

## ESTUDO ESTRUTURAL E DIELÉTRICO DA MATRIZ CERÂMICAS $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ ADICIONADA DE $\text{TiO}_2$ .

A. D. O. PEREIRA <sup>c,d</sup>; R. S. R. FREIRE <sup>c,d</sup>; G. A. ARAUJO <sup>c,d</sup>; R. G. M. OLIVEIRA <sup>c</sup>; M.  
C. ROMEU <sup>a,c,d</sup>; A.J.M.SALES <sup>a,c</sup>; J. C. SALES <sup>b,c</sup>; A. S. B. SOMBRA <sup>a,c</sup>.

<sup>a</sup> Departamento de Teleinformática (DETI), Universidade Federal do Ceará (UFC), CEP  
60455-760, Fortaleza. Ceará, Brasil.

e-mail: jeffsales.brasil@gmail.com

<sup>b</sup> Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA),  
CEP 62040-370, Sobral, Ceará, Brasil.

<sup>c</sup> Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM),  
Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (UFC), CEP 60455-760,  
Fortaleza. Ceará, Brasil.

<sup>d</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), CEP: 60115-  
222. Fortaleza. Ceará, Brasil.

### Resumo

*A fase  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  tem mostrado grande potencial para aplicações em componentes eletromagnéticos. Na literatura encontramos estudos nos quais suas propriedades ferroelétricas são examinadas. O objetivo deste trabalho foi realizar uma análise estrutural e dielétrica da matriz cerâmica  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  com a adição de  $\text{TiO}_2$ , nas proporções ( 0, 5% em massa) em uma faixa de frequência (100 Hz - 1 MHz) em temperatura ambiente. A caracterização Estrutural foi feita utilizando difratometria de Raio X, microscopia eletrônica de varredura e picnometria. Enquanto que na análise das propriedades dielétricas foram realizadas utilizando um analisador de impedância Solartron 1260. Os dados obtidos nessas medidas foram analisados através da técnica de espectroscopia de impedância complexa. Os*

*resultados mostraram que a adição de  $TiO_2$  provocou um aumento no valor da permissividade até 50kHz e aumento da perda dielétrica.*

**Palavras-chave:** *Niobato de sódio; eletrocerâmicas; caracterização estrutural; propriedades dielétricas.*

## 1. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais com aplicações em telecomunicações é uma necessidade crescente na sociedade moderna, devido a vasta utilização de componentes eletônicos em satélites, radares, GPS e outros equipamento utilizados em nosso dia a dia. Dentre tais materiais estão os que possuem propriedades ferroelétricas semelhantes ao Sal de Rochelle, também conhecido como tartarato de tetrahidratado de Sódio e potássio. Tais materiais são oriundos de óxidos inorgânicos de diferentes famílias estruturais (Perovskite, pirocloro, Spinel, etc) que apresentaram propriedades interessantes para diversas aplicações em eletrônica, devido o baixo custo de produção em massa dos dispositivos fabricados com estes materiais. Desse modo, as cerâmicas ferroelétricas oriundas destes óxidos foram bastante pesquisadas, pois apresentavam uma boa opção à indústria eletrônica que precisa de produtos de alto fator de qualidade, de dispositivos de comutação rápida, circuitos que operem em alta frequência dentre outras características compatíveis com as propriedades das eletrocerâmicas. O composto analisado neste trabalho pertence a uma família de materiais ferroelétricos denominada de  $Me_2Nb_4O_{11}$ , em que Me é o sódio.

Essa pesquisa tem como objetivo analisar as propriedades elétricas e as características estruturais da matriz  $Na_2Nb_4O_{11}$  pura bem como adicionada a 5 %  $TiO_2$ . Foi utilizada a difratometria de Raios-X (DRX) para identificação e análises de fases do material, a microscopia eletrônica de varredura e método de Arquimedes para análise da superfície e da densidade, respectivamente. O estudo das propriedades elétricas das amostras foi feito utilizando a espectroscopia de impedância. As amostras foram investigadas tendo em vista uma possível aplicação em circuitos eletrônicos operando na faixa RF. Nesta região do espectro eletromagnético, a miniaturização dos componentes direcionadas para a implementação de microdispositivos é desejável, daí a importância das pesquisas para a aplicação destes materiais.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação das Amostras

Foram utilizados como materiais de partida Carbonato de Sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Vetec, pureza 99%) e óxido nióbio,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Aldrich, 99,9% de pureza). Os pós foram misturados em razão estequiométrica e homogeneizados para serem submetidos ao processo de moagem através de moinho planetário com esferas de zircônio em recipientes de poliacetal. Após a moagem o pó foi calcinado a  $1123^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 3h.

