



INPI INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102017007569-9

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102017007569-9

(22) Data do Depósito: 12/04/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 30/10/2018

(51) Classificação Internacional: C04B 35/495; C04B 35/465; C04B 35/50; C04B 35/626; C04B 35/515; H01G 4/12.

(52) Classificação CPC: C04B 35/495; C04B 35/465; C04B 35/50; C04B 35/626; C04B 35/5156; H01G 4/12; H01G 4/1209; H01G 4/1227.

(54) Título: UM NOVO COMPÓSITO DE NIOBATO DE ÍTRIO (YNBO₄) E TITANATO DE CÁLCIO (CATIO₃) COM COEFICIENTE DE TEMPERATURA DE FREQUÊNCIA RESSONANTE (TF) PRÓXIMO DE ZERO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS PARA APLICAÇÕES EM MICRO-ONDAS

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 07272636000131. Endereço: AV DA UNIVERSIDADE, 2853 BENFICA, CE, BRASIL(BR), 60020-180, Brasileira

(72) Inventor: ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA; FELIPE FELIX DO CARMO; JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO; MARCELLO XAVIER FAÇANHA; SEBASTIÃO JUNIOR TEIXEIRA VASCONCELOS.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 12/04/2017, observadas as condições legais

Expedida em: 25/07/2023

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

"Um novo compósito de niobato de ítrio (YNbO_4) e titanato de cálcio (CaTiO_3) com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero na região de micro-ondas para aplicações em micro-ondas"

Campo da invenção

[001]A presente invenção está relacionada ao desenvolvimento de um novo material cerâmico para o melhoramento da eficiência em dispositivos que operem na região de micro-ondas.

[002]Nesta proposta de invenção, foi desenvolvido um novo sistema cerâmico para obter um material cujas propriedades dielétricas na região de micro-ondas não se altere de forma significativa com o aumento de temperatura ao qual este sistema cerâmico seja submetido. Para este novo sistema cerâmico foi proposto a fabricação de um material compósito formado a partir de dois óxidos cerâmicos: YNbO_4 e o CaTiO_3 . O parâmetro para avaliar a estabilidade dielétrica deste compósito foi o coeficiente de frequência ressonante (τ_f), que para demonstrar que o material em estudo apresenta excelente estabilidade térmica deve estar com um valor próximo de zero.

Antecedentes da Invenção

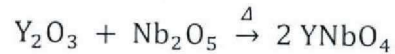
[003]O YNbO_4 pertence ao grupo conhecido como orto-niobatos, com estrutura genérica ANbO_4 . O YNbO_4 sofre transição ferroelástica reversível com a mudança de temperatura, onde em temperatura ambiente apresenta estrutura do tipo β -fergusonita com sistema cristalino

monoclínico ($C 2/ c$) e grupo pontual $C2h$, onde o cátion Y^{3+} exibe coordenação entre 6 e 8 com o oxigênio e o cátion Nb^{5+} apresenta coordenação 4+2 com o oxigênio. Em temperaturas mais elevadas, na faixa de 800 °C, esse composto sofre transição de fase passando a apresentar estrutura do tipo scheelite com sistema cristalino tetragonal ($1 4/ Ia$) e grupo pontual $D4h$, onde o cátion Nb^{5+} se apresenta coordenado ao oxigênio em um sistema tetraédrico distorcido (Jing X P, Gibbons C, Nicholas D, Silver J, Vecht A, Frampton C S. Blue luminescence in yttrium and gadolinium niobates caused by bismuth. The importance of non-bonding ns^2 valence orbital electrons. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**(11): 2913).

[004]A matriz cerâmica $YNbO_4$ possui larga aplicação como fósforo no campo dos materiais luminescentes por meio da substituição do cátion Y^{3+} por íons lantanídeos trivalentes (G. Blasse. Luminescence processes in niobates with fergusonite structure. *Journal of Luminescence* 14, 231-233 1976) mas são escassos os registros na literatura no que se refere a aplicação dessa matriz cerâmica em dispositivos que operem na região de micro-ondas.

Sumário da Invenção

[005]A matriz cerâmica $YNbO_4$ foi preparada pelo método de reação em estado sólido, misturando em proporções estequiométricas o óxido de ítrio (Y_2O_3) e o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Os reagentes foram levados para moagem por um período de 4 horas em um moinho planetário, em reatores feitos de poliacetal e esferas de zircônia com 0,1 mm de diâmetro e posteriormente calcinados em um forno mufla na temperatura de 1200°C. A representação química da reação mencionada pode ser apresentada da seguinte forma:



[006] A síntese da fase cristalina de YNbO_4 foi caracterizada pela técnica difração de raio-x e a confirmação da fase cerâmica YNbO_4 foi através do refinamento dos difratogramas experimentais pelo método Rietveld. Os dados do refinamento Rietveld para a síntese da matriz YNbO_4 foram de $R_{wp} = 4,9$, $\chi^2 = 2,33$ e o $R_{\text{Bragg}} = 1,9$ onde foi utilizado apenas uma fase cristalina e os parâmetros obtidos estão dentro dos limites mostrando que o refinamento realizado apresenta boa confiabilidade e confirma a obtenção da fase cerâmica YNbO_4 . A Figura 1 mostra o resultado do refinamento para a síntese do YNbO_4 , em que é possível observar o perfil de difração experimental da fase YNbO_4 , do obtido via refinamento Rietveld e o resíduo gerado pela diferença entre o experimental e o calculado.

