



**Susana Margarida
Costa de Almeida
Devesa**

**NOVOS MATERIAIS À BASE DE NIOBATO DE
BISMUTO PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA
ELÉTRICA**



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2019

**Susana Margarida
Costa de Almeida
Devesa**

**NOVOS MATERIAIS À BASE DE NIOBATO DE
BISMUTO PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA
ELÉTRICA**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís Manuel Cadillon Martins Costa, Professor Associado com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e co-orientação do Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça, Investigador Principal do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Doutor Domingos Moreira Cardoso
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Vítor Brás Sequeira Amaral
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Luís Manuel Cadillon Martins Costa
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Rui Alberto Garção Barreira do Nascimento Igreja
professor auxiliar da Universidade Nova de Lisboa

Prof. André Miguel Trindade Pereira
professor auxiliar da Universidade do Porto

Prof. Doutor Paulo Alexandre Franco Ponte Fernandes
professor adjunto do Instituto Superior de Engenharia do Porto

agradecimentos

Desejo expressar os meus agradecimentos aos meus orientadores, Doutor Luís Manuel Cadillon Martins Costa e Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça, pela orientação e apoio ao longo destes anos de trabalho.

Agradeço ainda a todos aqueles que me acompanharam ao longo de todo o meu percurso académico, em particular à minha família, pela motivação e apoio incondicional.

palavras-chave

Niobato de bismuto, ferro, európio, sol-gel, propriedades dielétricas.

resumo

O desenvolvimento de novos materiais, que permitam a redução das dimensões de componentes eletrônicos, tem sido objeto de investigação. Os cerâmicos dielétricos à base de bismuto têm sido extensivamente estudados com este objetivo, em particular o niobato de bismuto (BiNbO_4). A primeira tentativa de melhorar as propriedades elétricas do BiNbO_4 ocorreu em 1992, com a adição de óxidos. Este trabalho consiste na melhoria das propriedades dos cerâmicos de niobato de bismuto, usando a substituição de íons de bismuto por íons ferro e európio.

Para investigar a inclusão de ferro e európio em cerâmicos de BiNbO_4 , ($\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x$) NbO_4 e ($\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y$) NbO_4 , as amostras foram preparadas utilizando o método sol-gel. Como a substituição dos íons de bismuto por íons de ferro foi bem sucedida, compósitos de BiNbO_4 - FeNbO_4 foram preparados pelo método de reação do estado sólido, usando como precursores o BiNbO_4 e o FeNbO_4 produzidos pelo método sol-gel.

A estrutura das amostras preparadas foi estudada por difração de raios X e espectroscopia de Raman e a morfologia por microscopia eletrônica de varrimento. As propriedades dielétricas foram estudadas, na gama das micro-ondas, utilizando o método da cavidade ressonante, e na gama da radiofrequências, com a técnica de espectroscopia de impedância.

À frequência de 100 kHz, a amostra que apresenta as propriedades dielétricas mais promissoras pertence ao sistema ($\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x$) NbO_4 , com $x = 0.25$, tratada termicamente a 1100 °C, que apresenta os valores de 166, 0.37 e 0.0022 para a constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, respetivamente. À frequência de 2.7 GHz, é a amostra de BiNbO_4 , sem qualquer substituição, tratada termicamente a 650 °C, que apresenta as propriedades dielétricas mais vantajosas, com os valores de 5, 0.01 e 0.002 para a constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, respetivamente. Apesar dos valores da constante dielétrica não serem particularmente elevados, salienta-se o facto das perdas dielétricas manterem valores bastante reduzidos.

keywords

Bismuth niobate, iron, europium, sol-gel, dielectric properties.

abstract

The development of new materials, that allow the reduction of size of electronic components, has been in the scope of the researchers. The bismuth-based dielectric ceramics are extensively studied for this propose, in particular the bismuth niobate (BiNbO_4). The first attempt to improve the electric properties of BiNbO_4 occurred in 1992, with the addition of oxides. This work focus in the improvement of bismuth niobate ceramics using the substitution of bismuth ions by iron and europium ions.

To investigate the inclusion of iron and europium in BiNbO_4 ceramics, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ and $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, samples were prepared using the sol-gel method. Since the substitution of bismuth ions by iron ions was successful, composites of $\text{BiNbO}_4\text{-FeNbO}_4$ were prepared by the solid state reaction method, using as precursors the BiNbO_4 and FeNbO_4 produced by the sol-gel method.

The structure of the prepared samples was studied by X-ray diffraction and Raman spectroscopy and the morphology by scanning electron microscopy. The dielectric properties were studied, in the microwave frequency range, using the resonant cavity method, and in the radio frequency range, with the impedance spectroscopy technique.

At the frequency of 100 kHz, the sample with the most promising dielectric properties belongs to the system $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, with $x = 0.25$, thermally treated at 1100 °C, which has the values of 166, 0.37 and 0.0022 for the dielectric constant, dielectric losses and loss tangent, respectively. At the frequency of 2.7 GHz, it is the sample of BiNbO_4 , without any substitution, thermally treated at 650 °C, which presents the most advantageous dielectric properties, with values of 5, 0.01 and 0.002 for the dielectric constant, dielectric losses and loss tangent, respectively. Although the values of the dielectric constant are not particularly high, it should be noted that the dielectric losses remain very low.

Índice

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Motivação e objetivos	1
1.2. Niobato de Bismuto (BiNbO_4)	4
1.3. Estado da arte	9
1.4. Estrutura da tese	14
1.5. Referências	15
Capítulo 2 - Método de preparação e técnicas de caracterização das amostras	19
2.1. Método de sol-gel	19
2.2. Análise térmica diferencial (<i>Differential Thermal Analysis</i> - DTA)	21
2.3. Difração de raios-X (DRX)	23
2.4. Espectroscopia de Raman	24
2.5. Microscopia eletrônica de varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i> - SEM)	26
2.6. Técnicas de caracterização elétrica	27
2.6.1. Método da cavidade ressonante e teoria das pequenas perturbações	28
2.6.1.1. Dimensionamento da cavidade	31
2.6.1.2. Sistema de medida	32
2.6.1.3. Linearidade da cavidade	35
2.6.2. Espectroscopia de impedâncias	38
2.6.2.1. Modelos fenomenológicos de relaxação	42
2.6.2.2. Sistema de medida	45
2.7. Referências	46
Capítulo 3 - Preparação e caracterização do sistema BiNbO_4	51
3.1. Preparação das amostras	51
3.2. Caracterização estrutural	54
3.3. Caracterização morfológica	58
3.4. Caracterização elétrica	60
3.4.1. Caracterização dielétrica na gama das micro-ondas	60
3.4.2. Caracterização dielétrica na gama das radiofrequências	61

3.5. Análise e discussão	65
3.6. Referências	68
Capítulo 4 - Preparação e caracterização do sistema FeNbO_4	70
4.1. Preparação das amostras	70
4.2. Caracterização estrutural	72
4.3. Caracterização morfológica	74
4.4. Caracterização elétrica	76
4.4.1. Caracterização dielétrica na gama das micro-ondas	76
4.4.2. Caracterização dielétrica na gama das radiofrequências	76
4.5. Análise e discussão	82
4.6. Referências	87
Capítulo 5 - Preparação e caracterização do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$	89
5.1. Preparação das amostras	89
5.2. Caracterização estrutural	91
5.3. Caracterização morfológica	96
5.4. Caracterização elétrica	98
5.4.1. Caracterização dielétrica na gama das micro-ondas	98
5.4.2. Caracterização dielétrica na gama das radiofrequências	101
5.5. Análise e discussão	115
5.6. Referências	119
Capítulo 6 - Preparação e caracterização do sistema $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$	121
6.1. Preparação das amostras	121
6.2. Caracterização estrutural	123
6.3. Caracterização morfológica	128
6.4. Caracterização elétrica	131
6.4.1. Caracterização dielétrica na gama das micro-ondas	131
6.4.2. Caracterização dielétrica na gama das radiofrequências	132
6.5. Análise e discussão	141
6.6. Referências	145

Capítulo 7 - Preparação e caracterização do sistema $\text{BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$	147
7.1. Preparação das amostras	147
7.2. Caracterização estrutural	148
7.3. Caracterização morfológica	150
7.4. Caracterização elétrica	152
7.4.1. Caracterização dielétrica na gama das micro-ondas	152
7.4.2. Caracterização dielétrica na gama das radiofrequências	153
7.5. Análise e discussão	161
7.6. Referências	163
Capítulo 8 - Conclusão	165
8.1. Conclusão	165
8.1.1. Sistema BiNbO_4 (capítulo 3)	166
8.1.2. Sistema FeNbO_4 (capítulo 4)	169
8.1.3. Sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ (capítulo 5)	172
8.1.4. Sistema $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ (capítulo 6)	178
8.1.5. Sistema $\text{BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$ (capítulo 7)	185
8.2. Comparação dos sistemas	189
8.2.1. Comparação dos sistemas BiNbO_4 , $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ e $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$	189
8.2.2. Comparação dos sistemas $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ e $\text{BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$	191
8.3. Trabalho futuro	193
8.3. Referências	193

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Categorias de materiais cerâmicos para aplicações na gama das micro-ondas [3,11,12].	3
Figura 1.2 - Modelos da estrutura cristalina do niobato de bismuto: (a) estrutura ortorrômbica - α ; (b) estrutura triclínica - β . [imagem construída no software Pearson's Crystal Data].	7
Figura 1.3 - Modelos da estrutura cristalina do niobato de bismuto ao longo do eixo c: (a) estrutura triclínica - β ; (b) estrutura ortorrômbica - α [36].	8
Figura 1.4 - Representação das camadas das unidades de Bi_2O_2 na forma triclínica do BiNbO_4 [36].	8
Figura 1.5 - Disposição dos octaedros de NbO_6 em torno das unidades de Bi_2O_2 : (a) na forma triclínica do BiNbO_4 ; (b) na forma ortorrômbica do BiNbO_4 [36].	9
Figura 2.1 - Representação simplificada do processo de sol-gel [5].	20
Figura 2.2 - Representação esquemática das reações envolvidas no método de Pechini [6,7].	21
Figura 2.3 - Sistema de DTA: (a) <i>Linseis Aparatus</i> ; (b) Diagrama ilustrativo do sistema [10].	22
Figura 2.4 - (a) Sistema de raios-X <i>Empyrean</i> ; (b) Processo de difração de raios-X de acordo com a Lei de Bragg [14].	24
Figura 2.5 - (a) Sistema <i>HR-800-UV JobinYvon Horiba</i> ; (b) Representação esquemática dos processos de espalhamento de Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes [23].	26
Figura 2.6 - (a) Sistema <i>TESCAN—Vega III</i> ; (b) Diagrama da coluna e da câmara de um microscópio eletrónico de varrimento [25].	27
Figura 2.7 - Transmissão da cavidade vazia (não perturbada) e com uma amostra (perturbada).	29
Figura 2.8 - Representação esquemática da cavidade retangular com uma amostra cilíndrica [36].	30
Figura 2.9 - (a) Representação esquemática da cavidade retangular [33]; (b) Cavidade ressonante retangular de 2.7 GHz.	32
Figura 2.10 - (a) Íris; (b) Transições com terminais SMA e tipo N [44].	33
Figura 2.11 - Diagrama de blocos da montagem experimental usada [44].	34
Figura 2.12 - Transmissão da cavidade com os micro tubos de vidro vazios.	36

Figura 2.13 - Transmissão da cavidade com os micro tubos de vidro com água destilada. ...	36
Figura 2.14 - (a) Retas lineares de ajuste aos pontos experimentais $\left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1}, \nu\right)$ e (b) $\left(\frac{f_1 - f_2}{f_1}, \nu\right)$ referentes à água.	37
Figura 2.15 - Representação gráfica da impedância no diagrama de Argand [46].	39
Figura 2.16 - Espectro de impedância para um condensador e uma resistência em paralelo [47].	40
Figura 2.17 - (a) Micrografia de um material cerâmico; (b) Representação da microestrutura segundo o modelo de Brick-Layer; (c) Circuito equivalente adotado para analisar a impedância do sistema [48].	41
Figura 2.18 - (a) Representação de Nyquist para um circuito RC; (b) Circuito equivalente e respectiva representação de Nyquist para um material cerâmico [6,50].	42
Figura 2.19 - (a) Curvas típicas de ϵ' e ϵ'' em função da frequência para uma relaxação de Debye; (b) ϵ' em função de ϵ'' numa relaxação de Debye [6].	43
Figura 2.20 - ϵ' em função de ϵ'' numa relaxação de Cole-Cole [6].	44
Figura 2.21 - ϵ' em função de ϵ'' numa relaxação de Cole-Davidson [6].	44
Figura 2.22 - (a) Amostra preparada para caracterização dielétrica por espectroscopia de impedâncias; (b) Crióstato de banho e porta amostras.	46
Figura 3.1 - Representação esquemática da preparação de BiNbO ₄ pelo método de sol-gel.	51
Figura 3.2 - Viscosidade da suspensão em função do tempo de homogeneização.	52
Figura 3.3 - Análise térmica diferencial do pó de BiNbO ₄ , calcinado a 400 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, com as barras verticais a indicar as temperaturas de tratamento térmico.	53
Figura 3.4 - (a) Molde de aço; (b) Prensa uniaxial.	53
Figura 3.5 - Diagrama do processo de tratamento térmico.	54
Figura 3.6 - Difratogramas de raios-X das amostras preparadas e dos respectivos padrões. ..	55
Figura 3.7 - Espectros de Raman das amostras preparadas, com as barras verticais a indicar os modos de vibração exclusivos do α -BiNbO ₄ (139 e 199 cm ⁻¹) e do β -BiNbO ₄ (102, 450 e 687 cm ⁻¹).	56
Figura 3.8 - Densidade das amostras em função da temperatura de tratamento.	57
Figura 3.9 - Micrografias das amostras de BiNbO ₄ , com ampliação de 2000 vezes.	58
Figura 3.10 - Micrografias das amostras de BiNbO ₄ , tratadas a 500, 650 e 850 °C, com	

ampliação de 20000 vezes.	59
Figura 3.11 - Micrografia da amostra de BiNbO_4 , tratada a 1150 °C, com ampliação de 500 vezes.	60
Figura 3.12 - Transmissão da cavidade com o porta-amostras vazio, com PTFE e com as amostras tratadas a 850 e 1050 °C.	60
Figura 3.13 - Valores calculados para ϵ' e ϵ'' , à temperatura de 300 K.	61
Figura 3.14 - (a) Constante dielétrica e (b) perdas dielétricas, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz.	62
Figura 3.15 - (a) Constante dielétrica e (b) perdas dielétricas, em função da frequência, determinadas à temperatura constante de 300 K.	62
Figura 3.16 - Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência, determinado às temperaturas de (a) 250 K, (b) 260 K e (c) 270 K.	63
Figura 3.17 - (a) Representação de Nyquist e (b) parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência, para temperaturas entre 240 e 270 K, para a amostra tratada a 850 °C.	64
Figura 3.18 - Representação de Arrhenius da frequência de relaxação do módulo em função do inverso da temperatura, para a amostra tratada a 850 °C.	65
Figura 3.19 - Tangente de perdas em função da temperatura de tratamento (a) para as frequências de 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz e (b) para a frequência de 2.7 GHz, a 300 K.	68
Figura 4.1 - Representação esquemática da preparação de FeNbO_4 pelo método de sol-gel.	70
Figura 4.2 - Análise térmica diferencial do pó de FeNbO_4 , calcinado a 300 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, com as barras verticais a indicar as temperaturas de tratamento térmico.	71
Figura 4.3 - Difractogramas de raios-X das amostras preparadas e dos respectivos padrões. ...	72
Figura 4.4 - Espectros de Raman das amostras preparadas.	73
Figura 4.5 - Densidade das amostras em função da temperatura de tratamento.	74
Figura 4.6 - Micrografias das amostras de FeNbO_4 com ampliação de 10000 (amostras tratadas a 500, 650, 1000 e 1200 °C) e 40000 vezes (amostra tratada a 850 °C).	75
Figura 4.7 - Valores calculados para ϵ' e ϵ'' , à temperatura de 300 K.	76
Figura 4.8 - (a) Constante dielétrica e (b) perdas dielétricas, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz.	77
Figura 4.9 - (a) Constante dielétrica e (b) perdas dielétricas, em função da frequência,	

determinadas à temperatura constante de 300 K.	78
Figura 4.10 - Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência, a cinco temperaturas diferentes.	79
Figura 4.11 - Representação de Nyquist para as diferentes amostras.	80
Figura 4.12 - Representação de Arrhenius da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura.	82
Figura 4.13 - Representação de ϵ' em função do logaritmo da frequência, para as amostras tratadas a 850, 1000 e 1200 °C.	83
Figura 4.14 - Representação do logaritmo de ϵ'' em função do logaritmo da frequência, para as amostras tratadas a 850, 1000 e 1200 °C.	85
Figura 4.15 - Tangente de perdas, em função da temperatura de tratamento, para as frequências de 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz, a 300 K.	86
Figura 5.1 - Representação esquemática da preparação de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ pelo método de sol-gel.	89
Figura 5.2 - Análise térmica diferencial dos pós de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, calcinado a 300 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, com as barras verticais a indicar as temperaturas de tratamento térmico.	90
Figura 5.3 - Difratogramas de raios-X das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$: (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ e (c) $x = 0.75$	92
Figura 5.4 - Espectros de Raman das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$: (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ e (c) $x = 0.75$	94
Figura 5.5 - Densidade das amostras em função da temperatura de tratamento.	95
Figura 5.6 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, com $x = 0.25$, com ampliação de 5000 (amostra tratada a 1100 °C) e 40000 vezes (amostras tratadas a 500, 650 e 800 °C). ..	96
Figura 5.7 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, com $x = 0.50$, com ampliação de 5000 (amostra tratada a 1100 °C) e 40000 vezes (amostras tratadas a 500, 650 e 800 °C). ..	97
Figura 5.8 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, com $x = 0.75$, com ampliação de 5000 (amostra tratada a 1100 °C) e 20000 (amostras tratadas a 500, 650 e 800 °C).	98
Figura 5.9 - Valores calculados para ϵ' , à temperatura de 300 K.	100
Figura 5.10 - Valores calculados para ϵ'' , à temperatura de 300 K.	100
Figura 5.11 - Constante dielétrica, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz.	101
Figura 5.12 - Perdas dielétricas, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz.	102

Figura 5.13 - Constante dielétrica, em função da frequência, determinada à temperatura constante de 300 K.	103
Figura 5.14 - Perdas dielétricas, em função da frequência, determinadas à temperatura constante de 300 K.	105
Figura 5.15 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.25$, tratada a 500 °C.	106
Figura 5.16 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.25$, tratada a 650 °C.	107
Figura 5.17 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.25$, tratada a 800 °C.	107
Figura 5.18 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.25$, tratada a 1100 °C.	108
Figura 5.19 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.50$, tratada a 500 °C.	108
Figura 5.20 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.50$, tratada a 650 °C.	109
Figura 5.21 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.50$, tratada a 800 °C.	109
Figura 5.22 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.50$, tratada a 1100 °C.	110
Figura 5.23 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.75$, tratada a 500 °C.	111
Figura 5.24 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.75$, tratada a 650 °C.	111
Figura 5.25 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.75$, tratada a 800 °C.	112
Figura 5.26 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.75$, tratada a 1100 °C.	112
Figura 5.27 - Representação de Arrhenius da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura, diferenciando os processos que ocorrem a baixa frequência (BF) e a alta frequência (AF).	113
Figura 5.28 - Tangente de perdas, em função da temperatura de tratamento, para as frequências de 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	119

Figura 6.1 - Representação esquemática da preparação de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ pelo método de sol-gel.	121
Figura 6.2 - Análise térmica diferencial dos pós de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, calcinados a 400 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, com as barras verticais a indicar as temperaturas de tratamento térmico.	122
Figura 6.3 - Difratogramas de raios-X das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ tratadas entre os 650 e os 1150 °C: (a) $y = 0.10$, (b) $y = 0.20$ e (c) $y = 0.50$	124
Figura 6.4 - Espectros de Raman das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$: (a) $y = 0.10$, (b) $y = 0.20$ e (c) $y = 0.50$	126
Figura 6.5 - Densidade das amostras em função da temperatura de tratamento.	127
Figura 6.6 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $y = 0.10$, com ampliação de 5000 (amostra tratada a 1150 °C), 10000 (amostra tratada a 1050 °C) e 20000 vezes (amostras tratadas a 650 e 850 °C).	128
Figura 6.7 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $y = 0.20$, com ampliação de 5000 (amostra tratada a 1150 °C), 10000 (amostra tratada a 1050 °C) e 20000 vezes (amostras tratadas a 650 e 850 °C).	129
Figura 6.8 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $y = 0.50$, com ampliação de ≈ 5000 (amostra tratadas a 1150 °C), 10000 (amostra tratada a 1050 °C) e 20000 vezes (amostras tratadas a 650 e 850 °C).	130
Figura 6.9 - Valores calculados para ϵ' , à temperatura de 300 K.	131
Figura 6.10 - Valores calculados para ϵ'' , à temperatura de 300 K.	132
Figura 6.11 - Constante dielétrica, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz.	132
Figura 6.12 - Perdas dielétricas, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz.	133
Figura 6.13 - Constante dielétrica, em função da frequência, determinada à temperatura constante de 300 K.	134
Figura 6.14 - Perdas dielétricas, em função da frequência, determinadas à temperatura constante de 300 K.	135
Figura 6.15 - Parte imaginária do módulo dielétrico, em função da frequência, de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $y = 0.10$	136
Figura 6.16 - Parte imaginária do módulo dielétrico, em função da frequência, de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $y = 0.20$	137
Figura 6.17 - Parte imaginária do módulo dielétrico, em função da frequência, de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $y = 0.50$	138

Figura 6.18 - Perdas dielétricas, em função da temperatura, à frequência de 1, 10 e 100 kHz, da amostras com $y = 0.5$, tratada a 1050 °C.	139
Figura 6.19 - Representação de Nyquist, para as amostras de de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, tratadas a 850 °C.	140
Figura 6.20 - Representação de Arrhenius da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura.	141
Figura 6.21 - Tangente de perdas, em função da temperatura de tratamento, para as frequências de 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	145
Figura 7.1 - Representação esquemática da preparação de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ pelo método de reação do estado sólido.	148
Figura 7.2 - Difractogramas de raios-X das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$: (a) com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor [75 α 25F - $x = 0.25$; 50 α 50F - $x = 0.50$; 25 α 75F - $x = 0.75$]; (b) com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor [75 β 25F - $x = 0.25$; 50 β 50F - $x = 0.50$; 25 β 75F - $x = 0.75$].	149
Figura 7.3 - Densidade das amostras em função do valor de x	150
Figura 7.4 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor.	151
Figura 7.5 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.	151
Figura 7.6 - Valores calculados para ϵ' , à temperatura de 300 K.	152
Figura 7.7 - Valores calculados para ϵ'' , à temperatura de 300 K.	153
Figura 7.8 - Constante dielétrica, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz: (a) com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor; (b) com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.	153
Figura 7.9 - Perdas dielétricas, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz: (a) com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor; (b) com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.	154
Figura 7.10 - Constante dielétrica, em função da frequência, determinada à temperatura constante de 300 K: (a) com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor; (b) com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.	155
Figura 7.11 - Perdas dielétricas, em função da frequência, determinadas à temperatura constante de 300 K: (a) com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor; (b) com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.	155
Figura 7.12 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.25$, com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor. ...	156
Figura 7.13 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.50$, com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor. ...	157
Figura 7.14 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.75$, com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor. ...	157

Figura 7.15 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.25$, com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor. ...	158
Figura 7.16 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.50$, com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor. ...	158
Figura 7.17 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e (b) Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.75$, com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor. ...	159
Figura 7.18 - Representação de Arrhenius da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura.	159
Figura 7.19 - Tangente de perdas, em função da temperatura de tratamento, para as frequências de 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	163
Figura 8.1 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, para cada temperatura de tratamento.	168
Figura 8.2 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, para cada temperatura de tratamento.	168
Figura 8.3 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, para cada temperatura de tratamento.	171
Figura 8.4 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, para cada temperatura de tratamento.	172
Figura 8.5 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $x = 0.25$, para cada temperatura de tratamento.	174
Figura 8.6 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $x = 0.25$, para cada temperatura de tratamento.	175
Figura 8.7 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $x = 0.50$, para cada temperatura de tratamento.	176
Figura 8.8 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $x = 0.50$, para cada temperatura de tratamento.	176
Figura 8.9 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $x = 0.75$, para cada temperatura de tratamento.	177
Figura 8.10 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $x = 0.75$, para cada temperatura de tratamento.	178
Figura 8.11 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $y = 0.10$, para cada temperatura de tratamento.	181

Figura 8.12 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $y = 0.10$, para cada temperatura de tratamento.	181
Figura 8.13 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $y = 0.20$, para cada temperatura de tratamento.	182
Figura 8.14 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $y = 0.20$, para cada temperatura de tratamento.	183
Figura 8.15 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $y = 0.50$, para cada temperatura de tratamento.	184
Figura 8.16 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $y = 0.50$, para cada temperatura de tratamento.	184
Figura 8.17 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com α -BiNbO ₄ como precursor.	186
Figura 8.18 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com α -BiNbO ₄ como precursor.	187
Figura 8.19 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com β -BiNbO ₄ como precursor.	188
Figura 8.20 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com β -BiNbO ₄ como precursor.	188
Figura 8.21 - Constante dielétrica e perdas dielétricas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, das amostras consideradas as mais promissoras em cada um dos sistemas: BiNbO ₄ , (Bi _{1-x} Fe _x)NbO ₄ e (Bi _{1-y} Eu _y)NbO ₄	191
Figura 8.22 - Constante dielétrica e perdas dielétricas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, das amostras consideradas as mais promissoras em cada um dos sistemas: (Bi _{1-x} Fe _x)NbO ₄ e BiNbO ₄ + FeNbO ₄	192

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Características e propriedades dos elementos bismuto e nióbio [31,32].	5
Tabela 1.2 - Resumo dos trabalhos desenvolvidos no âmbito da caracterização dielétrica de cerâmicos de niobato de bismuto.	13
Tabela 2.1 – Valores do fator de qualidade (Q) e frequência central (f) obtidos com ajuste da curva lorenziana aos pontos experimentais da água e valores calculados para $\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1}$ e $\frac{f_1 - f_2}{f_1}$	37
Tabela 3.1 - Valores de ϵ' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	66
Tabela 3.2 - Valores de ϵ'' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	66
Tabela 3.3 - Valores de $tg\delta$ das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	67
Tabela 4.1 - Valores da energia de ativação dos processos de relaxação.	82
Tabela 4.2 - Valores de ϵ' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	84
Tabela 4.3 - Valores de ϵ'' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	84
Tabela 4.4 - Valores de $tg\delta$ das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	86
Tabela 5.1 - Identificação das fases cristalinas das amostras de $(Bi_{1-x}Fe_x)NbO_4$	93
Tabela 5.2 - Valores da energia de ativação dos processos de relaxação, distinguindo os processos que ocorrem a baixa frequência (BF) e a alta frequência (AF).	114
Tabela 5.3 - Valores de ϵ' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	116
Tabela 5.4 - Valores de ϵ'' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1	

MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	117
Tabela 5.5 - Valores de $tg\delta$ das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	118
Tabela 6.1 - Identificação das fases cristalinas das amostras de $(Bi_{1-y}Eu_y)NbO_4$	125
Tabela 6.2 - Valores da energia de ativação dos processos de relaxação das amostras de $(Bi_{1-y}Eu_y)NbO_4$, tratadas a 850 °C.	141
Tabela 6.3 - Valores de ϵ' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	142
Tabela 6.4 - Valores de ϵ'' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	143
Tabela 6.5 - Valores de $tg\delta$ das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	144
Tabela 7.1 - Valores da energia de ativação dos processos de relaxação, distinguindo os processos que ocorrem a baixa frequência (BF) e a alta frequência (AF).	160
Tabela 7.2 - Valores de ϵ' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	161
Tabela 7.3 - Valores de ϵ'' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	162
Tabela 7.4 - Valores de $tg\delta$ das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.	162

Lista de Símbolos

A	Área do eletrodo
a, b, c	Dimensões da cavidade
C	Capacidade
C_0	Capacidade da célula de medida vazia (do vácuo)
\vec{E}	Campo elétrico
E_a	Energia de ativação
d_B	Distância interplanar dos planos cristalográficos
d	Espessura da amostra
D	Tamanho de cristalite
h	Constante de Planck
f	Frequência
$I(t)$	Corrente elétrica
K	Constante relacionada ao fator de despolarização
k_B	Constante de Boltzmann
m, n, p	Modos de ressonância da cavidade
M^*	Módulo dielétrico complexo
M'	Parte real do módulo
M''	Parte imaginária do módulo
n	Ordem da difração
N	Coeficiente de forma
\vec{P}	Polarização
Q	Fator de qualidade
R	Resistência elétrica
v	Volume da amostra
V	Volume da cavidade
$v(t)$	Tensão
w_{exp}	Largura a meia altura experimental
w_{inst}	Largura a meia altura instrumental
Y^*	Admitância complexa
Y'	Parte real da admitância, condutância

Y''	Parte imaginária da admitância, susceptância
Z^*	Impedância complexa
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
β	Largura a meia altura
ε	Permitividade elétrica
ε_0	Permitividade elétrica do vácuo
ε_r	Constante dielétrica
ε^*	Permitividade elétrica complexa
ε'	Parte real da permitividade elétrica, constante dielétrica
ε''	Parte imaginária da permitividade elétrica, perdas dielétricas
ε_∞	Permitividade a alta frequência
ε_s	Permitividade estática, permitividade à frequência zero.
$tg \delta$	Tangente de perdas dielétricas
θ	Ângulo de Bragg, ângulo de difração
λ	Comprimento de onda
μ	Permeabilidade magnética
σ	Condutividade elétrica
τ	Tempo de relaxação
ω	Frequência angular
ϕ	Ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Motivação e objetivos

Nos últimos anos, o progresso ocorrido na tecnologia das comunicações conduziu a amplos estudos para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos miniaturizados, com alto desempenho eletromagnético, confiabilidade e baixo custo [1].

