

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DA HEXAFERRITA $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22} (Co_2Y)$ PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE MICROONDAS ¹

Juscelino Chaves Sales ²
Guilherme Francisco de Morais Pires ³
José Silva de Almeida ⁴
Ana Carolina Fontenele Silva ⁵
Antônio Jefferson Mangueira Sales ⁵
Herbert de Oliveira Rodrigues ⁵
Antônio Sérgio Bezerra Sombra ⁶

Resumo

Amostras policristalinas de $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ foram preparadas pelo método convencional de reação de estado sólido. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX) apontando à obtenção de uma fase pura que concorda com o padrão da literatura. Os parâmetros de refinamento das amostras estão dentro do padrão aceitável do refinamento de Rietveld. As propriedades dielétricas em alta frequência foram analisadas pela técnica Hakki-Coleman. O efeito de PbO e Bi_2O_3 nas propriedades dielétricas de Co_2Y também foram estudadas e indicam que as amostras com PbO e PVA apresentaram melhor fator de qualidade (Q) e menor constante dielétrica (ϵ'_r) e as preparadas com Bi_2O_3 e TEOS maior constante dielétrica e menor fator de qualidade.

Palavras-chave: Hexaferrita tipo Y; Reação de estado sólido; Hakki-Coleman.

STUDY AND CHARACTERIZATION OF THE HEXAFERRITE $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (Co_2Y) TO APPLICATIONS IN MICROWAVE DEVICES

Abstract

Polycrystalline samples of $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ were prepared by standard solid-state reaction method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) pointing to the attainment of a pure phase that agrees to the standard of literature. The parameters of refinement of the samples are inside of the acceptable standard of the refinement of Rietveld. The dielectric properties in high frequency were analyzed by the Hakki-Coleman technique. The effect of PbO and Bi_2O_3 on dielectric properties of Co_2Y was also studied and they indicate that the samples with PbO and PVA presented enhanced quality of factor (Q) and minor dielectric constant (ϵ'_r) and prepared with Bi_2O_3 and TEOS enhanced dielectric constant and minor dielectric constant.

Key words: Y-type hexaferrite; Solid-state reaction; Hakki-Coleman.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Mestre em Engenharia de Materiais, Universidade Estadual Vale do Acaraú – UVA.

³ Bacharel em Física, Universidade Federal do Ceará - UFC.

⁴ Mestre em Engenharia de Teleinformática, Universidade Federal do Ceará - UFC.

⁵ Graduanda em Física, Universidade Federal do Ceará - UFC.

⁶ Doutor em Física, Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia dos Materiais – (LOCEM), Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará – UFC.

1 INTRODUÇÃO

No passado, os materiais cerâmicos eram conhecidos como cerâmicas tradicionais, cuja matéria prima era a argila e servia para utilização de porcelana, louças, telhas, tijolos, azulejos e cerâmicas de alta temperatura. Com o passar do tempo à necessidade de novas cerâmicas com propriedades promissoras para atender os sistemas de telecomunicação fez com que o estudo e conhecimento de cerâmicas magnéticas (ferritas) crescessem muito nos últimos 60 anos.⁽¹⁾ Os pioneiros no estudo dessas cerâmicas com propriedades promissoras foram Takeshe Takei e Kato no Japão, posteriormente J.L. Snock na Holanda, e hoje essas cerâmicas tem um papel fundamental na ciência e tecnologia, bem como no estudo da síntese de novos materiais.⁽²⁾

Devido ao rápido progresso nos sistemas de telecomunicação em microondas as cerâmicas magnéticas se tornaram muito atrativas para uso nesse crescente setor. As mesmas para serem utilizadas para esses fins devem possuir certas propriedades, tais como: alta permissividade para redução de tamanho, alto valor do fator de qualidade. A maior largura de banda das microondas devido a sua maior frequência faz com que elas transportem mais informações do que as de rádio. Com isso, os sistemas atuais de comunicação que incluem: telefones celulares, internet sem fio, e a comunicação via satélite utilizam-se de componentes dielétricos e magnéticos, tais como os ressoadores para acoplar, selecionar e filtrar microondas.