[007] O estudo do τ_f de uma cerâmica feita a partir do YNbO_4 foi realizado e os resultados obtidos mostraram que o τ_f medido foi de $-54 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ o que impossibilita sua aplicação em dispositivos de micro-ondas mais refinados como antenas e radares. A incorporação de um componente que se contraponha as características do YNbO_4 se fez necessário.

[008] O titanato de cálcio é um material cerâmico bastante mencionado na literatura, amplamente estudado e aplicado no setor de eletroeletrônico, as características dielétricas, na região de micro-ondas, de cerâmicas obtidas através do CaTiO_3 também são bastante conhecidas e estas, são tidas como de baixa perda dielétrica, alta permissividade dielétrica e um τ_f positivo com valor de $850 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (SEBASTIAN, M. T. *Dielectric Materials for Wireless Communication*. Londres: Elsevier Ltd., 2008.), propriedades que são opostas ao do YNbO_4 .

[009] A síntese e caracterização dos compósitos de YNbO_4 - CaTiO_3 foram realizadas para se observar as características dielétricas deste sistema cerâmico. Assim foram realizadas adições de titanato de cálcio nas proporções em massa de 5%, 10% e 15%, cujos resultados do τ_f medidos podem ser observados na figura 3 e na tabela 1.

[010] A análise dielétrica na região de micro-ondas foi efetuada através da metodologia de Hakki-Coleman, modelo mostrado na figura 2, o qual possibilita analisar o modo TE_{011} de um ressoador cilíndrico. Através do gráfico da Figura 4 e da tabela 1, pode-se observar um leve decréscimo da permissividade dielétrica de 15,48 a para 14,69 quando adicionado 5% em massa de titanato de cálcio e posteriormente ocorre um aumento da permissividade relativa com as adições de 10% e 15% e uma visível estabilidade da perda dielétrica do compósito na ordem de 10^{-3} .

[011] As medidas do coeficiente de temperatura da frequência ressonante de YNbO_4 e dos compósitos com CaTiO_3 foram realizadas segundo a metodologia proposta por Silva-Fernandes-Sombra ou método SFS (M.A.S. Silva, T.S.M. Fernandes and A.S.B. Sombra, "An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency (τ_f)," J. Appl. Phys., vol. 112, no. 7, p. 074106, 2012). Os valores de τ_f obtidos são mostrados no gráfico da Figura 3 e Tabela 1, podendo ser observado que o a matriz YNbO_4 apresenta um valor de τ_f de $-54 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$, e a adição do CaTiO_3 no compósito provoca um deslocamento dos valores de τ_f para valores positivos devido as características dielétricas desse material.

Breve descrição das figuras e tabelas

[012] Segue uma breve descrição das figuras e tabelas detalhando a metodologia e técnicas empregadas na análise dos compósitos cerâmicos $\text{YNbO}_4\text{-CaTiO}_3$ bem como os resultados dessas análises.

[013] A **Figura 1** apresenta o resultado de difração de raios-x, onde neste difratograma apresentam-se os picos de difração característicos do YNbO_4 , picos de difração extras não foram identificados demonstrando que não há nenhuma fase extra quer seja de reagentes ou fase espúria. O padrão cristalográfico utilizado para identificação como modelo no refinamento de Rietveld foi o ICSD 20335.

[014] A **Figura 2** mostra um esquema experimental da medição do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância, onde o arranjo experimental utilizado é de antena ressoadora dielétrica (ARD) cilíndrica, alimentada lateralmente por uma sonda (E) e cabo coaxial (F). O controle de temperatura foi realizado com um termopar (C), medido em um forno cerâmico fechado com cerâmica refratária (A), alimentado com resistências elétricas (B) acoplado em cima da ARD e do plano de terra (D). O modo HE_{118} foi utilizado para a medição do τ_f .

[015] A **Figura 3** mostra a variação do τ_f em função da porcentagem em massa de titanato de cálcio no compósito. É possível observar que, com o aumento da massa de titanato de cálcio no compósito os valores de τ_f passam a assumir valores mais positivos, onde na porcentagem de 5% de CaTiO_3 na composição do compósito, o valor de τ_f é $0,64 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$, valor esse muito próximo ao zero.