No sentido de dar resposta às solicitações de uma sociedade cada vez mais dependente das comunicações móveis e com recurso a satélites, têm sido desenvolvidos diversos materiais para aplicações em radiofrequências e micro-ondas, sendo o estudo das propriedades desses materiais objeto de pesquisa em diversas áreas da ciência. Efetivamente, o desenvolvimento de materiais dielétricos que permitam a miniaturização de dispositivos pode ser considerado um dos maiores desafios da ciência de materiais contemporânea [1-4].

Os materiais dielétricos mais comuns são os polímeros e os cerâmicos, tendo sido objeto, nas últimas décadas, de muitos estudos de desenvolvimento e caracterização [2].

Os cerâmicos podem ser definidos de várias formas, de acordo com o tipo de material que os constitui, ou de acordo com o processo utilizado no seu fabrico [5].

A ASTM, *American Society for Testing and Materials*, define um material cerâmico como um material que apresenta estrutura cristalina, parcialmente cristalina ou vítrea, composto essencialmente por substâncias inorgânicas e não-metálicas, formado a partir de uma massa fundida que solidifica ao arrefecer, ou formado através da ação do calor [6].

A origem da tecnologia dos substratos cerâmicos remonta ao final da década de cinquenta. Estes materiais eram sinterizados a temperaturas elevadas, da ordem de 1600 °C, daí serem designados por HTCC, *High Temperature Cofired Ceramics*, para estabelecer a diferença em relação aos LTCC, *Low Temperature Cofired Ceramics*, materiais estes sinterizados a temperaturas inferiores (< 1000 °C), desenvolvidos posteriormente. Ou seja, os LTCC evoluíram a partir dos HTCC com o objetivo de produzir materiais cerâmicos com melhor desempenho mecânico e elétrico (perdas dielétricas e expansão térmica inferiores, condutividade térmica elevada e resistência mecânica superior, etc. [2]). Outra das vantagens dos LTCC consiste no facto de permitir a adição de outros elementos, como por exemplo metais, pois a sua sinterização ocorre a temperaturas inferiores a 1000 °C. Metais como o cobre, a prata e o ouro (assim como as suas ligas), apresentam baixa resistividade elétrica, no entanto, também apresentam pontos de fusão relativamente baixos (próximos de 1000 °C). Uma vez que é relativamente fácil combinar os LTCC

com materiais com características distintas, é possível integrar diferentes componentes nos cerâmicos.

A incorporação de metais com baixas resistividade elétrica, como cobre, prata e ouro, e o facto dos materiais cerâmicos terem perdas dielétricas baixas para frequências elevadas, permite alcançar boas performances elétricas em comparação com outros materiais, como por exemplo as resinas. Além disso, os LTCC também apresentam um baixo coeficiente de expansão térmica em comparação com as resinas e com outros materiais cerâmicos [7].

Os óxidos de bismuto têm sido explorados como dielétricos cerâmicos devido ao facto de apresentarem temperaturas de sinterização baixas, inferiores a 1000 °C [8], e além disso, possuem grande diversidade estrutural e propriedades físicas promissoras para aplicações em ótica, micro e nanoeletrónica e nanofotónica [9].

Nas últimas três décadas, os cerâmicos de niobato de bismuto têm sido estudados como material dielétrico para aplicações na gama das radiofrequências e das micro-ondas [8,10]. Os requisitos gerais de um dielétrico cerâmico para aplicações nestas gamas de frequências são constantes dielétricas elevadas e baixas perdas (ou fator de qualidade elevado), como se apresenta na figura 1.1. [1,10]. No entanto, prevê-se que os materiais dielétricos continuem a ser desenvolvidos e aperfeiçoados para diversas aplicações, nomeadamente na miniaturização dos telemóveis, como transmissor e recetor de alto desempenho para estações base, e também para aplicações nas redes sem fios de alta velocidade, LAN e ITS [3,11,12].

A tendência de evolução dos materiais dielétricos para aplicações na gama das micro-ondas é apresentada na figura 1.1, em que o fator de qualidade ($Q \times f$) é apresentado em função da constante dielétrica (ϵ_r). Assim, identificam-se três direções para o desenvolvimento de materiais dielétricos, em que os valores requeridos para a constante dielétrica e para o fator de qualidade dependem da aplicação [11,12]. No entanto, existem outros parâmetros físicos, estruturais e morfológicos importantes que requerem melhorias, como por exemplo a densidade, uma vez que cerâmicos densos de BiNbO_4 são difíceis de obter pelos processos tradicionais [13,14]. A densificação dos materiais cerâmicos é importante, uma vez que permite otimizar as propriedades dielétricas [2].

Desde 1992, quando Kagata *et al.* [13] reportaram pela primeira vez as propriedades dielétricas do BiNbO_4 dopado com CuO e V_2O_5 , têm sido desenvolvidos inúmeros trabalhos no sentido de melhorar as propriedades dielétricas deste material cerâmico. Vários autores estudaram a influência do processo de preparação do BiNbO_4 , a influência do processo de sinterização, a adição de diferentes óxidos e também a substituição do bismuto ou nióbio por

outros catiões [1,8,13,15-24]. A relação entre as características estruturais e as propriedades dielétricas deve ser considerada, e por isso, a influência da transição de fase (de BiNbO_4 triclinico para ortorrômbico e novamente para triclinico) nas propriedades dielétricas destes materiais deve ser estudada de modo aprofundado [25].

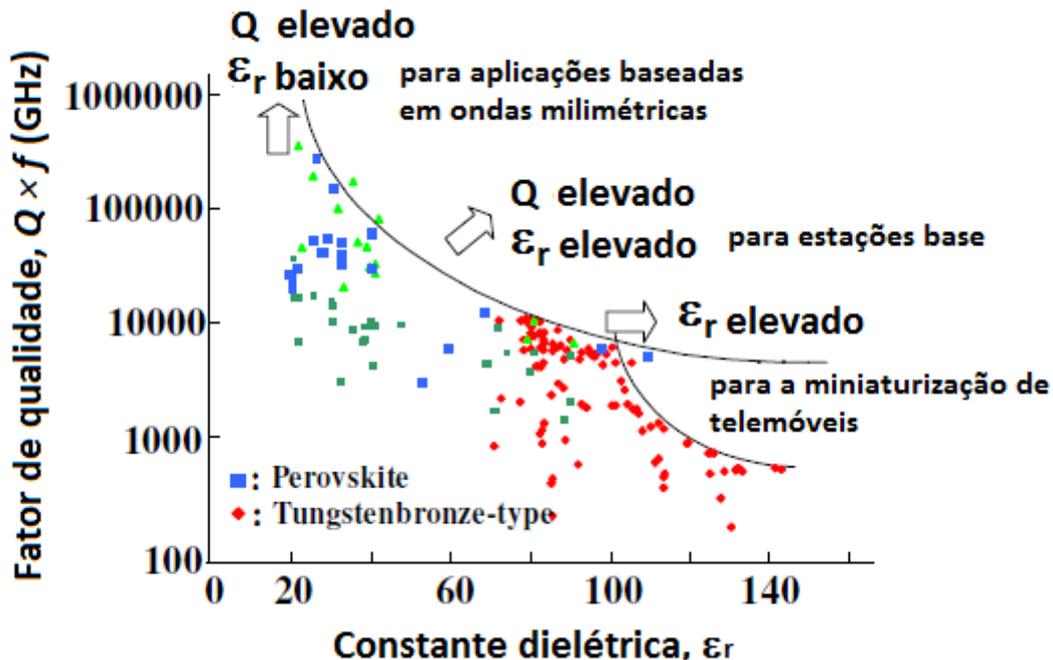


Figura 1.1 - Categorias de materiais cerâmicos para aplicações na gama das micro-ondas [3,11,12].

O objetivo deste trabalho consistiu na preparação e na caracterização física dos sistemas $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ e $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, em função das condições de tratamento térmico, particularizando as propriedades dielétricas.

No primeiro sistema, o ião Fe^{3+} foi o catião metálico selecionado para substituir o ião Bi^{3+} , apesar de apresentar raio iônico bastante inferior (Fe^{3+} : 0.49 Å e Bi^{3+} : 1.03 Å [26]), ambos apresentam a mesma valência e, como poderá constatar-se no estado da arte, trata-se de uma abordagem inovadora, uma vez que, até à presente data, esta substituição ainda não foi reportada na literatura.

No segundo sistema, a substituição do ião bismuto por alguns lantanídeos já é conhecida, porém, nenhum dos estudos reportados recorreu ao európio. O ião Eu^{3+} , para além da mesma valência, tem raio iônico próximo ao do Bi^{3+} (Eu^{3+} : 0.947 Å [26]).

Uma vez que a substituição foi bem sucedida no caso do ferro, foram ainda preparados compósitos de $\text{BiNbO}_4\text{-FeNbO}_4$ pelo método da reação do estado sólido, utilizando como precursores o BiNbO_4 e o FeNbO_4 produzidos pelo método de sol-gel. Neste caso, também as características físicas foram alvo de estudo.

Como se reconhece que o comportamento dos materiais funcionais está intrinsecamente ligado às suas estruturas [27], foi realizada uma caracterização estrutural das amostras obtidas, utilizando a difração de raios-X. Além disso, para verificar a consistência das estruturas identificadas, e para melhor compreensão do processo de transição de fase, as amostras foram analisadas através de espectroscopia de Raman [28].

Uma vez que as propriedades dielétricas dependem de forma significativa da densidade, porosidade, tamanho de grão e fronteira de grão [21], analisaram-se estas características. A densidade das amostras foi determinada usando o método de Arquimedes, e os dados morfológicos foram obtidos por Microscopia Eletrônica de Varrimento.

A caracterização dielétrica foi realizada na gama das radiofrequências, entre 100 Hz e 1 MHz, recorrendo à técnica de espectroscopia de impedâncias, em função da temperatura, e na gama das micro-ondas, a 2.7 GHz, à temperatura ambiente, utilizando o método da cavidade ressonante associada à teoria das pequenas perturbações.

1.2. Niobato de Bismuto (BiNbO_4)

A família de compostos ABO_4 tem despertado o interesse da comunidade científica, sendo, por isso, alvo de inúmeras pesquisas nos últimos anos. Esse interesse teórico e tecnológico tem por base a gama de propriedades e aplicações destes materiais [5,29]. Esta família apresenta uma estrutura estibiotantalita em que "A" pode corresponder aos catiões bismuto (Bi^{3+}) ou antimônio (Sb^{3+}) e "B" aos catiões nióbio (Nb^{5+}), tântalo (Ta^{5+}) ou antimônio (Sb^{5+}) [8,29].

Estes materiais apresentam potencial aplicação no fabrico de dispositivos eletrónicos, nomeadamente condensadores [8], devido às suas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas [29].

Os materiais dielétricos à base de bismuto já são bem conhecidos como substratos cerâmicos sinterizados a baixa temperatura e têm sido estudados como materiais promissores para uma variedade de aplicações no âmbito da indústria microeletrónica [30]. Um desses materiais é o niobato de bismuto, de fórmula química BiNbO_4 .

O bismuto é um metal quebradiço de coloração rosada. É o mais diamagnético de todos os metais e a sua condutividade térmica é mais baixa do que a de qualquer outro metal, com a

exceção do mercúrio. Possui elevada resistência elétrica e tem efeito de Hall mais elevado do que qualquer outro metal. Este elemento pode ser encontrado abundantemente na natureza como bismite (Bi_2O_3), bismutinite (Bi_2S_3) e bismutite ($(\text{BiO})_2\text{CO}_2$), no entanto, regra geral é obtido como subproduto de outras reações [31].

O nióbio é um metal brilhante, mole e dúctil, adquirindo coloração azulada quando exposto à temperatura ambiente durante um período longo. A temperaturas elevadas o metal começa a oxidar no ar e, quando tratado a quente deve ser sob uma atmosfera protetora de modo a minimizar a produção de óxido. Pode ser encontrado num minério chamado columbite, porém, a sua extração é relativamente complexa, pois esse mineral também é constituído por tântalo, um metal que quimicamente é muito semelhante ao nióbio.

O nome nióbio foi adotado pela IUPAC em 1950, no entanto, comercialmente ainda é frequentemente referenciado como colômbio [32].

Na tabela 1.1 são apresentadas algumas características e propriedades físicas destes dois elementos.

Tabela 1.1 - Características e propriedades dos elementos bismuto e nióbio [31,32].

	Bismuto	Nióbio
Símbolo químico	Bi	Nb
Número atômico	83	41
Massa atômica relativa	208.98	92.91
Configuração eletrônica	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	$[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$
Localização na Tabela Periódica	Grupo 15, 6º período	Grupo 5, 5º período
Ponto de fusão (°C)	271.3	2477
Ponto de ebulição (°C)	1564	4744
Densidade (sólido)	9780 kg/m^3	8570 kg/m^3

O niobato de bismuto tem sido explorado como substrato dielétrico cerâmico devido ao facto de apresentar temperaturas de sinterização baixas (inferiores a 1000 °C) [8,29] e uma permitividade elétrica na gama das micro-ondas conveniente ($\epsilon_r \approx 43$) [13]. O BiNbO_4 é antiferroelétrico à temperatura ambiente, transitando para ferroelétrico a 360 °C e para paraelétrico a 570 °C [8].

Foi em 1992 que as propriedades dos materiais cerâmicos de BiNbO_4 na gama das micro-ondas foram descritas pela primeira vez. Nesse estudo ficou patente a dificuldade em densificar

os substratos cerâmicos de niobato de bismuto além de 85% (da densidade teórica), no entanto, usando aditivos na sinterização, a densidade pode atingir, e até mesmo exceder 95% [30]. Foram já vários os estudos sobre o niobato de bismuto policristalino em que a adição de óxidos, como por exemplo CuO , V_2O_5 , WO_3 , Bi_2O_3 , PbO , foi analisada com o objetivo de obter maior densificação e melhores propriedades dielétricas [30].

O niobato de bismuto pode apresentar duas formas de estrutura: uma fase ortorrômbica, conhecida como estrutura tipo α (grupo espacial P_{nna}), e uma fase triclínica, denominada tipo β (grupo espacial P_1). De acordo com alguns estudos, a transição de $\beta\text{-BiNbO}_4$ de baixa temperatura para $\alpha\text{-BiNbO}_4$ ocorre entre 600 e 750 °C, com a transição oposta, e supostamente irreversível, a ocorrer a 1020/1050 °C [28,33]. Em 2007, Zhou *et al.* [34] relataram a transformação de $\beta\text{-BiNbO}_4$ de alta temperatura em $\alpha\text{-BiNbO}_4$ em amostras consolidadas, concluindo, com base na literatura, que a forma triclínica do niobato de bismuto tinha células de menor volume e uma estrutura mais estável do que a forma ortorrômbica. Supostamente o $\beta\text{-BiNbO}_4$ não pode ser convertido em $\alpha\text{-BiNbO}_4$ por diminuição de temperatura, no entanto, estes autores atribuíram esta transição inesperada à influência da tensão residual existente nas amostras consolidadas, daí a transformação da fase β para a fase α revelar-se inviável nas amostras em pó. Posteriormente, Zhai *et al.* (2011) [35] mostraram que a transição de fase de β para $\alpha\text{-BiNbO}_4$ também é possível em amostras pulverizadas. Esta transição foi verificada em amostras de $\beta\text{-BiNbO}_4$ sinterizadas a menos de 750 °C. A síntese de $\beta\text{-BiNbO}_4$ a baixas temperaturas foi atribuída, pelos autores, ao processo utilizado na preparação do niobato de bismuto, o método dos citratos.

Zhou *et al.* [34], que não observaram esta transição em amostras em pó, utilizaram uma metodologia diferente na preparação do substrato BiNbO_4 , a reação do estado sólido.

O niobato de bismuto ortorrômbico tem sido largamente investigado, enquanto que o niobato de bismuto triclínico ainda é um material pouco conhecido, provavelmente em consequência da dificuldade na síntese, devido essencialmente à vaporização do bismuto durante a sinterização a altas temperaturas, convertendo-se noutras fases não estequiométricas [30].

Na figura 1.2 são apresentados os modelos das duas estruturas polimorfas do niobato de bismuto.

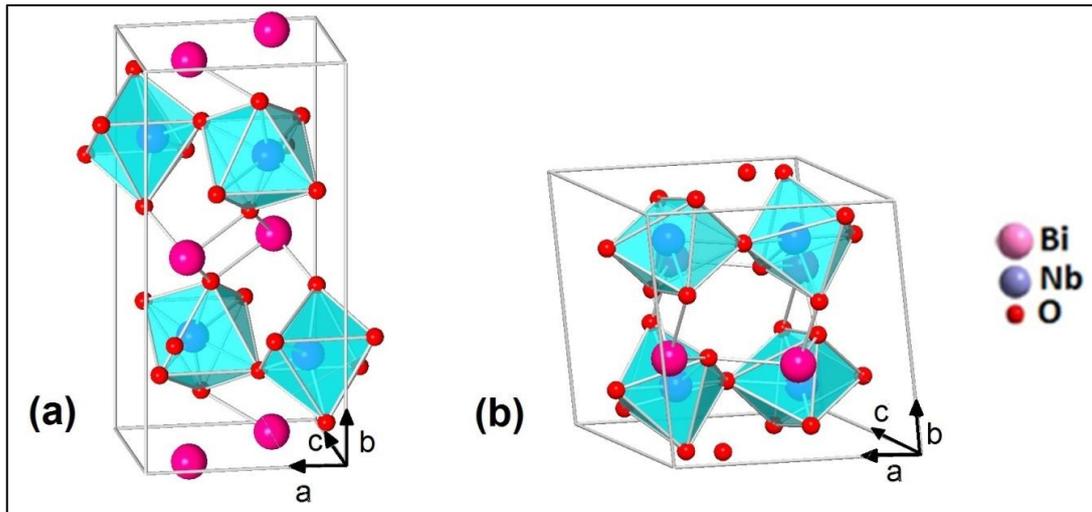


Figura 1.2 - Modelos da estrutura cristalina do niobato de bismuto: **(a)** estrutura ortorrômbica - α ; **(b)** estrutura triclínica - β . [imagem construída no software Pearson's Crystal Data]

Os compostos com estrutura estibiotantalita são conhecidos por exibir múltiplas transições de fase estruturais e dielétricas. Por isso, é importante estudar as propriedades intrínsecas do BiNbO₄ associadas à transição de fase, de modo a prever e controlar as propriedades dielétricas [25].

Em 2006, Muktha *et al.* [36] desenvolveram um estudo com o objetivo de determinar a estrutura cristalina do BiNbO₄ (e também do BiTaO₄) por difração de raio-X de um único cristal. De acordo com esse trabalho, a estrutura cristalina do β -BiNbO₄ ao longo do eixo *c*, apresentada na figura 1.3(a), consiste em pseudo-camadas de unidades de Bi₂O₂ ligadas entre si e rodeadas por folhas franzidas de octaedros de NbO₆. Quando visualizadas ao longo do eixo *c*, as unidades de Bi₂O₂ aparentam estar inclinadas, em vez de constituírem um arranjo linear.

A estrutura do α -BiNbO₄, apresentada na figura 1.3(b) pode ser descrita como sendo constituída por camadas de unidades de Bi₂O₂ ligadas por camadas de octaedros de NbO₆ interligados.

A figura 1.4 mostra o arranjo das camadas das unidades de Bi₂O₂ ao longo do eixo *b* da forma triclínica do BiNbO₄. A coordenação dos octaedros de NbO₆ que rodeiam as unidades de Bi₂O₂ é apresentada na figura 1.5.

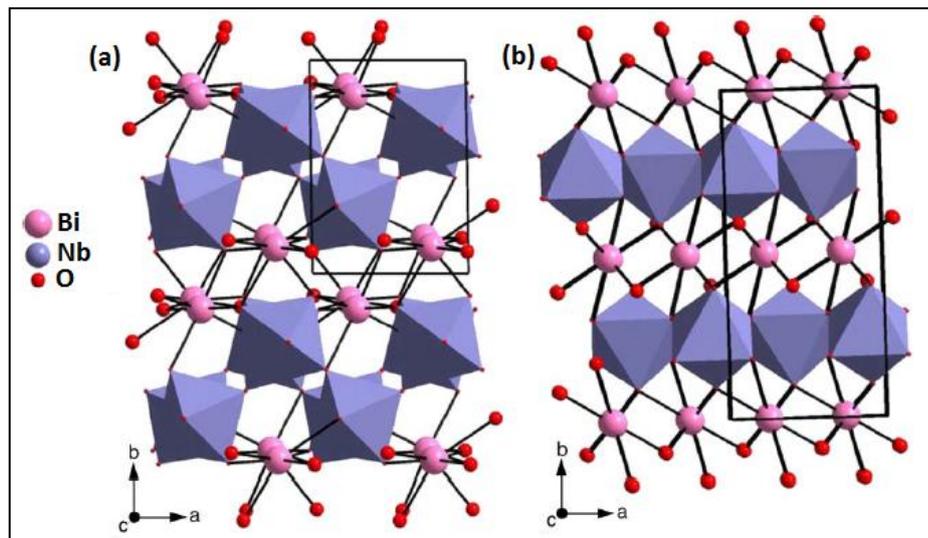


Figura 1.3 - Modelos da estrutura cristalina do niobato de bismuto ao longo do eixo c: **(a)** estrutura triclinica - β; **(b)** estrutura ortorrômbica - α [36].

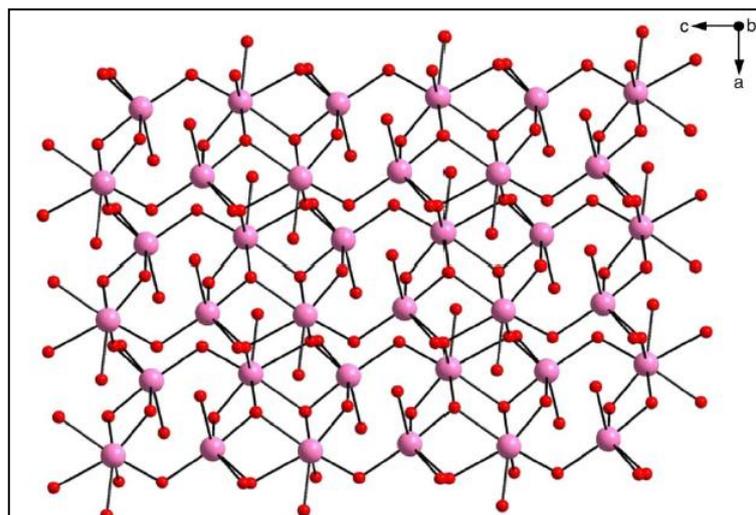


Figura 1.4 - Representação das camadas das unidades de Bi₂O₂ na forma triclinica do BiNbO₄ [36].

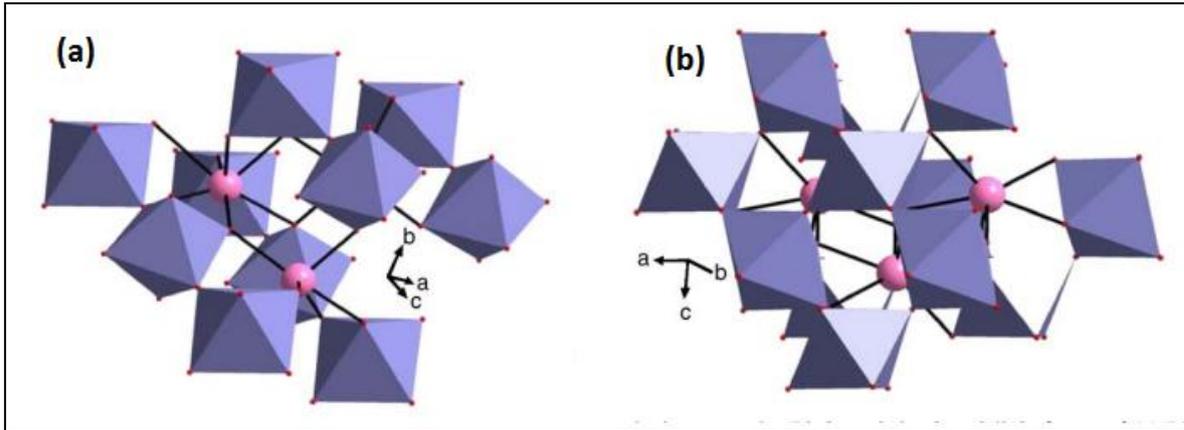


Figura 1.5 - Disposição dos octaedros de NbO_6 em torno das unidades de Bi_2O_2 : **(a)** na forma triclinica do BiNbO_4 ; **(b)** na forma ortorrômbica do BiNbO_4 [36].

