

ESTUDO ESTRUTURAL E DIELÉTRICO DA MATRIZ CERÂMICA SrTiO₃ DOPADA COM 0,3% DE V₂O₅

A. J. M. Sales ^a; G. F. M. Pires Júnior ^b; J. S. Almeida ^a; D. G. Sousa ^a; H. O. Rodrigues ^a; P. W. S. Oliveira ^b; J. C. Sales ^c; A. S. B. Sombra ^a

^a Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará UFC).

^b Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade de Fortaleza (UNIFOR).

^c Departamento de Eng. Civil, Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA).

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: jeffsales.brasil@gmail.com

RESUMO

O titanato de estrôncio tem sido amplamente utilizado em varistores e capacitores, nesse sentido busca-se um aperfeiçoamento em sua produção para melhorias em suas propriedades dielétricas. O trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a caracterização estrutural e dielétrica da cerâmica SrTiO₃ pura e dopado com 0,3% de V₂O₅. O preparo do SrTiO₃ foi feito pelo método convencional cerâmico. Os pós moídos por 7,5h foram calcinados a 1100°C por 4 h e caracterizados estruturalmente por Difração de Raios-X. As amostras foram compactadas e sinterizadas para o estudo dielétrico usando a espectroscopia de impedância. O SrTiO₃ puro e dopado apresentaram permissividade de 135,83 e 245,97 respectivamente em 1MHz. A amostra adicionada apresentou melhores resultados no estudo dielétrico em virtude de sua maior densificação.

Palavras-chave: SrTiO₃, método convencional cerâmico, difração de raios-x.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial de telecomunicações avança com grande velocidade e exige o incessante estudo e para atingir as exigências cada vez maiores do mercado. A fabricação de dispositivos eletrônicos passivos de miniaturização, com alto desempenho eletromagnético e confiabilidade, além de baixo custo, são exemplos dessas exigências. Tais características garantem aos sistemas de comunicação uma operação adequada em frequências bem definidas, nos quais esses dispositivos eletrônicos se propõem a operar. O estudo das propriedades destes materiais e o desenvolvimento de novos materiais com características específicas têm sido objeto de pesquisas em física do estado sólido, engenharia de materiais e engenharia elétrica ou eletrônica^(1, 2).

Atualmente, com o incremento da demanda por dispositivos de alta velocidade e circuitos de alta frequência, o conhecimento das propriedades destes materiais operando na faixa de RF e microondas tornam-se essenciais para novas tecnologias que surgem e se renovam.

A família de perovskitas do tipo ABO_3 são importantes para inúmeras aplicações tecnológicas como na eletro-óptica, guias de onda, duplicação de frequência de laser, células de memória para computadores de alta capacidade, etc^(3, 4). Em particular, os titanatos são materiais interessantes por apresentarem propriedades eletroquímicas e condutoras, tendo aplicações como elétrodos e sensores.

O Titanato de Estrôncio de fórmula química $SrTiO_3$, tem estrutura perovskita e tem sido amplamente estudado por causa de suas propriedades dielétricas e ferroelétricas funcionais^(5, 6). A maior parte das aplicações com o $SrTiO_3$ são baseadas na sua constante dielétrica elevada e baixo coeficiente de temperatura. Em muitos estudos, o $SrTiO_3$ é preparado pelo método do estado sólido convencional ou cultivado na forma de cristais ou ainda depositado como filmes finos sólidos. Na síntese do estado sólido, a fase única do $SrTiO_3$ pode ser obtida após calcinação da mistura dos óxidos de partida a temperaturas elevadas (1000-1200 °C). Os processos de síntese química, tais como sol-gel, precipitação química e a síntese de combustão, também são usados para a preparação do $SrTiO_3$ e com níveis baixos de impurezas^(7, 8).

Em busca de melhores propriedades dielétricas, usam-se comumente algum dos três métodos a seguir: Adição de óxidos; tratamento químico; ou utilização de materiais de partículas de tamanho reduzido. O primeiro método é o mais praticado e será utilizado e discutido neste trabalho. Os parâmetros que podem ser a partir do uso de aditivos são a temperatura de mudança de fase e os parâmetros dielétricos como fator de perda dielétrica, constante dielétrica, fator de qualidade e coeficientes de temperatura de freqüência de ressonância.

