

CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DA CERÂMICA FERROELÉTRICA $Ti_{0.4}Fe_{0.3}Nb_{0.3}O_2$ (TFNO) COM ADIÇÃO DE Bi_2O_3

D. G. Sousa ^a, J. M. Silva Filho ^b, J. C. Sales ^c, M. A. S. Silva ^d, A. J. M. Sales ^e, J. P. C. do Nascimento ^f, C. A. Rodrigues Junior ^g, A. S. B. Sombra ^h.

^a Departamento de Teleinformática (DETI), Universidade Federal do Ceará (UFC), CEP 60455-760, Fortaleza. Ceará, Brasil. e-mail: djfisica@gmail.com

^{b, e, g} Departamento de Teleinformática (DETI), Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza. Ceará, Brasil.

^c Departamento de Engenharia, Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA), Fortaleza, Ceará, Brasil.

^{d, h} Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza. Ceará, Brasil.

^f Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza. Ceará, Brasil.

RESUMO

A partir dos óxidos em pó, Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,0%), Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99,99%) e TiO_2 (Vetec, 99,75%), foi feita a síntese, através método de reação em estado sólido da cerâmica $Ti_{0.4}Fe_{0.3}Nb_{0.3}O_2$ (TFNO). Seguindo as proporções estequiométricas os óxidos foram misturados e moídos por 7h e calcinados por 4h a 1075°C. Por meio da técnica de difração Raios-X (DRX) e refinamento Rietveld foi confirmada a fase TFNO. Em seguida foi realizada uma adição de 4% wt Bi_2O_3 ao pó calcinado. A partir de então 0,86 gramas da amostra calcinada TFNO e uma mesma quantidade de amostra calcinada TFNO com 4% wt Bi_2O_3 foram conformadas a uma pressão de 200 MPa que resultou em dois discos de ~17,69 mm de diâmetro e ~0,93 mm de altura. A amostra calcinada TFNO e a amostra com adição 4% wt Bi_2O_3 foram sinterizadas a 1125°C por 5h. Após a sinterização as amostras foram submetidas à análise por DRX e estudo de

espectroscopia de impedância. A técnica de difração de Raios-X confirmou uma estrutura do tipo rutilo [TiO₂ (tP6)] para o pó calcinado e a presença de duas fases, Ti_{0.4}Fe_{0.3}Nb_{0.3}O₂ (TFNO tetragonal–rutilo P 42/m n m(136)) e Bi_{1.721}Fe_{1.056}Nb_{1.134}O₇ (BFNO cúbico F d -3 m Z(227)), para a amostra sinterizada com adição 4% wt Bi₂O₃. A análise da condutividade na faixa de Rádio-frequência (RF) mostrou um comportamento de condutividade constante em baixas frequências, já em altas frequências foi observada uma transição do tipo quase Debye que está associado ao fato de que os processos de transporte são fortemente perturbados em uma fronteira de grão, ou seja, a variação na frequência pode ser explicada por existência de condução iônica. Também foram observados altos valores de condutividade que indicam possíveis vacâncias de oxigênio que pode levar a flutuações de valência de íons de Fe (do estado +3 para o estado +2).

Palavras - chave: Reação em estado sólido, espectroscopia de impedância, permissividade dielétrica.

INTRODUÇÃO

Recentemente o foco na obtenção de novos compósitos estimulou a síntese de materiais cerâmicos com baixo coeficiente de temperatura na frequência de ressonância e alta permissividade dielétrica. Materiais com estas características apresentam uma gama de aplicações na área de Telecomunicações. A formação destes compósitos é feita por meio da substituição de íons e em geral tem tido o dióxido de titânio (TiO₂) como um dos materiais reagentes⁽³⁾. As aplicações mais comuns tem-se restringido as faixas de microondas (MW) e radiofrequência (RF), onde a busca por características específicas como vasta largura de banda, alta estabilidade na frequência de ressonância, ou ambas, são exigidas. Portanto, por causa da sua alta permissividade relativa e baixa perda ($\epsilon_r \sim 100$ e $\tan \delta \sim 3 \times 10^{-4}$) o dióxido de titânio (TiO₂) foi o primeiro a atrair a atenção para aplicações em microondas, mas como apresenta pobre estabilidade na frequência de ressonância (+450ppm/°C) há um impedimento de que ele seja explorado comercialmente^(1,2). Todavia a formação de compósitos a base de titânio tem sido a solução encontrada para resolver o problema da baixa estabilidade já citada.