1.3. Estado da arte

Como já foi mencionado, em 1992, Kagata [13] apresentou os resultados da dopagem de BiNbO_4 com pequenas quantidades de CuO e V_2O_5 com o objetivo de densificar o material cerâmico. Nesse trabalho, as amostras foram preparadas pelo método de reação do estado sólido e a caracterização dielétrica foi realizada na gama das micro-ondas ($f \approx 4.3$ GHz), utilizando o método de Hakki-Coleman. Segundo os autores, com a adição destes óxidos, as amostras tornaram-se densas, mesmo com tratamentos térmicos abaixo de 1000 °C, apresentando constantes dielétricas de cerca de 43 e fator de qualidade a exceder 4000, à temperatura ambiente.

Em 1999, Yang [18] apresentou as propriedades dielétricas de cerâmicos de BiNbO_4 dopados com diferentes quantidades de CuO , V_2O_5 ou misturas de $\text{CuO-V}_2\text{O}_5$. As amostras foram preparadas pelo método de reação do estado sólido e a caracterização dielétrica, no regime das micro-ondas ($f \approx 6.1$ GHz), foi realizada utilizando o método de Hakki-Coleman, melhorado por Courtney e Kobayashi. De acordo com este estudo, as amostras ficaram densas (com densidade superior a 86.2% da densidade teórica), mesmo com tratamentos térmicos abaixo de 920 °C, e também apresentaram constantes dielétricas de cerca de 43 nas mesmas condições experimentais.

Tzou *et. al* [1] também utilizaram, em 2000, o V_2O_5 como dopante para diminuir a temperatura de sinterização de cerâmicos de BiNbO_4 . As amostras foram preparadas pelo método de reação de estado sólido e para estudar as propriedades dielétricas na gama das micro-ondas ($5.7 \sim 6.2$ GHz), relacionando-as com a quantidade de V_2O_5 , o método de Hakki-Coleman [37],

melhorado por Courtney e Kobayashi [38,39], foi o usado. Para temperaturas de tratamento de 920, 940 e 960 °C foi alcançada uma densidade de 98% da densidade teórica, com a adição de 0.125, 0.25 e 0.50 (wt%) de V_2O_5 . Os resultados obtidos sugerem que uma grande quantidade de V_2O_5 deve ser evitável, uma vez que diminui significativamente os valores do fator de qualidade (Q).

Em 2001, Huang *et. al* [40] investigaram o comportamento e as propriedades dielétricas na gama das micro-ondas do sistema $BiNb_{(1-x)}Ta_xO_4$ dopado com CuO. Os pós foram preparados pelo método de reação do estado sólido e as medidas dielétricas, entre 6 e 8 GHz, foram realizadas pela técnica de Hakki-Coleman. A constante dielétrica destas amostras não foi significativamente influenciada pela substituição do íon Ta^{5+} e saturou entre 44 e 45, também à temperatura ambiente.

Shihua, Xi e Yong [20] prepararam, em 2004, $BiNbO_4$ dopado com B_2O_3 , pelo processo de reação do estado sólido. Esses pós foram sinterizados no ar e numa atmosfera de N_2 , uma vez que, de acordo com os autores, seria expectável que a temperatura de relaxação diminuísse no caso das amostras sinterizadas numa atmosfera de N_2 . As propriedades dielétricas no regime das micro-ondas, a aproximadamente 5 GHz, foram medidas usando o método de Hakki-Coleman, tendo os autores registado os valores de 41.5 e 4400 para a constante dielétrica e para o fator de qualidade, respetivamente, das amostras sinterizadas no ar. Para baixas frequências, as propriedades dielétricas foram medidas de 20 a 500 °C, numa gama de frequências de 1 a 100 kHz. Este estudo revelou que a constante dielétrica e as perdas, na gama das radiofrequências, aumentaram rapidamente, e, na gama das micro-ondas, deterioraram-se com o aumento do conteúdo de B_2O_3 quando a sinterização ocorreu numa atmosfera de N_2 .

Shihua *et. al* [21] estudaram, em 2006, as propriedades dielétricas, na gama das micro-ondas ($f \approx 6$ GHz), de $(Bi_{1-x}R_x)NbO_4$ ($R = Ce, Nd, Dy, Er$) usando CuO e V_2O_5 como dopantes. Neste trabalho, as amostras foram preparadas pelo método de reação do estado sólido e as propriedades dielétricas foram medidas pelo método de Hakki-Coleman. Os íões mencionados foram introduzidos para substituir os íões Bi^{3+} . A constante dielétrica variou de aproximadamente 37.5 para 41.6, e o fator de qualidade de 5000 para 2000.

Em 2008, Zhou *et. al* [22] projetaram cerâmicos de $Bi(V_xNb_{1-x})O_4$ substituindo o íon Nb^{5+} por V^{5+} . As amostras foram preparadas pelo método de reação do estado sólido e o comportamento dielétrico na gama das micro-ondas (5 ~ 6 GHz) foi estudado por dois processos diferentes, o método de Hakki-Coleman melhorado por Kobayashi e o método da cavidade blindada. Os resultados obtidos pelos dois métodos foram semelhantes, com a constante

dielétrica e o fator de qualidade fortemente dependentes da temperatura de sinterização. Para valores de x entre 0.002 e 0.064, a constante dielétrica variou entre 38 e 46.

O estudo desenvolvido por Zhong *et. al* [23], em 2010, envolveu dois tipos de dopantes com o objetivo de reduzir a temperatura de sinterização do BiNbO_4 : um era a mistura mecânica de CuO e V_2O_5 e o outro era o composto CuV_2O_6 . As amostras foram preparadas pelo método de reação do estado sólido e sinterizadas numa atmosfera de N_2 . A caracterização dielétrica na gama das micro-ondas ($f = 4.3$ GHz) foi realizada pelo método de Hakki-Coleman. A adição de CuV_2O_6 levou à formação de microestruturas uniformes e densas, com maior constante dielétrica do que as das amostras dopadas com $\text{CuO-V}_2\text{O}_5$. A amostra com melhores propriedades dielétricas nesta gama de frequências foi sinterizada a 860 °C e foi dopada com 0.5% em massa de CuV_2O_6 : $\epsilon_r = 47$ e $Q \times f = 11950$ GHz.

No mesmo ano, Butee *et. al* [24], investigaram amostras de BiNbO_4 e $(\text{Bi}_{0.95}\text{Ln}_{0.05})\text{NbO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ ou La^{3+}) com adição de V_2O_5 . As amostras foram obtidas pelo método de reação do estado sólido. As medidas dielétricas foram feitas a baixas frequências (1 kHz – 1 MHz) com um analisador de impedâncias Solartron e, em frequências na gama das micro-ondas ($f \approx 4-5$ GHz), com a técnica pós-ressonante dielétrica [41]. Os valores obtidos na região das micro-ondas para a constante dielétrica foram 46.5 (BiNbO_4 puro), 40.8 ($\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}$), 41.7 ($\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$), 43.4 ($\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$) e 47.5 ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}$). As medidas na gama das radiofrequências revelaram constantes dielétricas entre 44.7 e 53.4.

Em 2011, Almeida *et al.* [15], sinterizaram amostras de BiNbO_4 com diferentes quantidades de PbO e Bi_2O_3 , pelo método de reação do estado sólido. A caracterização dielétrica foi realizada com a técnica de espectroscopia de impedâncias, na gama de frequências de 10^2-10^8 Hz. Como as amostras estudadas apresentaram processos de relaxação, as energias de ativação foram calculadas e variaram entre 0.55 eV (BiNbO_4 triclinico puro) e 0.67 (BiNbO_4 com 10% de PbO).

Sales *et. al* [8], investigaram, em 2012, as propriedades dielétricas de BiNbO_4 , dopado com diferentes quantidades de CuO , preparado pelo método de reação do estado sólido. A gama de frequências deste estudo variou entre 100 Hz e 10 MHz. À frequência de 100 kHz as amostras com 3%, 5% e 10% de CuO apresentaram valores de permitividade dielétrica de 59.92, 57.90 e 77.08, respectivamente, superiores ao da amostra de BiNbO_4 puro, 24.64. No entanto, à mesma frequência, as amostras dopadas com CuO apresentam tangentes de perdas da ordem de 10^{-1} , que contrastam com a tangente de perdas do BiNbO_4 puro, da ordem de 10^{-3} .

Em 2014, Czekaj *et al.* [16] estudaram as propriedades de imitância de cerâmicos de BiNbO_4 fabricados pela reação do estado sólido, com excesso de Bi_2O_3 . As propriedades de imitância, impedância complexa, módulo complexo, admitância complexa, permitividade dielétrica complexa e perdas dielétricas foram estudadas por espectroscopia de impedâncias, na gama de frequências de 20 Hz a 1 MHz. Como as amostras investigadas apresentaram processos de relaxação termicamente ativados, a relação de Arrhenius foi aplicada para calcular as energias de ativação. Os valores da energia de ativação variaram entre 0.81 e 1.04 eV quando obtidos com o formalismo de impedâncias, e entre 0.85 e 1.12 eV com o formalismo do módulo dielétrico.

Em 2016, Butee *et al.* [17] estudaram amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{NbO}_4$, preparadas pelo método de reação do estado sólido, com a adição de V_2O_5 . A técnica do pós-ressonador dielétrico foi empregue para a caracterização na gama das micro-ondas ($f \approx 4\text{-}5$ GHz), que foi realizada à temperatura ambiente. Neste estudo, foram obtidos valores de constante dielétrica entre 42 ($x = 0$) e 71 ($x = 0.2$). Segundo os autores, tal aumento nunca foi reportado num sistema de BiNbO_4 e pode ser atribuído à formação da fase secundária de $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Analisando os trabalhos referenciados, podemos ver que o método de reação do estado sólido é o processo de preparação mais comum. Além disso, os estudos de caracterização dielétrica são principalmente focados no regime de micro-ondas, o que significa que a informação do comportamento dielétrico de materiais cerâmicos à base de niobato de bismuto na gama das radiofrequências é reduzida. Em relação aos estudos dielétricos de micro-ondas, também é perceptível que o método de Hakki-Coleman é o mais utilizado.

Para finalizar este breve estado da arte, é importante notar que, um número significativo de estudos dielétricos na gama das micro-ondas não referem a frequência de medição. Nenhuma dessas obras incompleta foi incluída nesta revisão bibliográfica.

Na tabela 1.2 é apresentada uma síntese dos trabalhos desenvolvidos no âmbito da caracterização dielétrica de cerâmicos de niobato de bismuto.

Tabela 1.2 - Resumo dos trabalhos desenvolvidos no âmbito da caracterização dielétrica de cerâmicos de niobato de bismuto.

Composição do BiNbO ₄	Método de preparação	Frequência (f)	Método de caracterização dielétrica	Constante dielétrica (ϵ_r)	Fator de qualidade (Q)	Tangente de perdas (tg δ)
Dopado com CuO	Reação do estado sólido	4.3 GHz	Hakki-Coleman	44	2240	————
Dopado com V ₂ O ₅				44	2750	————
Dopado com CuO and V ₂ O ₅				43	4260	————
Dopado com CuO, V ₂ O ₅ e CuO-V ₂ O ₅	Reação do estado sólido	6.1 GHz	Hakki-Coleman melhorado por Courtney and Kobayashi	43.2	3310	————
Dopado com V ₂ O ₅	Reação do estado sólido	5.7~6.2 GHz	Hakki-Coleman melhorado por Courtney and Kobayashi	43.6	3410	————
BiNb _(1-x) Ta _x O ₄ dopado com CuO	Reação do estado sólido	6-8 GHz	Hakki-Coleman	44-45	————	————
Dopado com B ₂ O ₃	Reação do estado sólido	≈5 GHz	Hakki-Coleman	41.5	4400	————
		1–100 kHz	————	1874	————	————
(Bi _{1-x} R _x)NbO ₄ (R = Ce, Nd, Dy, Er) dopado com CuO e V ₂ O ₅	Reação do estado sólido	≈6 GHz	Hakki-Coleman	41.58	5000	————
Bi(V _x Nb _{1-x})O ₄	Reação do estado sólido	5~6 GHz	Hakki-Coleman melhorado por Kobayashi e método da cavidade blindada	38 - 46	1000-4000	————
Dopado com CuO e V ₂ O ₅ ou CuV ₂ O ₆	Reação do estado sólido	4.3 GHz	Hakki-Coleman	47	2779	————
BiNbO ₄ e (Bi _{0.95} Ln _{0.05})NbO ₄ (Ln = Dy ³⁺ , Gd ³⁺ , Nd ³⁺ or La ³⁺) dopado com V ₂ O ₅	Reação do estado sólido	4~5 GHz	Ressonador pós-dielétrico	40.8-47.5	————	————
		10 ³ -10 ⁶ Hz	Espectroscopia de impedâncias	44.7-53.4	————	————

Dopado com PbO and Bi ₂ O ₃	Reação do estado sólido	10 ² -10 ⁸ Hz	Espetroscopia de impedâncias	78.44	————	6.26×10 ⁻²
Dopado com CuO	Reação do estado sólido	10 ² -10 ⁷ Hz	Espetroscopia de impedâncias	140.73	————	1-2
Com excesso de Bi ₂ O ₃	Reação do estado sólido	20-10 ⁶ Hz	Espetroscopia de impedâncias	————	————	————
(Bi _{1-x} Pb _x)NbO ₄ dopado com V ₂ O ₅	Reação do estado sólido	~4-5 GHz	Pós-ressonador dielétrico	71	————	————

1.4. Estrutura da tese

Esta tese encontra-se organizada em oito capítulos.

O primeiro capítulo inicia-se com a apresentação da motivação e dos objetivos deste trabalho de investigação. Este capítulo contempla ainda a caracterização do material BiNbO₄, niobato de bismuto, enfatizando os trabalhos experimentais já realizados no âmbito das suas propriedades estruturais. Segue-se o estado da arte, uma secção que resume os trabalhos de investigação já realizados, dedicados à caracterização dielétrica de niobato de bismuto, ou de compostos baseados em niobato de bismuto. Este capítulo termina com a apresentação da estrutura da tese.

O segundo capítulo é dedicado a métodos de preparação e técnicas de caracterização de materiais cerâmicos. Quanto a métodos de preparação, é privilegiado o método de sol-gel. Relativamente a técnicas de caracterização, destacam-se as técnicas de caracterização estrutural, morfológica e dielétrica. No caso da caracterização dielétrica são explorados os métodos utilizados, método da cavidade ressonante e teoria das pequenas perturbações, para estudos na gama das micro-ondas, e espectroscopia de impedâncias, para estudos na região das radiofrequências. Neste capítulo são também descritos os equipamentos utilizados aquando da aplicação das diversas técnicas de caracterização.

O terceiro capítulo contempla a descrição da preparação do sistema BiNbO₄, pelo método de sol-gel, e a sua caracterização estrutural, morfológica e dielétrica. As amostras obtidas com α -BiNbO₄ e β -BiNbO₄ puros serão mais tarde (capítulo 7) utilizadas como precursores.

No quarto capítulo descreve-se a preparação do sistema FeNbO₄, pelo método de sol-gel, e a sua caracterização estrutural, morfológica e dielétrica. A amostra obtida com FeNbO₄ puro

será mais tarde (capítulo 7) utilizada como precursor, uma vez que a substituição do íon Bi^{3+} pelo íon Fe^{3+} , apresentada no capítulo 5, foi bem sucedida.

O quinto capítulo aborda a preparação do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, pelo método de sol-gel, e a sua caracterização estrutural, morfológica e dielétrica. Neste caso verificou-se que a substituição do íon Bi^{3+} pelo íon Fe^{3+} foi bem sucedida em algumas das amostras preparadas.

O sexto capítulo é dedicado à preparação do sistema $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, pelo método de sol-gel, e a sua caracterização estrutural, morfológica e dielétrica. Verificou-se que a substituição do íon Bi^{3+} pelo íon Eu^{+3} não foi conseguida.

O sétimo capítulo descreve a preparação de amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, recorrendo, neste caso, ao método de reação do estado sólido, de modo a verificar, entre outros aspetos, se a substituição do íon Bi^{3+} pelo íon Fe^{3+} também seria possível. Para a preparação destas amostras foram utilizados como precursores, os materiais preparados e caracterizados nos capítulos 3 e 4. A caracterização estrutural, morfológica e dielétrica destas amostras também é apresentada.

Finalmente, no capítulo 8 é apresentada uma discussão geral, as conclusões possíveis e, além disso, perspetivas de trabalho futuro com compostos baseados em niobato de bismuto.

1.5. Referências

- [1] W.-C. Tzou, C.-F. Yang, Y.-C. Chen and P.-S. Cheng, "Improvements in the sintering and microwave properties of BiNbO_4 microwave ceramics by V_2O_5 addition", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, 7, pp. 991-996, 2000.
- [2] M. T. Sebastian and H. Jantunen, "Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review", *Int. Mater. Rev.*, vol. 53, 2, pp. 57-90, 2008.
- [3] S. B. Narang and S. Bahel, "Low loss dielectric ceramics for microwave applications: a review", *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 11, 3, pp. 316-321, 2010.
- [4] M. Sebastian, *Dielectric materials for wireless communication*. Elsevier, 2010. ISBN 978-0-08-045330-9.
- [5] K. Siqueira, "Processamento e estudo de ortoniobatos de terras raras e ortotungstatos de metais alcalinos terrosos". Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2010. Tese de Doutorado.
- [6] Nurul 'Ain Haris, "Preparation and characterization of ceramic porcelain prepared through slip casting". Durian Tunggal: Universiti Teknikal Malaysia Melaka, 2009. Monografia.
- [7] Y. Imanaka, *Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology*. Springer Science & Business Media, 2005. ISBN 0-387-23130-7.

- [8] A. J. M. Sales, P. W. S. Oliveira, J. S. Almeida, M. M. Costa, H. O. Rodrigues and A. S. B. Sombra, "Copper concentration effect in the dielectric properties of BiNbO₄ for RF applications", *J. Alloys Compd.*, vol. 542, pp. 264-270, 2012.
- [9] A. A. Savina, V. V. Atuchin, S. F. Solodovnikov, E. A. Maximovskiy, M. S. Molokeev, A. S. Oreshonkov, A. M. Pugachev and E. G. Khaikina, "Synthesis, structural and spectroscopic properties of acentric triple molybdate Cs₂NaBi(MoO₄)₃", *J. Solid State Chem.*, vol. 225, pp. 53-58, 2015.
- [10] R. Radha, U. N. Gupta, V. Samuel, H. Muthurajan, H. H. Kumar and V. Ravi, "A co-precipitation technique to prepare BiNbO₄ powders", *Ceram. Int.*, vol. 34, 6, pp. 1565-1567, 2008.
- [11] H. Ohsato, "Research and Development of Microwave Dielectric Ceramics for Wireless Communications", *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 113, 1323, pp. 703-711, 2005.
- [12] H. Ohsato, T. Tsunooka, A. Kan, Y. Ohishi, Y. Miyauchi, Y. Tohdo, T. Okawa, K. Kakimoto and H. Ogawa, "Microwave-Millimeterwave Dielectric Materials", *Key Eng. Mater.*, vol. 269, pp. 195-198, 2004.
- [13] H. Kagata, T. Inoue, J. Kato, and I. Kameyama, "Low-Fire Bismuth-Based Dielectric Ceramics for Microwave Use", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31(9B), pp. 3152-3155, 1992.
- [14] S. Devesa, M. P. Graça, F. Henry, and L. C. Costa, "Microwave dielectric properties of (Bi_{1-x}Fe_x)NbO₄ ceramics prepared by the sol-gel method", *Ceram. Int.*, vol. 41, 6, pp. 8186-8190, 2015.
- [15] J. S. Almeida, T. S. M. Fernandes, A. J. M. Sales, M. A. S. Silva, G. F. M. P. Júnior, H. O. Rodrigues and A. S. B. Sombra, "Study of the structural and dielectric properties of Bi₂O₃ and PbO addition on BiNbO₄ ceramic matrix for RF applications", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, 8, pp. 978-987, 2011.
- [16] D. Czekaj, A. Lisinńska-Czekaj and M. Adamczyk, "Influence of Bismuth Content on Complex Immittance Characteristics of Pressureless Sintered BiNbO₄ Ceramics", *Arch. Metall. Mater.*, vol. 59, 1, pp. 225-229, 2014.
- [17] S. P. Butee, K. R. Kambale, S. Upadhyay, S. Bashaiah, K. C. J. Raju and H. Panda, "Synthesis and microwave dielectric behavior of (Bi_{1-x}Pb_x)NbO₄ ceramics", *J. Adv. Dielectr.*, vol. 6, 1, p. 1650006, 2016.
- [18] C. F. Yang, "Improvement of the dielectric properties of BiNbO₄ ceramics by the addition of CuO-V₂O₅ mixtures", *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 18, 10, pp. 805-807, 1999.
- [19] C.-L. Huang, M.-H. Weng, and C.-C. Yu, "Low firable BiNbO₄ based microwave dielectric

- ceramics”, *Ceram. Int.*, vol. 27, 3, pp. 343-350, 2001.
- [20] D. Shihua, Y. Xi and Y. Yong, “Dielectric properties of B_2O_3 -doped $BiNbO_4$ ceramics”, *Ceram. Int.*, vol. 30, 7, pp. 1195-1198, 2004.
- [21] D. Shihua, Y. Xi, M. Yu and L. Puling, “Microwave dielectric properties of $(Bi_{1-x}R_x)NbO_4$ ceramics ($R = Ce, Nd, Dy, Er$)”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, 10-11, pp. 2003-2005, 2006.
- [22] D. Zhou, H. Wang, X. Yao and Y. Liu, “Microwave dielectric properties of low-firing $BiNbO_4$ ceramics with V_2O_5 substitution”, *J. Electroceramics*, vol. 21, 1-4, pp. 469-472, 2008.
- [23] C. Zhong, Y. Yuan, S. Zhang, Y. Pang, B. Tang, “Low-fired $BiNbO_4$ microwave dielectric ceramics modified by CuV_2O_6 addition sintered in N_2 atmosphere”, *ceramics-silikaty*, vol. 54, 2, pp. 103-107, 2010.
- [24] S. Butee, A. R. Kulkarni, O. Prakash, R. P. R. C. Aiyar, K. Sudheendran and K. C. J. Raju, “Effect of lanthanide ion substitution on RF and microwave dielectric properties of $BiNbO_4$ ceramics”, *J. Alloys Compd.*, vol. 492, 1-2, pp. 351-357, 2010.
- [25] E. S. Kim and W. Choi, “Effect of phase transition on the microwave dielectric properties of $BiNbO_4$ ”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, 10-11, pp. 1761-1766, 2006.
- [26] “Database of Ionic Radii”. Acedido em 16 de agosto do 2018, em: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>.
- [27] K. P. F. Siqueira, R. L. Moreira and A. Dias, “Synthesis and Crystal Structure of Lanthanide Orthoniobates Studied by Vibrational Spectroscopy”, *Chem. Mater.*, vol. 22, 8, pp. 2668-2674, 2010.
- [28] R. Radha, H. Muthurajan, N. Koteswara Rao, S. Pradhan, U. N. Gupta, R. K. Jha, S. A. Mirji and V. Ravi, “Low temperature synthesis and characterization of $BiNbO_4$ powders”, *Mater. Charact.*, vol. 59, 8, pp. 1083-1087, 2008.
- [29] A. L. Martinez, “Síntese e crescimento de cristal da fase $BiNbO_4$ ”. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006. Tese de Doutorado.
- [30] M. Płońska and D. Czekaj, “Studies of temperature and fabrication methods influence on structure and microstructure of $BiNbO_4$ microwave electroceramics”, *Arch. Metall. Mater.*, vol. 56, 4, pp. 1169-1175, 2011.
- [31] “WebElements Periodic Table, Bismuth, the essentials”. Acedido em 19 de junho de 2018, em: <https://www.webelements.com/bismuth/>.
- [32] “WebElements Periodic Table, Niobium, the essentials”. Acedido em 19 de junho de 2018, em: <https://www.webelements.com/niobium/>.

- [33] C. Xu, D. He, C. Liu, H. Wang, L. Zhang, P. Wang and S. Yin, "High pressure and high temperature study the phase transitions of BiNbO_4 ", *Solid State Commun.*, vol. 156, pp. 21-24, 2013.
- [34] D. Zhou, H. Wang, X. Yao, X. Wei, F. Xiang and L. Pang, "Phase transformation in BiNbO_4 ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, 17, pp. 172910, 2007.
- [35] H.-F. Zhai, X. Qian, J.-Z. Kong, A.-D. Li, Y.-P. Gong, H. Li and D. Wu, "Abnormal phase transition in BiNbO_4 powders prepared by a citrate method", *J. Alloys Compd.*, vol. 509, 42, pp. 10230-10233, 2011.
- [36] B. Muktha, J. Darriet, G. Madras and T. N. G. Row, "Crystal structures and photocatalysis of the triclinic polymorphs of BiNbO_4 and BiTaO_4 ", *J. Solid State Chem.*, vol. 179, 12, pp. 3919-3925, 2006.
- [37] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 8, 4, pp. 402-410, 1960.
- [38] W. E. Courtney, "Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability Microwave Insulators", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 18, 8, pp. 476-485, 1970.
- [39] Y. Kobayashi and M. Katoh, "Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 33, 7, pp. 586-592, 1985.
- [40] C.-L. Huang, M.-H. Weng and C.-C. Yu, "Low firable BiNbO_4 based microwave dielectric ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 27, 3, pp. 343-350, 2001.
- [41] J. Baker-Jarvis, R.G. Geyer, J. H. Grosvenor, M. D. Janezic, C. A. Jones, B. Riddle, C. M. Weil and J. Krupka, "Dielectric characterization of low-loss materials a comparison of techniques", *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 5, 4, pp. 571-577, 1998.

Capítulo 2 - Método de preparação e técnicas de caracterização das amostras

2.1. Método de sol-gel

O fabrico de cerâmicos sinterizados a baixa temperatura pode ser conseguido através de diferentes etapas, sendo a primeira a preparação dos pós cerâmicos [1]. Esta preparação pode ser efetuada por vários métodos: reação de estado sólido, co-precipitação, sol-gel [2], entre outros.

O método de reação de estado sólido tem sido o processo mais frequentemente utilizado na preparação de niobato de bismuto. Porém, de acordo com Zhai *et al.* [3], este processo pode ter inconvenientes, tais como a elevada dimensão das partículas, a segregação de componentes e a perda de estequiometria devido à volatilização de elementos de bismuto a altas temperaturas.

A técnica de co-precipitação também é passível de ser utilizada na preparação de pós cerâmicos de BiNbO_4 . De acordo com Gaikwad *et al.* [4] este processo permite evitar etapas complexas, tais como o refluxo de alcóxidos, consumindo menos tempo em comparação com outras técnicas. A grande desvantagem, referem os autores, é que o produto de solubilidade dos cátions envolvidos tem de ser similar.

Recentemente, a utilização do processo de sol-gel para a síntese de compostos cerâmicos tornou-se objeto de pesquisa, sendo considerada uma das técnicas mais flexível e promissora. De facto, o processo de sol-gel não designa uma técnica única, mas sim um amplo conjunto de procedimentos que se centra no esquema representado na figura 2.1.

