

## Síntese e Caracterização do YIG ( $Y_3Fe_5O_{12}$ )

T. S. M. Fernandes (Universidade Federal do Ceará – UFC,  
[supersainara@yahoo.com.br](mailto:supersainara@yahoo.com.br), R. Tomás Ildefonso, nº 1300, casa 101,  
Cambéba, CEP: 60822-366, Fortaleza-CE), M. A. S. da Silva (UFC); S. H. C.  
Simão (UFC); J. C. Sales (UVA); A. S. B. Sombra (UFC).

### RESUMO

*O objetivo deste trabalho é estudar a formação do material cerâmico YIG ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) calcinado em três tipos de temperatura de calcinação e posteriormente foi realizada a medida de Raios-X no pó calcinado. O YIG foi preparado através do método convencional do estado sólido em um moinho planetário de alta energia (Fritsch Pulverisette 5), usando-se quantidades estequiométricas de  $Y_2O_3$  (Aldrich 99%) e  $Fe_2O_3$  (Merck 99%), que foram moídos a seco durante 1h a 370 rpm (rotações por minuto), o pó moído foi calcinado em um forno resistivo a 1100 °C, 1200 °C and 1300 °C por 5h. A medida de Raios- X foi feita utilizando os pós calcinados. O refinamento mostrou que o YIG é formado sem a presença de fases secundárias em todas as temperaturas testadas, a equação de Scherrer mostrou que as amostras possuem um tamanho de partícula pequeno.*

*Palavras chave: método convencional do estado sólido, Raios- X, tamanho de partícula.*

### INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento tecnológico mostra que a indústria de telecomunicações depende da fabricação em larga escala de circuitos de alto desempenho elétrico, confiabilidade, baixo custo e passividade de miniaturização. Estas características são necessárias para garantir que os sinais transmitidos sejam confinados a uma frequência bem definida, deste

modo, evitando que os sinais possam interferir no desempenho satisfatório de sistemas de telecomunicações <sup>[1]</sup>.

Os materiais cerâmicos têm extensa aplicação na indústria de eletroeletrônicos devido a sua elevada durabilidade quando expostos a condições extremas. Além disso, buscam-se cada vez mais dispositivos eletrônicos mais rápidos, eficientes e pequenos, sendo necessário à utilização de materiais que tenham alta constante dielétrica, requisito necessário para dispositivos de memória <sup>[2]</sup>.

Algumas das vantagens significantes das cerâmicas dielétricas são em termos de compactação, peso, estabilidade térmica e custos de produção em dispositivos de micro-ondas, além de possuir uma grande capacidade de integração com outros circuitos integrados de micro-ondas <sup>[3]</sup>.

O YIG é um material ferrimagnético o qual é amplamente usado em vários dispositivos de micro-ondas e de comunicação óptica, dentre outras aplicações, principalmente devido as suas propriedades magnéticas e magneto-ópticas <sup>[4]</sup>.

As propriedades do material são basicamente controladas pela composição, mas podem ser afetadas pelo tamanho de partícula, bem como pelo método de fabricação. Desta forma, a calcinação é uma das etapas chave para fabricação de cerâmicas.

A difração de Raios-X foi utilizada para se extrair informações sobre a estrutura do material. Através da técnica de difração de Raios-X a fase cristalina foi identificada e com o uso do refinamento Rietveld foi possível confirmar a estrutura e obter informações cristalográficas da amostra em forma de pó <sup>[5]</sup>.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste trabalho as amostras de YIG ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) foram sintetizadas a partir de pós de  $CaCO_3$  (Aldrich 99%),  $TiO_2$  (Merck 99%) e  $CuO$  (Analar 98%), usando o método convencional do estado sólido. Os óxidos e o carbonato foram estequiometricamente pesados e depois misturados e homogeneizados em um moinho de bolas de alta energia (*Fritsch Pulverisette 5*) durante 1 hora a

370 rpm (rotações por minuto). Depois o pó moído foi calcinado a 1100°C, 1200°C e 1300°C durante 5 horas.