Após a calcinação, a amostra foi examinada por difração de raios X (XRD) em temperatura ambiente utilizando o difratômetro Rigaku, o qual usou radiação  $\text{Co}$  ( $\lambda = 1.788965$ ) em um intervalo de ângulo de Bragg de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Os dados gerados foram coletados pelo detector Panalytical 2nd generation solid-state detection technology, que após serem refinados pelo método Rietveld mostraram que a produção de  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  não foi completa, pois surgiu outra fase em concentrações minoritárias de  $\text{Na}_2\text{Nb}_{16.8}\text{O}_{42}$ .

Foram adicionados 5% em massa de  $\text{TiO}_2$  ao  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  e uma pequena porcentagem de álcool polivinílico (PVA) que foi utilizado como ligante para reduzir a fragilidade das pastilhas, também utilizamos uma prensa hidráulica de pressão uniaxial e moldes metálicos para compactar o pó cerâmico fornecendo uma conformação de pastilha cilíndricas ao material. Após esse processo, as amostras apresentavam um diâmetro da ordem de 15mm e espessura de 1 – 3mm. O ligante orgânico foi eliminado durante o processo de sinterização das pastilhas sem causar nenhuma influência perceptível nas propriedades físicas das amostras.

Após a sinterização as amostras foram polidas e depois recobertas com tinta de prata, permitindo assim a realização das medidas elétricas. Estas medidas foram ao analisador de impedância Solartron 1260 em temperatura ambiente em uma faixa de frequência de 100Hz para 1MHz.

## 2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microestruturas das amostras de  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  também foram estudadas. Micrografias das amostras de sedimento foram feitas em diferentes aumentos utilizando microscópio eletrônico de varredura (SEM, VEGA II Xmu) à temperatura ambiente. O objetivo foi verificar como a adição  $\text{TiO}_2$  pode contribuir na densificação e na morfologia do grão.

## 2.3 Método de Arquimedes

O método de Arquimedes permite medir a densidade das amostras. A determinação desta densidade é realizada com o uso de um instrumento denominado picnômetro, por este motivo este método é denominado de picnometria.

O método consiste em imergir as amostras sinterizadas em um líquido de densidade conhecida, tal como a água destilada, por exemplo. Outro ponto que deve ser levado em consideração é que a densidade dos líquidos varia com a temperatura. Por este motivo, neste trabalho a temperatura da água destilada utilizada foi cuidadosamente controlada.

## 2.4 Medidas de Radiofrequência a temperatura ambiente.

As superfícies polidas dos discos sinterizados foram recobertas com tinta de prata, de modo a obter-se dois eletrodos e assim serem realizadas as medidas dielétricas. As pastilhas sinterizadas foram secadas a  $120^\circ\text{C}$  por 20 min para melhor contato da tinta de prata. Foi usando um analisador de impedância Solartron 1260 conectado a um microcomputador, operando na faixa de frequências de 100 Hz a 1MHz. As medidas foram feitas à temperatura ambiente.

Mediram-se, a partir da capacitância  $C(\omega)$ , as constantes dielétricas da parte real ( $\epsilon_r'$ ) e imaginária ( $\epsilon_r''$ ), assim como o fator de perda dielétrica ( $\text{tg}\delta E = \epsilon_r''/\epsilon_r'$ ) e condutividade ( $\sigma$ ).  $C(\omega)$  foi obtido a partir da impedância elétrica  $Z(\omega)$ , e é uma

quantidade complexa cujas partes real e imaginária correspondem diretamente às componentes real e imaginária da permissividade complexa:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \left(\frac{A}{t}\right) [\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)] \quad (1)$$

Outra importante grandeza requerida para as aplicações de engenharia é o ângulo de perdas  $\omega$ , a partir do qual ocorre a defasagem da densidade de fluxo elétrico  $D(\omega)$  em relação ao campo  $E(\omega)$ . A tangente deste ângulo de perdas é dada por:

$$\operatorname{tg} \delta = C''(\omega)/C'(\omega) = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega). \quad (2)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1.1 Difração de Raio-X e Refinamento do pó calcinado.

