

CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DO COMPÓSITO DE YIG E CTO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA

D. V. M. Paiva¹; J. P. C. do Nascimento¹; A. J. M. Sales²; J. C. Sales³; M. A. S. Silva⁴; A. S. B. Sombra⁴; P.B.A. Fechine¹

¹ Departamento de Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza. Ceará, Brasil

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

³ Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA), Sobral, Ceará, Brasil.

⁴ Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM), Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza. Ceará, Brasil.

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: denisvalony@hotmail.com

RESUMO

Com o desenvolvimento da tecnologia sem fio, muitos dispositivos eletrônicos exigem alta integração e que possuam propriedades multifuncionais. Em tal caso, compósitos magneto-dielétricos têm atraído muita atenção, porque eles têm tanto propriedades dielétricas como magnéticas. O titanato de cálcio e a granada de ítrio e ferro possuem excelentes propriedades dielétricas e ferrimagnéticas, respectivamente. O objetivo deste trabalho é realizar a caracterização estrutural e dielétrica das cerâmicas de $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) e $CaTiO_3$ (CTO) e de seu compósito. As fase das cerâmicas (sinterizadas a 1200°C por 5 h) foram confirmadas por Difração de Raios-X, em seguida e foi feito um estudo das propriedades dielétricas. Os resultados demonstraram os valores 8,76, 28,06 e 92,41 de permissividade e $2,11 \cdot 10^{-3}$, $2,11 \cdot 10^{-3}$ e $1,51 \cdot 10^{-3}$ de perda dielétrica para o YIG, CTO e $YIG_{0,50}CTO_{0,50}$, respectivamente. Os valores confirmam que o compósito possui propriedades intermediárias dos dois materiais utilizados.

Palavras-chave: $Y_3Fe_5O_{12}$, $CaTiO_3$, Difração de Raios - X.

INTRODUÇÃO

O titanato de cálcio é bem conhecido por ser um dos mais importantes materiais da classe das cerâmicas ferroelétricas. Em temperatura ambiente ele é paraelétrico, possui constante dielétrica acima de 160 e $\text{tg}\delta = 1,0 \times 10^{-3}$ na frequência de 1 kHz. As características dielétricas do CTO em micro-onda são $\epsilon_r = 160$ e $\text{tg}\delta = 2,0 \times 10^{-3}$, também possui um τ_f (coeficiente de temperatura da frequência ressonante) positivo de $850 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ⁽¹⁾.

O titanato de cálcio (CaTiO_3 - CTO) é um material de estrutura perovskita do tipo ABO_3 , com o cátion B sendo o Ti e o cátion A sendo o Ca. Esta cerâmica não apresenta anisotropia e sua estrutura é cúbica acima da temperatura de 1580 K, tetragonal entre 1380 e 1500 K e ortorrômbica abaixo de 1380 K ⁽²⁾.

O YIG (*yttrium iron garnet*) é um óxido ferrimagnético pertencente a uma família de óxidos complexos chamada de granadas. As mesmas fazem parte de uma família de materiais que exibem comportamento magnético característico. As granadas podem formar soluções sólidas que permitem mudar sua composição sem comprometer a estrutura do cristal ⁽³⁾.

A granada de ferro e ítrio (YIG) é um material usado largamente em dispositivos eletrônicos para a região de micro-ondas bem como para domínios de memórias de *clusters* magnéticos ⁽³⁾, circuladores, circuitos elétricos e transformadores de fase devido à alta resistividade elétrica e a baixa $\text{tg}\delta$ ⁽⁴⁾. O YIG possui τ_f negativo de $-283,82 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ e ϵ_r em torno de 9,2 ⁽⁵⁾.

Com o desenvolvimento da tecnologia da informação e da tecnologia sem fio, muitos dispositivos eletrônicos exigem alta integração e miniaturização. É desejável que os materiais para estes componentes eletrônicos possuam propriedades multifuncionais. A síntese de compósitos é um método simples de se obter materiais com propriedades multifuncionais. Em tal caso, compósitos magneto-dielétricos têm atraído muita atenção, porque eles têm tanto propriedades dielétricas como magnéticas ⁽⁶⁾.