[016] A **Figura 4** mostra a variação da permissividade em função das concentrações de TiO_2 , onde observou-se uma leve queda para adição de 5% de titanato de cálcio e posteriormente um aumento acentuado dos valores de permissividade para as adições de 10% e 15% em massa do

titanato de cálcio, fenômeno associado a um aumento na densidade relativa dos compósitos da série.

[017]A **Tabela 1** mostra os valores dos parâmetros dielétricos em micro-ondas dos compósitos utilizados: permissividade, tangente de perda dielétrica e τ_f . Percebe-se com o aumento da adição de CaTiO_3 na formação do compósito com a fase YNbO_4 , ocorre um aumento da permissividade e uma diminuição e posterior aumento na estabilidade na ordem de grandeza das perdas dielétricas, ocasionada pelas propriedades dielétricas do titanato de cálcio (CaTiO_3).

Descrição das concretizações preferidas da invenção

[018]Para a validação do τ_f do material foram feitas várias medidas dielétricas dos compósitos $\text{YNbO}_4\text{-CaTiO}_3$. A adição do CaTiO_3 ao YNbO_4 conferiu uma estabilidade térmica e características interessantes ao compósito formado, principalmente em relação a tangente de perda dielétrica e permissividade, além de mostrar um τ_f muito próximo de zero. Observou-se um aumento da permissividade bem como a estabilidade da perda dielétrica dos compósitos, assim possibilitando através destas novas propriedades pode-se verificar muitas aplicações em circuitos de micro-ondas. Os compósitos foram fabricados com a adição em massa do titanato de cálcio em porcentagens de 5%, 10% e 15% com YNbO_4 . A mistura foi realizada em moldes metálicos de diâmetro de 15 mm sob pressão constante de 1700 kgf/cm² em uma prensa uniaxial por um período de 5 minutos. Após este processo os cilindros obtidos foram sinterizados sob uma temperatura de 1300°C por 360 minutos. Para análise do τ_f os compósitos foram colocados sob temperatura constantes por um período de uma hora, tempo necessário para garantir que houvesse maior homogeneidade de temperatura da DRA com a temperatura que

foi submetida. Após este período, a frequência do modo HE_{118} foi medida e calculado o τ_f . As medidas dielétricas em micro-ondas e do coeficiente de temperatura são mostradas na tabela 1, e visualizada mais detalhes na figura 3.

Reivindicações

1) Desenvolvimento de um compósito caracterizado pela fergusonita monoclínica YNbO_4 (YNO) e pela perovskita titanato de cálcio (CaTiO_3), nas proporções de 05%, 10% e 15% em proporções mássicas (isto é m/m) cujo:

I - Síntese do niobato de ítrio (YNbO_4) obtida pela mistura do óxido de nióbio (Nb_2O_5) e óxido de ítrio (Y_2O_3), com moagem de 4 horas dos óxidos e posterior calcinação a 1200°C durante 4 horas;

II - Formação da cerâmica pela prensagem por 5 minutos usando uma prensa uniaxial em que foi feita a aplicação de uma pressão de 1700 kgf/cm^2 e posterior sinterização dos compósitos YNbO_4 e CaTiO_3 a 1300°C durante 6 horas;

III - Cerâmica ressoadora dielétrica, onde a concentração mássica de 05% de CaTiO_3 apresenta um coeficiente de temperatura de ressonância muito próximo de zero ($\tau_f = 0,64 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$).