Outros autores^(4,5) já fizeram a síntese de materiais pelo método cerâmico, nos quais o dióxido de titânio foi o composto predominante na manutenção de uma estrutura tetragonal rutilo, ou seja, outros cátions originários de dois ou mais óxidos

binários foram condicionados por meio da estequiometria a substituir o titânio (Ti^{+4}) no seu sítio 2a. A confirmação, na amostra em estudo, da possível substituição e consequentemente da estrutura tetragonal rutilo serão feitas por meio da análise de difração de Raios-X (DRX) e refinamento Rietveld.

Como o objetivo deste trabalho é fazer a caracterização dielétrica da cerâmica TFNO na faixa de radiofrequência, e como pode ser observado, na literatura disponível são raros relaxadores ferroelétricos com uma alta constante dielétrica média (ϵ_m) acima de 500K com estequiometria $FeNbTiO_6$ ⁽⁵⁾, este trabalho propõe realizar uma síntese do material com estequiometria equivalente a $3(Ti_{1-2x}Fe_xNb_xO_2)$ ($0 < x < 0.4$) e também avaliar o efeito da adição em massa de 4% de óxido de bismuto Bi_2O_3 nas propriedades dielétricas.

MATERIAL E MÉTODOS

A síntese da cerâmica $Ti_{0.4}Fe_{0.3}Nb_{0.3}O_2$ (TFNO) foi realizada através do método de reação em estado sólido e seguindo as proporções estequiométricas dos reagentes em pó, Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,0%), Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99,99%) e TiO_2 (Vetec, 99,75%). De acordo com a estequiometria, uma quantidade adequada da amostra, em gramas, foi medida em uma balança analítica de precisão (0,5 mg) e posteriormente misturada e homogeneizada por 7 horas em um moinho planetário de alta energia (Fritsch Pulverisette 5) dentro de placas de poliacetal com esferas de zircônia (ZrO_2). Após a moagem o material foi peneirado e dentro de cadinhos cerâmicos foram postos em fornos resistivos programáveis (JUNG – LF0914). Nos fornos foi realizado o processo de calcinação, iniciado à temperatura ambiente, e que a uma taxa (aquecimento/resfriamento) de $5^\circ C/min$ atingiu uma temperatura de 1075° na qual permaneceu por 4 horas em ar, com um degrau intermediário a $200^\circ C$ por 1h, a fim de eliminar umidade.

O perfil de difração de Raios-X da amostra calcinada foi obtido à temperatura ambiente (cerca de 294K) usando um difratômetro da marca PANanalytical modelo Xpert Pro MPD espelho-monocromador e radiação de cobalto $Co-K\alpha$ com comprimento de onda $1,78896 \text{ \AA}$; 2θ : $10^\circ - 90^\circ$; tempo/passos: 68,85 s; fenda: 1/4; composto de um gerador de raios-X, goniômetro vertical (ou $\theta:\theta$) e detector de raios-X. O padrão foi coletado com o equipamento operando em 40 kV e 40 mA (máx.) no intervalo de $20^\circ - 80^\circ$ (2θ).

Confirmada a fase foi feita uma adição de 4% de Bi_2O_3 a amostra TFNO calcinada a 1075°C , resultando em duas amostras com massa média de 0,862 g que foram em seguida homogeneizadas, em um almofariz, com o aglutinante Álcool Polivinílico (PVA 1:10, cerca de 1% da massa da amostra) para posterior prensagem uniaxial a 200 MPa dentro de um molde cilíndrico com um diâmetro médio de 17,685mm.