De acordo com a literatura, o processo de sol-gel apresenta diversas vantagens: permite obter produtos com elevada pureza, bastando para isso purificar os precursores (por destilação, cristalização ou eletrólise); os processos químicos das primeiras etapas ocorrem a baixa temperatura, facto que minimiza as interações químicas entre o material e as paredes do recipiente; a associação do estado coloidal sólido com um meio líquido evita qualquer poluição pela eventual dispersão de pó; a cinética das várias reações químicas pode ser facilmente controlada, uma vez que o processo ocorre a baixa temperatura; a estrutura cerâmica dos materiais pode ser controlada, assim como o tamanho das partículas.

No que respeita às desvantagens do processo, a maior limitação é o elevado custo dos materiais precursores e o tempo de processamento [5].

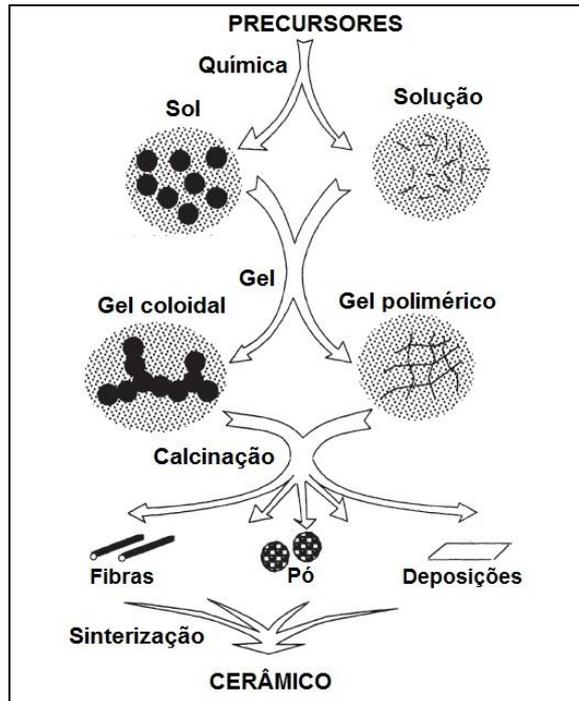


Figura 2.1 - Representação simplificada do processo de sol-gel [5].

O método de Pechini, também designado por método dos precursores poliméricos, é uma das rotas de sol-gel que permite a produção de óxidos metálicos, constituídos por partículas nanométricas. Este método consiste na preparação de complexos entre cátions metálicos e um ácido orgânico polifuncional, que tenha pelo menos um grupo hidroxilo e um carbonilo, como o ácido cítrico. A reação deve ocorrer na presença de um poliálcool, como o etilenoglicol, ocorrendo a reação de esterificação entre os grupos carbonilo (C=O) do ácido cítrico e os grupos hidroxilo (O-H) do álcool etilenoglicol [6]. O esquema geral do processo de polimerização de Pechini encontra-se representado na figura 2.2.

Neste estudo tomou-se por base o método de Pechini para a produção de BiNbO_4 e, posteriormente utilizaram-se variações deste método, com a incorporação de um cátion metálico, Fe^{3+} , e de um lantanídeo, Eu^{3+} , na rede polimérica, em diferentes proporções.

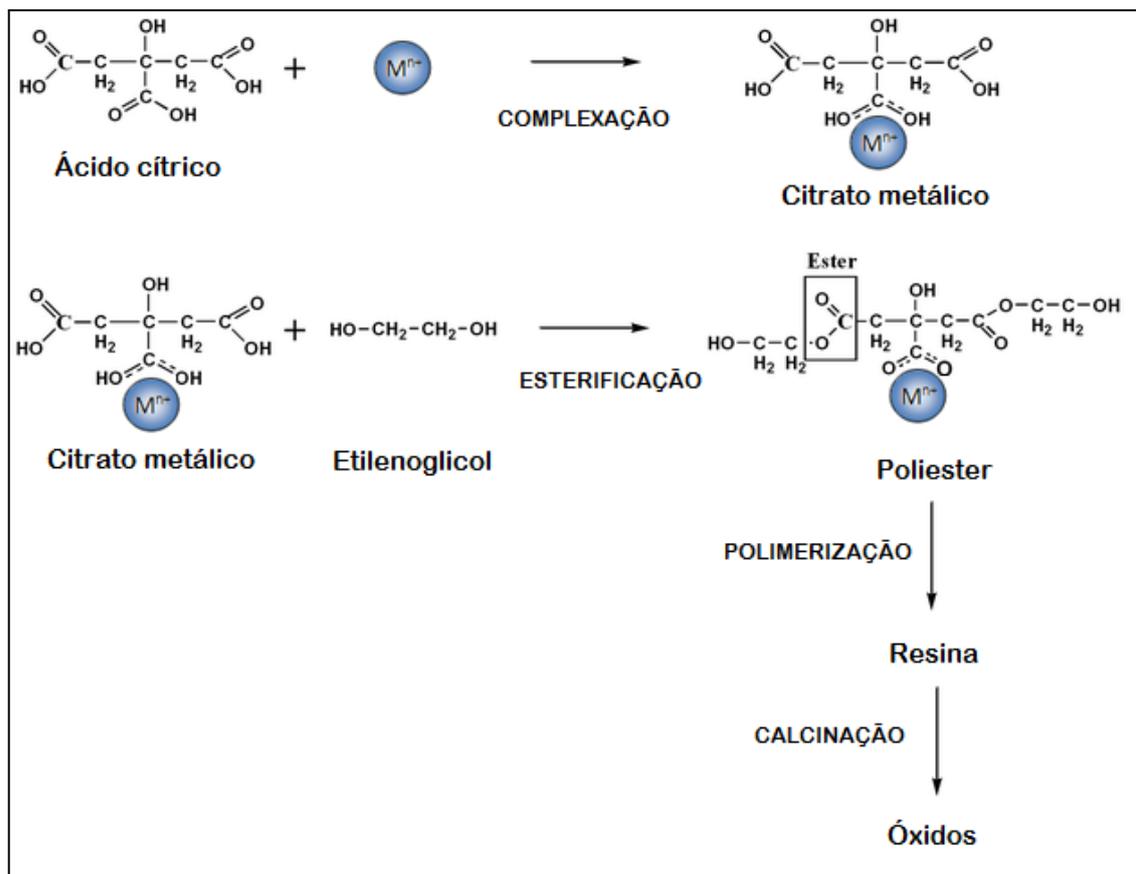


Figura 2.2 - Representação esquemática das reações envolvidas no método de Pechini [6,7].

2.2. Análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis - DTA*)

Quando um material sofre uma reação físico-química ou transformação estrutural durante um processo térmico, ocorre liberação (processo exotérmico) ou absorção (processo endotérmico) de energia.

Os resultados da análise térmica diferencial permitem estudar a evolução estrutural e de fases que ocorrem num material durante um processo térmico. Neste processo a temperatura da amostra é comparada com a de uma referência padrão durante um programa de variação de temperatura a taxa constante, sendo que a referência utilizada não deverá sofrer qualquer alteração na gama da temperatura aplicada no estudo da amostra.

A curva resultante da DTA regista as diferenças entre as temperaturas da amostra e da referência padrão em função da temperatura da fonte de calor.

Ao longo do aquecimento, a temperatura da amostra e da referência mantém-se iguais, até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a

amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura superior à da referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica, ocorre absorção de energia e a temperatura da amostra será temporariamente inferior à da referência.

Os eventos exotérmicos e endotérmicos são identificáveis e correspondem, respetivamente, a picos ascendentes e picos descendentes na referida curva [8-10]. Mudanças na amostra tais como fusão, evaporação, sublimação, desidratação, redução, decomposição estrutural, transformações magnéticas e transformações estruturais, são então registadas sob a forma de picos endotérmicos. Alterações como oxidação, reconstrução da estrutura cristalina e transformações estruturais, manifestam-se sob a forma de picos exotérmicos [11].

Neste trabalho de investigação a análise térmica diferencial foi realizada recorrendo ao sistema *Linseis Aparatus*, apresentado na figura 2.3(a). Na figura 2.3(b) representa-se, esquematicamente, a constituição do sistema. Amostra e referência são colocadas simetricamente no forno, sendo a diferença de temperatura entre ambas detetada por um termopar diferencial.

As análises foram realizadas utilizando porções de 40 mg de pó, numa faixa compreendida entre a temperatura ambiente e 1200 °C. A referência padrão utilizada foi a alumina, Al_2O_3 , com 99,9 % de pureza (*Merck*).

Nestes ensaios, também os porta-amostras utilizados são de alumina.

Foi com base nos resultados destas análises que se estabeleceram as temperaturas de tratamento das diferentes amostras.

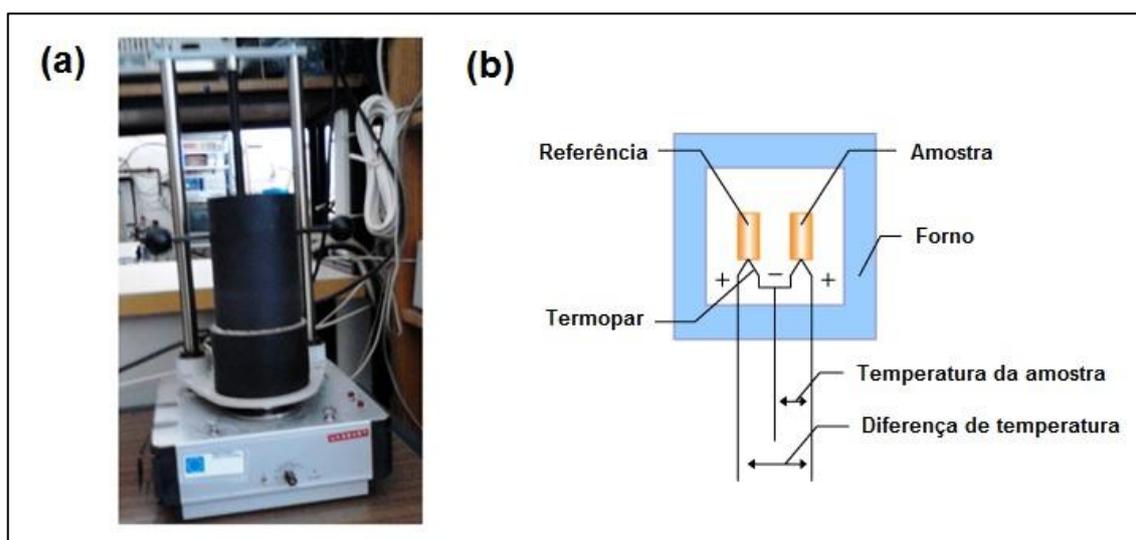


Figura 2.3 - Sistema de DTA: **(a)** *Linseis Aparatus*; **(b)** Diagrama ilustrativo do sistema [10].

2.3. Difração de raios-X (DRX)

De entre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difração de raios-X é a mais utilizada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos [12]. Através desta técnica é possível acompanhar a evolução das fases e determinar o tipo de arranjo ou estrutura cristalina do material [13,14].

Isto é possível porque, na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos estão organizados em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Ao fazer incidir um feixe de raios-X num cristal, vai haver interferência entre os raios refletidos por diferentes planos cristalinos.

A condição para interferência positiva (em fase) entre reflexões sucessivas é traduzida pela Lei de Bragg, que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característicos para cada fase cristalina [13-15]:

$$2d_B \sin\theta = n\lambda \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.1)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_B é a distância interplanar dos planos cristalográficos, θ o ângulo de Bragg e n representa a ordem da difração.

Na figura 2.4(a) apresenta-se o sistema de raios-X utilizado, enquanto que a figura 2.4(b) ilustra a difração de raios-X, de comprimento de onda λ , pela sua reflexão em planos cristalinos A e B, consecutivos, espaçados de uma distância d_B .

O máximo de difração é determinado pela interferência construtiva entre os raios-X refletidos em planos cristalinos consecutivos. A diferença de caminho ótico entre o raio que é refletido no primeiro plano e aquele que é refletido no segundo plano, é dada por $2d_B \sin\theta$. Se esta diferença corresponder a um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente, ou seja, se $2d_B \sin\theta = n\lambda$, haverá interferência construtiva e um máximo de intensidade será observado num ângulo $\phi = 2\theta$ (condição de Bragg).

De entre as vantagens da técnica de difração de raios-X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método e a confiabilidade dos resultados obtidos, pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina. Permite ainda a análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa dessas fases [2].

Na difração de raios-X foi utilizado o sistema *Empyrean*, a 45 kV e 40 mA, com radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ de comprimento de onda 1.54056 Å, obtida através de uma ampola de cobre e de um monocromador de grafite.

O varrimento contínuo foi realizado no intervalo de 10.0170° a 59.9770°, em degraus de 0.02° ou 0.04°.

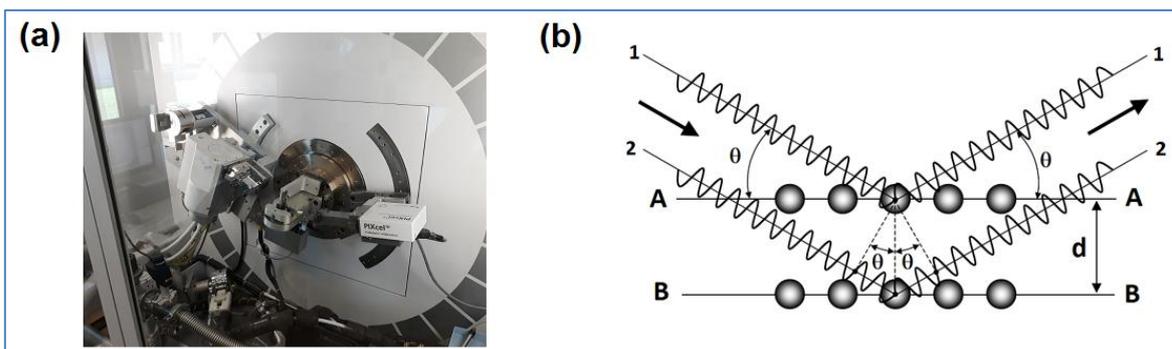


Figura 2.4 - (a) Sistema de raios-X *Empyrean*; **(b)** Processo de difração de raios-X de acordo com a Lei de Bragg [14].

A fórmula de Scherrer, dada pela expressão seguinte, é um processo que permite a determinação do tamanho de cristalite, D .

$$D = \frac{N \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

onde N é o coeficiente de forma (variando entre 0.89 e 1.39), λ o comprimento de onda, β a largura a meia altura e θ o ângulo de difração [14,16,17].

O parâmetro β foi corrigido através da expressão

$$\beta = \sqrt{w_{exp}^2 - w_{inst}^2} \quad (2.3)$$

onde w_{exp} e w_{inst} são as larguras a meia altura experimental e instrumental, respetivamente.

A largura a meia altura instrumental foi obtida com o difratograma padrão do pó LaB_6 (SRM 660 - *National Institute of Standard Technology*) [18]. Salienta-se que esta abordagem matemática só é válida para cristalite com dimensão inferior a 100 nm [19].

2.4. Espectroscopia de Raman

As frequências de absorção ou a emissão da radiação fornecem dados sobre os níveis de energia através da relação $\Delta E = hf$. Por meio de interpretações teóricas dos níveis de energia, geralmente baseadas na mecânica quântica, podem deduzir-se informações detalhadas a respeito das estruturas das moléculas ou dos cristais que originam os espectros.

A espectroscopia de Raman é uma técnica de caracterização de materiais que se baseia na observação do fenómeno do espalhamento inelástico da luz pela matéria, designado por efeito de Raman, e que permite identificar as entidades químicas com base nos modos vibracionais.

O efeito de Raman é observado quando um feixe de radiação monocromática é espalhado por uma amostra que contém ligações suscetíveis a alterações na sua polarizabilidade à medida que vibram. Essa variação na polarizabilidade ocorre quando a densidade eletrônica do átomo se contrai e se alonga alternadamente, resultando na modulação da luz espalhada na frequência da vibração [20].

Ao aplicar-se um campo elétrico variável sobre a amostra em estudo, geram-se dipolos elétricos induzidos, que ficam excitados e migram para estados vibracionais "virtuais". Consequentemente, o dipolo emite um fóton de frequência igual, inferior ou superior à do fóton incidente. O primeiro caso refere-se ao espalhamento de Rayleigh, também conhecido por espalhamento elástico da luz. O segundo e terceiro casos são associados aos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes.

No espalhamento de Rayleigh, o dipolo retorna ao seu estado vibracional de origem. Já no espalhamento de Raman Stokes, no final do processo os dipolos ficam num estado vibracional mais excitado, o que implica a criação de fônons. No caso do espalhamento de Raman anti-Stokes, após espalharem os fótons incidentes, os dipolos vão para estados vibracionais de menor energia, tendo como consequência a destruição de fônons.

Na espectroscopia de Raman o que se analisa é o espalhamento de Stokes, pelo facto deste ser mais intenso do que o anti-Stokes. O motivo desta diferença prende-se com o facto do espalhamento de Stokes acontecer com moléculas que se encontram no estado fundamental, enquanto que o espalhamento anti-Stokes ocorre quando as moléculas estão num estado excitado, sendo o número de moléculas que se encontra no estado fundamental bastante superior ao número de moléculas que se encontra num estado excitado [21,22].

É importante destacar que a frequência da radiação utilizada na espectroscopia de Raman deve ser inferior às energias eletrônicas da amostra, para que não ocorra qualquer absorção da luz incidente. A seleção da frequência de excitação é fundamental, devendo ser inferior à maior parte das transições eletrônicas e acima da maior parte das frequências vibracionais fundamentais [20].

Neste contexto, a espectroscopia de Raman pode ser utilizada para verificar a consistência entre estruturas sinterizadas a diferentes temperaturas e, além disso, pode contribuir para um melhor entendimento do processo de transição de fase entre as estruturas α e β [3].

Na espectroscopia de Raman foi utilizado o sistema *HR-800-UV JobinYvon Horiba*, que usa um feixe de excitação de 442 nm de um laser He-Cd (*Kimmon IK Series*), com uma geometria de retrodispersão.

Os varrimentos foram realizados entre 100 e 1000 cm^{-1} , à temperatura ambiente.

Na figura 2.5(a) apresenta-se o sistema de espectroscopia de Raman utilizado, enquanto que a figura 2.5(b) ilustra os espalhamentos de Rayleigh, Raman-Stokes e Raman anti-Stokes.

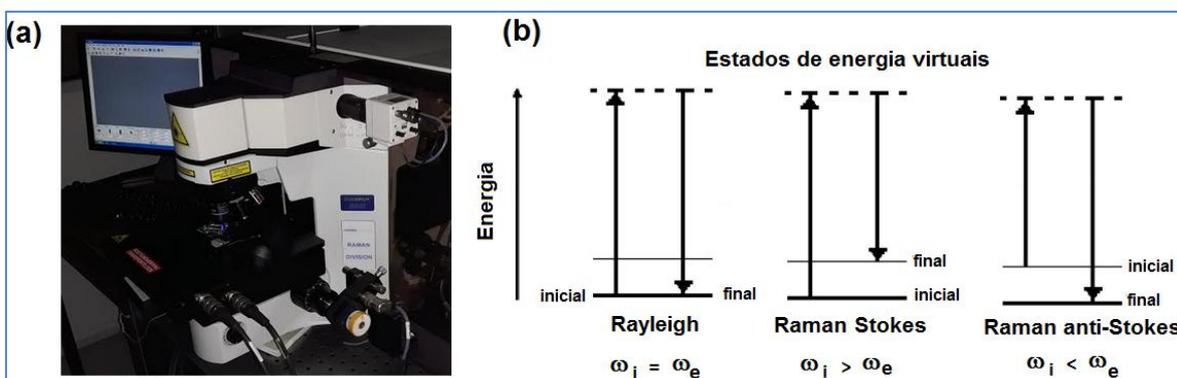


Figura 2.5 - (a) Sistema *HR-800-UV JobinYvon Horiba*; **(b)** Representação esquemática dos processos de espalhamento de Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes [23].

2.5. Microscopia eletrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy - SEM*)

A microscopia eletrónica de varrimento consiste numa das ferramentas mais versáteis para a análise das características microestruturais de objetos sólidos. Faz-se incidir um feixe de eletrões sobre a amostra a analisar e, a energia comunicada à amostra por esses eletrões é suficiente para que localmente esta emita, por sua vez, eletrões secundários.

As características dos eletrões emitidos pela amostra traduzem um conjunto de características da zona de incidência dos eletrões do feixe primário, tais como a estrutura e os detalhes topográficos. Fazendo deslocar o feixe de eletrões ao longo da amostra (varrimento) e simultaneamente registando num computador a informação recolhida com auxílio de um detetor de eletrões secundários ou de um detetor de eletrões retrodifundidos, correspondente a cada posição, é possível construir uma imagem da amostra, fazendo o tratamento de toda essa informação [24].

Na microscopia eletrónica de varrimento foi utilizado o sistema *TESCAN—Vega III*, apresentado na figura 2.6(a) tendo a observação das amostras sido precedida por uma deposição de carbono sobre a sua superfície, de modo a torná-la condutora. Na figura 2.6(b) representa-se, de forma esquemática, o diagrama da coluna e da câmara de um microscópio eletrónico de varrimento.

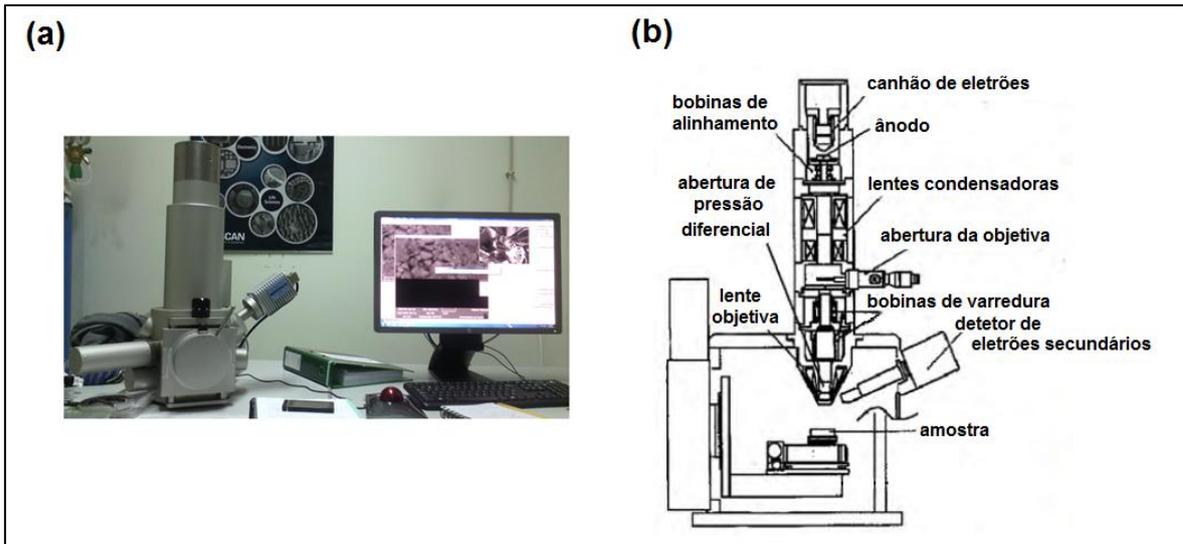


Figura 2.6 - (a) Sistema TESCAN—Vega III; **(b)** Diagrama da coluna e da câmara de um microscópio eletrónico de varrimento [25].

2.6. Técnicas de caracterização elétrica

As grandezas físicas que caracterizam os materiais com aplicações em eletromagnetismo são a permissividade elétrica, ϵ , a condutividade elétrica, σ , e a permeabilidade magnética, μ [2].

Quando um campo elétrico constante é aplicado a um dielétrico, este provoca no material o aparecimento de carga elétrica de sinal oposto relativamente ao sinal dos elétrodos. Este fenómeno, designado como polarização, deve-se à orientação dos sistemas polares (dipolos) presentes no interior do material.

Se o campo elétrico variar sinusoidalmente no tempo, o processo de polarização repetir-se-á periodicamente, com a mesma frequência do campo aplicado [26].

Para frequências baixas, a polarização, \vec{P} , encontra-se ainda em fase com o campo elétrico, \vec{E} . No entanto, à medida que a frequência aumenta, aumenta também a dificuldade da polarização se manter em fase com o campo elétrico aplicado. Este desfasamento da polarização, que ocorre para frequências elevadas, pode ser estudado pela permissividade elétrica complexa [27]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (2.4)$$

O termo ϵ' na equação anterior corresponde à parte real da permissividade elétrica, designada por constante dielétrica do meio, frequentemente também representado por ϵ_f . O termo ϵ'' é a parte imaginária desta grandeza e está relacionada com a parte dissipativa da

energia eletromagnética, que é transformada em calor (Efeito de Joule) [2].

As propriedades elétricas de um dielétrico podem ser identificadas especificando a parte real da permissividade, isto é, ϵ' , e a tangente de perdas, $tg \delta$, dada por:

$$tg \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.5)$$

As técnicas de caracterização elétrica baseiam-se em dados obtidos no domínio do tempo ou no domínio da frequência. A espectroscopia de impedâncias e o método da cavidade ressonante são técnicas que permitem caracterizar o comportamento elétrico de materiais, nomeadamente de materiais cerâmicos, e são medições efetuadas no domínio da frequência.

2.6.1. Método da cavidade ressonante e teoria das pequenas perturbações

O método da cavidade ressonante, para a medição da constante dielétrica e das perdas de amostras de pequenas dimensões, foi inicialmente desenvolvido por Sproull e Linder [28,29].

A teoria das pequenas perturbações é um método reconhecido para determinação da permissividade complexa de materiais em frequências na gama das micro-ondas [30], tendo sido desenvolvido com o objetivo de aumentar a precisão do método da cavidade ressonante. A teoria das pequenas perturbações, desenvolvida por Bethe e Schwinger, permite obter a alteração na frequência de ressonância, f , e no fator de qualidade, Q , de uma cavidade devido a alguma pequena alteração no seu interior. Estes autores consideraram duas cavidades, 1 e 2, que diferem apenas devido à presença de uma amostra na cavidade 2. Se o material tem uma constante dielétrica complexa (relativa ao vácuo) dada por $\epsilon' - j\epsilon''$, e permeabilidade igual a 1, então [31]

$$\frac{f_1 - f_2}{f_1} = (\epsilon' - 1) \frac{\int_V E_1 E_2 dv}{2 \int_V E_1^2 dV} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} = \epsilon'' \frac{\int_V E_1 E_2 dv}{\int_V E_1^2 dV} \quad (2.7)$$

onde v e V são os volumes da amostra e cavidade, respetivamente, f_1 e f_2 são as frequências de ressonância nas duas cavidades, E_1 e E_2 correspondem à intensidade do campo elétrico nas duas cavidades e Q_1 e Q_2 são o fator de qualidade, também em cada uma das cavidades. Estas

equações são úteis quando E_2 pode ser obtido a partir de um campo não perturbado conhecido, E_1 .

O conceito fundamental da teoria das pequenas perturbações é que a presença de uma pequena amostra dielétrica na cavidade ressonante causará um deslocamento da frequência de ressonância, Δf , tal como se mostra na figura 2.7 e uma diminuição do fator de qualidade da cavidade [32].

