

ESTUDO ESTRUTURAL E DIELÉTRICO DA MATRIZ CERÂMICAS $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ ADICIONADA DE TiO_2

M. C. Romeu (1),(2); R. G. M. Oliveira (1),(2); A.J.M.Sales (1),(2); J.M.Silva Filho(1),(2); J. C. Sales (3) P. M. O. Silva (1),(2); C. A. Rodrigues Junior (1),(2); A. S. B. Sombra (1),(2).

¹Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM), Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Caixa Postal 6030, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil.

²Departamento de Engenharia de Teleinformática, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, CEP 60755-640, Fortaleza, Ceará.

³Laboratório de Materiais de Construção (LM), Universidade Estadual Vale do Acaraú, Departamento de Engenharia Civil, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil.

mairtoncavalcante@gmail.com.br

Resumo

A fase $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ tem se mostrado com 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 TiO_2 , nas proporções (0, 2% 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. Estas medições mostraram que a adição de TiO_2 provocou um aumento no valor da permissividade até 50kHz e aumento perda dielétrica.

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

1. Introdução

A pesquisa da ferroeletricidade se iniciou com descoberta desta propriedade no sal de Rochelle. Posteriormente a esta descoberta, foi verificado que outros óxidos inorgânicos de diferentes famílias estruturais (Perovskite, pirocloro, Spinel, etc) apresentava esta mesma propriedade [1] a qual se mostrou muito interessante para aplicações em dispositivos eletrônicos. Desse modo, as cerâmicas ferroelétricas oriundas destes óxidos foram intensamente pesquisadas, pois apresentava 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 $Me_2Nb_4O_{11}$ [2,3,4], em que Me é o sódio. O principal objetivo desta pesquisa é analisar as propriedades elétricas e as características estruturais da matriz $Na_2Nb_4O_{11}$ pura e adicionada com 2 % 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 com vistas a uma possível aplicação em circuitos eletrônicos operando na faixa de Radiofrequência. Nesta região do espectro eletromagnético, a miniaturização dos componentes é desejável e, neste sentido, a aplicação destes materiais já vem sendo discutida em outros trabalhos [5,6,7].

2-MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação das Amostras

Os materiais de partida foram Carbonato de Sódio, Na_2CO_3 (Vetec, pureza 99%) e óxido nióbio, Nb_2O_5 (Aldrich, 99,9% de pureza). Estes 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 1123K a uma taxa de aquecimento 5°C/min por 3h.

Após a calcinação, a mostra foi examinada por difração de raios X (XRD) em temperatura ambiente utilizado o difratometro Rigaku, o qual usou radiação 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. Os dados após serem refinados pelo método Rietveld mostrara que a produção de $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (NN00) não foi completa, pois surgiu outra fase em concentrações minoritárias, $\text{Na}_2\text{Nb}_{16,8}\text{O}_{42}$.

A quantidade de 2 % em massa de TiO_2 foi adicionada ao pura (NN02). O álcool polivinílico (PVA) foi utilizado como ligante para reduzir a fragilidade das pastilhas. Foi utilizando uma prensa hidráulica de pressão uniaxial e moldes metálicos para compactar o pó cerâmico e para dar uma conformação de pastilha cilíndricas ao material. Estas formadas após esse processo apresentava 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 eletricas. Estas medidas foram no 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 NNO 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 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. Determinação desta densidade é realizado com o uso de um instrumento denominado picnômetro, por este motivo este motivo, algumas vezes 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 obterem-se dois eletrodos e assim serem realizadas as medidas. As pastilhas sinterizadas foram secadas a 120°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 100Hz a 1MHz. As medidas foram feitas à temperatura ambiente, em ar atmosférico.

Mediram-se, a partir da capacitância $C(\omega)$, as constantes dielétricas da parte real (ϵ_r') e imaginária (ϵ_r''), assim como o fator de perda dielétrica ($\tan \delta_E = \epsilon_r''/\epsilon_r'$) e condutividade (σ). $C(\omega)$ foi obtido a partir da impedância elétrica $Z(\omega)$, e é uma quantidade complexa cujas partes reais e imaginária correspondem diretamente às componentes real e imaginária da permissividade complexa:

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

Outra importante grandeza requerida para as aplicações de engenharia é o ângulo de perdas δ , 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. Identificação da fase e análise Rietveld

O resultado da difratometria de Raio x foi refinado utilizando o método Rietveld [8,9] mostra que foi obtido um elevado grau de pureza na amostra de cerca de 98.72 % em massa de NN00 e somente 1,28% da fase $\text{Nb}_{16.8}\text{O}_{42}$. O refinamento também mostra que as dimensões da célula unitária se apresentam do seguinte modo $a = 10.840 \text{ \AA}$, $b = 6.162 \text{ \AA}$, $c = 12.745 \text{ \AA}$ e os ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106.4^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$ que corresponde a simetria de rede monoclinica do grupo espacial C2/c como reportado na literatura [2,3,4]. Este resultado são apresentados nas figuras 1 e 2.