Finalmente, após serem submetidas a um tratamento térmico de sinterização a uma temperatura de 1125°C por 5 horas, as peças foram lixadas de modo a ficaram com o formato de um disco com altura média de 0,927 mm. Depois de pintadas nas faces paralelas com tinta prata, as peças ficaram prontas para a etapa de estudo de Espectroscopia de Impedância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são mostrados os padrões de difração de raios-X, pós-análise Ritveld, do pó calcinado a 1075°C , do pó obtido das peças sinterizadas a 1125°C sem adição de Bi_2O_3 e com adição de 4% de Bi_2O_3 , todos com tempo de moagem de 7h, respectivamente denominados, TFNO0B – 1075°C , TFNO0B – 1125°C , TFNO4B – 1125°C .

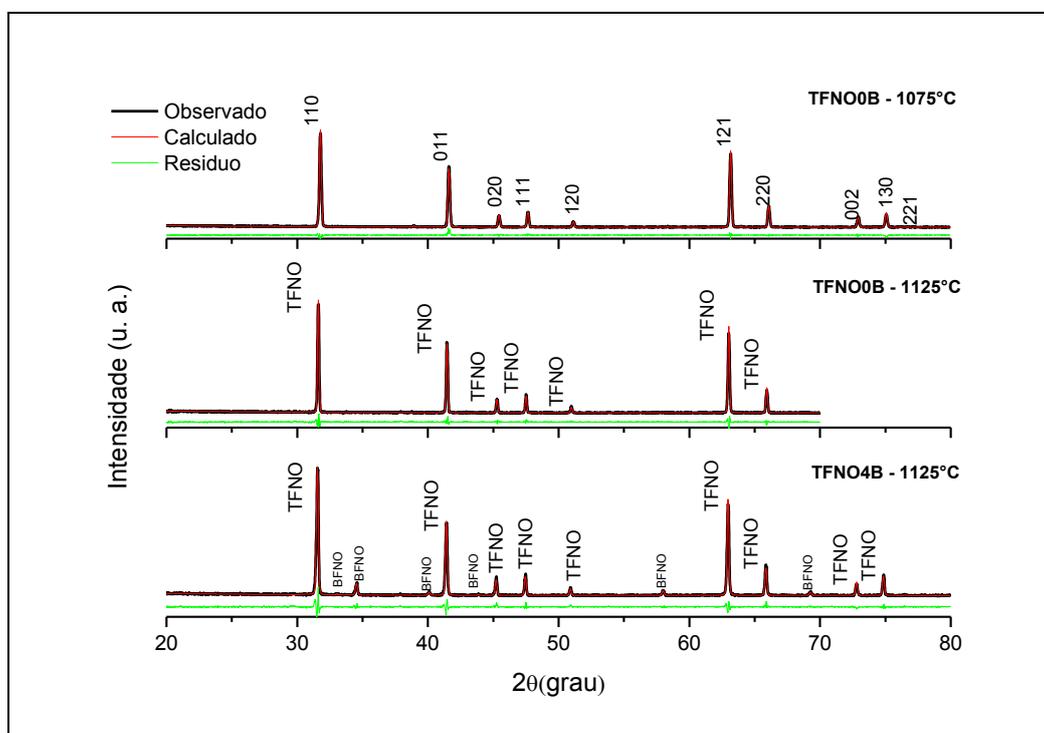


Figura 1 – Difratoograma, pós-análise Ritveld, do pó calcinado a $1075^\circ\text{C}/4\text{h}$ e da peça sinterizada a $1125^\circ\text{C}/5\text{h}$ para 4% wt Bi_2O_3 com tempo de moagem de 7h.