### **Difração de Raios-X**

A técnica de difração de raios-X é baseada no espalhamento de um feixe de raios-x pelos planos dos átomos ou íons que constituem a rede cristalina dos materiais. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar a (s) fase(s) cristalina(s) presente(s) e a composição, já a largura dos picos permite a determinação das distorções na rede cristalina e do tamanho das partículas, através da relação de Scherrer. Quando o material analisado está em forma de pó (partículas finas orientadas ao acaso) o grande número de partículas com orientação diferente assegura que a lei de Bragg seja satisfeita para alguns planos cristalográficos <sup>[6]</sup>.

Os perfis de difração de Raios-X das amostras em pó calcinadas foram obtidos usando um difratômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD – Panalytical. As amostras em pó foram fixadas sobre uma placa de silício com auxílio de uma pasta de silício. Os padrões de difração foram recolhidos à temperatura do laboratório (cerca de 21°C) usando um tubo de Raios-X de radiação Co-K $\alpha$ , operado a 40kV e 30 mA, com cinco segundos para cada passo do tempo de contagem ao longo do intervalo angular de 20-60 (2 $\theta$ ).

### **Refinamento Rietveld**

Rietveld desenvolveu um método de refinamento de estruturas cristalinas através de dados de difração de pó que se tornou um dos mais importantes métodos de refinamento de estrutura utilizados ultimamente. Esse refinamento é feito através do método de mínimos quadrados, de tal maneira que um difratograma teórico, calculado pelo programa, se aproxime o máximo possível do difratograma experimental. Quando isso acontece, diz-se que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, aproximando-se o máximo possível da

estrutura real<sup>[3]</sup>. Neste trabalho foi adotado o refinamento Rietveld para análise do pó<sup>[7, 8, 9]</sup>.

### **Equação de Scherrer**

A equação de Scherrer é atualmente a equação mais utilizada para calcular tamanho da partícula através da FWHM (largura a meia altura) do pico de difração, onde a mesma possui uma forma simplificada para o cálculo do tamanho de partícula. Para que a divergência do feixe causada pelas condições experimentais (fator instrumental) dos equipamentos e a não uniformidade dos tamanhos das partículas, que afeta consideravelmente a largura dos picos de difração, não prejudiquem os cálculos dos tamanhos das partículas e na microdeformação, faz-se necessário a realização da medida de uma amostra padrão de partículas com tamanhos grandes e homogêneos<sup>[5]</sup>.

O cálculo do tamanho de partícula,  $L$ , foi feito no programa *DBWSTool2.3.exe* usando a equação de Scherrer<sup>[10]</sup>,

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad ( A )$$

onde  $k$  (constante de valor 1) é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\beta$  é a largura do pico á meia altura (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido para a largura instrumental usando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad ( B )$$

onde  $\beta_{\text{exp}}$  é a largura experimental e  $\beta_{\text{inst}}$  é a largura instrumental extraída de uma amostra padrão de  $\text{LaB}_6$ <sup>[11]</sup>.

### **Equação de Williamson-Hall**

Outro método clássico para obter informação quantitativa sobre a microdeformação e o tamanho de partícula considerando o alargamento dos picos de difração é através do gráfico de Williamson-Hall [3].

O gráfico de Williamson-Hall permite extrair a microdeformação através do coeficiente angular (inclinação da curva) e o tamanho médio de partícula através do coeficiente linear (intersecção da curva com o eixo das ordenadas), e sua homogeneidade a partir das larguras angulares dos picos de difração é representada pela seguinte equação [10]:

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (C)$$

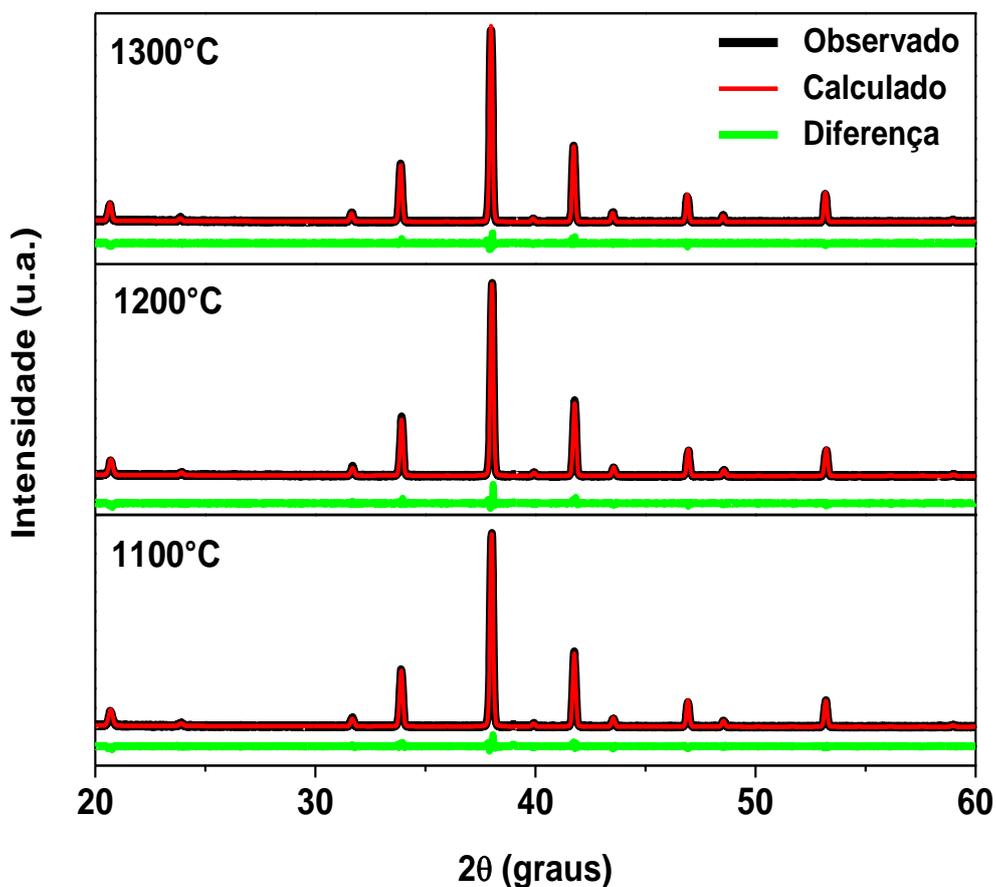
onde:  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração (FWHM- Full Width Half Maximum);  $\lambda$  é o comprimento de onda dos Raios-X;  $k$  é uma constante (de valor 1) que determina a forma do ponto da rede recíproca;  $D$  é o tamanho médio do cristalito;  $\varepsilon$  é a microdeformação.

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os difratogramas das amostras passaram por um processo de pré-identificação utilizando o programa *X'Pert HighScore Plus* e para confirmação da fase sugerida pelo programa, foi usado outro programa o *DBWSTool2.3.exe* e o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Ao término do refinamento, o programa havia calculado o tamanho de partícula através das equações (A) e (B) e ainda forneceu os valores necessários para plotagem do gráfico FWHM e de Williamson-Hall.

Os padrões de Raios-X com seus respectivos refinamentos são mostrados na Figura 1. Observa-se que as amostras não apresentaram fases secundárias, sendo formado apenas o  $Y_3Fe_5O_{12}$ .



**Figura 1.** Padrões de Raios-X do YIG nas três temperaturas de calcinação testadas com seus respectivos refinamentos.

Alguns dos parâmetros dos refinamentos podem ser observados na Tabela 1. Como o fator  $R_{wp}$  é o fator estatístico mais significativo dentre todos os fatores e o que melhor reflete o progresso do refinamento, pois a sua expressão analítica envolve o método dos mínimos quadrados <sup>[12]</sup>, o valor encontrado para as três temperaturas de calcinação testadas foi satisfatório, já que normalmente são considerados satisfatórios valores entre 10% e 20% <sup>[9]</sup>. Outro fator que apresentou valores satisfatórios foi o  $S$ , sendo que o valor padrão para classificar o refinamento como apropriado é 1 ( $\mu\text{m}$ ) <sup>[9]</sup>.