Recentemente, muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de dispositivos que operem na região de micro-ondas, pois grande quantidade de informações é transferida nesta faixa de frequência, onde diversos dispositivos operam na faixa de micro-ondas (celulares, radares, antenas etc). Para serem utilizadas em dispositivos de telecomunicações na região de microondas as

cerâmicas dielétricas são obrigadas a ter uma baixa ϵ_r , um alto fator de qualidade (Q) e coeficiente de temperatura da frequência de ressonância próxima de zero ⁽⁷⁾.

O objetivo deste trabalho é realizar a caracterização dielétrica do compósito de $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) e $CaTiO_3$ (CTO). Para a caracterização estrutural foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X (DRX) a fim de identificar e analisar a fase pertencente a cada material, em seguida foi feito um estudo das propriedades dielétricas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados como materiais precursores do YIG o Y_2O_3 e o Fe_2O_3 da comercial Aldrich, com 99,9% de pureza. O CTO empregado neste trabalho foi o comercial da Aldrich, com 99,9% de pureza.

Para a síntese do YIG utilizou-se a metodologia vista na literatura ⁽⁸⁾. com as seguintes etapas: Os precursores (Y_2O_3 e o Fe_2O_3) em quantidades estequiométricas foram transferidas para um reator de aço inoxidável e acrescentadas esferas também de aço inoxidável (\varnothing 10 mm) à massa do pó dessa mistura. No mesmo, procedeu-se a moagem de alta energia no moinho planetário “Fritsch Pulverisette 6” por 1h. A moagem foi realizada com 370 rpm de velocidade de rotação. O pó obtido foi colocado em um cadinho de alumina e levado ao forno para sofrer o processo de calcinação. A temperatura de síntese foi de 1150°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min por um período de 5h.

O compósito utilizado no trabalho foi composto com os materiais em estudo, YIG e CTO, com contribuição em massa de 50% de cada material individualmente. Foram preparados 3 cilindros cerâmicos com espessuras diferentes para cada composição estudada, sendo que cada cerâmica foi empregada para diferentes técnicas a fim de se obter caracterização estrutural e dielétrica.

Os difratogramas foram obtidos a temperatura ambiente. Foram analisados o pó cristalino de YIG e CTO em um suporte de silício fixados em uma porta amostra do mesmo material do suporte. O equipamento utilizado foi um difratômetro Panalytical (Xpert Pro MPD) operando em 40kV x 45mA com um tubo de Cu LFF (comprimento de onda $K\alpha_1 = 1,540562\text{Å}$, $K\alpha_2 = 1,54439\text{Å}$). Para a realização das análises, as amostras em pó foram acomodadas no porta-amostra e os difratogramas foram coletados em uma faixa de $2\theta = 10 - 100^\circ$, com passo de 0.013° , sendo que o tempo de análise em cada passo foi de 70s, na geometria de

Monocromador plano de grafite para feixe difratado. Foi utilizado o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para obtenção dos padrões de linhas de difração de raios-X, que foram usados para comparar com os difratogramas obtidos na análise e identificar as fases existentes.

As técnicas disponíveis para o estudo das propriedades dielétricas das cerâmicas foram através da análise direta do ϵ_r através de uma ponte de impedância (Espectroscopia de Impedância), fazendo com que as amostras, tendo em suas faces superior e inferior uma camada de um polímero condutor, fosse considerado um capacitor e sua capacitância fosse medida pelo analisador de impedância da Agilent modelo RF Impedance/Material Analyzer E4991A (1MHz-3GHz).