Através do programa DBWS Tools 2.3 para Windows ^(9,10) o método de Rietveld^(6,7,8) foi aplicado. Foi possível identificar, na faixa 2θ de 20° a 80°, por meio das fichas cristalográficas 040725⁽¹¹⁾ e 245024⁽¹²⁾ do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), as fases Ti_{0,4}Fe_{0,3}Nb_{0,3}O₂ (TFNO) ⁽¹¹⁾ e Bi_{1.721}Fe_{1.056}Nb_{1.134}O₇ (BFNO) ⁽¹²⁾, a primeira presente de forma majoritária e a segunda proporcional ao percentual de 4% de adição de Bi₂O₃ da peça sinterizada a 1125°C.

A amostra sinterizada com adição de Bi₂O₃ apresentou uma estrutura TFNO tetragonal–rutilo P 42/m n m(136) e BFNO cúbico F d -3 m Z(227). Os parâmetros cristalográficos das amostras obtidos do refinamento Rietveld e dos padrões retirados da base de dados do ICSD, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros cristalográficos das amostras com suas adições e dos padrões de acordo com a base de dados do ICSD.

Fase	a	b	c	α	β	γ
TFNO0B-1075°C	4.6525	4.6525	3.0168	90	90	90
Fe₂O₃	5.0386	5.0386	13.7336	90	90	120
TFNO0B-1125°C	4.6536	4.6536	3.0161	90	90	90
TFNO4B-1125°C	4.6547	4.6547	3.0151	90	90	90
BFNO	10.4400	10.4400	10.4400	90	90	90
ICSD 88417						
Fe₂O₃	5.0206(24)	5.0206(24)	13.7196(13)	90	90	120
ICSD 040725						
TFNO	4.650(1)	4.650(1)	3.013(1)	90	90	90
ICSD 245024						
BFNO	10.50364(5)	10.50364(5)	10.50364(5)	90	90	90

O refinamento da amostra calcinada identificou um pequeno resíduo de óxido de ferro que não foi identificado nas amostras sinterizadas. A proximidade dos parâmetros de rede em relação aos padrões do ICSD indica um refinamento de boa qualidade, que é confirmado pelos índices de confiança R_{wp}, R_p, S_{GOF} (“Goodness-of-fit”) e D_{DW}, apresentados na Tabela 2, mostrando uma boa convergência para os valores calculados ^(9,10). Visto que os valores da Tabela 2 se enquadram nas condições expostas, pode-se afirmar que os refinamentos das amostras foram eficientemente realizados.

Tabela 2 - Dados do refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras, obtidos a partir da difração de raios-X.

Fase	Massa (%)	R_p (%)	R_{wp} (%)	S_{GOF}	D_{DW}
TFNO0B-1075°C	99,13	8,00	10,89	0,89	0,64
Fe ₂ O ₃	0,87				
TFNO0B-1125°C	100,00	11,20	15,50	0,94	0,74
TFNO4B-1125°C	96,36	11,32	14,69	1,03	0,38
BFNO	3,64				

Resultados referentes ao estudo de espectroscopia de impedância das peças sinterizadas a 1125°C sem adição de Bi₂O₃ e com adição de 4% de Bi₂O₃, aqui apenas chamados, TFNO0B e TFNO4B, são apresentados nas Figuras 2, 3 e 4, respectivamente. Na Figura 2 são mostrados os gráficos de impedância imaginária entre as frequências de 10Hz a 1MHz em várias temperaturas.