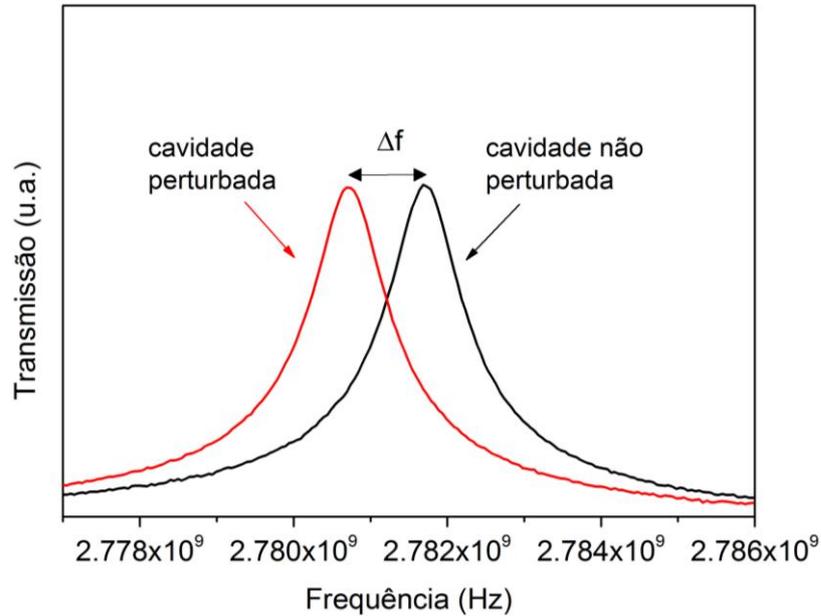


Figura 2.7 - Transmissão da cavidade vazia (não perturbada) e com uma amostra (perturbada).

Assumindo que uma pequena amostra cilíndrica é colocada paralela ao campo elétrico, como mostrado na figura 2.8, e operando no modo TE_{10p} , a intensidade do campo elétrico será [29]

$$E_y = A \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{p\pi z}{b} \quad (2.8)$$

em que a e b são parâmetros geométricos da cavidade, e p o modo de ressonância segundo a direção \overline{OZ} .

Assumindo ainda que a amostra é colocada onde E_z tem um máximo, as equações (2.6) e (2.7) podem ser simplificadas:

$$\epsilon' = K \frac{f_1 - f_2}{f_1} \frac{V}{v} + 1 \quad (2.9)$$

$$\varepsilon'' = \frac{K}{2} \left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} \right) \frac{V}{v} \quad (2.10)$$

onde K é uma constante relacionada ao fator de despolarização, que depende de parâmetros geométricos.

Usando uma amostra de constante dielétrica conhecida, e que não se altera significativamente com a frequência [33], no nosso caso, politetrafluoretileno (PTFE), com $\varepsilon' = 2.1$ [34], a constante K pode ser determinada e, conseqüentemente, ε' e ε'' calculados.

O PTFE também é quimicamente inerte, devido às fortes ligações interatômicas entre o carbono e o flúor, tem um alto ponto de fusão e valores muito baixos de perdas ($\varepsilon'' \approx 10^{-3}$), o que provoca pequenas alterações na cavidade [35].

Tendo em consideração a geometria das amostras e a geometria dos micro tubos de vidro utilizados no estudo de linearidade da cavidade (que será abordada na secção 2.6.1.3), os porta amostras são constituídos por tubos cilíndricos de PTFE.

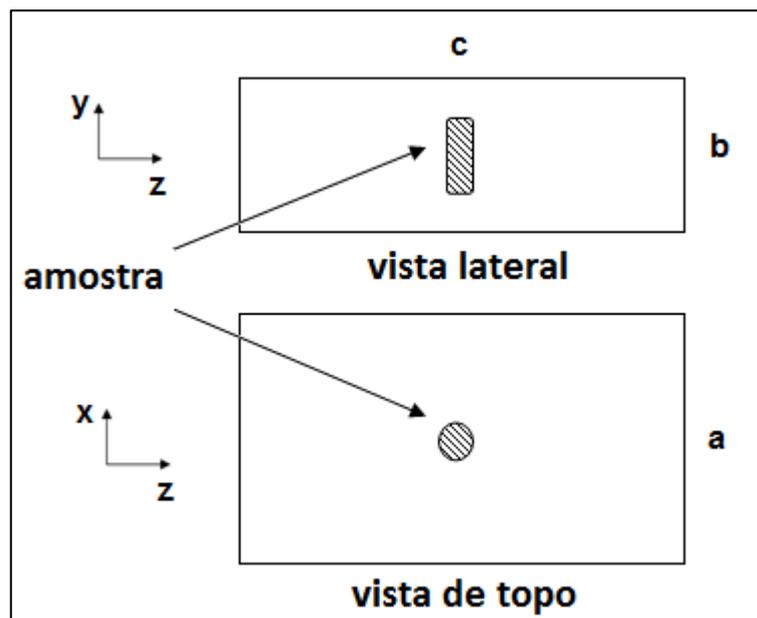


Figura 2.8 - Representação esquemática da cavidade retangular com uma amostra cilíndrica [36].

Nesta técnica, os procedimentos de medição e o formalismo aplicados no cálculo das partes real e imaginária da permitividade são bastante simples. No entanto, a teoria das pequenas perturbações apresenta mais vantagens: habitualmente a amostra é cilíndrica, com volume muito inferior ao volume da cavidade [33], porém, não há limite de tolerância rigoroso na forma e

dimensão da amostra medida [37]; as amostras são facilmente preparadas e não requerem grandes quantidades de material [38].

A precisão associada ao método também valida a sua aplicação [34,39], uma vez que os erros associados aos cálculos de ϵ' e ϵ'' são inferiores a 10% [31], apesar das aproximações inerentes ao método, nomeadamente com a determinação de ϵ' e ϵ'' usando apenas os termos de primeira ordem da teoria das pequenas perturbações [39].

A consideração do campo despolarizante nulo, ou seja, considerar o campo de excitação igual ao campo no interior da amostra, só é verdade para o caso de um cilindro infinito, no entanto, esta aproximação foi validada através da aplicação de outras técnicas. Por outro lado, as relações de Kramers-Kronig expressam ϵ' em função de ϵ'' , o que significa que as partes real e imaginária da permitividade não são independentes uma da outra. Ao calcular ϵ' e ϵ'' usando apenas os termos de primeira ordem não se tem em conta essa dependência, porém, o erro resultante desta aproximação é mínimo [39].

Para o cálculo ϵ' , a incerteza advém principalmente de erros na determinação do desvio da frequência de ressonância e na medição das dimensões da amostra. Já a precisão do cálculo de ϵ'' , dependerá dos fatores mencionados, mas também do erro de mudança do fator de qualidade [34,40].

Em suma, esta técnica ainda é amplamente adotada para medidas de propriedades dielétricas de micro-ondas, devido às vantagens que apresenta [37].

2.6.1.1. Dimensionamento da cavidade

O dimensionamento de uma cavidade ressonante pode ser conseguido com recurso à expressão

$$f = \frac{1}{2\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2} \quad (2.11)$$

em que a , b e c são as dimensões da cavidade e m , n e p os modos, como se mostra na figura 2.9(a).

Para $b < a < c$, o modo TE_{101} tem a frequência de ressonância mais baixa e é referenciado como o modo ressonante dominante.

Atendendo a que $n = 0$, a expressão anterior reduz-se a

$$f = \frac{1}{2\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2} \quad (2.12)$$

pelo que podemos concluir que a frequência de ressonância para o modo TE_{10p} depende apenas das propriedades do meio dielétrico (μ e ϵ) e das dimensões a e c da cavidade. Dado que se pretende estudar materiais não magnéticos e a cavidade está, quase na sua totalidade, preenchida apenas com ar, podemos assumir que $1/2\sqrt{\mu\epsilon} = 1,5 \times 10^8$ (SI) [41].

As dimensões a e b são valores comerciais disponíveis e os valores m , n e p foram escolhidos para obter o modo TE_{105} . De acordo com a equação (2.12), a escolha de c determina o f desejado, neste caso aproximadamente $2,8 \times 10^9$ Hz. Optando por $p = 5$ garante-se que o volume da cavidade (V) é muito superior ao volume da amostra (v).

A aplicação da teoria das pequenas perturbações exige uma relação de compromisso entre o volume da cavidade (V) e o volume das amostras (v). Se por um lado o volume da cavidade deve ser muito superior ao volume da amostra, para garantir que $(\epsilon'-1)v \ll V$ e $\epsilon''v \ll V$, por outro, a diferença entre os volumes referidos deve ser suficientemente pequena para que haja resolução na medida, isto é, para que a perturbação seja mensurável [42].

Sendo assim, foi obtido para o comprimento da cavidade $c = 340,50$ mm. Na figura 2.9 encontra-se representada a cavidade ressonante utilizada, satisfazendo a relação $b < a < c$.

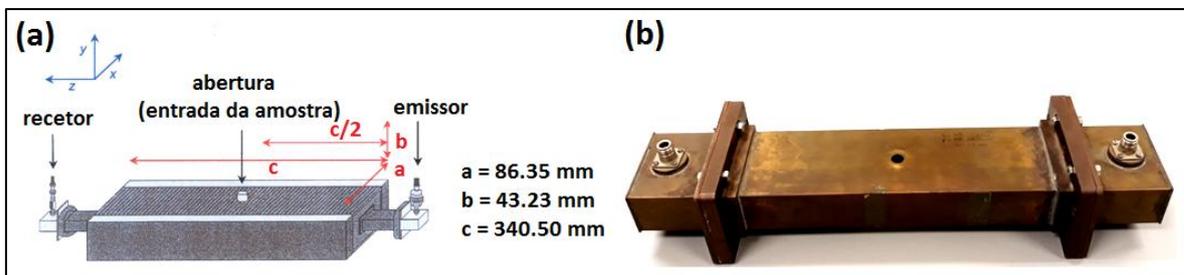


Figura 2.9 - (a) Representação esquemática da cavidade retangular [33]; **(b)** Cavidade ressonante retangular de 2.7 GHz.

2.6.1.2. Sistema de medida

Uma vez que uma cavidade apresenta teoricamente uma infinidade de modos de ressonância, é possível ter-se um número infinito de frequências de ressonância.

Na prática, no entanto, apenas algumas frequências são de interesse. Para uma aplicação específica, na maior parte dos casos a cavidade é projetada e acoplada de modo a que um único modo ressonante seja excitado, geralmente o modo dominante. É preciso notar que só se pode

gerar um campo na cavidade excitando um modo particular, o que é conseguido unicamente se a excitação possuir energia na frequência correspondente ao modo de interesse.

O modo de acoplamento depende fundamentalmente das configurações de campo no interior da cavidade para o modo desejado, e pode ser feito através de uma íris [27].

Na figura 2.10(a) apresenta-se uma íris, cuja utilização permite a inserção de um campo eletromagnético no interior da cavidade ressonante, satisfazendo as condições de fronteira.

A introdução da onda eletromagnética é feita utilizando um cabo coaxial blindado com uma terminação com uma ficha tipo N ou SMA. A blindagem evita que campos elétricos externos possam perturbar a excitação da cavidade ressonante. Para fazer o acoplamento entre aquele cabo e o interior da cavidade, é utilizada uma transição com dimensões bastante precisas, promovendo assim a adaptação de impedâncias [43]. Na figura 2.10(b) mostram-se duas dessas transições.

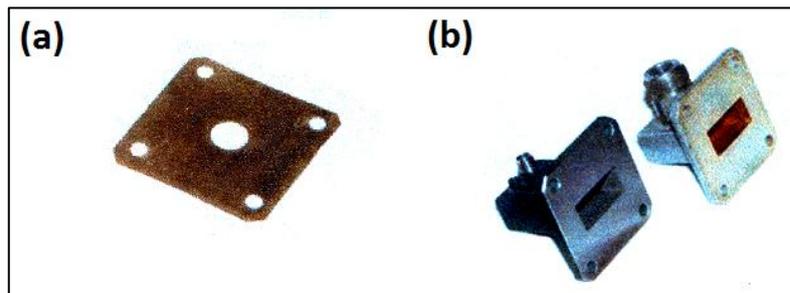


Figura 2.10 - (a) Íris; (b) Transições com terminais SMA e tipo N [44].

O *Network Analyser*, analisador de rede em português, mede as características de reflexão e transmissão de dispositivos e de redes, ou seja, mede os parâmetros S_{rq} , que são uma convenção utilizada para caracterizar a potência transmitida ou refletida de um dado sinal. O índice q refere-se à porta do equipamento em teste onde o sinal está a emergir, e o índice r à porta do equipamento em teste onde o sinal é introduzido. O parâmetro S_{rq} é uma relação de duas quantidades, a amplitude emitida S_q e a fase ϕ do sinal recebido em relação ao sinal emitido [45]:

$$S_{rq} = S_q e^{-i\phi_r} \quad (2.13)$$

O sistema de medida do *Network Analyser* é composto por gerador de sinal, dispositivo separador de sinal, recetor e écran. Uma das suas principais características consiste no facto de permitir caracterizar completamente a direção de propagação com uma simples ligação.

Neste caso, a recolha de dados experimentais foi feita com recurso ao *Network Analyser HP 8753D*. Este equipamento permite medir os parâmetros S_{rq} , numa gama de frequências compreendidas entre 75 kHz e 6 GHz.

Neste estudo a análise foi feita em transmissão, isto é, medindo S_{12} ou S_{21} .

Para cada medição foram ajustadas as frequências iniciais e finais da janela de frequência a estudar. O número de pontos de medida usado foi de 202, o que permite uma boa resolução para o cálculo da frequência de ressonância e fator de qualidade. A potência incidente utilizada foi de 1 mW.

Na figura 2.11 está representado o diagrama de blocos referente ao equipamento, programas e ficheiros empregues no controlo, aquisição e tratamento de dados [44].

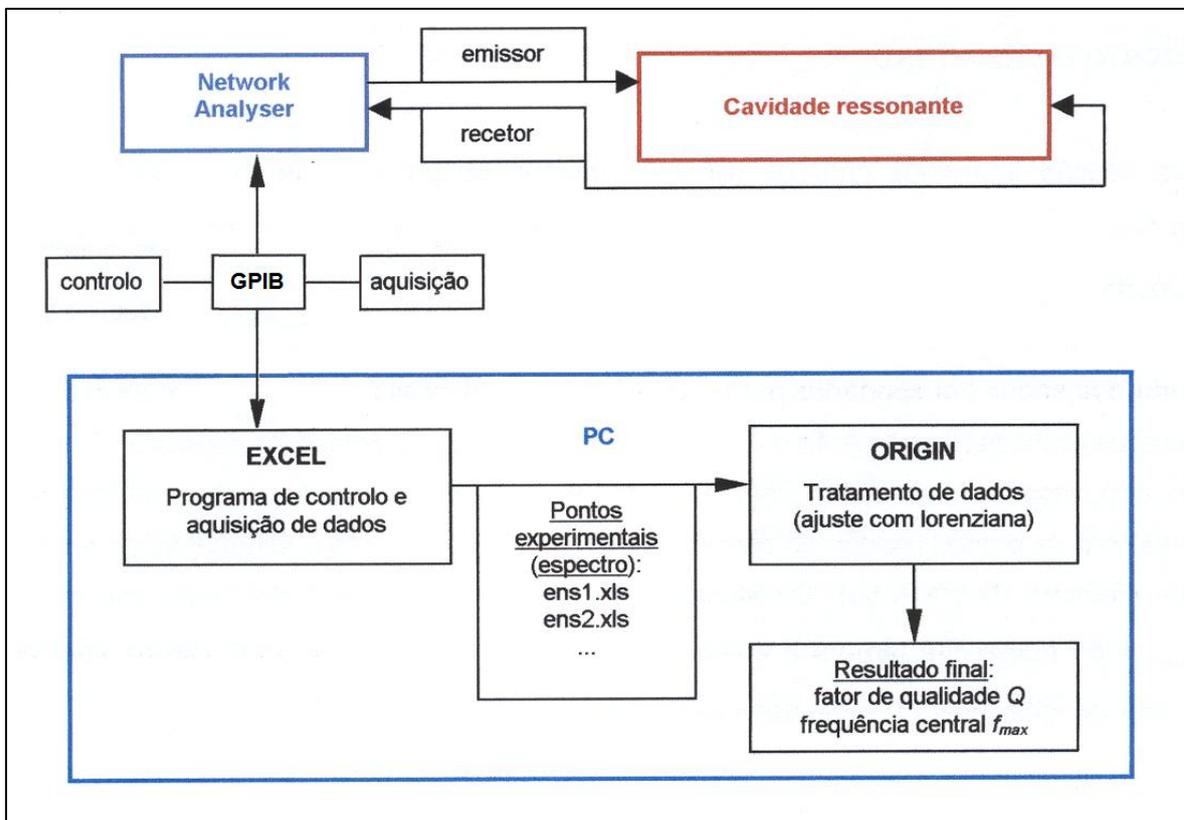


Figura 2.11 - Diagrama de blocos da montagem experimental usada [44].

O cálculo dos fatores de qualidade e da frequência central foi feito ajustando uma curva de Lorenz aos pontos experimentais obtidos para um dado pico de ressonância. O programa utilizado para o ajuste da lorenziana foi *Origin*, que fornece a frequência do pico de ajuste e a largura a meia altura, necessária para o cálculo do fator de qualidade Q , usando a equação (2.14).

$$2 \frac{\Delta\omega_{h/2}}{\omega_1} = \frac{1}{Q} \Leftrightarrow 2 \frac{\Delta f_{h/2}}{f_1} = \frac{1}{Q} \quad (2.14)$$

2.6.1.3. Linearidade da cavidade

Com o objetivo de estudar a linearidade da cavidade ressonante, foram inseridos no interior de um porta amostras cilíndrico de PTFE micro tubos de vidro com volumes de 0.5, 1, 2, 5, 10 e 21.5 μl , com água destilada.

Este procedimento é necessário para verificar a possibilidade de utilização da teoria das pequenas perturbações, verificando se os valores medidos estão incluídos dentro da região de linearidade da cavidade [6,33,42].

O porta amostras deve ficar fixo no interior da cavidade ressonante à distância $c/2$ da íris emissora, isto é, no centro da cavidade, e com o eixo do diâmetro interno paralelo ao eixo OY da cavidade.

Para cada sinal de transmissão obtido de cada micro tubo, vazio e com água no seu interior, foi calculado o respetivo fator de qualidade (Q_1 e Q_2) através da expressão (2.14), bem como as frequências centrais dos picos (f_1 e f_2). A figura 2.12 mostra a resposta em frequência da cavidade de 2.7 GHz com diferentes micro tubos de vidro vazios. Uma vez que os micro tubos são de vidro com baixas perdas dielétricas e pequeno volume, as perturbações observadas são bastante pequenas.

Na figura 2.13 encontram-se representadas as diferentes perturbações do modo ressonante para cada micro tubo cheio de água destilada. Como seria de esperar as maiores variações na amplitude do sinal e deslocamento da frequência central verificam-se para os micro tubos que contêm maiores volumes de água.

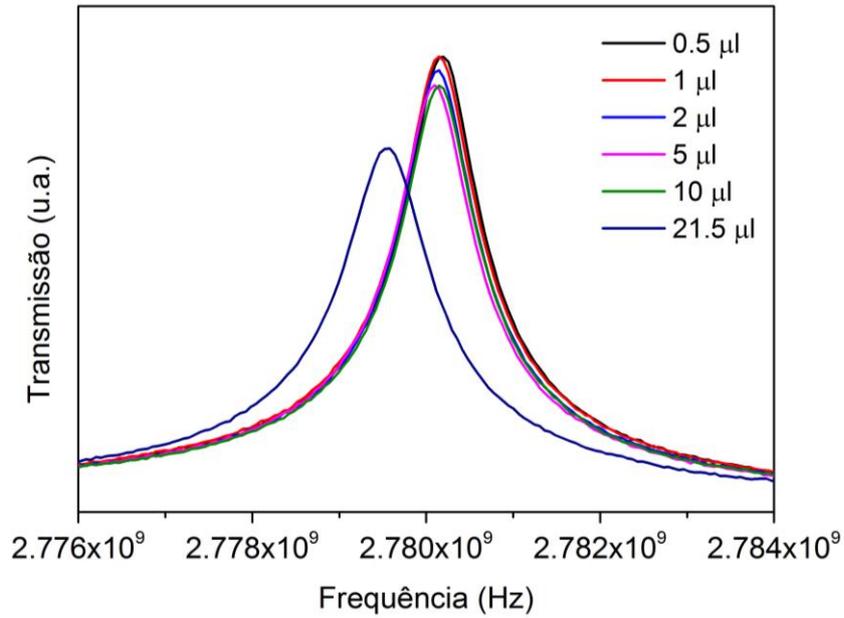


Figura 2.12 - Transmissão da cavidade com os micro tubos de vidro vazios.

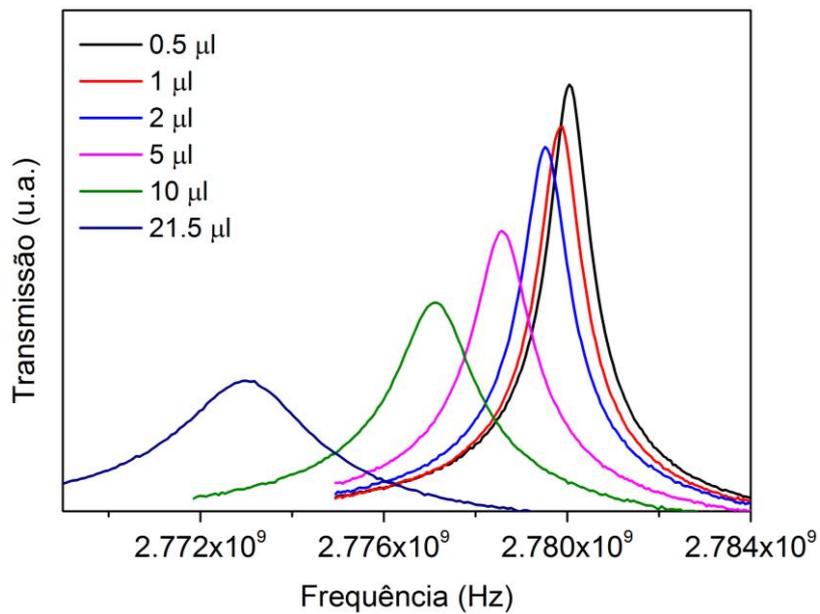


Figura 2.13 - Transmissão da cavidade com os micro tubos de vidro com água destilada.

Na tabela 2.1 encontram-se os valores dos fatores de qualidade e frequências centrais obtidos para os diversos micro tubos vazios (Q_1 e f_1) e com água destilada (Q_2 e f_2).

Tabela 2.1 – Valores do fator de qualidade (Q) e frequência central (f) obtidos com ajuste da curva lorentziana aos pontos experimentais da água e valores calculados para $\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1}$ e $\frac{f_1 - f_2}{f_1}$.

V (μl)	f_1 (GHz)	Q_1 (10^3)	f_2 (GHz)	Q_2 (10^3)	$(f_1 - f_2)/f_1$ (10^{-4})	$1/Q_2 - 1/Q_1$ (10^{-5})
0.5	2.7802	4.29	2.7800	4.14	0.50	0.83
1.0	2.7801	4.30	2.7798	3.98	1.12	1.88
2.0	2.7801	4.17	2.7795	3.74	2.19	2.81
5.0	2.7801	4.24	2.7786	3.15	5.47	8.13
10.0	2.7801	4.34	2.7771	2.32	11.04	20.00
21.5	2.7795	3.60	2.7729	1.16	24.00	58.29

Na figura 2.14 encontra-se a distribuição de pontos dos pares de valores $(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1}, v)$ e $(\frac{f_1 - f_2}{f_1}, v)$.

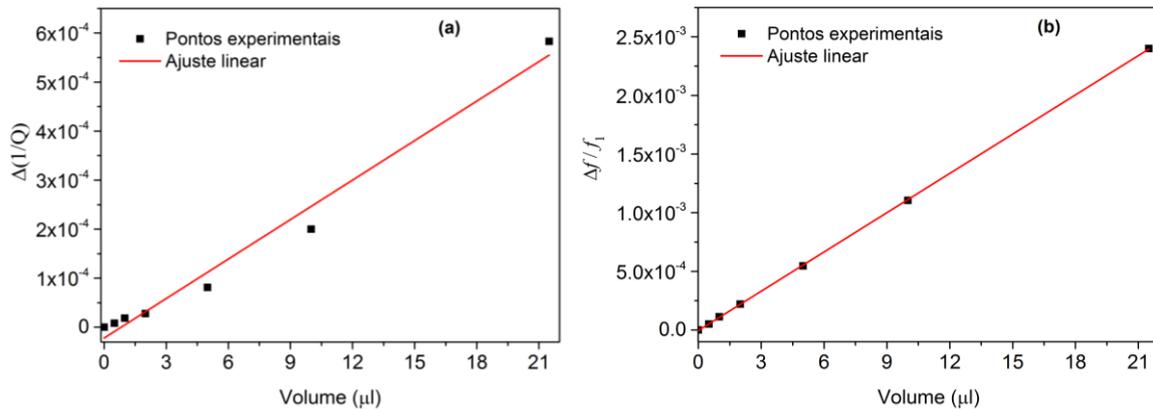


Figura 2.14 - (a) Reta linear de ajuste aos pontos experimentais $(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1}, v)$ e (b) $(\frac{f_1 - f_2}{f_1}, v)$ referentes à água.

As equações da reta do ajuste linear aos pontos da figuras 2.14 são dadas pelas expressões (2.15) e (2.16):

$$\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} = 3 \times 10^{-5} v - 2 \times 10^{-5} \quad (2.15)$$

$$\frac{f_1 - f_2}{f_1} = 1 \times 10^{-4} \nu - 5 \times 10^{-6} \quad (2.16)$$

Os intervalos de confiança são de $R^2 = 0.9818$ para (2.15) e $R^2 = 0.9999$ para (2.16), o que mostra linearidade entre o volume ν de água no interior da cavidade e a variação do inverso do fator de qualidade $\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1}$, bem como entre o volume e $\frac{f_1 - f_2}{f_1}$.

2.6.2. Espectroscopia de impedâncias

A espectroscopia de impedâncias é uma técnica de caracterização elétrica que explora a dependência entre a resposta de um sistema e a frequência do sinal aplicado, permitindo relacionar as características elétricas e estruturais dos materiais em estudo [46]. Esta técnica lida diretamente com quantidades complexas, considerando-se que a sua história começou com a introdução do conceito de impedância em engenharia elétrica por Oliver Heaviside em 1880 [46]. A técnica começou por ser aplicada no estudo dos sistemas aquosos, mas só no final da década de 60, com Bauerle, é que a sua utilização foi estendida à caracterização de condutores iónicos, mais especificamente células eletrolíticas à base de zircónica. Desde então, a técnica tem sido aplicada no estudo de vários condutores iónicos poliméricos, cerâmicos e vítreos [6].

A espectroscopia de impedâncias consiste em submeter a amostra em análise a uma tensão sinusoidal de pequena amplitude, expressa por

$$v(t) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.17)$$

sendo a resposta a este estímulo uma corrente elétrica do tipo

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (2.18)$$

e ϕ o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica.