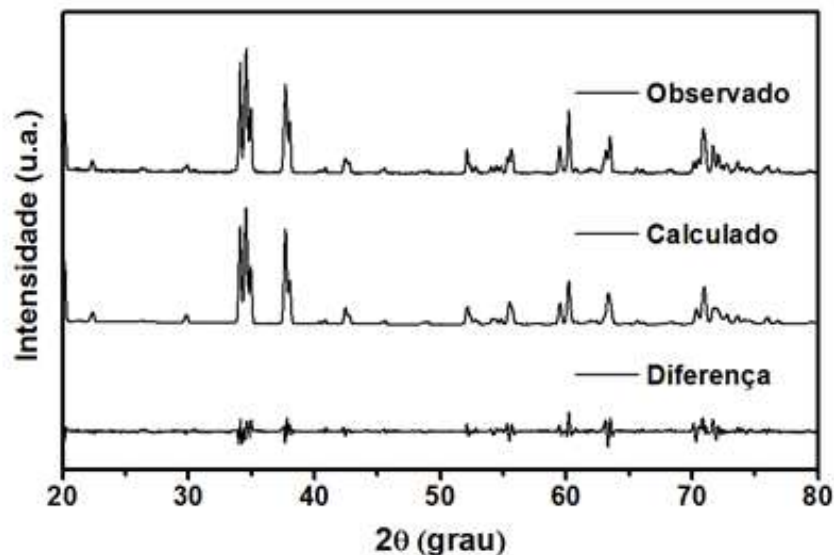
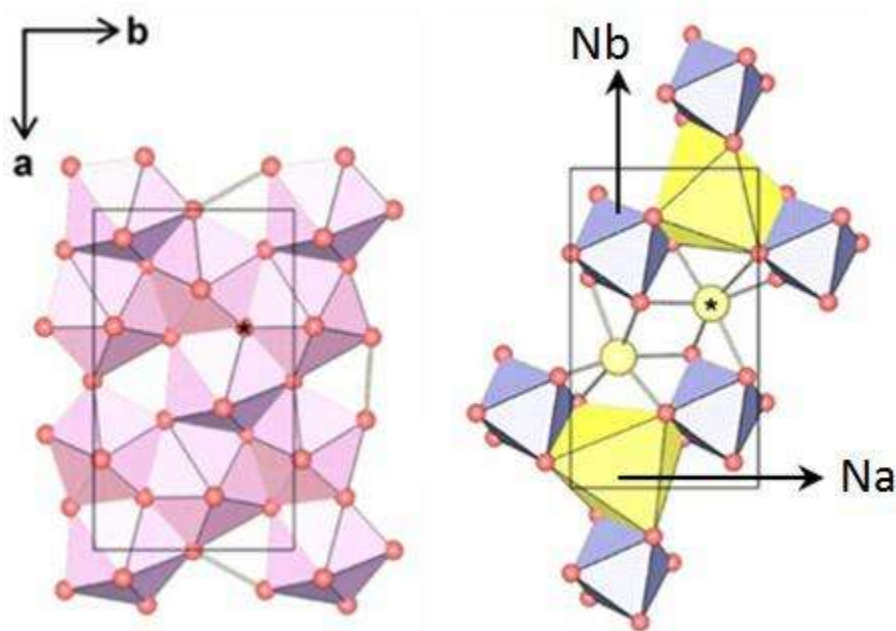


Fig. 1: Mostra os padrões de XRD calculados e observados mostram que o pó cerâmico $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ com elevado grau de pureza.

Os parâmetros de mérito do refinamento são mostrados na Tabela 1 indicam que o refinamento foi realizado com sucesso.