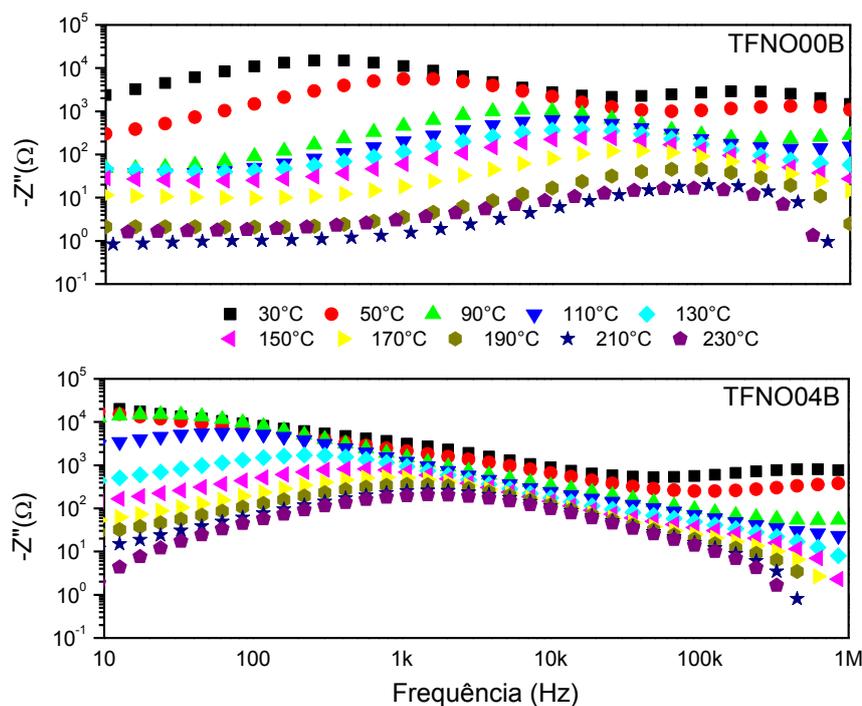


Figura 2 – Impedância imaginária entre as frequências de 10Hz a 1MHz em várias temperaturas para as peças pura e com adição de 4% de Bi₂O₃.

Na Figura 2 podemos observar claramente, para ambos os casos, que há uma variação da frequência correspondente à máxima impedância imaginária conforme se aumenta a temperatura. Essa mudança na frequência de máximo pode estar relacionada a uma condução ativada por uma reorientação de dipolo e uma condução localizada no interior do grão.

A Figura 3 apresenta os gráficos de permissividade dielétrica relativa entre as frequências de 10 Hz a 1MHz, também, para várias temperaturas.

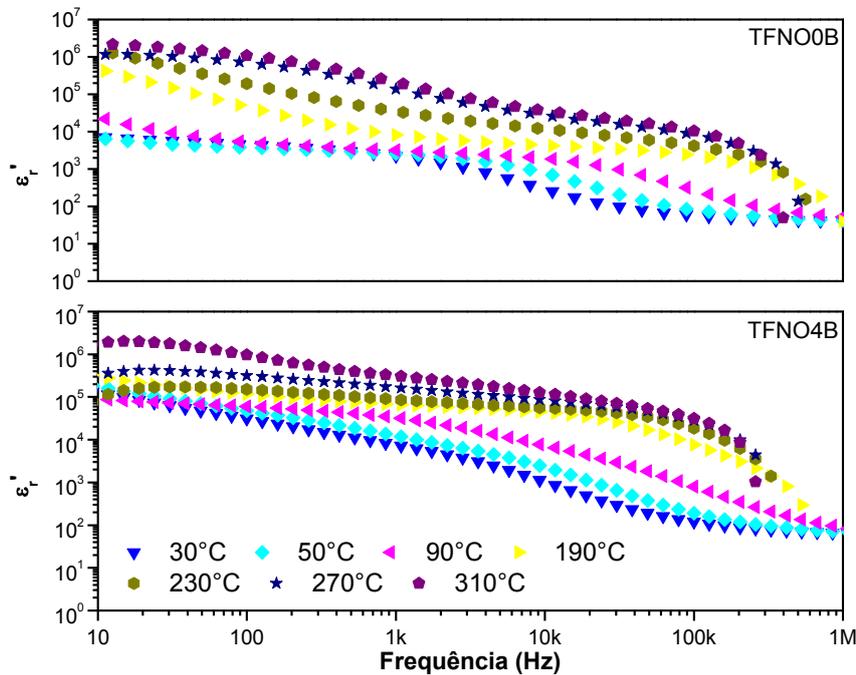


Figura 3 – Permissividade dielétrica real entre as frequências de 10 Hz a 1MHz em várias temperaturas para as peças pura e com adição de 4% Bi_2O_3 .