Neste trabalho estudamos a influencia da dopagem de 0,3% de V_2O_5 na sinterização e densificação do material cerâmico $SrTiO_3$. Técnicas experimentais como a Difractometria de Raios-X (DRX) para identificação e análises de fases do material e a análise através de espectroscopia de impedância para o estudo das propriedades dielétricas do material, foram usadas. As amostras foram investigadas com vistas à aplicações eletrônicas, neste sentido, a aplicação destes materiais já vem sendo discutida em outros trabalhos ⁽⁹⁾.

MATERIAL E MÉTODOS

As cerâmicas $SrTiO_3$ pura (STO) e adicionada com V_2O_5 (STOV) foram cuidadosamente fabricadas através da reação de estado sólido. Os reagentes $SrCO_3$ (Vetec, 97%) e TiO_2 (Vetec, 99,5%) foram estequiometricamente pesados. A amostra de STO puro foi usada para fins comparativos com a amostra adicionada com V_2O_5 .

Os pós foram devidamente pesados, misturados e moídos em um moinho de bolas de alta energia (moinho planetário Fritsch Pulverisette 6). A velocidade angular escolhida para promover a rotação dos invólucros lacrados contendo as misturas de pós foi de 360 rpm. A moagem foi realizada em temperatura ambiente em invólucros cujo volume aproximado é de $221,69 \text{ cm}^3$, usando 98g de esferas de zircônia. O tempo gasto nesta operação foi de 7 h e 30 m. A moagem é realizada com o intuito de prover maior homogeneização da mistura dos reagentes de partida e ativação do pó, promovendo um aumento da área superficial do material a partir da diminuição do tamanho da partícula, tornando o pó mais reativo. A composição foi então levada a fornos (JUNG – LF0912) em cadinho de alumina e sofreram calcinação com temperatura controlada a 1100°C durante 4h, partindo da temperatura ambiente com uma taxa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Depois de calcinado os pós foram investigados por Difração de Raios-X (DRX) usando um Difractômetro para amostras policristalinas modelo

DMAXB fabricado pela *Rigaku* (Japão) constituído de um gerador de Raios-X com potência máxima de 2kW e tubo específico do tipo CuK_{α} usando a geometria de Bragg – Brentano numa taxa de $0.02^{\circ}/\text{min}$ e uma faixa linear de 20° a 80° em 2θ . A confirmação da fase $SrTiO_3$ e caracterização da estrutura cristalina foi feita usando o programa *DBWS9807a* que utiliza o método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas. Ao pó calcinado foi adicionado 0,3% em massa do aditivo V_2O_5 (Aldrich, 99%), com o propósito de aumentar a densidade da amostra e diminuir os poros que influenciam nas medidas dielétricas. A compactação dos póis foi feita em moldes cilíndricos com processo de prensagem uniaxial que foi realizado com 166 MPa. Os moldes formatam a mistura em pastilhas cilíndricas, cujo diâmetro é da ordem de 15 mm e espessura cerca de 2 mm. Após a prensagem, as pastilhas foram ao forno para sinterização à temperatura de 1300°C por 4 h, com um degrau intermediário a 500°C por 120 min. Esse degrau intermediário existe para eliminar umidade, melhorando a densificação. As análises dielétricas foram realizadas em temperatura ambiente e em rádio frequência com variação de 100Hz à 1MHz, para isso foi usado um analisador de impedância *Solartron SI 1260* e o programa *Impedbeta*, da Solartron foi utilizado para aquisição de dados. As amostras tiveram suas bases pintadas com solução de prata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a caracterização estrutural da cerâmica STO calcinada, a técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi indispensável. A Figura 1 ilustra o difratograma obtido após a moagem mecânica de alta energia e a calcinação para o pó do STO. O padrão obtido é comparado com o padrão disponível na literatura (*Inorganic Crystal Structure Database - ICSD*). A identificação de todos os picos mais intensos no perfil de difração obtido confirma a presença isolada da fase $SrTiO_3$, e isso foi de fundamental importância para o posterior refinamento da amostra.