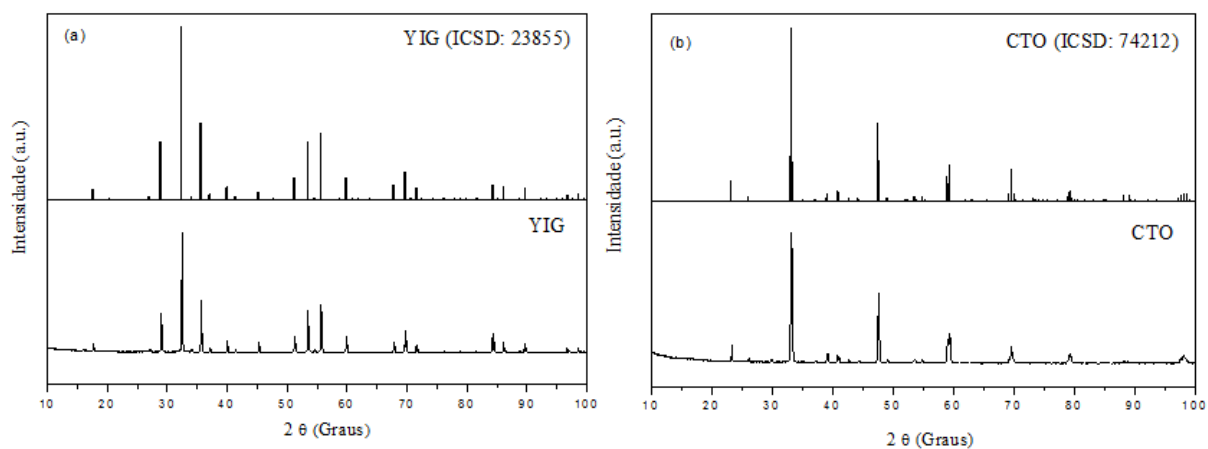
A outra técnica utilizada para caracterizar as cerâmicas dielétricas foi através de uma análise indireta dos modos ressonantes de um ressonador dielétrico. Esta técnica é muito utilizada para caracterizar sólidos em frequências muito grandes, frequência acima de 1 GHz, onde a medida através de um impedancímetro não é mais possível. Para estas medidas foi utilizado um analisador de rede da Agilent modelo PNA N5230A (10 MHz-20 GHz) através da metodologia de Hakki-Coleman⁽⁹⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O produto obtido da reação de síntese do YIG e a amostra comercial de CTO foram analisados por Difração de Raios-X. Os difratogramas obtidos foram comparados com microfichas do banco de dados do ICSD com o objetivo de determinar as fases presentes em cada amostra e conseqüentemente no compósito estudado. Foi utilizado o *software* DBWS Tools 2.4 para o refinamento das amostras, confirmação das estruturas sugeridas e a quantificação de cada fase presente, através do método de Rietveld. A indicação de um refinamento satisfatório é feita pela análise dos seus indicadores residuais. Estes apontam a qualidade do refinamento, estimando a precisão e a aceitação dos resultados finais. O método de Rietveld utiliza vários indicadores, no entanto, apenas alguns são mais indicados: (R_{Bragg} , R_{wp} e S)⁽¹⁰⁾. O residual R_{wp} é um bom indicador do progresso de um refinamento em particular. O valor de R_{Bragg} é utilizado na indicação dos modelos para cada fase, sendo influenciado muito mais por parâmetros estruturais que por parâmetros instrumentais. Valores típicos de R_{wp} para refinamentos utilizando difração de raios-x para pós policristalinos variam de 10% a 20%, sendo que valores

menores que esta faixa são desejáveis. Valores permissíveis para R_{Bragg} em análises de Rietveld via difração de raios X chegam aos 9. Valores de *goodness of fit* (S) podem ser bons indicativos de comparação entre resultados, sendo que o valor mínimo esperado é igual a 1⁽¹⁰⁾.

A Figura 1(a) exibe os difratogramas de raios X referente à amostra de YIG sintetizado e da microficha da amostra de YIG (ICSD: 23855) vista na literatura. A partir dos difratogramas de raio X, observou-se que os picos de difração da amostra de YIG se assemelham qualitativamente aos picos de difração visto na literatura. Através de uma microficha do banco de dados do ICSD, pode-se inferir que houve apenas a formação da fase cúbica da granada de ítrio e ferro. A Figura 1(b) apresenta os difratogramas de raio X referente à amostra de CTO e da microficha da amostra de CTO (ICSD: 74212) vista na literatura. Observou-se que os picos de difração da amostra de CTO se assemelham qualitativamente aos picos de difração visto na literatura, consequentemente a formação da fase ortorrômbica de titanato de cálcio é possível.