O estudo de novos materiais para aplicação em tecnologia atual é de muita importância. Muitos são os fatores que conduzem à substituição desses materiais, o custo é o principal, além de propriedades específicas mais promissoras que atendam a demanda de mercado.^(3,4)

Nosso trabalho tem como principal objetivo sintetizar pela rota de estado sólido através da moagem mecânica de alta energia e caracterizar a hexaferrita Co_2Y para fabricação de uma possível antena ressoadora (RA), bem como, estudar o efeito de PbO e Bi_2O_3 nas propriedades dielétricas dessa antena ressoadora.

Como principal motivação temos o crescimento do mercado da comunicação sem fio nos últimos anos devido ao volume de aparelhos telefônicos móveis. A antena é de grande importância nesses dispositivos porque é o principal componente da rede, e a antena ressoadora é de grande aplicabilidade nesses sistemas de comunicação que exige qualidade e miniaturização.⁽⁵⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

A hexaferrita tipo Y (Co_2Y) foi preparada pelo método de reação de estado sólido utilizando para isso os óxidos de partida BaCO_3 , Co_2O_3 e Fe_2O_3 com alto grau de pureza da *Aldrich*. Esses reagentes foram colocados juntos respeitando a estequiometria para a obtenção da fase desejada num moinho de bolas planetário (*Pulverisette 6*) depois da pesagem em balança eletrônica e foram moídos por 1 hora para homogeneizar e tentar tornar a mistura mais reativa. Os pós moídos foram postos em um cadinho e calcinados em um forno elétrico resistivo (*Jung - modelo N1100*) a uma temperatura de 1.050°C por três horas em ar e deixados resfriar lentamente a temperatura ambiente. Depois de calcinado os pós foram investigados por Difração de Raios-X (DRX) usando um Difrátometro para amostras policristalinas modelo *DMAXB* fabricado pela *Rigaku* (Japão) constituído de um gerador de Raios-X com potência máxima de 2 kW e tubo específico do tipo CuK_α usando a geometria de Bragg – Brentano numa taxa de $0.5^\circ/\text{min}$ e uma faixa linear

de 20° a 80° em 2 θ . A confirmação da fase (Co₂Y) e caracterização da estrutura cristalina foram feitas usando o Software *X'Pert HighScore* (Philips) e o programa *DBWS9807a* que utiliza o método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas.

Depois disso foram sinterizadas em refratários a uma temperatura de 1.150°C por 4 horas peças contendo 7 g cada dos pós calcinados usando forma rígida de 18 mm de diâmetro que foi submetida a pressão uniaxial de 1,5T durante 10 minutos. 5% dos ligantes PVA (álcool polivinil) e TEOS (tetraetilortosilicato) e concentrações de PbO e Bi₂O₃ referentes a 3%, 5% e 10% em massa das peças foram adicionados para tentar conferir melhor resultado às propriedades dielétricas das peças. As mesmas foram analisadas a partir de medidas elétricas em alta frequência feitas usando a teoria desenvolvida por Hakki-Coleman.

3 RESULTADOS

3.1 Identificação de Fase e Estrutura

Para caracterização da hexaferrita a técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi indispensável. A Figura 1 ilustra os difratogramas padrão e o obtido pela moagem mecânica de alta energia com a temperatura e tempo de calcinação para a hexaferrita. A identificação de todos os picos mais intensos no perfil de difração obtido confirma a presença isolada da fase Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ que foi investigada com o programa de identificação de fases cristalinas da Philips "*X'Pert High Score*" o qual possibilitou a pesquisa do Padrão-074487 no banco *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) da Capes que foi de fundamental importância para o posterior refinamento da amostra.