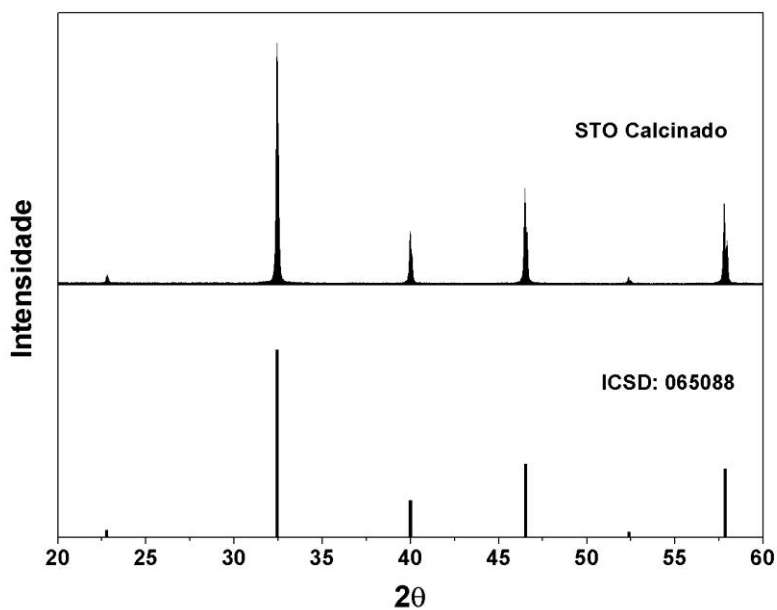


Figura 1 – Difratoograma do STO após calcinação e do padrão ICSD da fase SrTiO₃.

O refinamento de Rietveld foi realizado a fim de analisar quantitativamente a fase da amostra calcinada e o gráfico gerado é apresentada na figura 2. Este confirma o aparecimento isolado da fase cúbica do SrTiO₃, e apresenta uma boa concordância entre o valor observado e o calculado, já que a diferença entre esses valores foi mínima.

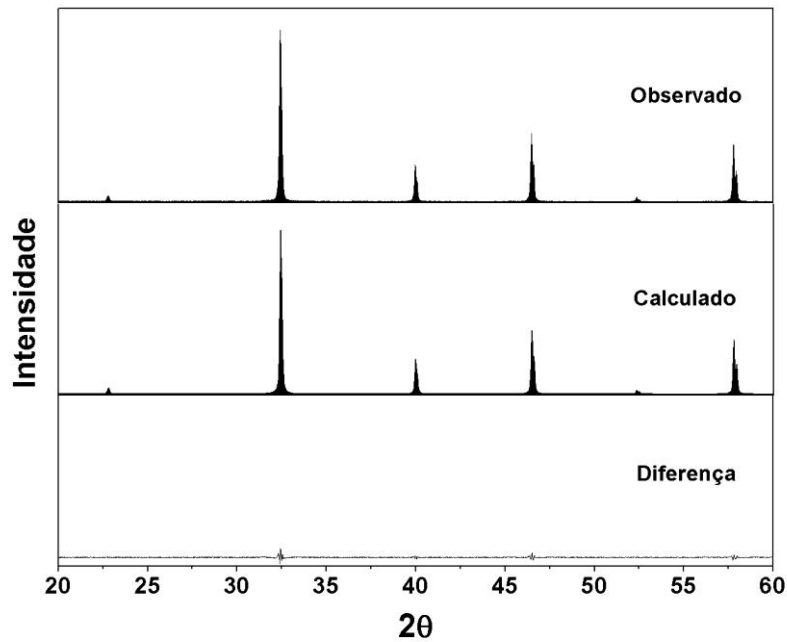


Figura 2 – Gráfico do refinamento de Rietveld para o STO calcinado, onde é apresentado o gráfico observado, calculado e a Diferença (Observado – Calculado).

A tabela 1 apresenta os parâmetros estruturais do refinamento de Rietveld onde há a reafirmação do aparecimento da simetria cristalina cúbico com os parâmetros estruturais obtidos. 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.