A impedância é um conceito mais geral que resistência elétrica, pois considera a diferença de fase entre o estímulo e a resposta do sistema, podendo ser definida como a razão:

$$Z^*(\omega) = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z e^{-j\phi} \quad (2.19)$$

sendo $Z^*(\omega)$ uma quantidade complexa, esta pode ser representada em coordenadas polares ou em coordenadas cartesianas. A representação em coordenadas cartesianas é dada por

$$Z^* = Z' - j Z'' \quad (2.20)$$

em que Z' e Z'' são as partes real e imaginária, respetivamente.

A diferença de fase será expressa por [46]

$$\phi = \text{tg}^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.21)$$

A representação gráfica pode ser feita no diagrama de Argand, como se mostra na figura 2.15. A parte imaginária de um número complexo é representada pela ordenada, e a parte real pela abcissa.

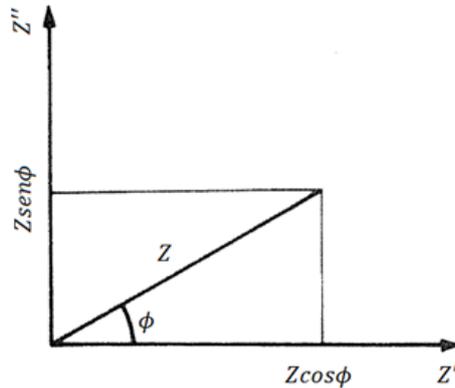


Figura 2.15 - Representação gráfica da impedância no diagrama de Argand [46].

Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser estudados através de mais três formalismos: admitância, Y^* , módulo dielétrico, M^* , e permitividade dielétrica, ϵ^* .

A admitância, Y^* , é definida como sendo o inverso da impedância, onde a parte real Y' é denominada condutância e a parte imaginária Y'' por susceptância:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + jY'' \quad (2.22)$$

O módulo dielétrico, M^* , é o inverso da permitividade dielétrica, e é definido como uma quantidade diretamente proporcional à impedância complexa, sendo C_0 a capacidade da célula de medida vazia (do vácuo):

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (2.23)$$

Os espectros de impedância, que podem ser analisados através de modelos matemáticos ou através de circuitos equivalentes [6], são obtidos representando-se, tanto a parte real como a parte imaginária da impedância complexa, Z^* , em função da frequência.

O esquema seguinte representa o tipo de espectro que se espera quando uma associação em paralelo de uma resistência (R) e um condensador (de capacidade C) são sujeitos a uma tensão sinusoidal do tipo $V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t)$ [47].

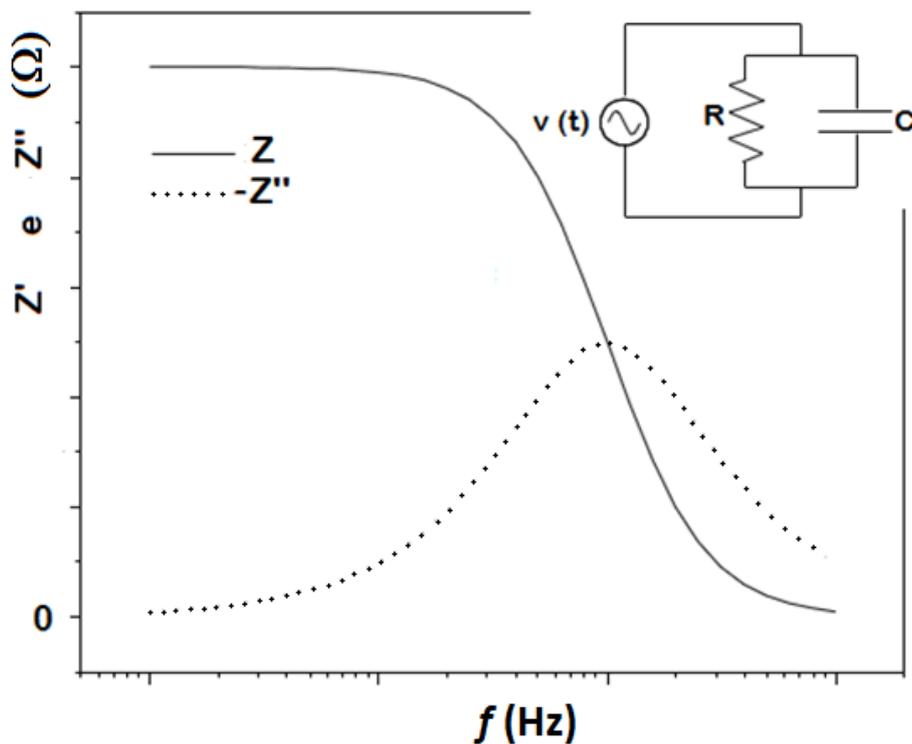


Figura 2.16 - Espectro de impedância para um condensador e uma resistência em paralelo [47].

A aplicação da espectroscopia de impedâncias a estudos que visem o desenvolvimento de correlações entre a resposta de um sistema real e de um modelo idealizado de um circuito composto por componentes elétricos, constitui uma das características mais atrativas desta técnica [6,48].

O ajuste da resposta de um sistema a um modelo equivalente de componentes elétricos, permite determinar parâmetros elétricos e dielétricos da amostra em estudo, tais como a condutividade, a resistência, a permitividade complexa, etc. [49]. Além disso, podem ainda ser obtidas informações adicionais sobre as diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que podem ocorrer em determinados materiais [6].

Os modelos de análise que utilizam circuitos equivalentes possuem grande aplicabilidade em diversos tipos de sistemas, em particular em cerâmicos, onde é possível associar blocos de circuitos elétricos equivalentes às contribuições de grão e contorno de grão separadamente. Destaca-se, por exemplo, o modelo de *Brick-Layer*, bastante utilizado para representar o comportamento elétrico de materiais cerâmicos. Este modelo, apresentado na figura 2.17,

aproxima a estrutura do material a um conjunto de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos, modelado por uma resistência em paralelo com um condensador [46,48,50].

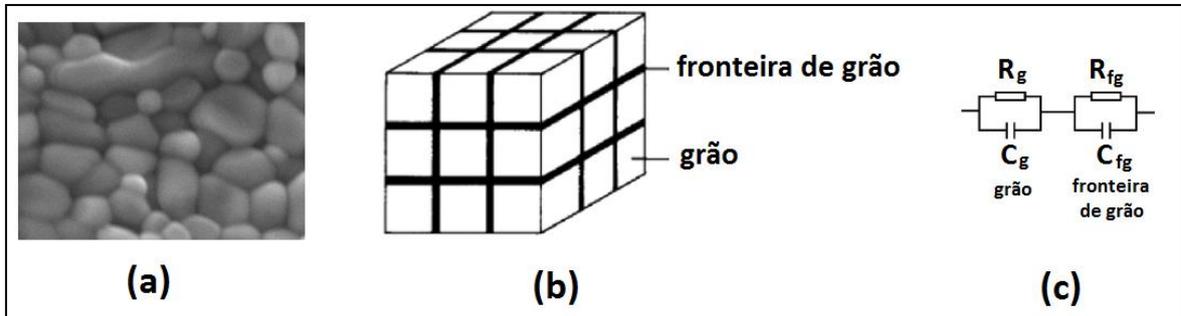


Figura 2.17 - (a) Micrografia de um material cerâmico; **(b)** Representação da microestrutura segundo o modelo de Brick-Layer; **(c)** Circuito equivalente adotado para analisar a impedância do sistema [48].

A maioria dos materiais cerâmicos exibe efeitos capacitivos mais significativos do que os efeitos indutivos, fazendo a impedância complexa descer abaixo do eixo real. Por esta razão, a maioria dos espectros de impedância são traçados com a impedância imaginária negativa em função da impedância real, constituindo os gráficos de Nyquist [50].

O espectro de uma resistência em paralelo com um condensador será então um arco semicircular, com a frequência a aumentar no sentido anti-horário. O diâmetro do arco (ao longo do eixo real) corresponde à resistência, e a frequência angular no topo do arco é o inverso da constante de tempo para o circuito, como se mostra na figura 2.18(a).

Geralmente, usar o formalismo adequado e uma larga gama de frequências e temperaturas, permite a separação das respostas dos processo que apresentam diferentes tempos de relaxação. Por exemplo, a condução na fronteira de grão pode ter uma constante de tempo diferente da condução no núcleo do grão. Assim, essas respostas aparecem em frequências diferentes [6,50].

No caso dos materiais cerâmicos policristalinos é comum serem necessários três associações RC , em que o semicírculo que surge nas frequências mais altas é associado às propriedades dos grãos, o semicírculo intermédio associado à resposta das fronteiras de grão e o último semicírculo associado à resposta que resulta da interface entre amostra e elétrodo [6]. Na figura 2.18(b) apresentam-se os subcircuitos equivalentes e respetiva representação de Nyquist.

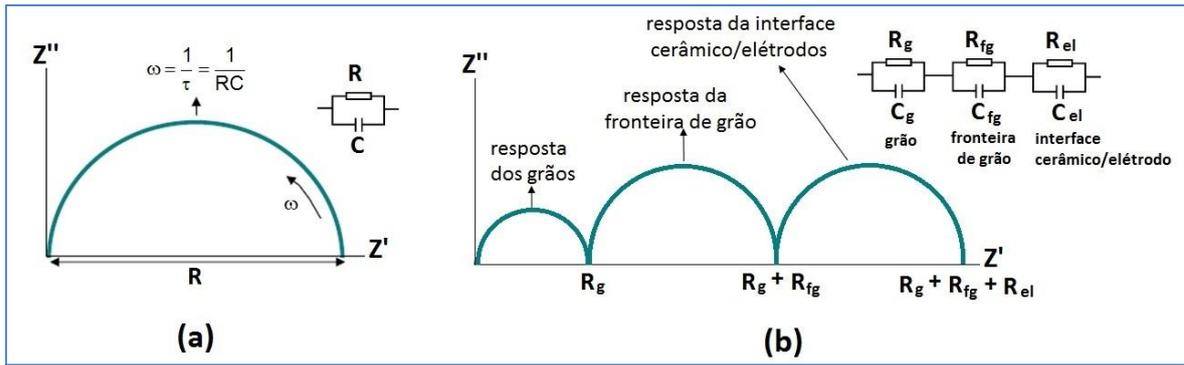


Figura 2.18 - (a) Representação de Nyquist para um circuito RC; **(b)** Circuito equivalente e respetiva representação de Nyquist para um material cerâmico [6,50].

2.6.2.1. Modelos fenomenológicos de relaxação

O modelo de Debye para descrever um fenómeno de relaxação foi proposto em 1929 e consiste no mais simples dos quatro modelos apresentados [51].

Deste modelo resultou a equação de Debye, dada por:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_D} \quad (2.24)$$

em que ε_∞ é a permitividade a alta frequência e ε_S a permitividade estática, isto é, à frequência zero.

Partindo da equação 2.24, é possível separar as partes real e imaginária da permitividade complexa:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (2.25)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (2.26)$$

Na figura 2.19(a) apresentam-se as curvas características do modelo de Debye de ε' e ε'' em função da frequência, em escala logarítmica, destacando-se a frequência correspondente a um mecanismo de relaxação. Na figura 2.19(b) usa-se a representação de ε' em função ε'' , designado por Debye, obtendo-se um semicírculo de raio $\frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{2}$, centrado no ponto

$$\left(\frac{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty}{2}, 0 \right).$$

Os semicírculos observados experimentalmente raramente se encontram centrados no eixo de ϵ' , o que explicita a limitação do modelo de Debye e a necessidade de recorrer a outros formalismos para explicar as relaxações dielétricas existentes numa dada amostra [6,39,51].

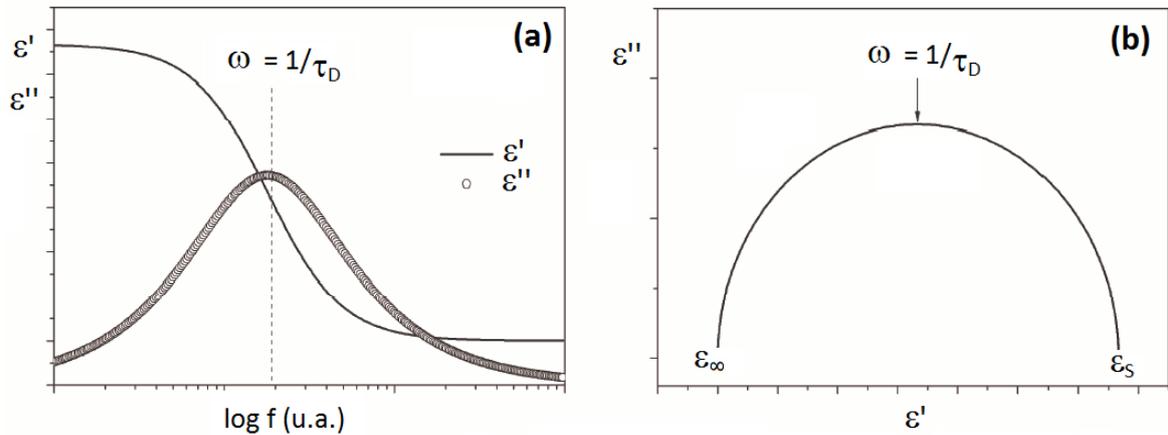


Figura 2.19 - (a) Curvas típicas de ϵ' e ϵ'' em função da frequência para uma relaxação de Debye; **(b)** ϵ' em função de ϵ'' numa relaxação de Debye [6].

Em 1941 foi apresentado o formalismo de Cole-Cole, um modelo empírico, que considera não apenas um tempo de relaxação, mas sim uma distribuição de tempos de relaxação [51].

Este modelo é descrito pela equação

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_{CC})^{1-\alpha}} \quad (2.27)$$

em que α é um parâmetro que varia entre 0 e 1, sendo um indicador do abaixamento do centro do círculo, relativamente ao eixo das abcissas. O valor dado por $\alpha\pi/2$ corresponde ao ângulo entre o eixo real e a linha que une o centro do semicírculo à interseção nas altas frequências, conforme mostra a figura 2.20. Note-se que, quando $\alpha = 0$, a relaxação é do tipo Debye [6,39,51].

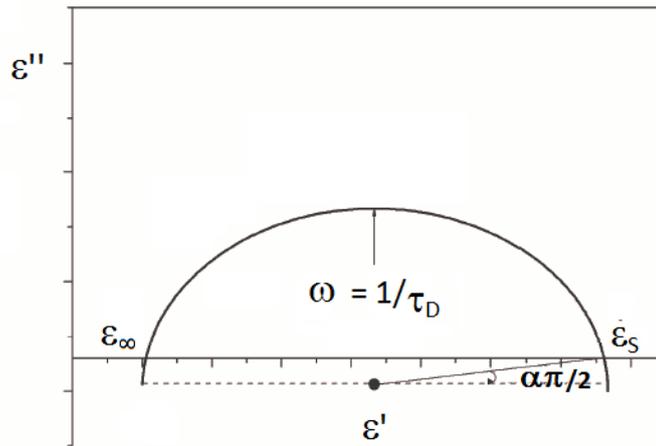


Figura 2.20 - ϵ' em função de ϵ'' numa relaxação de Cole-Cole [6].

Decorridos dez anos, Davidson *et al.* propuseram uma alteração ao modelo de Cole-Cole, sendo assim criado o formalismo Cole-Davidson, expresso por [51]

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_{CD})^\beta} \quad (2.28)$$

em que β é um parâmetro que varia entre 0 e 1, sendo um indicador da simetria do espectro, ou seja, quanto menor o seu valor mais acentuada é a assimetria [6,39,51].

Enquanto que no modelo de Cole-Cole o semicírculo apresenta um deslocamento em relação ao eixo real, sendo no entanto simétrico, o modelo de Cole-Davidson apresenta uma assimetria relativamente ao eixo imaginário (vertical), conforme mostra a figura 2.21, mantendo-se o centro da curvatura assente sobre o eixo real.

Quando no modelo de Cole-Davidson o parâmetro β assume o valor de 1, obtém-se uma relaxação de Debye.

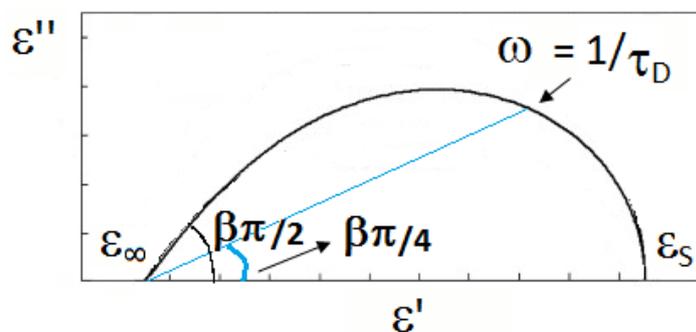


Figura 2.21 - ϵ' em função de ϵ'' numa relaxação de Cole-Davidson [6].

Em 1966, S. Havriliak e S. J. Negami apresentaram um novo formalismo, que combina os modelos Cole-Cole e Cole-Davidson, traduzindo-se pela equação

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{\left(1 + (j\omega \tau_{HN})^{1-\alpha}\right)^\beta} \quad (2.29)$$

Este modelo, dado o número de parâmetros de ajuste disponível, permite descrever a grande maioria das relaxações dielétricas observadas [6,51].

Note-se que, quando $\beta = 1$ o sistema passa a descrever o modelo de Cole-Cole, quando $\alpha = 0$ o sistema comporta-se como o modelo de Cole-Davidson, e quando $\beta = 1$ e $\alpha = 0$ o sistema tem o comportamento de Debye.

Quando o fenómeno de relaxação não é detetado através do formalismo da permitividade complexa, o formalismo do módulo complexo pode ser aplicado [52,53]. Nestes casos, o tempo de relaxação, τ_M , é, em geral, inferior ao τ_ε . Num sistema de Debye, temos $\tau_M / \tau_\varepsilon \approx \varepsilon_\infty / \varepsilon_S$ [54,55]. Num sistema não-Debye a diferença entre τ_M e τ_ε fica mais pronunciada, no entanto, a razão $\tau_M / \tau_\varepsilon$ permanece constante.

Se o processo de relaxação for termicamente ativado, a energia de ativação, E_a , pode ser calculada através dos valores de frequência correspondentes ao tempo de relaxação em cada curva de $\varepsilon''(f)$ ou $M''(f)$, em função da temperatura, ajustando os dados experimentais à equação de Arrhenius:

$$f = f_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2.30)$$

em que f é a frequência de relaxação, f_0 representa um fator pré-exponencial e k_B a constante de Boltzmann [56]. A representação logarítmica da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura permite o cálculo da energia de ativação.

2.6.2.2. Sistema de medida

A caracterização dielétrica na região das radiofrequências foi realizada pelo método de espectroscopia de impedâncias, recorrendo a um analisador de impedâncias *Agilent 4294A*, a operar na configuração C_p - R_p , numa gama de frequências entre 100 Hz e 1 MHz, e numa gama de temperaturas de 200 a 400 K.

Para este estudo as amostras têm a forma de pequenos discos, com as bases pintadas com tinta de prata condutora, como se apresenta na figura 2.22(a).

Durante as medições as amostras são mantidas numa atmosfera de hélio, de modo a tornar a transferência de calor mais eficaz e a eliminar a humidade. Neste sistema a diminuição de temperatura é promovida por azoto líquido.

Na figura 2.22(b) apresenta-se o crióstato de banho e o porta amostras utilizados.

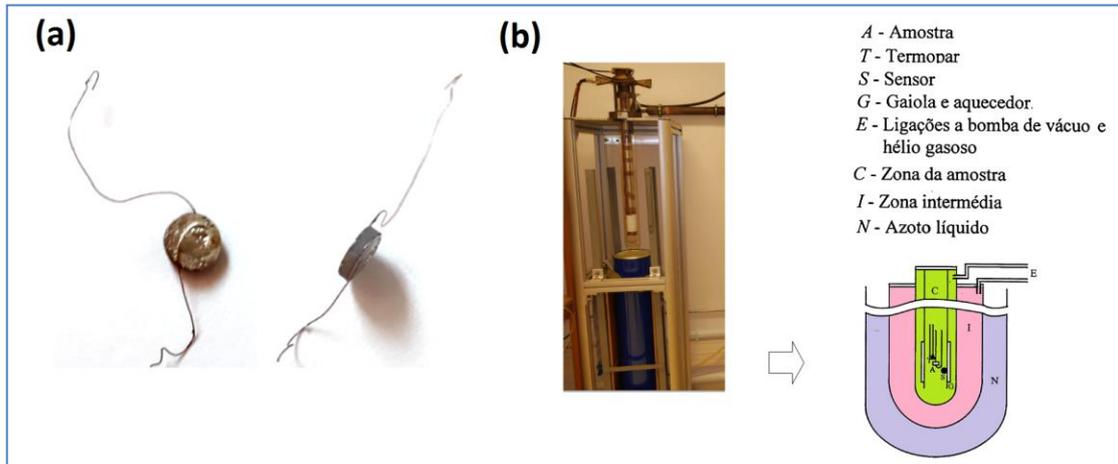


Figura 2.22 - (a) Amostra preparada para caracterização dielétrica por espectroscopia de impedâncias; **(b)** Crióstato de banho e porta amostras.

As partes real e imaginária da permissividade são calculadas recorrendo às expressões

$$\varepsilon' = C_p \frac{d}{A\varepsilon_0} \quad (2.31)$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\omega R_p A\varepsilon_0} \quad (2.32)$$

onde d representa a espessura da amostra, A a área do elétrodo, ε_0 a permissividade elétrica do vazio ω a frequência angular.

Os erros de ε' e ε'' podem ser determinados recorrendo ao limite superior do erro.

2.7. Referências

- [1] Y. Imanaka, *Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology*. Springer Science & Business Media, 2005. ISBN 0-387-23130-7.
- [2] R. C. Filho, “Desenvolvimento de substrato cerâmico BiNbO_4 para antenas de microfita de sistemas de comunicações sem fio”. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010. Tese de Doutoramento.
- [3] H.-F. Zhai, X. Qian, J.-Z. Kong, A.-D. Li, Y.-P. Gong, H. Li and D. Wu, “Abnormal phase

- transition in BiNbO_4 powders prepared by a citrate method”, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, 42, pp. 10230-10233, 2011.
- [4] A. B. Gaikwad, S. C. Navale, V. Samuel, A. V. Murugan and V. Ravi, “A co-precipitation technique to prepare BiNbO_4 , MgTiO_3 and $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ powders”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, 2, pp. 347-353, 2006.
- [5] A. C. Pierre, *Introduction to sol-gel processing*. Kluwer Academic Publishers, 1998. ISBN 978-0-7923-8121-1
- [6] F. Amaral, “Preparação e caracterização de materiais com constante dielétrica colossal baseados em CCTO”. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2010. Tese de Doutoramento.
- [7] H. Lee, M. Hong, S. Bae, H. Lee, E. Park and K. Kim, “A novel approach to preparing nano-size Co_3O_4 -coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes”, *J. Mater. Chem.*, vol. 13, 10, pp. 2626, 2003.
- [8] R. P. W. Scott, "Physical chemistry resources". Acedido em 20 de junho de 2018, em: http://web.archive.org/web/20100328123236/http://physicalchemistryresources.com:80/Book5_sections/pc_ec_titleandcontents_10132009.htm
- [9] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon and J. H. Perepezko, “DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing”, *Methods for Phase Diagram Determination*, pp. 151-221, 2007.
- [10] “Principle of Differential Thermal Analysis (DTA) : Hitachi High-Technologies GLOBAL”. Acedido em 20 de junho de 2018, em: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dta.html>.
- [11] W. Smykatz-Kloss, *Differential thermal analysis: application and results in mineralogy*. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 978-3-642-65953-9.
- [12] A. P. F. Albers, F. G. Melchiades, R. Machado, J. B. Baldo e A. O. Boschi, "Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X", *Cerâmica*, vol. 48, 305, pp. 34-37, 2002.
- [13] K. Siqueira, “Processamento e estudo de ortoniobatos de terras raras e ortotungstos de metais alcalinos terrosos”. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2010. Tese de Doutoramento.
- [14] C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-Ray Diffraction*. Springer Science & Business Media, 1998. ISBN 978-1-4899-0150-7.
- [15] J. D. Deus, M. Pimenta, A. Noronha, T. Pena e P. Brogueira. *Introdução à Física - 2ª Edição*. McGraw-Hill, 1992. ISBN 97292413090.

- [16] A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Phys. Rev.*, vol. 56, 10, pp. 978-982, 1939.
- [17] F. W. Jones, "The Measurement of Particle Size by the X-Ray Method", *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 166, 924, pp. 16-43, 1938.
- [18] A. F. L. Almeida, P. B. A. Fechine, M. P. F. Graça, M. A. Valente and A. S. B. Sombra, "Structural and electrical study of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) obtained in a new ceramic procedure", *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, vol. 20, 2, pp. 163-170, 2009.
- [19] J. S. J. Hargreaves, "Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts", *Catal. Struct. React.*, vol. 2, 1-4, pp. 33-37, 2016.
- [20] W. J. Moore. *Físico Química - Volume 1*. Edgard Blucher Ltda, 1976. ISBN 9788521200130.
- [21] J. Ferraro and K. Nakamoto. *Introductory Raman Spectroscopy* - second edition. Elsevier Science, 2003. ISBN 0-12-254105-7.
- [22] F. M. Silva Júnior, "Propriedades Vibracionais e dielétricas da Mulita $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ". São Luís: Universidade Federal do Maranhão, 2010. Dissertação de Mestrado.
- [23] D. R. G. Larrudé, "Incorporação de fósforo em nanotubos de carbono de paredes múltiplas". Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2011. Tese de Doutorado.
- [24] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott and D.C. Joy. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis - fourth edition*. Springer, 1992. ISBN 1-4939-66769.
- [25] R. Hinrichs. *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. UFRGS, 2014. ISBN 978-85-61424-43-5.
- [26] V. Marques, "Desenvolvimento de vitro-cerâmicos do sistema Anortite-Diopsite-Apatite co-sinterizáveis a baixa temperatura para aplicações à microelectrónica". Aveiro: Universidade de Aveiro, 2006. Dissertação de Mestrado.
- [27] S. Devesa, "Propriedades eléctricas de polímeros para aplicações industriais na banda das microondas". Aveiro: Universidade de Aveiro, 2004. Dissertação de Mestrado.
- [28] S.-H. Chao, "Measurements of Microwave Conductivity and Dielectric Constant by the Cavity Perturbation Method and Their Errors", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 33, 6, pp. 519-526, 1985.
- [29] G. Birnbaum and J. Franeau, "Measurement of the Dielectric Constant and Loss of Solids and Liquids by a Cavity Perturbation Method", *J. Appl. Phys.*, vol. 20, 8, pp. 817-818, 1949.