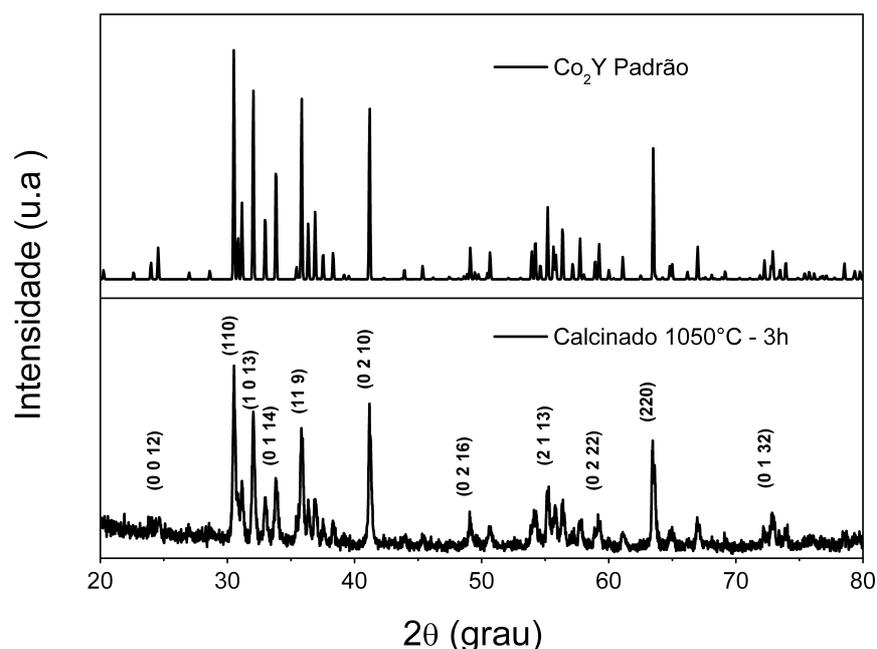


Figura 1 - Difratograma padrão e o obtido através da moagem mecânica por 1h (CuK_α, λ=1.5405 Å)

A análise quantitativa de fase feita pelo refinamento da amostra é apresentada na Figura 2, e confirma o aparecimento isolado da fase $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, observando uma boa concordância entre o valor observado (a) e o calculado (b), já que a diferença entre esses valores (c) obtido foi mínima.

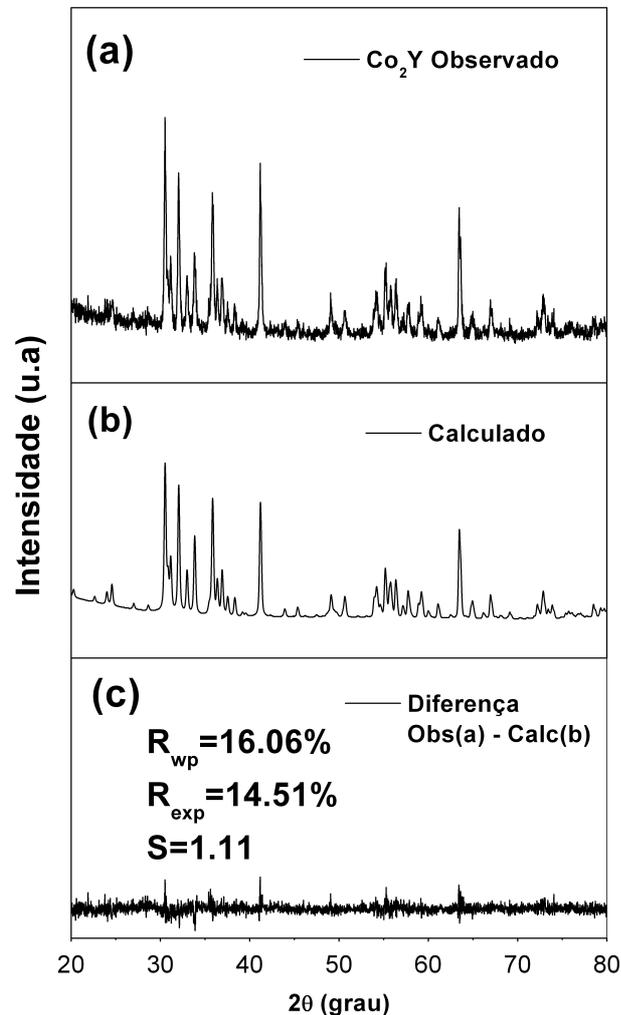


Figura 2 – Padrões de difração do refinamento de Rietveld para $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (a) Observado (b) Calculado e (c) Diferença (Observado – Calculado) ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)