Os resultados dos difratogramas do pó calcinado foram refinados utilizando o método de Rietveld (Fig. 3.1). Foi observado um alto grau de pureza de 99,92% em massa do  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  e apenas 0,08 % da fase  $\text{NaNbO}_3$  foi encontrada. O refinamento também apresenta as dimensões da célula unitária:  $a = 10,755 \text{ \AA}$  ;  $b = 6,180 \text{ \AA}$  ;  $c = 12,625 \text{ \AA}$  e ângulos  $\alpha = 90^\circ$  ;  $\beta = 106,12^\circ$  e  $\gamma = 90^\circ$  que estão relacionados com a simetria da rede monoclinico e grupo espacial  $C2/c$  conforme relatado algum (JAHNBERG, 1970; MASÓ; WEST, 2010; OLIVEIRA,2012).

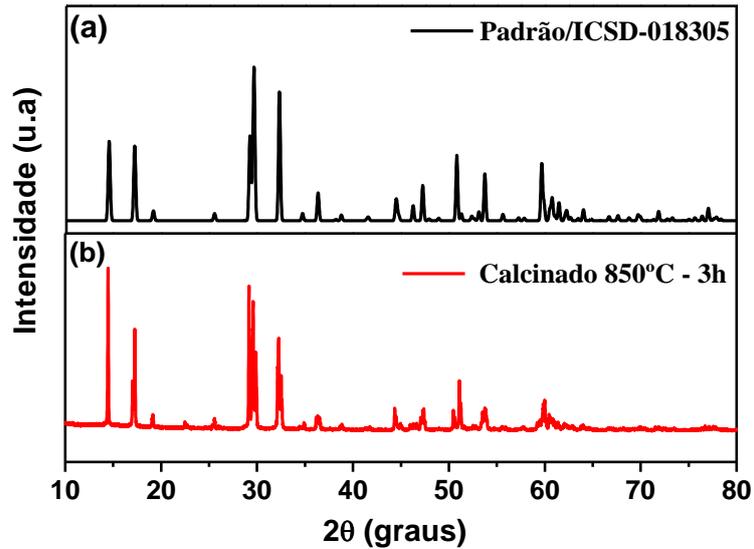


Figura 3.1 - Difratoograma: (a) amostra padrão e (b) pó calcinado de NN00.

Na Figura 3.2 são apresentados os padrões de difração das amostras NN00 e NN05. Onde NN00 representa a mostra pura e NN05 a amostra dopada com 5% em massa de  $\text{TiO}_2$ , as quais foram sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Observou-se que a adição de  $\text{TiO}_2$  não teve nenhum efeito significativo sobre a estrutura cristalina básica da fase principal, para o  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ . Contudo houve uma intensificação de um pico em torno de  $22^\circ$ .

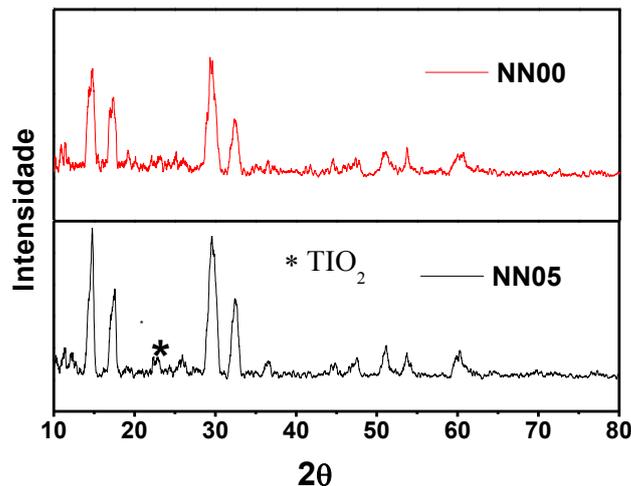


Figura 3.2 - Difratoogramas das amostras NN00 e NN05 sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  e adicionadas com  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2 Microestrutura