Tabela 1 – Parâmetros Estruturais do refinamento de Rietveld para o pó do STO.

Parametros Estruturais					
a	3.9067	b	3.9067	c	3.9067
α	90	β	90	γ	90
Density (g/cm ³)	6.506	Mass (%)	100	Molar (%)	100
R-P (%)	6.63	R-WP (%)	8.88	R-EXPECTED (%)	8.71
S	1.02	D – W	0.52	Space group	Pm - 3m (221)

A Figura 3 apresenta uma comparação do padrão de difração das amostras STO e STOV (SrTiO₃ com 0,3% em massa de V₂O₅) sinterizadas a 1300 °C. Através do gráfico, podemos perceber que todos os picos do STO aparecem na amostra STOV. Isso sugere que a estrutura do STO não foi alterada pela adição do V₂O₅.

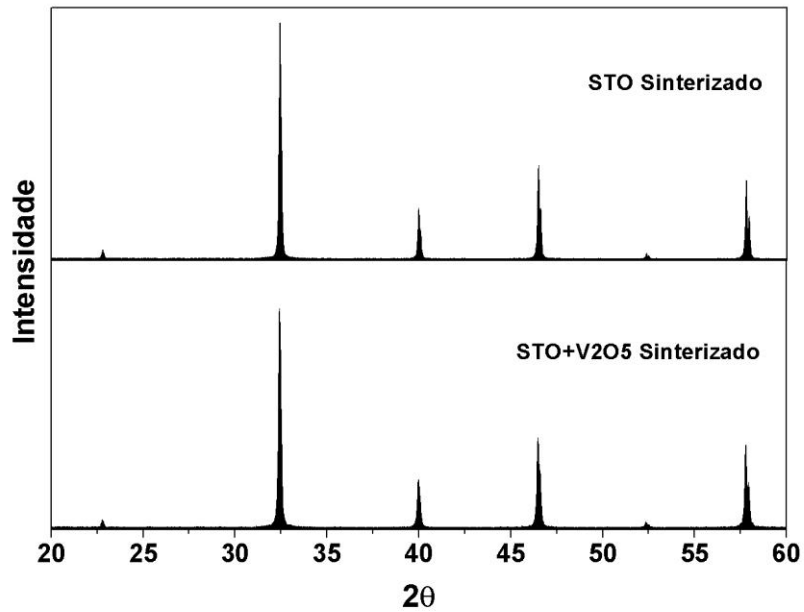


Figura 3 – Padrões de difração das amostras STO e STO_V, sinterizados a 1300°C.

A figura 4 apresenta a permissividade das amostras STO e STO_V realizadas em temperatura ambiente e em rádio frequência com variação de 100Hz à 1MHz. Pelo gráfico, é notório que a amostra adicionada STO_V apresenta maiores valores em comparação com a amostra pura STO em toda a faixa de frequência analisada.

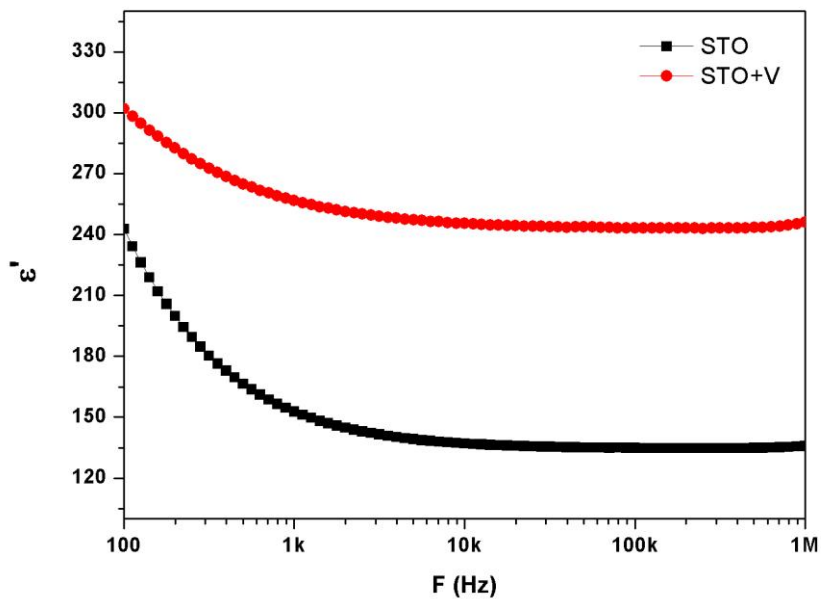


Figura 4 – Permissividade das amostras STO e STO_V.