No range de baixa frequência a permissividade aumenta com o aumento da temperatura. Isto tem relação com o efeito do contorno de grão e a presença de todos os tipos de polarização nos materiais. Os valores de permissividade dielétrica em temperaturas acima de 190°C tem um comportamento particular caracterizado por um patamar em baixas frequências e uma convergência em altas frequências, isto é devido a transições de fase próximo da temperatura de 500K (Mani et al)⁽¹⁴⁾.

Na Figura 4 são mostrados os gráficos de condutividade real entre as frequências de 10 Hz a 1MHz em várias temperaturas.

O comportamento da condutividade apresentado na Figura 4 para todos os casos é muito semelhante. Em baixas frequências os valores são praticamente constantes e passam a aumentar com o aumento da frequência, assim como, aumentam com o gradiente de temperatura. Em frequências acima de 1kHz é observada uma transição do tipo quase-Debye.

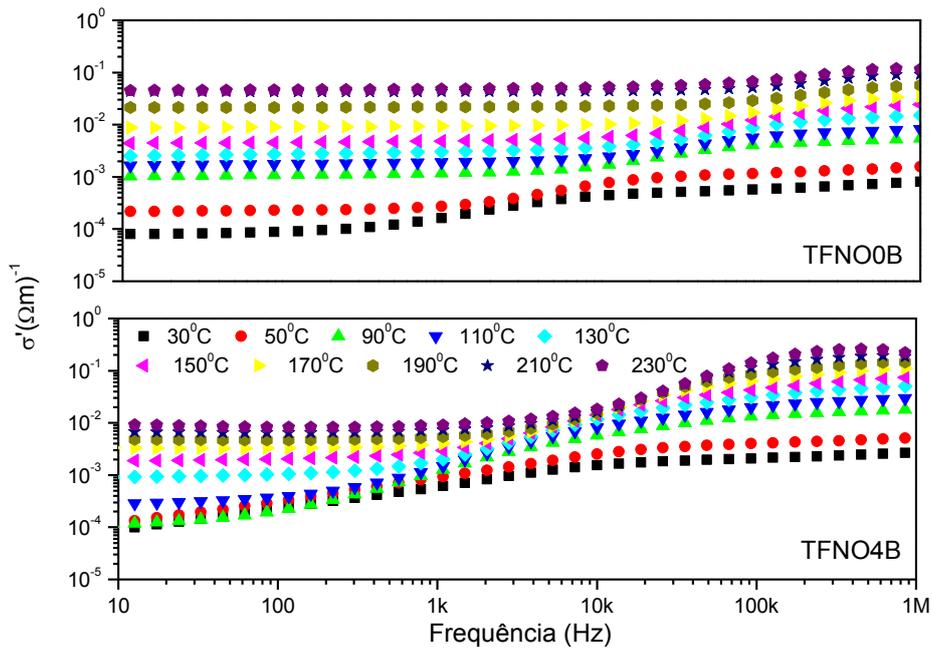


Figura 4 – Condutividade real entre as frequências de 10 Hz a 1MHz em várias temperaturas para as peças pura e com adição de 4% Bi₂O₃.

Valores detalhados dos apresentados nas Figuras 2, 3 e 4 são mostrados na Tabela 3, onde se observa, de forma geral, que quando nos deslocamos para faixa de altas frequências a permissividade dielétrica diminui e a impedância imaginária aumenta conforme a temperatura e a adição de Bi₂O₃ diminuem. No entanto a condutividade aumenta quando nos deslocamos para regiões de altas frequências e isso ocorre quando aumentamos a temperatura e a adição de óxido de bismuto.