**Tabela 1** - Valores de alguns parâmetros dos refinamentos para o YIG.

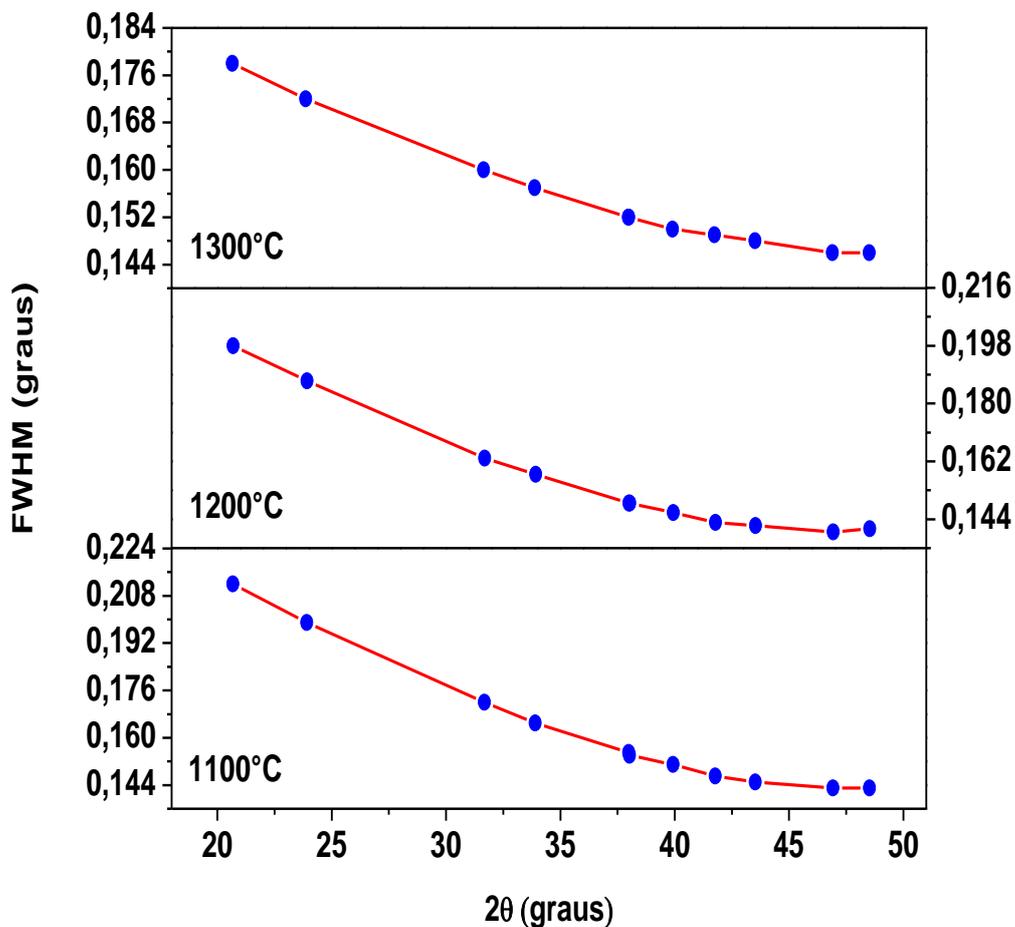
Calcinação	% Rwp	% Re	S	% MASSA
1100°C	13,81	12,39	1,11	100
1200°C	14,12	12,52	1,12	100
1300°C	14,05	12,92	1,08	100

Os resultados dos tamanhos médios de partícula obtidos para o YIG pela equação de Scherrer são apresentados na Tabela 2. É possível observar uma pequena diferença entre os valores encontrados, sendo que o menor valor é verificado na menor temperatura de calcinação, no entanto, o maior valor não foi observado na maior temperatura, e sim a 1200°C.