- [30] A. Parkash, J. K. Vaid, and A. Mansingh, "Measurement of Dielectric Parameters at Microwave Frequencies by Cavity-Perturbation Technique", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 27, 9, pp. 791-795, 1979.
- [31] F. Henry, "Développement de la métrologie hyperfréquences et application à l'étude de l'hydratation et la diffusion de l'eau dans les matériaux macromoléculaires". Paris: Université de Paris, 1982. Thèse de Doctorat.
- [32] R. G. Carter, "Accuracy of microwave cavity perturbation measurements", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 49, 5, pp. 918-923, 2001.
- [33] L. C. Costa, S. Devesa and F. Henry, "A 5 GHz Resonant Cavity for Complex Permittivity Measurements: Design, Test Performances and Application", *Mater. Sci. Forum*, vol. 514-516, pp. 1561–1565, 2006.
- [34] S. Balmus, G. Pascariu, F. Creanga, I. Dumitru and D. D Sandu, "The cavity perturbation method for the measurement of the relative dielectric permittivity in the microwave range", *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 8, 3, pp. 971-977, 2006.
- [35] S. Gangal and P. Brothers. *Perfluorinated polymers, polytetrafluoroethylene*. Wiley-Interscience, 2003.
- [36] S. Devesa, S. Soreto, M. P. Graça and L. C. Costa, "Design, Characterization and Test Performances of a Resonant Cavity for Complex Permittivity Measurements Using the Small Perturbation Technique", in *Electrical Measurements: Introduction, Concepts and Applications*, Nova Science Publishers, 2018.
- [37] J. Sheen, "Amendment of cavity perturbation technique for loss tangent measurement at microwave frequencies", *J. Appl. Phys.*, vol. 102, 1, 014102, 2007.
- [38] S. Devesa, M. P. Graça and L. C. Costa, "Structural, morphological and dielectric properties of BiNbO₄ ceramics prepared by the sol-gel method", *Mater. Res. Bull.*, vol. 78, pp. 128-133, 2016.
- [39] L. C. Costa, "Propriedades eléctricas de vidros com alguns iões de terras raras". Aveiro: Universidade de Aveiro, 1995. Tese de Doutoramento.
- [40] J. Sheen, "Study of microwave dielectric properties measurements by various resonance techniques", *Measurement*, vol. 37, 2, pp. 123-130, 2005.
- [41] C. Yeh and F. Shimabukuro. *The essence of dielectric waveguides*. Springer, 2008. ISBN 978-0-387-30929-3
- [42] D. X. Gouveia, L. C. Costa and M. A. Valente, "Resonant cavity for the measurement of microwave magnetic permeability using the small perturbation theory", *Microw. Opt.*

- Technol. Lett.*, vol. 50, 2, pp. 399-402, 2008.
- [43] A. Olver. *Microwave and optical transmission*. Wiley, 1992. ISBN 9780471934165.
- [44] J. Sousa, "Propagação em cavidades ressonantes: aplicação em métodos de medida e Fornos Microondas". Aveiro: Universidade de Aveiro, 2002. Dissertação de Mestrado.
- [45] D. Pozar. *Microwave engineering*. John Wiley and Sons, 2009.
- [46] J. R. Macdonald. *Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems*. Wiley-Interscience, John Wiley and Sons, 1987. ISBN 0471831220.
- [47] D. Chinaglia, G. Gozzi, R. A. M. Alfaro and R. Hessel, "Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino", *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 30, 4, 4504, 2008.
- [48] C. H. Rodrigues and J. de los S. Guerra, "Implementação da técnica de Espectroscopia de Impedâncias para estudo de propriedades físicas em Materiais Ferroelétricos", *Horizonte Científico*, vol. 9, 2, 2015.
- [49] M. Reis, "Estudo da presa do cimento por medidas eléctricas". Aveiro: Universidade de Aveiro, 2007. Dissertação de Mestrado.
- [50] N. J. Kidner, N. H. Perry, T. O. Mason and E. J. Garboczi, "The Brick Layer Model Revisited: Introducing the Nano-Grain Composite Model", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, 6, pp. 1733-1746, 2008.
- [51] C. Zhao, C. Zhao, M. Werner, S. Taylor and P. Chalker, "Dielectric relaxation of high-k oxides", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, 1, pp. 456, 2013.
- [52] D. Czekaj, A. Lisinńska-Czekaj and M. Adamczyk, "Influence of Bismuth Content on Complex Immittance Characteristics of Pressureless Sintered BiNbO₄ Ceramics", *Arch. Metall. Mater.*, vol. 59, 1, pp. 225-229, 2014.
- [53] D. Zhou, H. Wang, X. Yao and Y. Liu, "Microwave dielectric properties of low-firing BiNbO₄ ceramics with V₂O₅ substitution", *J. Electroceramics*, vol. 21, 1-4, pp. 469-472, 2008.
- [54] V. Saltas, D. Triantis, T. Manios and F. Vallianatos, "Biomonitoring of Environmental Pollution Using Dielectric Properties of Tree Leaves", *Environ. Monit. Assess.*, vol. 133, 1-3, pp. 69-78, 2007.
- [55] Z. Wojnarowska, J. Knapik, M. Díaz, A. Ortiz, I. Ortiz and M. Paluch, "Conductivity Mechanism in Polymerized Imidazolium-Based Protic Ionic Liquid [HSO₃ -BVIIm][OTf]: Dielectric Relaxation Studies", *Macromolecules*, vol. 47, 12, pp. 4056-4065, 2014.
- [56] S. Devesa, M. P. Graça, F. Henry and L. C. Costa, "Dielectric properties of FeNbO₄ ceramics prepared by the sol-gel method", *Solid State Sci.*, vol. 61, pp. 44-50, 2016.

Capítulo 3 - Preparação e caracterização do sistema BiNbO₄

3.1. Preparação das amostras

Na figura 3.1 apresenta-se o fluxograma da metodologia empregue para a produção dos pós de BiNbO₄, utilizando os precursores Bi(NO₃)₃.5H₂O (98%, *Aldrich*) e NbCl₅ (99%, *Merk*).

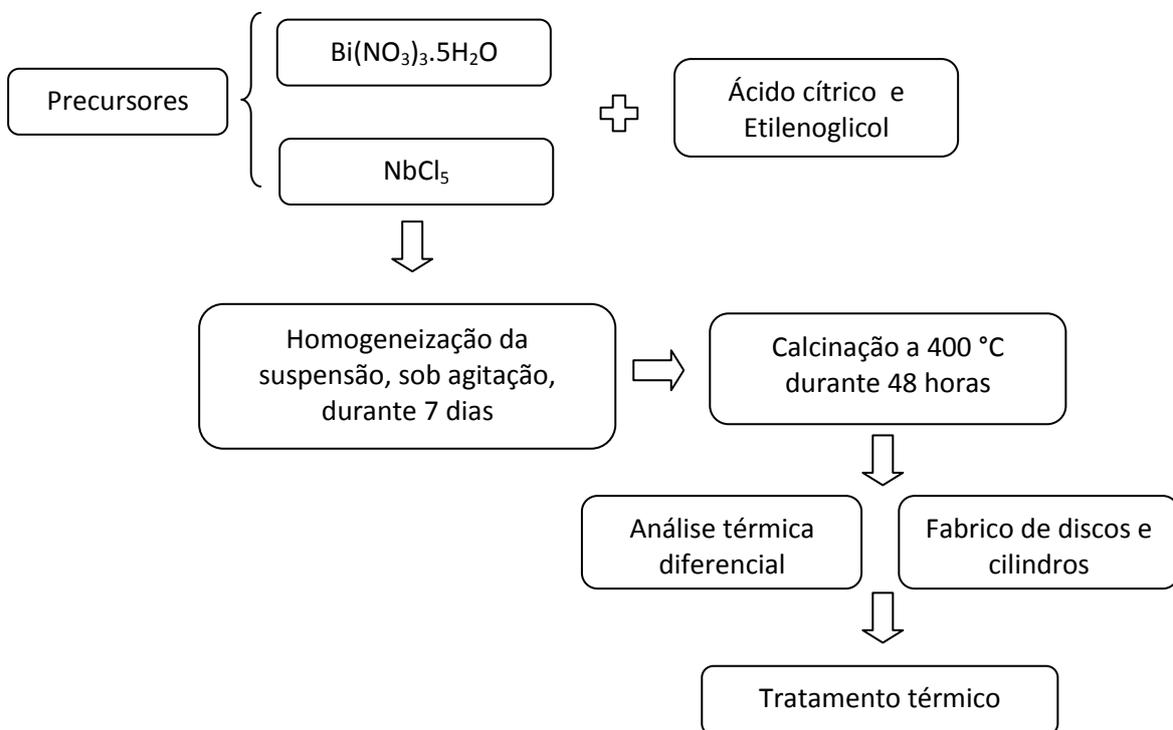


Figura 3.1 - Representação esquemática da preparação de BiNbO₄ pelo método de sol-gel.

O Bi(NO₃)₃.5H₂O foi dissolvido numa solução de ácido cítrico (99%, *Sigma-Aldrich*) previamente preparada, enquanto que o NbCl₅ foi dissolvido em H₂O₂ (3% V/V) e posteriormente adicionado à solução de ácido cítrico, que foi utilizado como agente quelante, numa proporção molar de 1:3 em relação aos precursores.

A dissolução do ácido cítrico ocorreu em H₂O₂ (3% V/V), na proporção molar de 1:10 entre o peróxido de hidrogénio e o ácido cítrico.

A utilização de peróxido de hidrogénio, mesmo em baixa proporção molar, em processos com cloreto de nióbio, evita a formação de precipitados indesejados [1]. Além disso, remove também a maior parte do cloro do gel [2].

Posteriormente, adicionou-se etilenoglicol (99%, *Sigma-Aldrich*), numa proporção molar de 1:2 relativamente ao ácido cítrico, para promover a fase de polimerização.

De modo a promover a solubilidade, a suspensão foi homogeneizada, recorrendo a um agitador magnético, durante 7 dias, até ser obtida uma suspensão coloidal transparente, de coloração amarela. De modo a monitorizar a viscosidade da suspensão, esta foi medida com um viscosímetro (*AND Vibro Viscosimeter*), verificando-se que variou entre 2.61 e 3.30 mPa.s.

A figura 3.2 mostra a evolução da viscosidade com o tempo de homogeneização, verificando-se que a viscosidade tende a saturar ao fim de 7 dias de agitação.

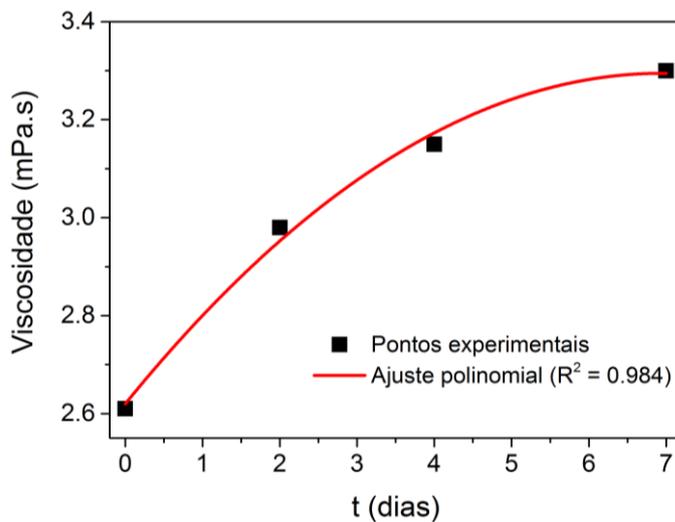


Figura 3.2 - Viscosidade da suspensão em função do tempo de homogeneização.

O gel obtido da reação, também transparente, foi calcinado a 400 °C por um período de 48 h, de modo a remover o solvente em excesso. Este aquecimento provocou a expansão do material por aprisionamento de gases, como monóxido e dióxido de carbono e vapor de água, resultando desta pirólise um material frágil, semelhante a uma espuma. Essa espuma foi moída, obtendo-se um pó finamente dividido. Note-se no entanto que, antes da calcinação a 400 °C foram testadas temperaturas inferiores, entre 200 e 350 °C, que se revelaram inadequadas, uma vez que a espuma obtida ainda apresentava um aspeto que mostrava a presença de compostos de carbono.

A fase seguinte consistiu na realização de uma análise térmica diferencial (com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min) ao pó obtido, cujo resultado é apresentado na figura 3.3, e onde é possível identificar três fenómenos exotérmicos, às temperaturas de 649, 1043 e 1129 °C.

Uma vez que todos estes fenómenos termodinâmicos podem ser reveladores de alterações estruturais, foram estabelecidas seis temperaturas de tratamento, 500, 650, 850, 1050, 1150 e 1200 °C.

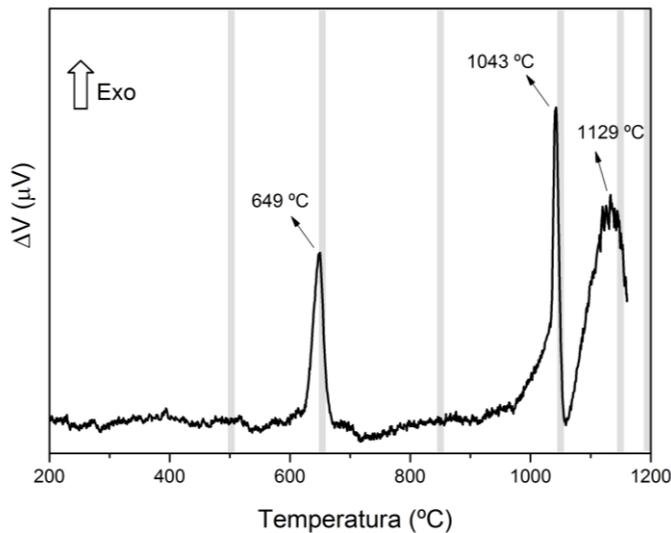


Figura 3.3 - Análise térmica diferencial do pó de BiNbO₄, calcinado a 400 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, com as barras verticais a indicar as temperaturas de tratamento térmico.

Depois de conhecer a resposta térmica do material, com o pó calcinado foram fabricados cilindros e discos, com diâmetros com cerca de 4 e 6 mm, respetivamente, e espessuras de 5 - 6 mm e 1 - 2 mm, respetivamente. Para isso recorreu-se a moldes de aço e a uma prensa uniaxial, apresentados na figura 3.4.

O uso de duas geometrias diferentes está associado aos requisitos dos métodos de caracterização dielétrica nas diferentes gamas de frequência, radiofrequências e micro-ondas.

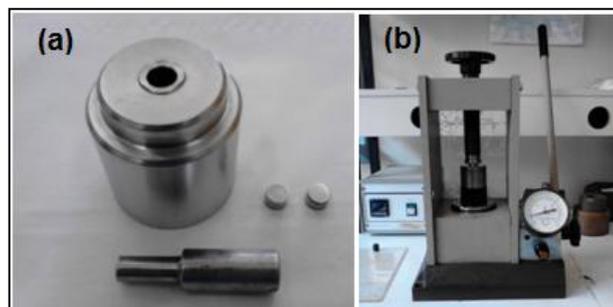


Figura 3.4 - (a) Molde de aço; (b) Prensa uniaxial.

Posteriormente, discos e cilindros foram tratados termicamente de acordo com o esquema da figura 3.5, sendo as temperaturas de patamar (T_{TT}), as temperaturas de tratamento referidas anteriormente. A rampa de aquecimento foi de 5 °C/min e o tempo de patamar, que também é um parâmetro do processo de tratamento térmico, foi de 4 h.

Estes parâmetros foram estabelecidos de acordo com trabalhos prévios, reportados na literatura. Porém, como trabalho futuro, pretender-se-á estudar a influência da rampa de aquecimento e do tempo de patamar nas propriedades estruturais, morfológicas e dielétricas destes materiais cerâmicos.

Verificou-se que o tratamento térmico realizado a 1200 °C promoveu a fusão das amostras (ambas as geometrias) e, no caso do tratamento efetuado a 1150 °C, os discos também ficaram parcialmente fundidos.

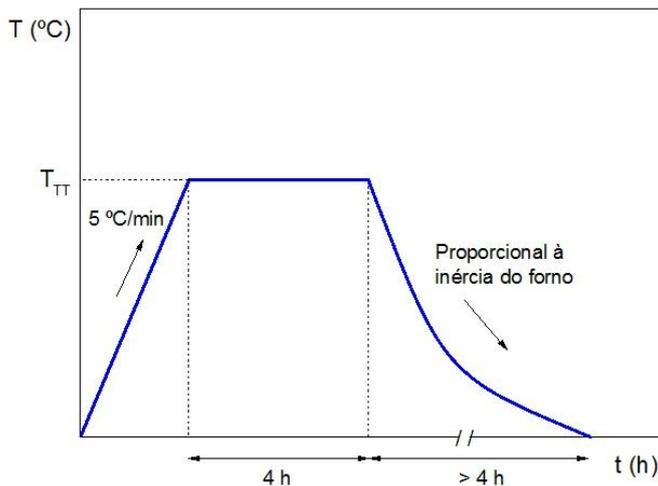


Figura 3.5 - Diagrama do processo de tratamento térmico.

3.2. Caracterização estrutural

Na figura 3.6 apresentam-se os difratogramas de raios-X das diferentes amostras, assim como os difratogramas padrão do α -BiNbO₄ (ICDD 04-010-6365 [3]) e do β -BiNbO₄ (ICDD 04-013-6357 [4]).

Na amostra tratada a 500 °C é possível identificar as fases Bi₂O₃ e BiOCl, bem como o início da formação do niobato de bismuto ortorrômbico, α -BiNbO₄, e triclinico, β -BiNbO₄. Note-se que o pico registado a 29.6° resulta da sobreposição de dois picos, relativos às fases BiOCl e β -BiNbO₄.

A amostra tratada a 650 °C apresenta uma combinação de α e β -BiNbO₄.

Com o aumento da temperatura de tratamento para 850 °C, o difratograma revela a formação de α -BiNbO₄ puro e, com o aumento da temperatura, esta fase é convertida em BiNbO₄ triclinico.

Na amostra tratada a 1150 °C é possível constatar que o β -BiNbO₄ começa a degenerar numa nova fase secundária, Bi_{3.54}Nb_{7.09}O_{22.7}. A formação desta fase não estequiométrica é compatível com a natureza volátil dos iões de bismuto, Bi³⁺, que a temperaturas elevadas escapam da matriz, de forma que a deficiência de Bi³⁺ promove a formação de fases não estequiométricas deficitárias em bismuto.

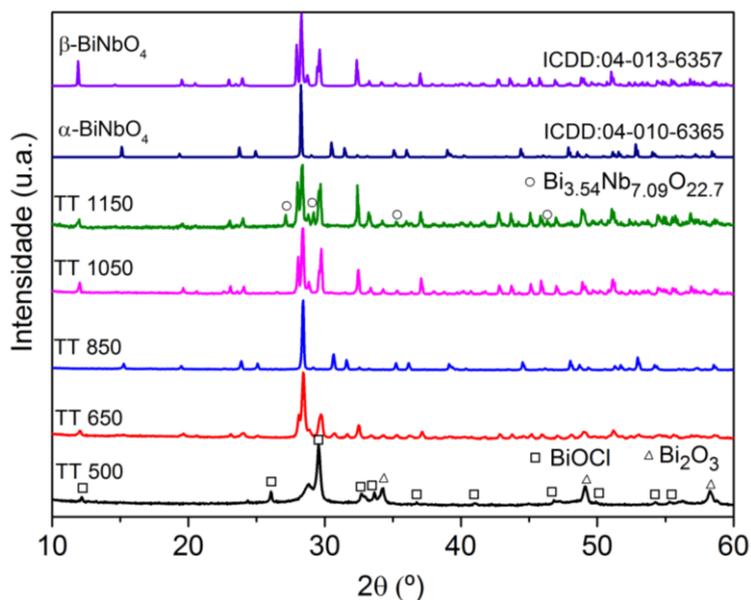


Figura 3.6 - Difratogramas de raios-X das amostras preparadas e dos respectivos padrões.

Confrontando a informação extraída dos difratogramas de raios-X com a análise térmica diferencial, é possível concluir que são consistentes. Assim, e considerando novamente a figura 3.2, o fenómeno registado a 649 °C poderá estar associado à formação do α -BiNbO₄, enquanto que o fenómeno observado a 1043 °C poderá corresponder à conversão de α -BiNbO₄ em β -BiNbO₄. A identificação da fase secundária Bi_{3.54}Nb_{7.09}O_{22.7} na amostra tratada a 1150 °C é compatível com o fenómeno registado a 1129 °C.

Na figura 3.7 apresentam-se os espectros de Raman das amostras preparadas.

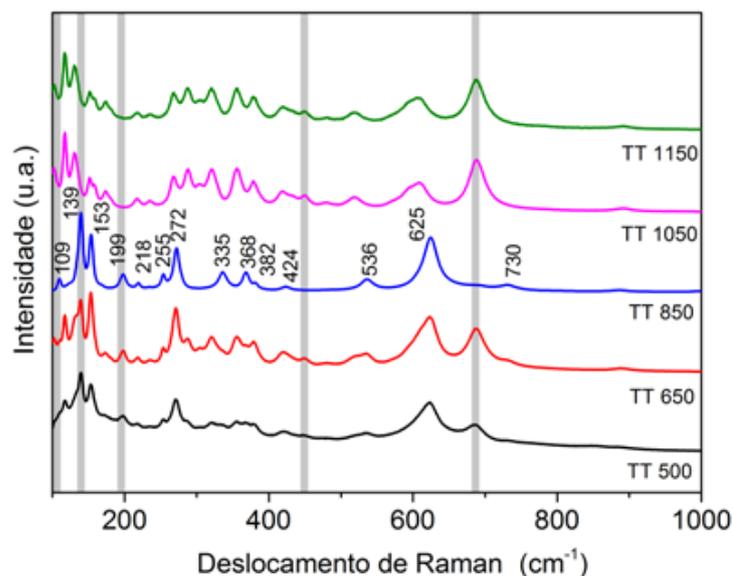


Figura 3.7 - Espectros de Raman das amostras preparadas, com as barras verticais a indicar os modos de vibração exclusivos do α -BiNbO₄ (139 e 199 cm⁻¹) e do β -BiNbO₄ (102, 450 e 687 cm⁻¹).

Podemos ver que o espectro da amostra tratada a 850 °C, BiNbO₄ ortorrômbico puro, é menos complexo do que os espectros onde o BiNbO₄ triclinico está presente. Este resultado era esperado, uma vez que a baixa simetria da fase triclinica produz mais modos ativos de Raman [5]. Os picos observados no espectro vibracional do α -BiNbO₄ podem ser atribuídos à simetria do octaedro NbO₆. O modo ν_1 (A_{1g}) é devido à vibração de alongamento simétrica de Nb-O e é normalmente o mais forte de entre os modos de maior frequência, ocorrendo, neste caso, a 625 cm⁻¹. O modo ν_2 (E_g) é visível a 536 cm⁻¹. Esta configuração está de acordo com a literatura, pois este pico é menos intenso e ocorre para frequências mais baixas. Em 272 cm⁻¹ podemos identificar o pico mais intenso do intervalo 250-310 cm⁻¹, previsivelmente o modo ν_5 (F_{2g}). O pico que surge em 199 cm⁻¹ pertencerá à simetria ν_6 (F_{2u}) [6].

As amostras tratadas a 500, 650, 1050 e 1150 °C possuem picos a 102, 450 e 687 cm⁻¹, atribuídos aos modos de vibração do β -BiNbO₄. Isso significa que tanto β -BiNbO₄ de baixa temperatura como o de alta temperatura têm modos de vibração idênticos. Na amostra tratada a 850 °C, onde apenas α -BiNbO₄ foi detetado, estes picos estão ausentes. Além disso, os picos a 139 e 199 cm⁻¹ são distintivos do BiNbO₄ ortorrômbico, o que explica a sua ausência nos espectros das amostras tratadas a 1050 e 1150 °C. Todos os picos presentes nessas duas amostras são atribuídos ao BiNbO₄ triclinico [5,7]. Não foi detetada qualquer vibração que possa ser considerada distintiva da fase não estequiométrica Bi_{3,54}Nb_{7,09}O_{22,7}.

Os valores da densidade das amostras em função da temperatura de tratamento são apresentados na figura 3.8. O aumento da densidade com o aumento da temperatura de tratamento é claramente visível e permite-nos prever uma diminuição da porosidade com o aumento da temperatura de tratamento.

A densidade teórica do β -BiNbO₄ (7.5 g/cm³) é maior do que a densidade teórica do α -BiNbO₄ (7.345 g/cm³) [5,8], assim, o aumento da densidade das amostras de 850 para 1050 °C pode ser devido à transformação de fase de ortorrômbico em triclinico. De acordo com a literatura, estes cerâmicos são muito difíceis de densificar acima de 85% da densidade teórica, sem aditivos de sinterização [9], no entanto, na amostra tratada a 1150 °C, a densificação foi ligeiramente acima deste valor, obtendo-se 85.3% da densidade teórica. Este aumento pode ser, em parte, devido à formação da fase secundária Bi_{3.54}Nb_{7.09}O_{22.7}.

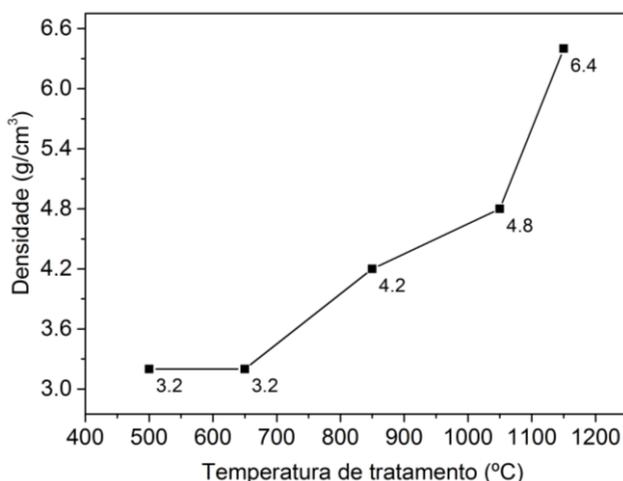


Figura 3.8 - Densidade das amostras em função da temperatura de tratamento.

Utilizando a fórmula de Scherrer corrigida, o tamanho da cristalite, D , foi determinado para as amostras tratadas a 850 e 1050 °C, uma vez que apresentam apenas as fases α -BiNbO₄ e β -BiNbO₄, respetivamente. Para esse cálculo recorreu-se à equação (2.2), tendo sido adotado o valor de 0.9 para o coeficiente de forma, N , que de acordo com a literatura, na ausência informação mais detalhada sobre a forma da cristalite, é considerada uma boa aproximação [10].

Assim, para a amostra tratada a 850 °C a cristalite apresenta um tamanho médio de 74.6 nm, enquanto que na amostra tratada a 1050 °C a cristalite apresenta uma dimensão média de 82.0 nm.

3.3. Caracterização morfológica

Na figura 3.9 apresentam-se as micrografias de microscopia eletrônica de varrimento, SEM, das amostras preparadas, com uma ampliação de 2000 vezes.

É possível verificar que o tratamento térmico produziu alterações significativas na morfologia das amostras, promovendo o aumento da densidade, a consequente diminuição da porosidade, e o crescimento de grão. Na amostra tratada a 1050 °C é visível a ocorrência do fenómeno de coalescência, enquanto que a amostra tratada a 1150 °C, onde a sinterização é evidente, apresenta partículas de grandes dimensões, com fronteiras de grão muito bem definidas.