Tabela 3 - Dados de espectroscopia de impedância a temperatura ambiente e a 230°C para os valores de frequência 10 Hz e 100 kHz.

TFNO	f	σ'		ε'r		-Z''	
		30°C	230°C	30°C	230°C	30°C	230°C
PURA	10 Hz	7,95E-05	4,47E-02	7285,628	1,55E+06	2363,885	1,60022
	100 KHZ	5,78E-05	6,84E-02	57,9874	4142,894	2725,376	16,35261
4% de Bi ₂ O ₃	10 Hz	8,95E-05	9,29E-03	126965,7	8,70E+04	22344,75	2,30687
	100 KHZ	2,10E-03	1,49E-01	120,3963	18640,18	567,6226	12,9779

CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados no difratograma da Figura 1 percebemos que acima da temperatura de 1075°C a amostra apresentou uma estrutura do tipo rutilo como esperado e já relatada por outros autores^(4,5,11,14,15).

Os difratogramas refinados pelo método de Rietveld mostram o aparecimento de novos picos decorrentes da adição de óxido de bismuto em 2θ próximos de 33°, 34°, 40°, 43°, 58° e 69°, aproximadamente.

O refinamento confirmou para as amostras uma estrutura TFNO tetragonal – rutilo P 42/m n m(136), majoritária e uma estrutura BFNO cúbico F d -3 m Z(227), correspondente à adição de 4% Bi₂O₃.

De forma geral, quando nos deslocamos para faixa de altas frequências a permissividade dielétrica diminui e a impedância imaginária aumenta conforme a temperatura e a adição de Bi₂O₃ diminuem. No entanto a condutividade aumenta quando nos deslocamos para regiões de altas frequências e isso ocorre quando aumentamos a temperatura e a adição de óxido de bismuto.

A mudança na frequência de máxima impedância com o gradiente de temperatura observada no gráfico de impedância imaginária da Figura 2 pode está relacionada a uma condução ativada por uma reorientação de dipolo e uma condução localizada no interior do grão. O estreitamento do espectro de impedância nas altas frequências intermediárias e o alargamento em baixas e altíssimas frequências sugere a existência de dois tempos de relaxação elétrica dependentes da temperatura da amostra pura e com adição.

Já se sabe que quando aumentamos a temperatura em baixas frequências a permissividade também aumenta, isto pode está relacionado ao efeito do contorno de grão e a presença de todos os tipos de polarização nos materiais. Esse efeito pode ser observado tanto para a amostra TFNO – pura como para aquela que foi adicionada de 4% de óxido de bismuto.

A análise da condutividade mostrou um comportamento de condutividade constante em baixas frequências, já em altas frequências foi observada uma transição do tipo quase Debye. Este tipo de transição está associado ao fato de que os processos de transporte são fortemente perturbados em uma fronteira de grão,

ou seja, a variação na frequência pode ser explicada por existência de condução iônica.

A alta condutividade das amostras pode ser, de acordo com Yao e Liu⁽⁵⁾, devido a vacâncias de oxigênio que pode levar a flutuações de valência de íons de Fe (do estado +3 para o estado +2). Mesmo sendo valores ainda elevados, são valores típicos de materiais relaxadores ferroelétricos⁽⁵⁾.

Uma análise qualitativa dos resultados sugere a escolha de uma permissividade dielétrica não tão baixa comparada a valores de condutividade não tão altos, visto que, quando aumentamos a permissividade aumenta-se também a condutividade. Esta decisão mostrará a melhor aplicação da cerâmica como dispositivos para microondas (MO) ou radiofrequência (RF) a depender de qual faixa de frequência pode-se obter melhor otimização.

AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e a Universidade Federal do Ceará – UFC.