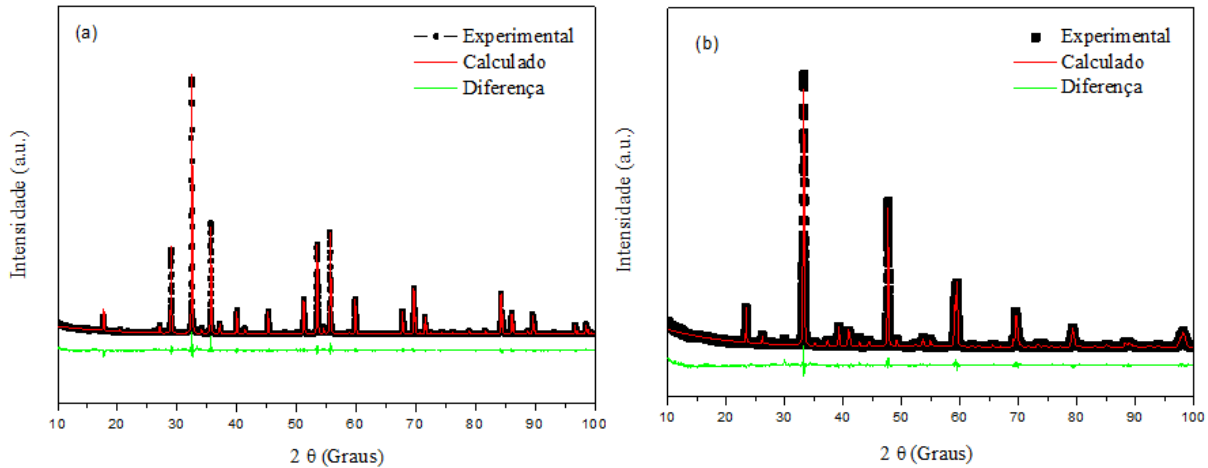


Fonte: Próprio autor.

Figura 1. (a) Difratogramas da amostra de YIG (ICSD: 23855) vista na literatura e da amostra de YIG sintetizado e (b) Difratogramas da amostra de CTO (ICSD: 74212) vista na literatura e da amostra de CTO.

O refinamento realizado com as amostras de YIG sintetizado e CTO se mostrou bastante satisfatório, como é mostrado na Figura 2(a) e 2(b), onde estão os pontos experimentais (pontos pretos) e os pontos calculados (linha vermelha)

relacionados ao difratograma da medida de difração e ao difratograma obtido pelo refinamento, respectivamente. O resíduo referente à diferença entre o experimental e o obtido pelo refinamento está destacado de cor verde.



Fonte: Próprio autor.

Figura 2. (a) Refinamento Rietveld da amostra de YIG sintetizado e da (b) amostra de CTO.

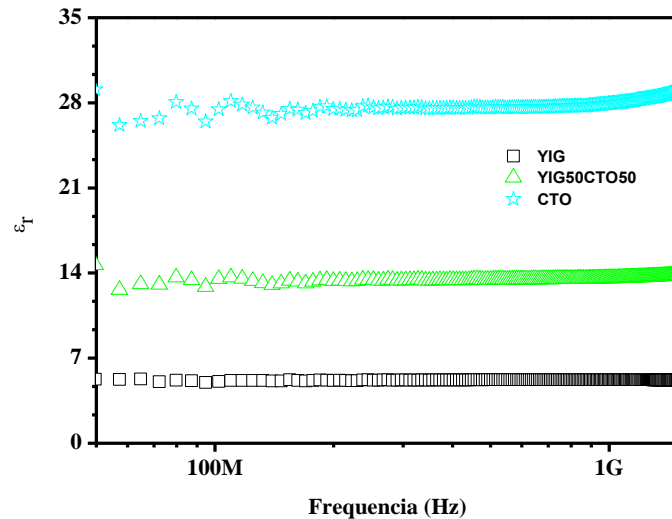
Tabela 1. Ilustra os indicadores residuais do refinamento Rietveld.