3.2 Análise Dielétrica

Os resultados obtidos na análise dielétrica para Co_2Y através da técnica Hakki-Coleman são mostrados nas Figuras 3 e 4 que representam respectivamente o comportamento da constante dielétrica real (ϵ') com a mudança de concentração de PbO e Bi_2O_3 para os ligantes PVA e TEOS. E as Figura 5 e 6 representam o comportamento do fator de qualidade (Q) com a mudança de concentração de PbO e Bi_2O_3 para os ligantes PVA e TEOS respectivamente. As dimensões das amostras: e (espessura) e D (diâmetro), f_r (frequência de ressonância), ϵ'_r (constante dielétrica real) e Q (fator de qualidade) são mostrados na Tabela 1.

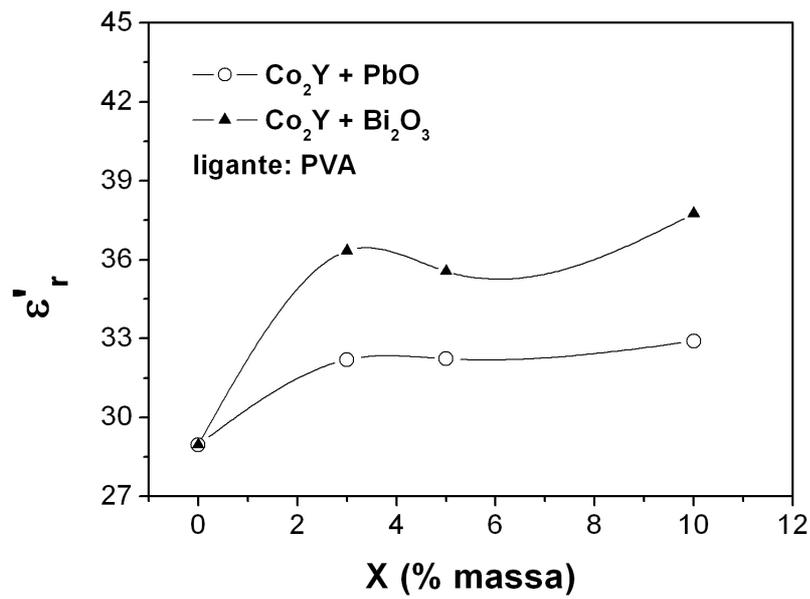


Figura 3 – Variação da constante dielétrica (ϵ') em função da concentração de PbO e Bi₂O₃

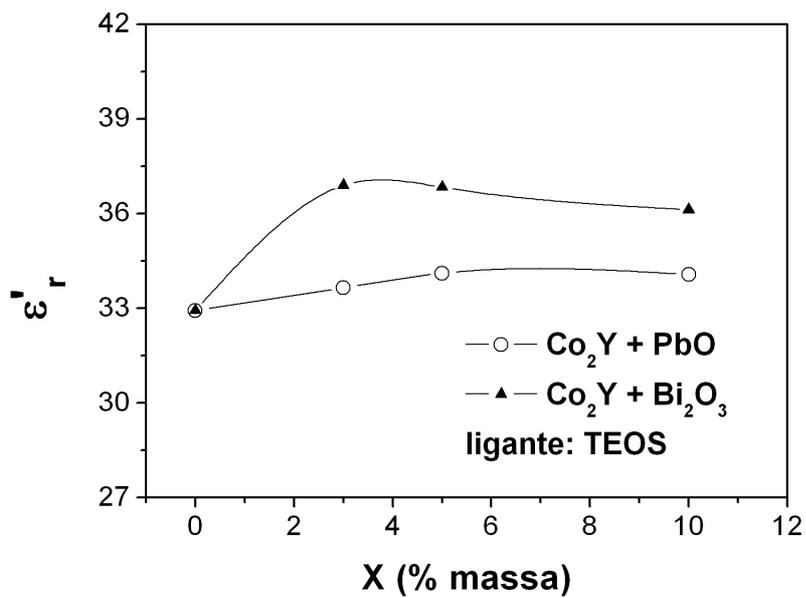


Figura 4 - Variação da constante dielétrica (ϵ') em função da concentração de PbO e Bi₂O₃