**Tabela 2** – Tamanho médio de partícula por Scherrer para o YIG nas três temperaturas de calcinação

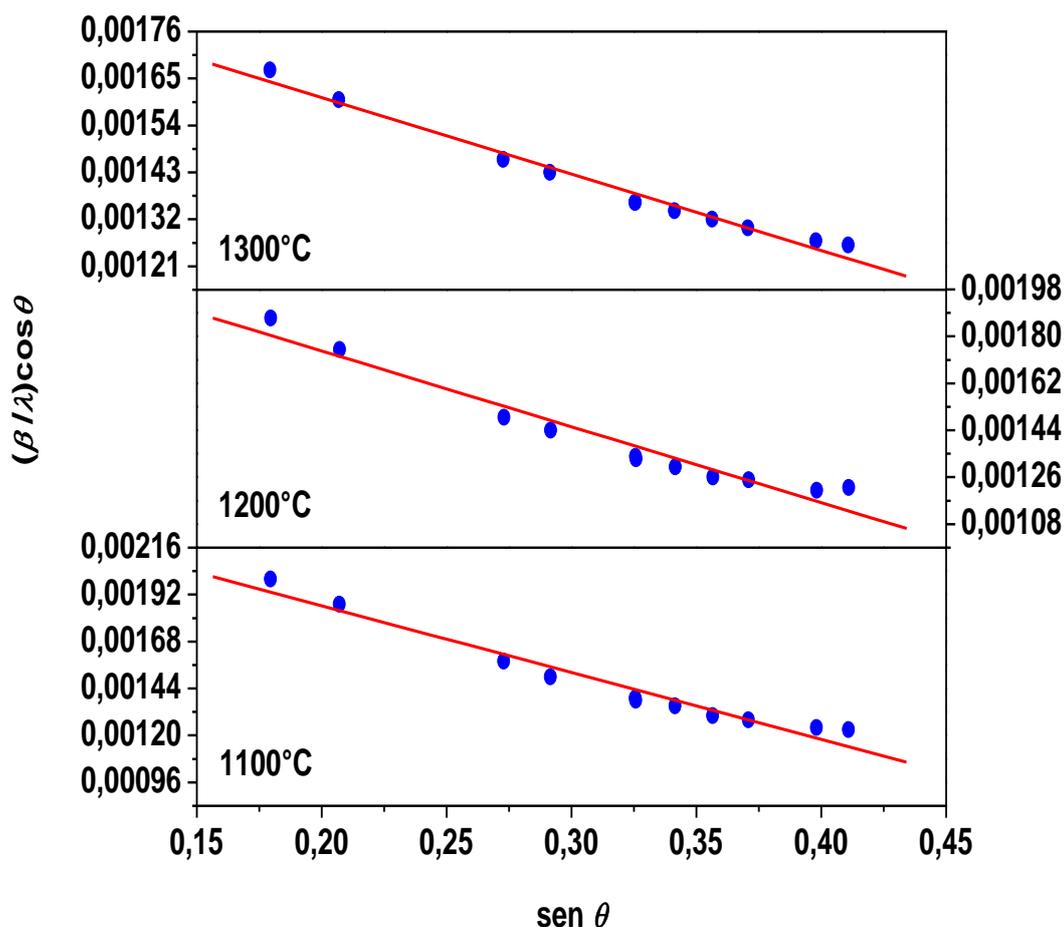
Calcinação	1100°C	1200°C	1300°C
Tamanho médio de partícula (nm)	69,9	72,6	72,1

Os gráficos FWHM como uma função do ângulo  $2\theta$  são mostrados na Figura 2, onde é observado que o tamanho de partícula não varia de forma homogênea devido a uma leve inclinação no final da reta, o que já era esperado, visto que apesar da equação de Scherrer ter sido calculada após o uso da amostra padrão  $\text{LaB}_6$ , ela não leva em consideração a microdeformação em seus cálculos de tamanho de partícula como a equação de Williamson-Hall.



**Figura 2.** Gráfico FWHM do YIG nas três temperaturas de calcinação como uma função do ângulo  $2\theta$ .

Os gráficos de Williamson-Hall como uma função do  $\sin \theta$  são mostrados na Figura 3, os quais apresentam uma reta decrescente, indicando amostras homogêneas com microdeformação negativa, representando uma contração na rede cristalina. Usando a equação (C) e o gráfico de Williamson-Hall foi possível calcular os valores de tamanho médio de partícula e microdeformação através do coeficiente linear e do coeficiente angular, respectivamente.



**Figura 3.** Gráfico de Williamson-Hall do YIG nas três temperaturas de calcinação como uma função do  $\text{sen } \theta$ .

A microdeformação e a comparação dos tamanhos médios de partícula obtidos por Scherrer e Williamson-Hall podem ser vistos na Tabela 3. Os valores de microdeformação estão próximos de zero, ou seja, as amostras quase não experimentam microdeformação.