As micrografias das superfícies das amostras obtidas por MEV à temperatura ambiente são apresentadas com fator de ampliação aproximadamente igual a 10.000 vezes (Fig. 3.3). A microestrutura das amostras apresentam tamanhos de grãos diferentes o que pode indicar o caráter policristalino do material. A série de amostras sinterizadas a 950°C têm as suas superfícies representadas sendo que a Figura 3.3 a tem-se a amostra pura(NN00) enquanto que a Figura 3.3b apresenta a amostra adicionada com 5% de TiO<sub>2</sub>. Em ambas as amostras percebe-se superfície porosa com um distribuição uniforme de tamanhos de grãos, sendo que os maiores grãos que permanecem praticamente no intervalo de tamanho de 1 a 3µm. Percebe-se que o aumento da adição de TiO<sub>2</sub> provoca uma ligeira diminuição de dimensão de grão.

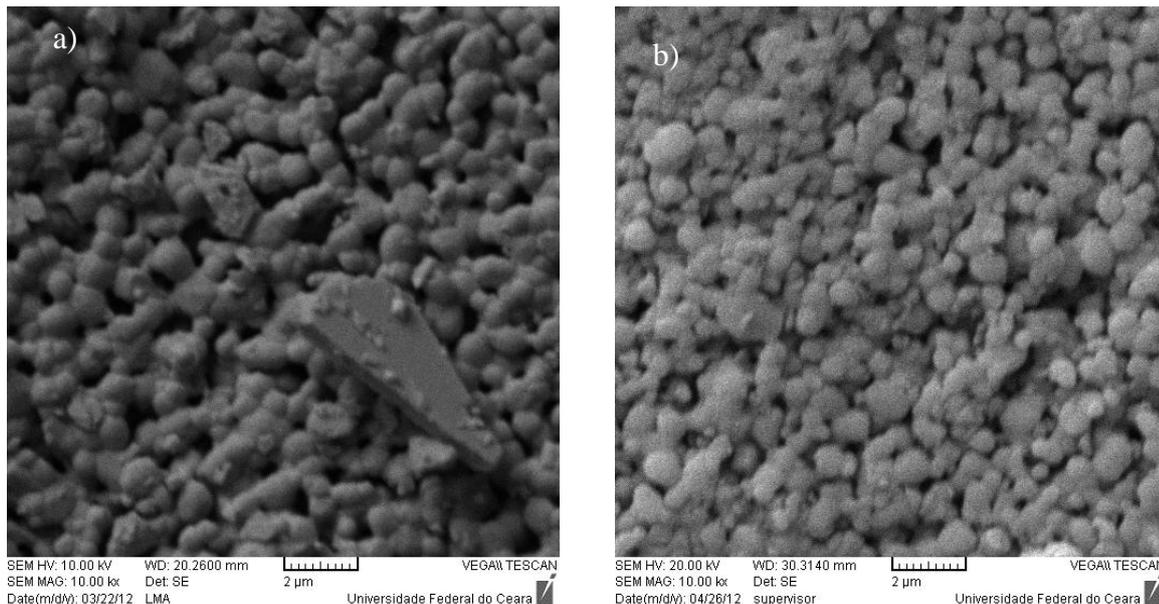


Figura 3.3- Micrografia das amostra (a)pura e (b)dopada com 5% de TiO<sub>2</sub> obtidas por MEV.

### 3.3 Picnometria

A tabela 3.4 mostra os resultados das medidas de densidade pelo método de Arquimedes (picnometria). Percebe-se que a adição em 5% de TiO<sub>2</sub> promove uma redução da densidade da peça sinterizada. Uma das possíveis causas para diminuição da densidade das amostras com a adição de TiO<sub>2</sub> é o fato de que sua densidade é

3,90 g/cm<sup>3</sup> (Mohamed; Hutagalunga , 2011) sendo portanto menor do que NN00 (4,75 g / cm<sup>3</sup>) (Jahnberg,1970)

Amostra	Densidade Experimental ( g/cm <sup>3</sup> )
NN00	2,84820
NN5Ti	2,75274

Tabela 3.4 - Densidade experimental, teórica e densificação (%) das amostras.