Amostra	R-WP (%)	S	Simetria	Grupo Espacial	R_{Bragg}	Densidade calculada (g. cm^{-3})
YIG	8,88	1,36	Cúbica	Ia3d	6,60	5,173
CTO	12,79	1,41	Ortorrômbica	Pbnm	4,98	4,047

Os valores de R_{wp} , R_{Bragg} e S para as amostras de YIG sintetizada e CTO estão dentro dos limites aceitáveis de qualidade de refinamento, como visto na Tabela 1. A indicação feita pelas análises qualitativamente dos difratogramas de raio X de que houve apenas a formação da fase YIG e CTO nas amostras estudadas, individualmente, é reforçada pelos valores alocados na Tabela 1.

A Figura 3 exibe o perfil da permissividade dielétrica das amostras estudadas na faixa de 50 MHz a 1,5 GHz. É notado que os perfis de CTO e YIG no gráfico possuem desempenhos extremos, este comportamento era esperado uma vez que o valor da permissividade dielétrica do CTO é superior a do YIG. O compósito

apresenta permissividade dielétrica praticamente constante na faixa de 50 MHz a 1,5 GHz. Ao analisar o aumento e a diminuição da concentração em massa de CTO e YIG, respectivamente, foi percebido que os valores de ϵ_r aumentam, como observado através do gráfico da Figura 3.



Fonte: Próprio autor.

Figura 3. Medidas de ϵ_r para as amostras estudadas (50MHz - 1,5GHz).

A caracterização dielétrica na região de micro-ondas foi realizada utilizando a metodologia de Hakki-Coleman ⁽⁹⁾, na qual foram realizadas medidas em materiais cerâmicos na forma de cilindros, sendo que das geometrias estudadas a cilíndrica oferece grande flexibilidade de configurações, onde os parâmetros geométricos como altura e raio permitem controlar a frequência e o fator de qualidade dos modos ressoantes de um ressonador cilíndrico ⁽⁸⁾.

A caracterização foi feita a fim de analisar o comportamento dielétrico dos compósitos na região de micro-ondas. Houve o cuidado de verificar se a relação entre raio e altura era de aproximadamente 1:1. Os resultados das medidas dielétricas obtidos para as amostras puras e para os compósitos estão alocados na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2. Valores das propriedades dielétricas obtidas para amostras estudadas.

Amostra	Raio (mm)	Altura (mm)	ϵ_r	$\text{tg } \delta$
YIG	7,465	7,065	8,76	$2,11 \cdot 10^{-3}$
YIG _{0,50} CTO _{0,50}	6,949	7,700	28,06	$2,11 \cdot 10^{-3}$
CTO	7,200	8,650	92,41	$1,51 \cdot 10^{-3}$

Na literatura é visto que na região de micro-ondas o valor de ϵ_r do CTO se situa em torno de 160⁽¹¹⁾, sendo que o valor visto nesse estudo foi menor (92,41) (Tabela 4), isto pode ser explicado pelo fato da temperatura de sinterização utilizada do CTO estar abaixo da temperatura de comumente utilizada (>1200°C)⁽¹⁾.

Com o aumento da concentração em massa de CTO, o compósito possui valor intermediário de ϵ_r , como já era esperado, porém o valor da $\text{tg } \delta$ se mantém constante ao valor descrito para o YIG, isso revela um perfil não linear da variação composicional. Se houvesse a presença apenas de YIG e CTO no compósito, o valor da $\text{tg } \delta$ seria decrescente com o aumento da concentração em massa de CTO, pode-se inferir que há a participação de outros materiais oriundos da mistura reacional de YIG e CTO no processo.

CONCLUSÃO

Pode-se observar pelos resultados obtidos através da Difração de Raio X que a síntese $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ foi obtida com sucesso. A caracterização estrutural das amostras puras de forma satisfatória. A análise feita na amostra de CTO mostrou que não havia a presença de impurezas ou de fases secundárias.