Existe uma diferença entre os valores dos tamanhos médios de partícula obtidos por Scherrer e Williamson-Hall. Isto ocorre por que pela equação de Scherrer as amostras não apresentam tanta homogeneidade, como mostra os gráficos da Figura 2, sendo mais notória uma leve inclinação no final da reta, o

que já é o contrário quando são analisados os gráficos da Figura 3 plotados para Williamson-Hall.

**Tabela 3** – Microdeformação e tamanho médio de partícula através de Scherrer e Williamson-Hall.

Microdeformação (%)	Tamanho médio de partícula (nm)	
	Scherrer	Williamson-Hall
$-1,53 \times 10^{-3}$	69,9	39,22
$-1,30 \times 10^{-3}$	72,6	42,92
$-8,00 \times 10^{-4}$	72,1	51,02

## CONCLUSÕES

As amostras refinadas apresentaram Rwp e S satisfatórios, e o valor de Rwp ficou entre os valores que normalmente são considerados excelentes, que é entre 10% e 20% [9]. Os gráficos mostram que a parte calculada ficou muito próxima da medida (observada), resultando numa diferença dos mínimos quadráticos sem muita variação [7]. Deste modo, conclui-se que a fase proposta pelo *HighScore Plus* (que melhor se adequou à amostra medida) e que foi confirmada pelo refinamento usando o *DBWSTool2.3.exe* e o ICSD (*Inorganic Cristal Structure Database*) é realmente o  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG), e melhor ainda que esta é a única fase presente, ou seja, não possui fases secundárias em nenhuma das temperaturas de calcinação testadas.

Os gráficos de Williamson-Hall mostraram microdeformações negativas, porém quase inexistentes, indicando que ocorre uma contração na rede cristalina do YIG e, além disso, as amostras apresentaram tamanhos de partículas pequenos.

## AGRADECIMENTOS

CELESTICA, LOCEM, FUNCAP, CAPES, CNPq, X-ray Laboratory (UFC) e a U. S. Air Force Office of Scientific Research - AFOSR (FA9550-08-1-0210).

## REFERÊNCIAS

- (1) LUK, K.-M.; LEUNG, K.-W. ***Dielectric Resonator Antennas***. Hertfordshire, England: Research Studies Press LTD, 2003.
- (2) LI, J.R. Correlation between dielectric properties and sintering temperatures of polycrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . ***IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation***, et al., 11(3): p. 534-541, 2004.
- (3) COSTA, R. C. de S. ***Estudo Experimental e Numérico de uma Antena Ressonadora Dielétrica Baseada em  $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Li}_{2/3})_x\text{O}_{3-\delta}$  (CNLTO) e  $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})_x\text{O}_3$  (Ln = Bi (CNBTO) e Fe (CNFTO)) para Aplicações em Bluetooth***. Dissertação (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Agosto de 2007.
- (4) FECHINE, P. B. A. ***Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas  $\text{GdIG}_x\text{YIG}_{1-x}$  e suas aplicações em componentes de micro-ondas***. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, 2007.
- (5) MENESES, C. T. ***Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X***. Tese (Doutorado em Física-Física) - Universidade Federal do Ceará, UFC/CE, Fortaleza, 2007.
- (6) SILVA, R. S. ***Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) sinterizadas a laser***. Tese de doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP, 2006.
- (7) Rietveld, H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. ***Acta Crystallographica***, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.
- (8) Rietveld, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. ***Journal of Applied Crystallography***, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- (9) Young, R. A., Introduction to the Rietveld Method. In: Young, R.A. (ed.). ***The Rietveld Method***. London: Oxford, University Press, 1993.

(10) MEDEIROS, A. M. L. ***Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do método sol-gel protéico.*** 2007, 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais-Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal do Ceará, UFC/CE, Fortaleza.

(11) A. F. L. Almeida, P. B. A. Fchine, M. P. F. Graça, M. A. Valente, A. S. B. Sombra. Structural and Electrical Study of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) obtained in a New Ceramic Procedure. ***J Mater Sci***: Mater Electron, 20: p.163-170, 2009.

(12) PAIVA-SANTOS, C.O. Aplicações do Método Rietveld. ***Instituto de Química da UNESP***, 2001.