### 3.4. Análise Dielétrica

A análise dielétrica das amostras NN00 e NN05 realizadas em temperatura ambiente e em rádio frequência com variação de 100Hz à 1MHz, são apresentadas na figura 3.5. Nota-se que abaixo de 100kHz a amostra adicionada 5% de TiO<sub>2</sub> apresentou valores maiores de permissividade em comparação com a amostra pura NN00.

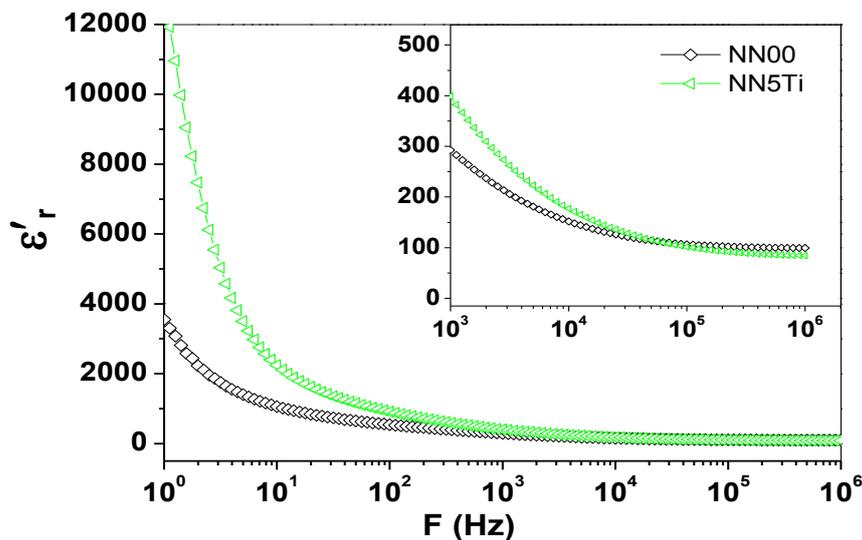


Figura 3.5- Permissividade x frequência das amostras NN00 e NN5Ti.

Percebe-se também que as medidas de permissividade elétrica das amostras em função da frequência na faixa considerada de 100 Hz a 1 MHz mostram que a constante dielétrica diminui à medida que os valores de frequência aumentam como é visto na tabela 3.6. Este fato é explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolos que é muito perceptível em baixas frequências.

O gráfico apresentado na Figura 3.7 mostra a variação da tangente de perda em função da frequência. Nese gráfico é percebido que as curvas de  $\tan\delta$  não apresentam picos de perda. Para as amostras analisadas percebe-se que no intervalo de frequência estudado há uma diminuição do valor da  $\tan\delta$  com o aumento da frequência. Outro fato que merece destaque é que para valores acima de 1kHz a  $\tan\delta$  da amostra adicionada possui valores superiores em relação a amostra pura. Como mostra a tabela 3.7.

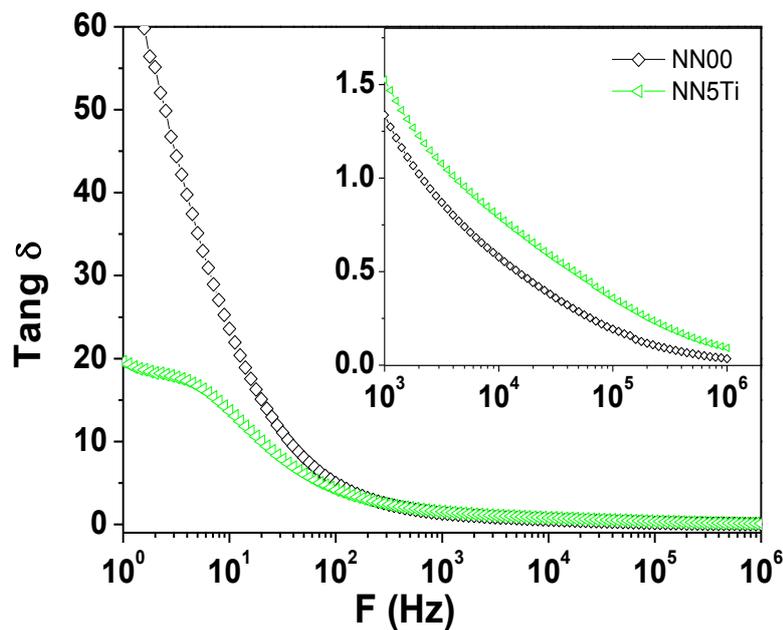


Figura 3.7- Tangente de perda x frequência das amostras NN00 e NN5Ti.