REFERÊNCIAS

- (1) Moulson, A. J.; Herbet, J. M.; *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*, 2nd, Wiley, 2003.
- (2) M. T. Sebastian, *Dielectric Materials for Wireless Communication*, Elsevier Science, Amsterdam, 2008, pp. 161-196 & 379-428.
- (3) Y.-H., Chu et al. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nature Materials*, v.7, p.478-482, 2008.
- (4) M. A. Tena, G. Monrós, J. Carda, V. Cantavella and P. Escribano. *J. Sol-Gel Sci. and Techn.*, 2, 381-385 (1994).
- (5) Yao, G.; Liu, P., "Synthesis and dielectric properties of FeNbTiO₆ ceramics", Elsevier 405 (2010) 1955-1957.
- (6) R. Young (Ed.), *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography Monographs on Crystal, vol. 5, Oxford University Press/IUCr, 1995.
- (7) H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151.

- (8) H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65-67.
- (9) L. Bleicher, J.M. Sasaki, C.O. Paiva-Santos. *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 1189.
- (10) Young, R. A., A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos, *J. Appl. Cryst.*, 28, (1995) 366-367.
- (11) Tena, M.A.; Escribano, P.; Monros, G.; Carda, J.; Alarcon, J. *Materials Research Bulletin* (1992) 27, p1301-p1308.
- (12) Lufaso, M.W.; Vanderah, T.A.; Pazos, I.M.; Levin, I.; Roth, R.S.; Nino, J.C.; Provenzano, V.; Schenck, P.K. *Journal of Solid State Chemistry* (2006) 179, p3900-p3910.
- (13) R. Yimnirun, S. Ananta, P. Laoratanakul, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 3535.
- (14) R. Mani, S.N. Achary, K.R. Chakraborty, S.K. Deshpande, J.E. Joy, A. Nag, J. Gopalakrishnan, A.K. Tyagi, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 1380-1387.
- (15) R. Mani, S.N. Achary, K.R. Chakraborty, S.K. Deshpande, J.E. Joy, A. Nag, J. Gopalakrishnan, A.K. Tyagi, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1348.

DIELECTRIC CHARACTERIZATION THE FERROELECTRICA CERAMIC
 $Ti_{0.4}Fe_{0.3}Nb_{0.3}O_2$ (TFNO) WITH ADDITIONS OF Bi_2O_3

ABSTRACT

From of the powder oxides, Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.0%), Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, 99.99%) and TiO_2 (Vetec, 99.8%), was done synthesis, by solid state reaction method of the $Ti_{0.4}Fe_{0.3}Nb_{0.3}O_2$ (TFNO) ceramic. Following the stoichiometric proportions the mixed oxides were ball milled for 7h and calcined at 1075°C for 4h. TFNO phase was confirmed from X-ray diffraction technique (XRD) and Rietveld refinement. Then, were made additions of 4% wt Bi_2O_3 to the calcined powder. Thence forward 0,86 grams of the TFNO calcined samples and a same amount with 4% wt Bi_2O_3 were shaped at a pressure of 200MPa which resulted in two discs of ~17,69 mm of diameter and ~0,93 mm of thickness. The samples were sintering at 1125°C for five hours. After sintering her were submitted at analysis by XRD and impedance spectroscopy study. The X-ray diffraction technique confirmed a rutile-type structure [TiO_2 (tP6)] to calcined powder and to presence of two phases, $Ti_{0.4}Fe_{0.3}Nb_{0.3}O_2$ (TFNO tetragonal rutile P 42/m n m(136)) and $Bi_{1.721}Fe_{1.056}Nb_{1.134}O_7$

(BFNO cubic F d -3 m Z(227)), for sample sintered with 4% wt Bi₂O₃. Conductivity analysis has been carried out and showed a low-frequency constant conductivity and a high-frequency nearly Debye-like transition which is associated with the fact that the transport processes are strongly perturbed in a grain and grain boundary, i.e., variation in frequency can be understood by the existence of ionic conduction. High conductivity values observed may be related to oxygen vacancies which can cause valence floating of iron ions (+3 state to the +2 state).

Key – words: Solid-state reaction, impedance spectroscopy, dielectric permittivity.