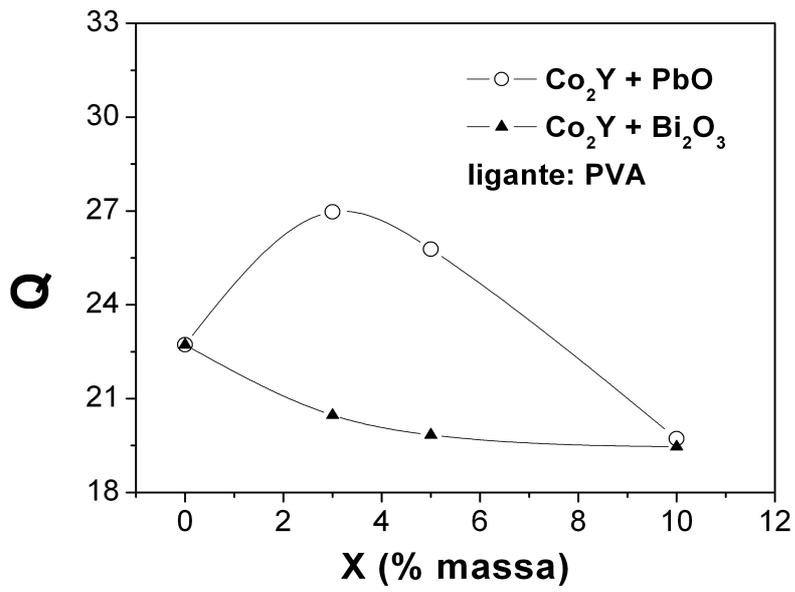


Figura 5 - Variação do fator de qualidade (Q) em função da concentração de PbO e Bi_2O_3

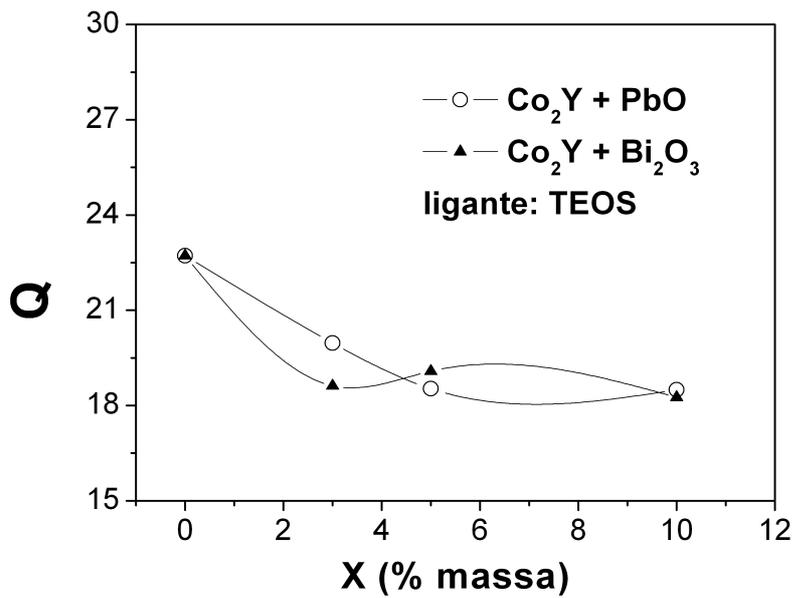


Figura 6 - Variação do fator de qualidade (Q) em função da concentração de PbO e Bi_2O_3

Tabela 1 – Medidas de microondas obtidas através do procedimento Hakki-Coleman. Dimensões das amostras: e (espessura) e D (diâmetro), f_r (frequência de ressonância), ϵ'_r (constante dielétrica real) e Q (fator de qualidade)