Parâmetros Estruturais					
A	10.840	B	6.162	C	12.745
α	90	β	106.4	γ	90
Density(g/cm³)	4.582	Mass (%)	98.72	Mol (%)	99.72
R-P (%)	17.06	R-WP (%)	22.90	R-Expected	12.76
S	1.79	DW	0.17	Space Group	C2/c

Tabela 1: Parâmetros de Mérito do Refinamento



Fig,2 Nesta figura é apresentada a estrutura do NN00 a qual se apresenta de forma piramidal com pentágonos inclinadas de NbO7. O Na₂Nb₄O₁₁ apresenta sua estrutura cristalina na fase monoclinica com um grupo espacial C2/C.

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias, obtidas por MEV da superfície das amostras em temperatura ambiente, são apresentadas com fator de ampliação aproximadamente igual a 20.000 vezes. A microestrutura de todas as amostras revela a presença de grãos de tamanhos variados com contornos bem definidos, indicando a natureza policristalina do material.

A amostra NN00, apresenta uma superfície porosa e com distribuição de grãos uniforme. Os tamanhos de grãos, em maioria, ficam, aproximadamente, no intervalo de 1 a 5µm.

Aparentemente não é perceptível alterações significativas na porosidade da amostra com a adição de TiO₂, apesar de apresentar sutis modificações na morfologia dos grãos como é visto nas figura 3.

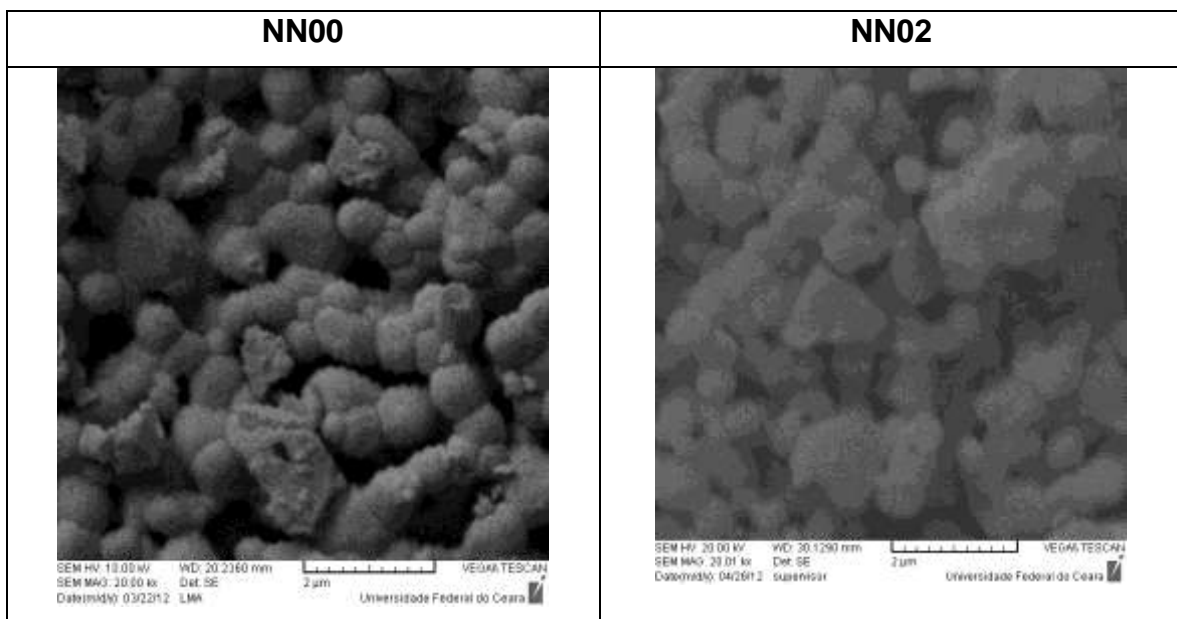


Fig. 3 As micrografias da amostra pura e da adicionada com 2% Ti.

3.3. Método de Arquimedes

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos através da medição de amostras utilizando o método de Arquimedes para determinar as densidades da amostra pura e da amostra adicionadas com 2% de TiO₂. A tabela mostra uma

diminuição na densidade fátuo que sugere um possível aumento na porosidade da amostra.

Amostra	Densidade Experimental (g/cm ³)
NN00	2,84820
NN02	2,66421

Tabela 2- Densidades das amostras medidas pelo método de Arquimedes.

3.4. Análise Dielétrica

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 cresce a frequência como é visto na figura 4. Este fato é explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolos que é muito perceptível em baixas frequências, Neste domínio de frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado [6]. A amostra de NN02, a partir de aproximadamente 50 k apresenta valores de permissividade a abaixo do da amostra de NN00.