Amostras	100Hz		10kHz		1MHz	
	$\epsilon'$	Tan $\delta$	$\epsilon'$	Tan $\delta$	$\epsilon'$	Tan $\delta$
NN00	541.71	5.01	152.05	$5.77 \times 10^{-1}$	99.46	$3.55 \times 10^{-2}$
NN5Ti	909.19	4.15	177.17	$7.96 \times 10^{-1}$	84.38	$9.22 \times 10^{-2}$

Tabela 3.6 - Permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) e tangente de perdas dielétrica ( $\tan \delta$ ) em rádio frequência para as amostras sinterizadas.

#### **4. CONCLUSÕES**

-A análise por Difração de Raios-X (DRX) das amostras através do refinamento de Rietveld confirmou a formação da fase  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  com elevado grau de pureza.

-Aparentemente a estrutura cristalina das amostras sinterizadas não foram modificadas de modo significativo, apesar de ter ocorrido uma intensificação de um pico em torno de  $22^\circ$  na amostra adicionada com  $\text{TiO}_2$ .

-Em relação a estrutura do material, percebe-se que com a adição  $\text{TiO}_2$  há uma redução da densidade da peça sinterizada, fato que sugere um possível aumento na porosidade.

-Para valores de frequência abaixo de 100kHz a amostra adicionada 5% de  $\text{TiO}_2$  apresentou valores maiores de permissividade em comparação com a amostra pura NN00.

-Para valores de frequência acima de 1kHz a  $\tan \delta$  da amostra adicionada possui valores superiores em relação a amostra pura.

#### **5. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao LOCEM - Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais e ao Laboratório de Raios-X, Departamento de Física da UFC.

#### **6. REFERÊNCIAS**

[1] G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc., 82, (1999), 797–818.

- [2] L. Jahnberg, J. Solid State Chem., 1970, 1, 454–462.
- [3] N. Masó, A. R West. J. Mater. Chem. 20, (2010) 2082-2084.
- [4] N. Masó, D. I. Woodward, A.Varez, A. R. West. J. Mater. Chem. 21, (2011) 12096–12102.
- [5] A. Wachtel, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 534.
- [6] D. H. Wang, W. C. Goh, M. Ning, and C. K. Ong. Appl. Phys. Lett., 88, 2006, 212907.
- [7] A. J. Moulson and J. M. Herbert, Electroceramics: Materials, Properties, Applications, John Wiley & Sons, Chichester, 2nd edn, 2003.
- [8] H.M. Rietveld, ActaCrystallogr.22 (1967) 151-2.
- [9] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65-67.

## **Abstract**

### **STRUCTURAL AND DIELECTRIC STUDY OF CERAMIC MATRIX $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ ADDED WITH $\text{TiO}_2$**

The analysis by X-ray diffraction (XRD) analysis of the samples by Rietveld refinement confirmed the formation of the phase  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  with high purity, about 98.72% by weight of NN00 and only 1.28% of the secondary phase, the  $\text{Nb}_{16} .8 \text{O}_{42}$ . Regarding the structure of the material, it can be seen that with the addition of  $\text{TiO}_2$  is a reduction of sintered density, which suggests a possible increase in porosity. Regarding the electrical measurements at room temperature, it can be seen that the addition of  $\text{TiO}_2$  causes an increase in electric permittivity real against the NN00 to about 50k. From this frequency, the permittivity of NN00 becomes greater than NN02. However, this same addition causes an increase in dielectric loss. A future perspective of this research is to ascertain to what extent the increased permissiveness compensates the loss in NNO2 increases in the frequency spectrum considered.

Keywords: Sodium Niobate; electroceramics; Structural characterization; dielectric properties.