O compósito apresenta permissividade dielétrica praticamente constante na faixa de 50 MHz a 1,5 GHz. Ao analisar o aumento e a diminuição da concentração em massa de CTO e YIG, respectivamente, foi percebido que o valor de ϵ_r aumenta.

Com o aumento da concentração em massa de CTO, o compósito possui valor intermediário de ϵ_r , como já era esperado, porém o valor da $\text{tg } \delta$ se mantém constante ao valor descrito para o YIG, isso revela um perfil não linear da variação composicional, podendo inferir que há a participação de outros materiais oriundos da mistura reacional de YIG e CTO no processo.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- (1) SILVA, Marcelo Antonio Santos da. Estudo de estabilidade térmica da frequência ressonante de micro-ondas (TF) de materiais dielétricos e síntese de cerâmicas com TF próximo de zero. 2012. 176 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- (2) GONÇALVES, Rosana F. et al. FOTOLUMINESCÊNCIA E ADSORÇÃO DE CO₂ EM NANOPARTÍCULAS DE CaTiO₃ DOPADAS COM LANTÂNIO. Quim. Nova, São Carlos - Sp, v. 27, n. 6, p.862-865, maio 2004.
- (3) MALLMANN, Eduardo José Jucá. Obtenção de um novo compósito biológico com propriedades magnéticas. 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Departamento de Química Analítica e Físico-química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- (4) NIYAIFAR, M. et al. Effect of indium addition on the structure and magnetic properties of YIG. Journal Of Magnetism And Magnetic Materials. Irã, p. 777-779. jan. 2010.
- (5) FECHINE, P.b.a. et al. Microstructure and magneto-dielectric properties of ferrimagnetic composite GdIGX:YIG1X at radio and microwave frequencies. Journal Of Physics And Chemistry Of Solids. Brasil, p. 804-810. 25 mar. 2010. Disponível em: <10.1016/j.jpcs.2009.03.009>.
- (6) LIN, Ying et al. Y₃Fe₅O₁₂/BaFe₁₂O₁₉ composite with giant dielectric constant and high magnetization. Materials Letters. China, p. 230-232. 21 nov. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.11.087>>.
- (7) TSENG, Ching-fang; TSAI, Ping-sung. Microwave dielectric properties of (1-x)ZnAl₂O₄-xCaTiO₃ compound ceramic with controlled temperature coefficient. Ceramics International. Taiwan, p. 75-79. 2013. Disponível em: <dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.096>.
- (8) FECHINE, Pierre Basílio Almeida. Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas GdIGxYIG1-xe suas aplicações em componentes de

microondas. 2008. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

(9) HAKKI, B. W. . C. P. D. . IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques, v. MTT-8, p. 402, 1960.

(10) PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI, V. C.. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. Cerâmica, Brasil, v. 306, n. 48, p.61-69, jan. 2002.

(11) MONTEIRO, Daniel de Barros. Desenvolvimento e caracterização de fibras de titanato de Ca e Sr. 2011. 61 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.

CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DO COMPÓSITO DE YIG E CTO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA

ABSTRACT

With the development of wireless technology, many electronic devices require high integration and multifunctional properties. In such a case, magneto- dielectric composites have attracted much attention because they have both magnetic and dielectric properties. The calcium titanate and yttrium iron garnet have excellent dielectric and ferrimagnetic properties, respectively. The objective of this work is the structural and dielectric characterization of ceramics $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) and $CaTiO_3$ (CTO) and it's composite. The phase of the ceramics (synthesized at 1200 °C for 5h) were confirmed by X- ray diffraction, and then a study of the dielectric properties was made . The results showed the values 8.76 , 28.06 and 92.41 of permissiveness and 2.11×10^{-3} , 2.11×10^{-3} and 1.51×10^{-3} of dielectric loss for YIG, CTO and $YIG_{0,50}CTO_{0,50}$, respectively. The values confirm that the composite presents intermediate properties of the two materials.

Keywords: $Y_3Fe_5O_{12}$, $CaTiO_3$, X ray diffraction.