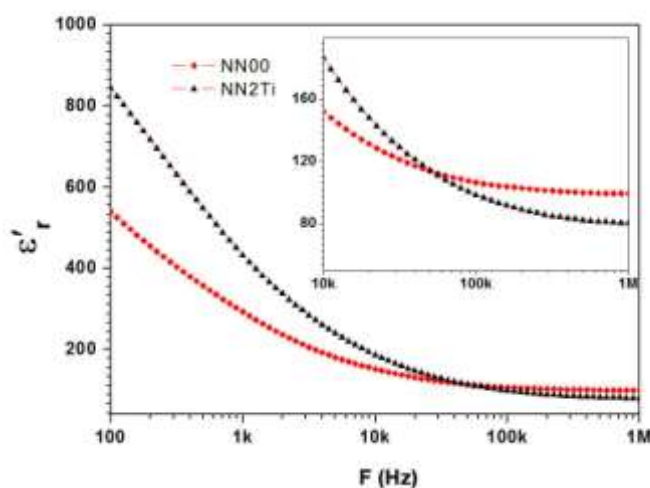


Fig. 4 Mostra um comparativo entre a permissividade da amostra pura (NN00) e da adicionada com 2 % DE Ti (NN02).

O gráfico apresentado na figura 6 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 frequencia estudado há uma diminuição do valor de $\tan\delta$ com o aumento da frequência. Outro fato que merece destaque é que a $\tan\delta$ do NN02 é sempre maior que da amostra pura (NN00).

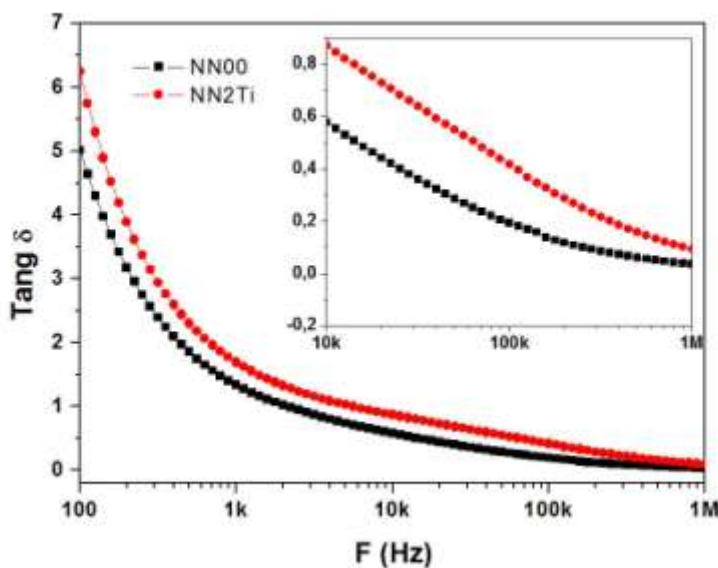


Fig. 5 Mostra um comparativo entre a tangente de perda da amostra pura (NN00) e da adicionada com 2 % DE Ti (NN02).

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, cerca de 98,72 % em massa de NN00 e somente 1,28% da fase secundária, o $\text{Nb}_{16,8}\text{O}_{42}$. Em relação a estrutura do material, percebe-se que com a adição TiO_2 há uma redução da densidade da peça sinterizada, fato que sugere um possível aumento na porosidade. Em relação às medidas

elétricas em temperatura ambiente, percebe-se que a adição de TiO_2 provoca um aumento na permissividade elétrica real em relação ao NN00 até cerca de 50k. A partir desta frequência, a permissividade do NN00 torna-se maior que NN02. Contudo, esta mesma adição provoca um aumento na perda dielétrica. Uma perspectiva futura desta pesquisa é verificar até que ponto o aumento da permissividade compensa o aumento da perda no NNO2 no espectro de frequências considerado.

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.

STRUCTURAL AND DIELECTRIC STUDY OF CERAMIC MATRIX Na₂Nb₄O₁₁ ADDED WITH TiO₂

Abstract

The analysis by X-ray diffraction (XRD) analysis of the samples by Rietveld refinement confirmed the formation of the phase Na₂Nb₄O₁₁ with high purity, about 98.72% by weight of NN00 and only 1.28% of the secondary phase, the Nb₁₆.8 O₄₂. Regarding the structure of the material, it can be seen that with the addition of TiO₂ 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 TiO₂ 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 permittiveness compensates the loss in NN02 increases in the frequency spectrum considered.

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