Figura 1

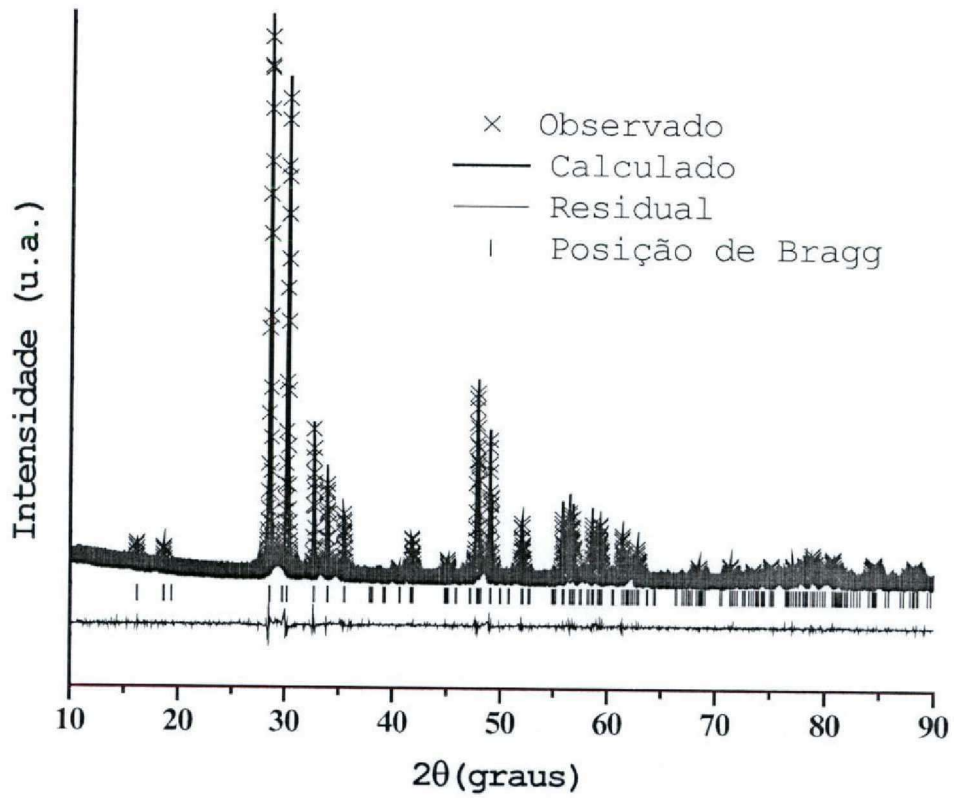


Figura 2

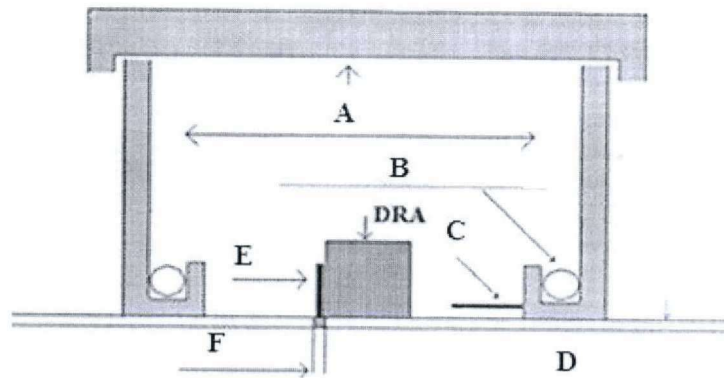


Tabela 1

Compósito	ϵ'	$\text{tg } \delta (10^{-3})$	$(\tau_f) (\text{ppm}/^\circ\text{C})$
YNbO ₄	15,48	0,71	-54,03
YNbO ₄ + 5%CaTiO ₃	14,69	2,49	0,64
YNbO ₄ + 10%CaTiO ₃	19,89	2,20	47,53
YNbO ₄ + 15%CaTiO ₃	26,69	2,02	81,64

Figura 3

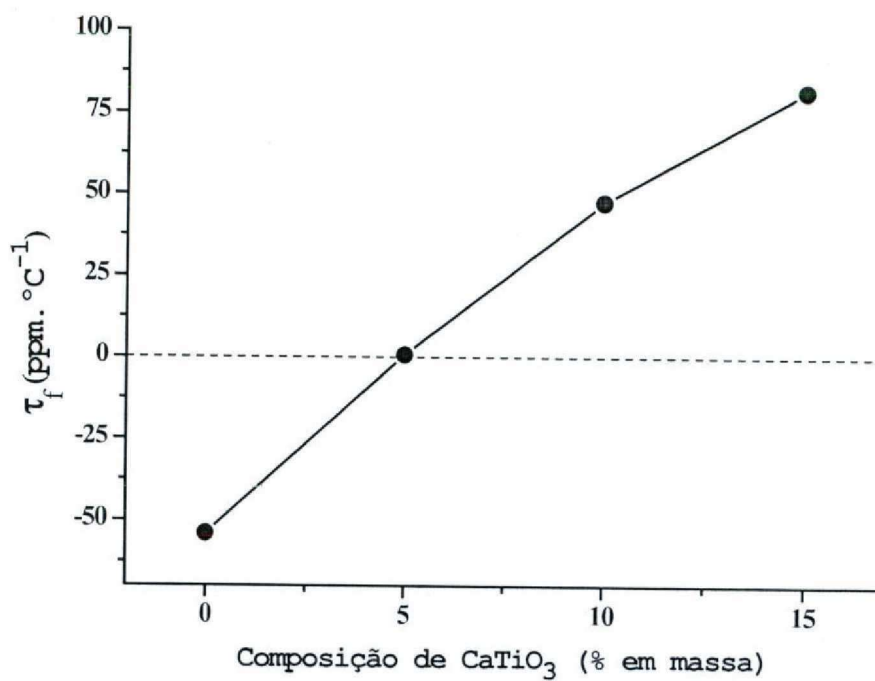


Figura 4

