZ5,0	7,21	7,32	94,58

Observa-se que com a adição de ZnO houve um aumento no valor da densidade relativa. Esse resultado é coerente, já que na temperatura de sinterização utilizada neste trabalho (1250°C) o óxido de zinco atua como fundente e dessa forma ele causa uma maior densificação no material ⁽⁹⁾.

Foram feitas medidas das propriedades dielétricas na região de microondas para verificar o efeito da adição de ZnO. Essas medidas foram realizadas utilizando a metodologia de Hakki-Coleman, sendo que as medidas foram realizadas nos materiais possuindo a forma de cilindros cerâmicos e tendo o cuidado de verificar se a relação entre raio e altura era de aproximadamente 1:1 (raio:altura). Os resultados obtidos para as amostras adicionadas com ZnO são apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 - Valores das propriedades dielétricas obtidas para amostras adicionadas com zinco.

Amostra	Raio (mm)	Altura (mm)	Permissividade (ϵ)	tg δ
LNO	7,67	7,39	16,82	$5,49 \cdot 10^{-4}$
LNZ5	7,21	7,32	19,65	$4,58 \cdot 10^{-3}$

Pelos valores obtidos, observa-se que com a adição de óxido de zinco houve um aumento no valor da permissividade do material. Esse resultado pode ser atribuído ao aumento da densidade relativa, conforme observado nos resultados do estudo de densidade. Como a permissividade está associada com a capacidade de um material em armazenar carga, um aumento no valor dessa propriedade traz uma melhoria interessante ao material.

Quanto ao valor da tangente de perda, também é possível notar que a adição de zinco causou um aumento dessa propriedade. Esse aumento pode ser justificado pelo fato de o óxido de zinco possui uma tg δ muito maior do que o LaNbO_4 . Logo, o aumento observado para a amostra adicionada está coerente com os valores apresentados pelo LNO e ZnO ^(1,2,8). O aumento na tg δ não é desejável, já que essa grandeza está associada diretamente com a energia dissipada por um material.

CONCLUSÕES

As conclusões desse trabalho são apresentadas a seguir:

- Através da reação do estado sólido foi possível obter a fase LaNbO_4 , que foi confirmada pela técnica de Difração de Raios-X seguida do refinamento de Rietveld.
- Os resultados das propriedades dielétricas, mostraram que com a adição houve um aumento tanto no valor da permissividade, como no valor da tangente de perda.

- O aumento no valor da permissividade pode ser explicado pelo aumento na densidade relativa (como demonstrado pelas medidas de densidade), já que essa propriedade é fortemente influenciada pelo grau de densificação do material.
- O aumento observado na tangente de perda, pode ser justificado devido ao fato da fase ZnO apresentar um valor de $\tan \delta$ superior ao da fase LNO. Como o zinco se apresenta como uma segunda fase, a presença dele faz com que haja um aumento no valor dessa propriedade.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e a Universidade Federal do Ceará – UFC.

REFERÊNCIAS

- (1) LEE, H.W.; *et al.* Low-temperature sintering of temperature-stable LaNbO_4 microwave dielectric ceramics. *Materials Research Bulletin*, Vol. 45, 21-24, 2010.
- (2) KIM, D.W.; *et al.* Microwave dielectric properties of rare-earths ortho-niobates with ferroelasticity. *Journal American Ceramic Society*. Vol. 89, No 12, 3861-3864, 2006.
- (3) HAUGRUSD, R.; NORBY, T. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates. *Natural Materials*. Vol. 5, No. 3, 193-196, 2006.
- (4) XIAO, X.; YAN, B. Synthesis and luminescent properties of novel RENbO_4 : Ln^{3+} (RE= Y, Gd, Lu; Ln=Eu, Tb) micro-crystalline phosphors. *Journal of non-crystalline solids*. Vol. 351, 3634-3639, 2005.
- (5) SIQUEIRA, K.P.F.; MOREIRA, R. L.; DIAS, M. Synthesis and crystal structure of lanthanide orthoniobates studied by vibrational spectroscopy. *Chemistry of Materials*, Vol. 22, 2668-2674, 2010.
- (6) SANTOS, C.O.P; *Aplicações do Método de Rietveld*, Instituto de Química, Unesp.
- (7) PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. *Cerâmica*, Vol. 48, n. 306, p. 61-69, 2002.

(8) CHAARI, M.; MATOUSSI, A.; FAKHFAKH, Z. Structural and dielectric properties of sintering zinc oxide bulk ceramic. Materials sciences and application. Vol.2, 765-770, 2011.

(9) SEBASTIAN, M. T. (Eds.). Dielectric Materials for Wireless Communications. 1nd. Edition. Elsevier Ltd, (2008).

EFFECT OF ADDITION OF 5% OF ZnO ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF THE CERAMIC LaNbO₄.

ABSTRACT

Many researches have been conducted seeking materials that have excellent dielectric properties. Among these materials highlight the LaNbO₄, since this material has interesting properties in various areas such as optical-electronic, electronic devices; etc. The objective of this work is perform the structural characterization and dielectric of the ceramic LaNbO₄ (LNO) pure and added with 5%, of ZnO, this material was chosen because of acting as sintering aid improving on densification and as consequence on the dielectric properties of the material. The LNO was obtained by solid state reaction method and the addition of ZnO was performed on the calcined LNO. Samples were prepared to be sintered at 1250° C for 6 hours and was made a study of the dielectric properties. The results showed that the addition had a positive effect on the permittivity due to increase of 16.82 to 19.65, which increases the charge storage capacity. Already the loss tangent was negatively affected because the value of this propertie passed from $5,49 \cdot 10^{-4}$ to $4,58 \cdot 10^{-3}$ and because of this increase occur an increase in the energy dissipated by the ceramic.

Keywords: LaNbO₄, Zinc oxide, X-Ray Diffraction.