A tabela 2 detalha os valores de permissividade e perda obtidos na análise dielétrica através da espectroscopia de impedância.

Tabela 2 - Valores das propriedades dielétricas obtidas para as amostras STO e STOV.

Amostras	100Hz		10kHz		1MHz	
	ϵ'	Tan δ	ϵ'	Tan δ	ϵ'	Tan δ
STO	242,83	5,7E-01	137,04	4,4E-02	135,83	9,2E-04
STOV	301,96	1,9E-01	245,42	1,9E-02	245,98	2,6E-03

CONCLUSÃO

As conclusões do nosso trabalho podem ser listadas abaixo:

- As amostras de STO, tiveram suas fases obtidas através do método convencional de reação de estado sólido a baixas temperaturas.
- A Difração de Raios-X e o posterior refinamento de Rietveld confirmaram o aparecimento da fase SrTiO₃ com estrutura cristalina cúbica.
- A amostra de STOV (com adição de 0,3% de V₂O₅) não alterou a estrutura da fase SrTiO₃.
- A amostra de STOV apresentou melhor permissividade dielétrica quando comparada ao STO puro na faixa de frequência de 100Hz à 1M em temperatura ambiente.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- (1) A. J. Moulson and J. M. Herbert (Eds.). *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 2nd. Edition. John Wiley & Sons, Ltd. (2003).
- (2) M. T. Sebastian (Eds.). *Dielectric Materials for Wireless Communications*. 1nd. Edition. Elsevier Ltd. (2008).
- (3) V.E Henrick, P.A Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, New York (1994)
- (4) M.E Lines, A.M Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977)

- (5) G.H. Haertling, Ferroelectric ceramics: history and technology, J Am Ceram Soc, 82 (1999), pp. 797–818.
- (6) V.V. Srdic, R.R. Djenadic, Nanocrystalline titanate powders: synthesis and mechanisms of perovskite particles formation, J Optoelectron Adv Mater, 7 (2005), pp. 3005–3013.
- (7) J. Moreno, J.M. Dominguez, A. Montoya, L. Vicente, T. Viveros, Synthesis and characterization of MTiO_3 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) sol-gel, J Mater Chem, 5 (1995), pp. 509–512
- (8) R.M. Piticescu, P. Vilarnho, L.M. Popescu, R.R. Piticescu, Hydrothermal synthesis of perovskite based materials for microelectronic applications, J Optoelectron Adv Mater, 8 (2006), pp. 543–547.
- (9) M. Xu, Y.-N. Lu, Y.-F. Liu, S.-Z. Shi, F. Fang, Synthesis of monosized strontium titanate particles with tailored morphologies, J Am Ceram Soc, 89 (2006), pp. 3631–3634.

STRUCTURAL AND DIELECTRIC STUDY OF THE MATRIX CERAMICS SrTiO_3 DOPED WITH 0.3% V_2O_5

ABSTRACT

The strontium titanate has been widely used in capacitors and varistors, accordingly we seek an improvement in production to improvements in their dielectric properties. The work was carried out to study the structural and dielectric characterization of pure SrTiO_3 ceramics and doped with 0.3% V_2O_5 . The preparation of SrTiO_3 was made by conventional ceramic method. The milled powders were calcined for 7.5 h at 1100 ° C for 4 h and characterized structurally by X-ray diffraction. The samples were compacted and sintered to the dielectric study using impedance spectroscopy. The pure and doped SrTiO_3 showed permittivity of 135.83 and 245.97 respectively at 1MHz. The added sample showed better results in the dielectric study because of its higher densification.

Keywords: SrTiO_3 , conventional ceramic method, X ray diffraction.