Amostras	D(mm)	e(mm)	f_r (GHz)	ϵ'_r	Q
PVA					
Co ₂ Y	16,430	8,200	4,730	28,965	22,720
Co ₂ Y + 3% PbO	15,430	7,610	4,811	32,196	26,966
Co ₂ Y + 5% PbO	15,210	7,650	4,823	32,225	25,776
Co ₂ Y + 10% PbO	15,180	7,570	4,807	32,898	19,717
Co ₂ Y + 3% Bi ₂ O ₃	14,700	7,300	4,736	36,339	20,465
Co ₂ Y + 5% Bi ₂ O ₃	14,860	7,380	4,735	35,565	19,840
Co ₂ Y +10% Bi ₂ O ₃	14,910	6,940	4,762	37,754	19,459
TEOS					
Co ₂ Y	15,590	7,630	4,730	32,928	22,449
Co ₂ Y + 3% PbO	15,340	7,580	4,729	33,652	19,966
Co ₂ Y + 5% PbO	15,140	7,550	4,734	34,108	18,534
Co ₂ Y + 10% PbO	15,110	7,580	4,730	34,067	18,501
Co ₂ Y + 3% Bi ₂ O ₃	14,530	7,280	4,730	36,900	18,619
Co ₂ Y + 5% Bi ₂ O ₃	14,650	7,250	4,729	36,837	19,083
Co ₂ Y + 10% Bi ₂ O ₃	14,760	7,340	4,727	36,122	18,262

Fonte: Medidas Hakki-Coleman

4 DISCUSSÃO

Os resultados obtidos através da Difração de Raios-x confirmam o aparecimento isolado da hexaferrita desejada como mostra a Figura 1. A hexaferrita refinada (Figura 2) apresentou simetria cristalina hexagonal ($a = b = 5.8560 \text{ \AA}$ e $c = 43.4977 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$) com densidade e volume da cela unitária calculados de 5.45g/cm^3 e 1292.3 \AA^3 respectivamente, e os índices de confiança para o refinamento dessa estrutura R_{wp} , R_{exp} e S ("Goodness-of-fit") mostram uma boa convergência para os valores calculados.^(6,7) As medidas dielétricas (Figuras 3 e 4) mostram que a adição de PbO e Bi₂O₃ nas amostras preparadas com PVA e TEOS respectivamente aumenta o valor da constante dielétrica. Os maiores valores obtidos para a constante dielétrica é para as amostras preparadas com Bi₂O₃. O fator de qualidade diminui para as amostras preparadas com Bi₂O₃ e PVA (Figura 5) e todas preparadas com TEOS (Figura 6) e apresentam melhor fator de qualidade aquelas preparadas com PbO e PVA (Figura 5).

5 CONCLUSÃO

As conclusões do nosso trabalho podem ser listadas abaixo:

- a hexaferrita Co₂Y pode ser obtida através do método convencional de reação de estado sólido;

- a Difração de Raios-X e o posterior refinamento de Rietveld confirmaram o aparecimento isolado da fase $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ com estrutura cristalina hexagonal e com tempo de moagem menor que o da literatura;
- o efeito da adição de PbO e Bi_2O_3 nas amostras preparadas com PVA e TEOS respectivamente aumenta o valor da constante dielétrica. E os maiores valores obtidos para a constante dielétrica é para as amostras preparadas com Bi_2O_3 ; e
- o fator de qualidade diminui com a adição de PbO e Bi_2O_3 para as amostras preparadas com Bi_2O_3 e PVA e todas preparadas com TEOS e apresenta melhor fator de qualidade aquelas preparadas com PbO e PVA.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 MOULSON, A. J.; HERBET, J. M.; *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*, 2nd, Wiley, 2003.
- 2 GOLDMAN, A.; *Magnetic Ceramics (Ferrites)*. ASM International, V. 4, 1991.
- 3 YANG BAI, JI ZHOU, ZHILUN GUI, LONGTU LI; An investigation of the magnetic properties of Co_2Y hexaferrite. *Materials Letters* 57 (2002) 807-811.
- 4 YANG BAI, JI ZHOU, ZHILUN GUI, ZHENSING YUE, LONGTU LI; Preparation and magnetic characterization of Y-type hexaferrites containing zinc, cobalt and copper. *Materials Science & Engineering. B99* (2003) 266-269.
- 5 LUK, K., LEUNG, K.; *Dielectric Resonator Antennas*. Hertfordshire, Research Studies Press LTD, 2003.
- 6 PAIVA SANTOS; *Aplicações do Método de Rietveld*, Instituto de Química, Unesp.
- 7 YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA SANTOS, C. O. *Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns – user's guide to program DBWS 9807a*, 2000.