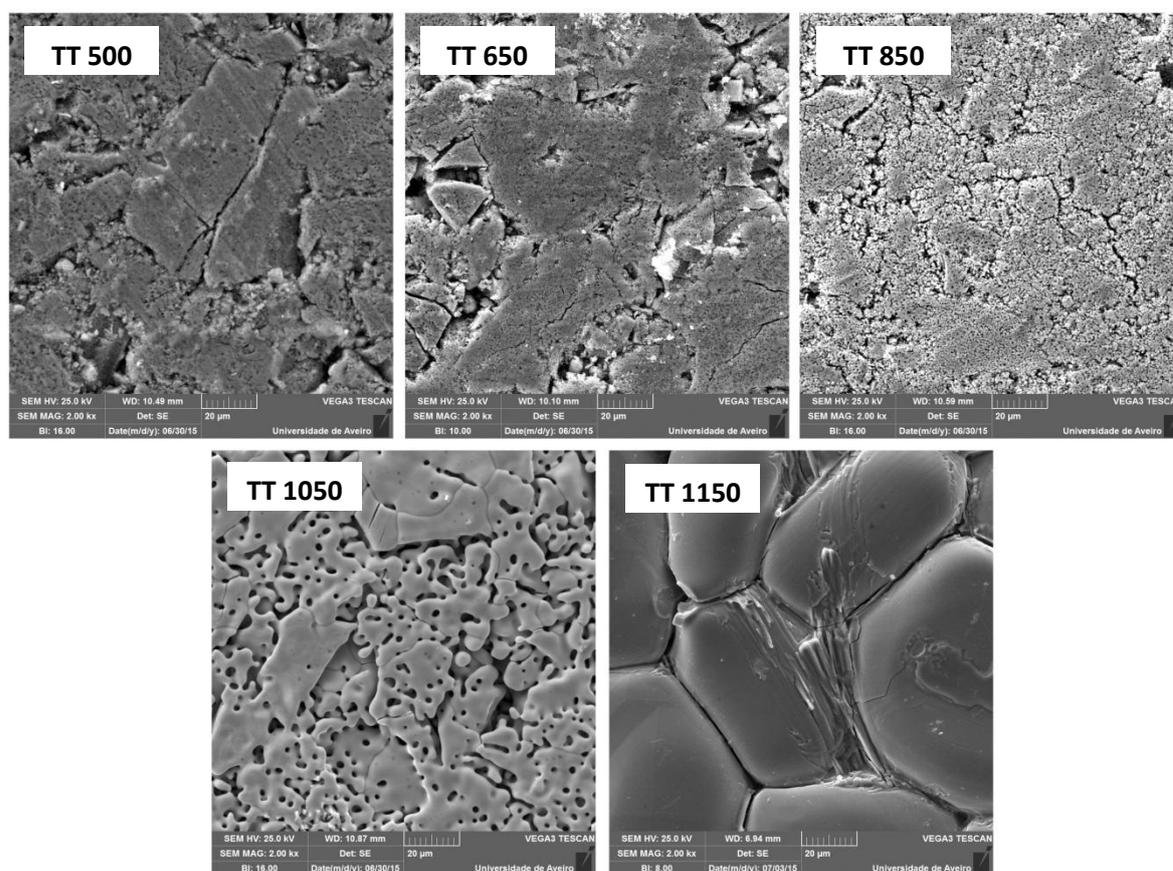


Figura 3.9 - Micrografias das amostras de BiNbO₄, com ampliação de 2000 vezes.

Com o objetivo de complementar a caracterização morfológica, na figura 3.10 apresentam-se micrografias das amostras tratadas a 500, 650 e 850 °C, com ampliação de 20000 vezes, e na figura 3.11 da amostra tratada a 1150 °C, com ampliação de 500 vezes.

As amostras tratadas a 500 e a 650 °C apresentam grãos com geometria aproximadamente esférica, de diâmetro da ordem de 0.2 µm. Já na amostra tratada a 850 °C, para além do evidente crescimento de grão, é possível destacar a presença de grãos na forma de bastonete, com cerca de 1 µm de comprimento.

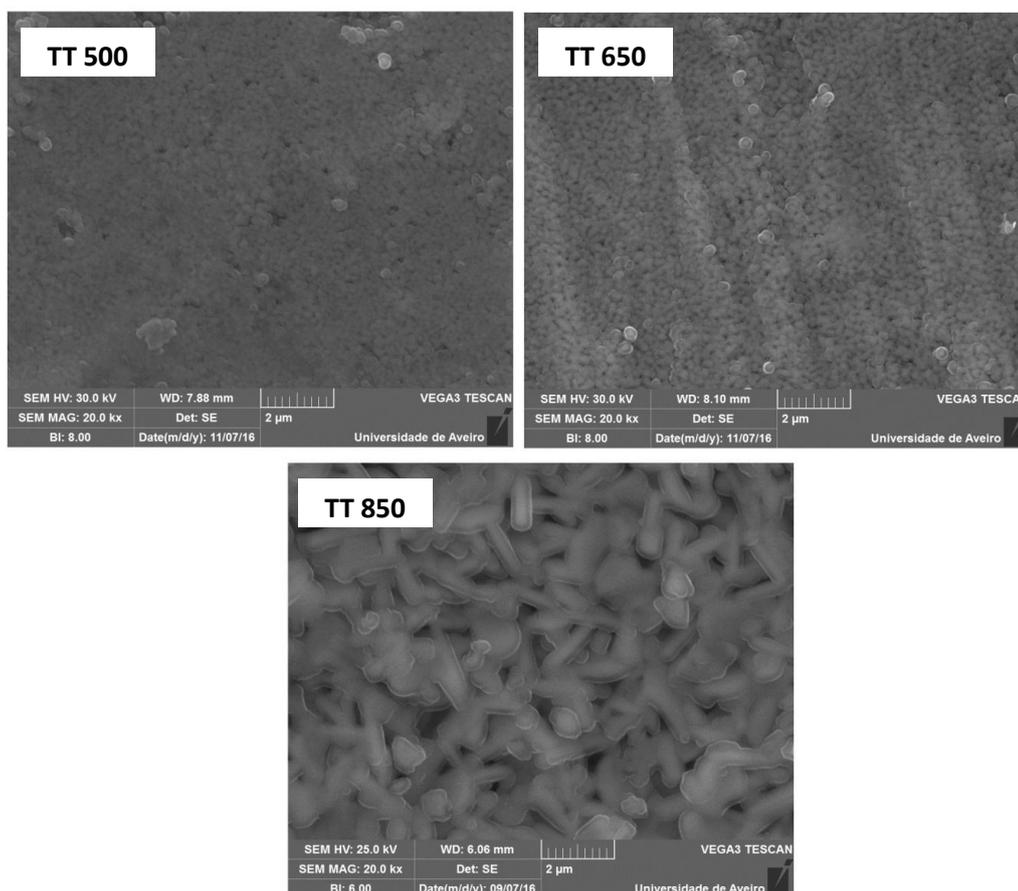


Figura 3.10 - Micrografias das amostras de BiNbO₄, tratadas a 500, 650 e 850 °C, com ampliação de 20000 vezes.

A figura 3.11 permite confirmar que a amostra tratada a 1150 °C tem grãos com forma e dimensão variável.

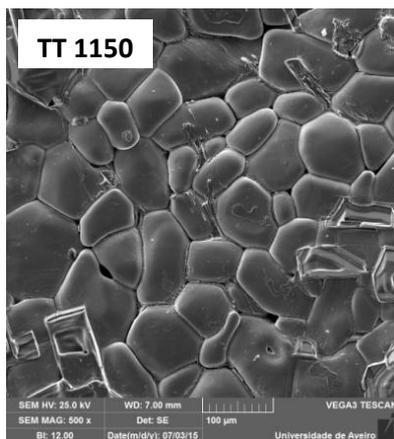


Figura 3.11 - Micrografia da amostra de BiNbO₄, tratada a 1150 °C, com ampliação de 500 vezes.

3.4. Caracterização elétrica

3.4.1. Caracterização dielétrica na gama das micro-ondas

Na figura 3.12 apresenta-se a transmissão da cavidade de 2.7 GHz para o porta-amostras vazio, com PTFE e com as amostras tratadas a 850 e 1050 °C, nas quais foram identificadas fases puras de BiNbO₄ ortorrômbico e triclínico, respetivamente.

Nesta figura, o desvio da frequência de ressonância da cavidade, Δf , pode ser observado, e como este se relaciona com a parte real da permissividade complexa, ϵ' , conclui-se que a amostra tratada a 1050 °C apresenta um valor de ϵ' mais elevado do que a amostra tratada a 850 °C.

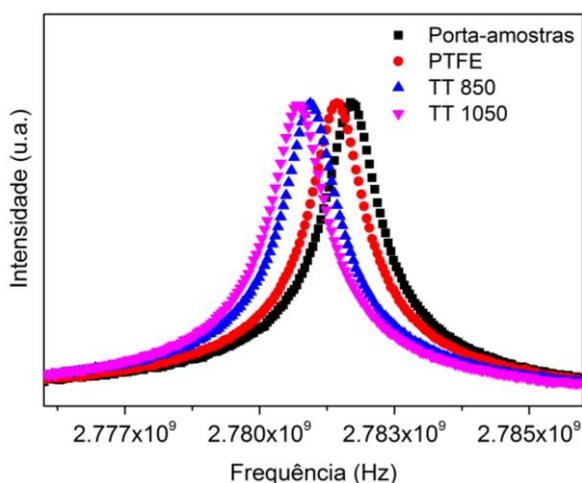


Figura 3.12 - Transmissão da cavidade com o porta-amostras vazio, com PTFE e com as amostras tratadas a 850 e 1050 °C.

Na figura 3.13 apresentam-se os valores calculados para as partes real e imaginária da permissividade complexa, à frequência de 2.7 GHz e à temperatura de 300 K, na qual podemos observar que ambas as grandezas seguem a mesma tendência.

À exceção da amostra tratada a 500 °C, que de acordo com os difratogramas obtidos apresenta na sua constituição as fases Bi₂O₃ e BiOCl e apenas o início da formação de α-BiNbO₄ e de β-BiNbO₄ de baixa temperatura, esta também foi a tendência observada aquando da determinação da densidade das amostras, sugerindo que tanto a constante dielétrica como as perdas aumentam com o aumento da temperatura de tratamento.

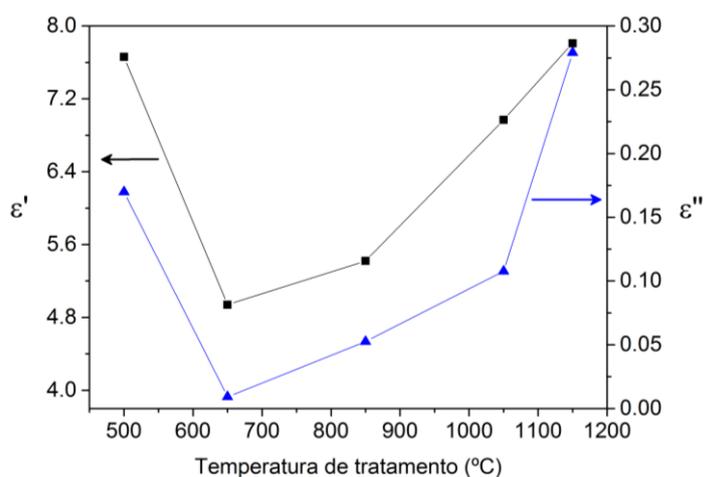


Figura 3.13 - Valores calculados para ϵ' e ϵ'' , à temperatura de 300 K.

3.4.2. Caracterização dielétrica na gama das radiofrequências

Na figura 3.14 apresentam-se as partes real e imaginária da permitividade elétrica em função da temperatura, à frequência de 100 kHz.

A caracterização dielétrica na gama das radiofrequências incidiu apenas nas amostras tratadas a 500, 650, 850 e 1050 °C, pois o tratamento efetuado a 1150 °C, promoveu a fusão dos discos.

Analisando a evolução da constante dielétrica constata-se que esta se mantém praticamente constante com o aumento da temperatura.

As amostras tratadas a 850 e 1050 °C, ou seja, as amostras com α-BiNbO₄ e β-BiNbO₄ puros, apresentam valores de constante dielétrica mais baixos e muito próximos, enquanto que a amostra tratada a 1050 °C apresenta constante dielétrica superior, sendo, no entanto, a amostra tratada a 500 °C a que apresenta os valores de ϵ' mais elevados.

Esta distribuição de valores dever-se-á à presença das fases secundárias identificadas nos difratogramas.

Relativamente às perdas, estas também são mais expressivas na amostra tratada a 500 °C, aumentando de forma significativa com o aumento da temperatura.

Da análise da figura 3.14(b), destaca-se a deflexão que ocorre, aproximadamente a 270 K, na amostra tratada a 850 °C, que sugere a ativação térmica de portadores de carga com a temperatura.

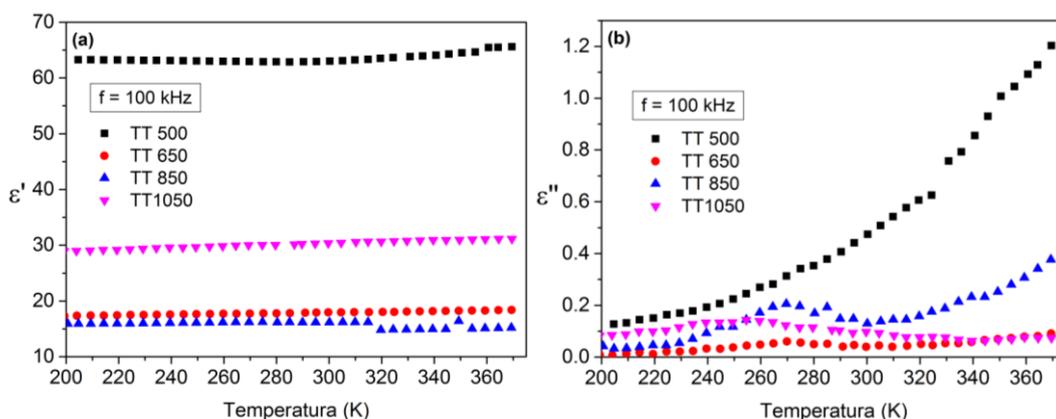


Figura 3.14 - (a) Constante dielétrica e **(b)** perdas dielétricas, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz.

Na figura 3.15 apresenta-se a constante dielétrica e as perdas em função da frequência, determinadas à temperatura constante de 300 K. A análise destes gráficos revela que a constante dielétrica se mantém praticamente constante com o aumento da frequência, ao contrário das perdas, que diminuem expressivamente com o aumento da frequência.

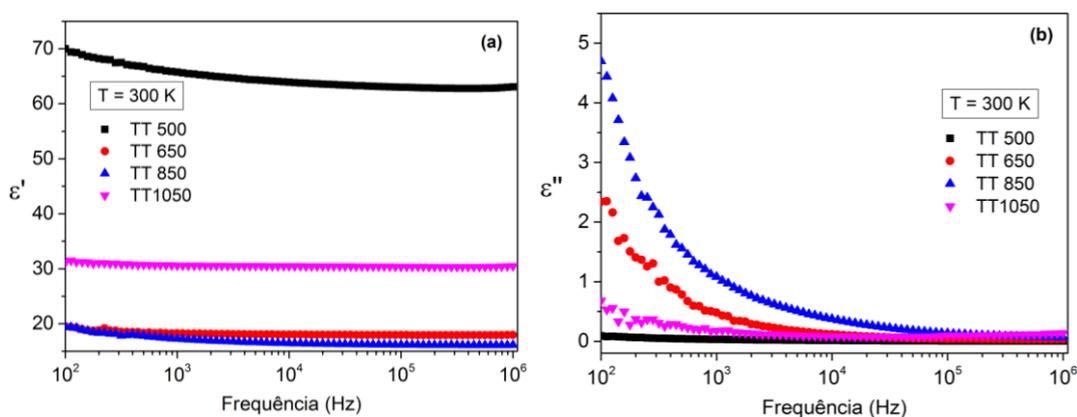


Figura 3.15 - (a) Constante dielétrica e **(b)** perdas dielétricas, em função da frequência, determinadas à temperatura constante de 300 K.

A presença de relaxações dielétricas foi estudada através do formalismo do módulo dielétrico, uma vez que, recorrendo ao formalismo da permissividade, a presença deste fenómeno não era tão perceptível. De facto, a baixas frequências, o formalismo do módulo dielétrico diminui o efeito das interfaces dos eléttodos, enfatizando as pequenas contribuições a altas frequências [11]. Assim, na figura 3.16 encontra-se representada a parte imaginária do módulo complexo, em função da frequência, para três temperaturas distintas.

Analisando as curvas obtidas, constata-se que as amostras tratadas a 500, 650 e 1050 °C não apresentam fenómenos de relaxação no intervalo de frequências e temperaturas considerado. Por outro lado, no caso da amostra tratada a 850 °C, a única com α -BiNbO₄ puro, é possível observar a evolução de um processo de relaxação termicamente ativado, que se desloca para frequências mais elevadas com o aumento da temperatura.

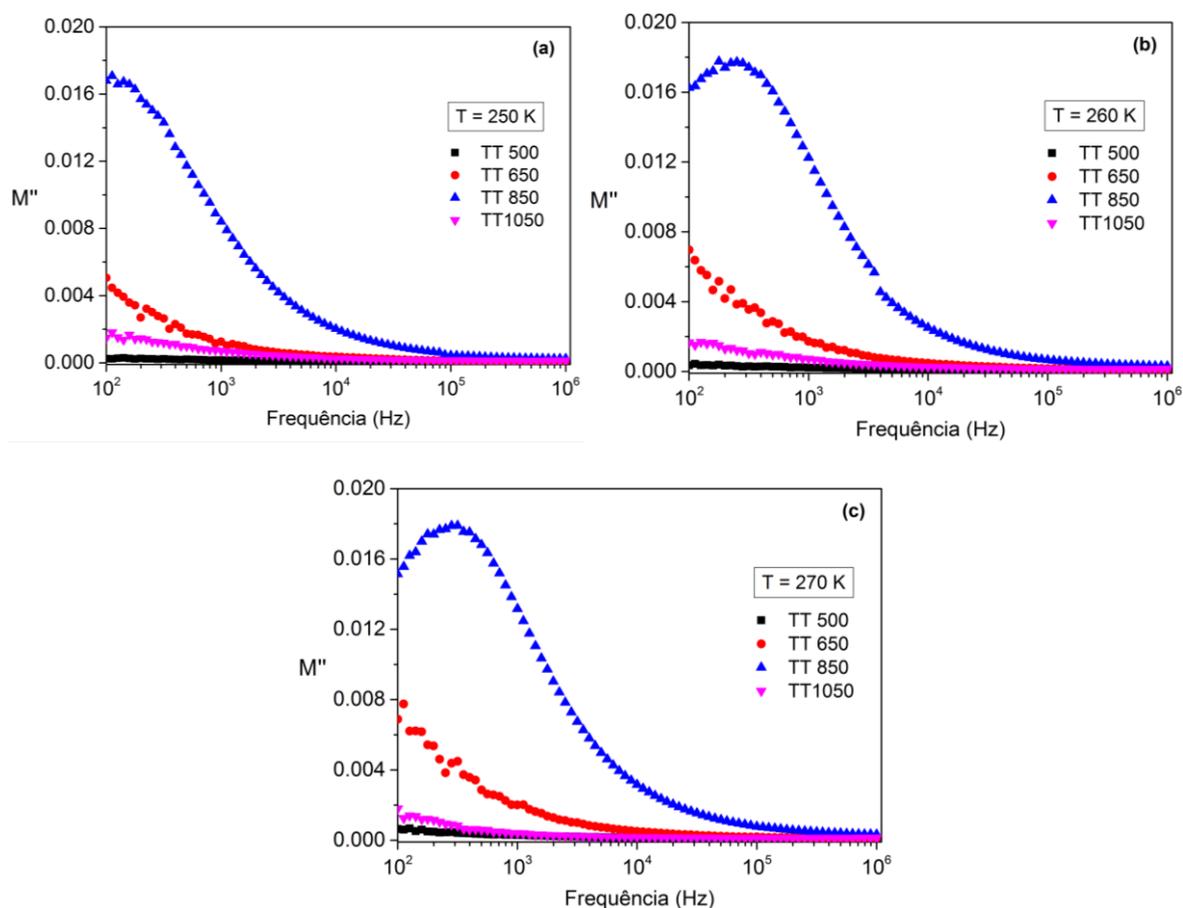


Figura 3.16 - Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência, determinado às temperaturas de **(a)** 250 K, **(b)** 260 K e **(c)** 270 K.

Com o objetivo de estudar a relaxação identificada na amostra tratada a 850 °C, apresenta-se, na figura 3.17(a), a parte imaginária do módulo dielétrico em função da parte real, constituindo uma representação de Nyquist.

Este gráfico apresenta a forma de um semicírculo descentrado, com um perfil que confirma que o modelo de Debye é inapropriado para descrever o fenômeno de relaxação, devendo este ser estudado através de um modelo empírico, mais concretamente o modelo de Cole-Cole, uma vez que o centro do semicírculo está localizado abaixo do eixo de M' [12], e é simétrico, tal como se pode ver, também na figura 3.17(a).

Na figura 3.17(b) encontra-se representada, para a mesma amostra, M'' em função da frequência, considerando um intervalo de temperaturas em que o processo de relaxação é visível.

A representação logarítmica da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura, tal como se apresenta na figura 3.18, permite o cálculo da energia de ativação, recorrendo à equação (2.32), tendo sido obtido para esta amostra o valor de (0.30 ± 0.01) eV.

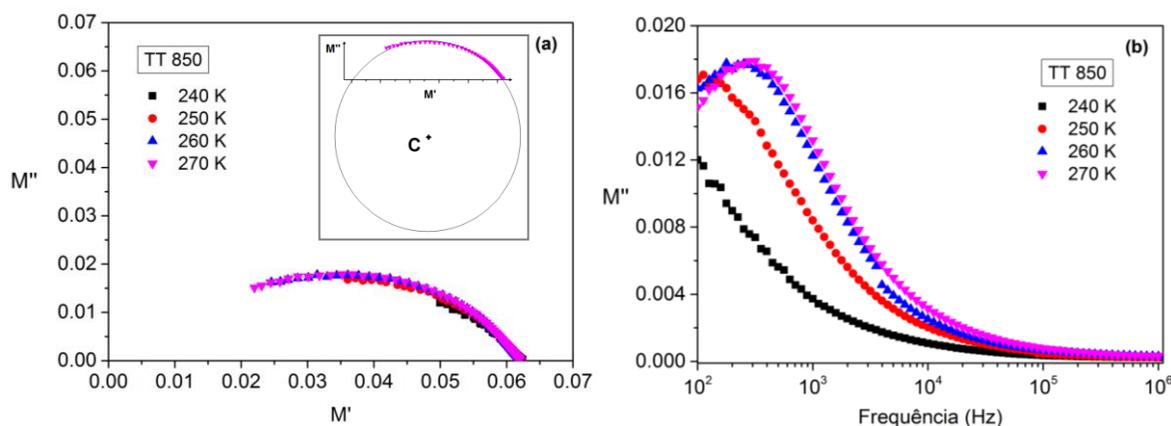


Figura 3.17 - (a) Representação de Nyquist e **(b)** parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência, para temperaturas entre 240 e 270 K, para a amostra tratada a 850 °C.

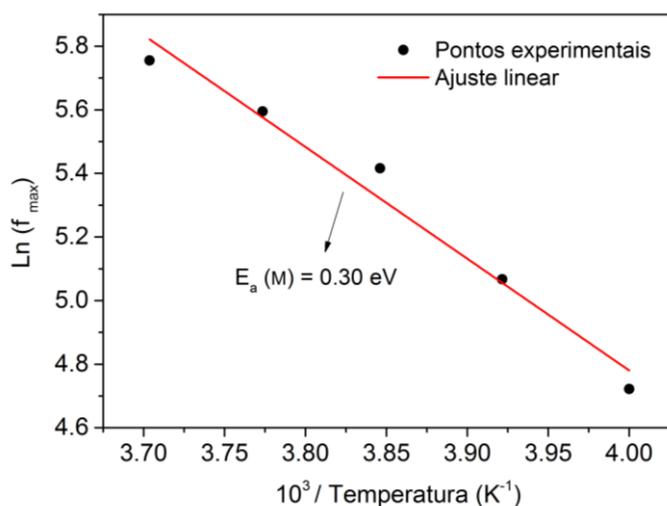


Figura 3.18 - Representação de Arrhenius da frequência de relaxação do módulo em função do inverso da temperatura, para a amostra tratada a 850 °C.

3.5. Análise e discussão

De acordo com trabalhos prévios, a transição de β -BiNbO₄ para α -BiNbO₄ ocorre a temperaturas de aproximadamente 700/750 °C, quando preparado pelo método de reação do estado sólido [13], e a temperaturas de aproximadamente 600 °C, quando preparado pelo método de co-precipitação [5]. Assim, poder-se-á inferir que o método de sol-gel promove a formação de α -BiNbO₄ a temperaturas inferiores, uma vez que na amostra tratada a 500 °C já foi identificado niobato de bismuto ortorrômbico.

O aumento da temperatura de tratamento resultou no aumento da densidade das amostras, resultados confirmados pelas micrografias apresentadas.

Relativamente às propriedades elétricas das amostras preparadas, a tabela 3.1 resume os valores de ϵ' e a tabela 3.2 os valores de ϵ'' , obtidos para as diferentes amostras, à temperatura ambiente.

Quanto à constante dielétrica, é possível verificar que os valores calculados seguem a mesma tendência, tanto na gama das radiofrequências como na gama das micro-ondas, com os valores mais elevados a ocorrerem para a amostra tratada a 500 °C, sem aumento significativo das perdas. Trata-se, no entanto, de uma amostra de baixa densidade e com as fases secundárias, Bi₂O₃ e BiOCl, na sua composição.

As amostras tratadas a 650 e 850 °C apresentam valores de ϵ' e ϵ'' muito semelhantes, no entanto, a amostra tratada a 850 °C apresenta um processo de relaxação termicamente ativado. Sendo a única amostra composta apenas por niobato de bismuto ortorrômbico e sendo também a única amostra a apresentar uma relaxação, será válido inferir que este fenómeno se deve à

presença do α -BiNbO₄ puro. A morfologia desta amostra também é distintiva, já que é a única a apresentar grãos na forma de bastonete na sua constituição.

Com o tratamento a 850 °C todo o β -BiNbO₄ se converteu em α -BiNbO₄, havendo também um aumento da densidade, sem se registarem alterações significativas nos valores de ϵ' e ϵ'' . Por outro lado, o tratamento a 1050 °C converte todo o α -BiNbO₄ em β -BiNbO₄, promovendo novo aumento de densidade. Assim, será válido afirmar que o aumento de ϵ' será devido à conversão da fase ortorrômbica e ao aumento da densidade. Este aumento da constante dielétrica ocorreu sem aumento significativo das perdas.

Por fim, verifica-se que na amostra tratada a 1150 °C, que foi apenas caracterizada eletricamente na gama das micro-ondas, ocorreu um ligeiro aumento dos valores de ϵ' e ϵ'' , podendo este aumento dever-se à formação da fase secundária Bi_{3.54}Nb_{7.09}O_{22.7} e/ou ao significativo crescimento de grão.

Tabela 3.1 - Valores de ϵ' das amostras preparadas, determinados

a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

TT (°C)	$\epsilon' \pm \Delta\epsilon'$			
	1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
500	66 ± 2	63 ± 3	63 ± 3	7.7 ± 0.8
650	18 ± 1	18 ± 1	18 ± 1	5.0 ± 0.5
850	17 ± 1	16 ± 1	16 ± 1	5.4 ± 0.5
1050	31 ± 1	30 ± 1	30 ± 1	7.0 ± 0.7
1150	—	—	—	7.8 ± 0.8

Tabela 3.2 - Valores de ϵ'' das amostras preparadas, determinados

a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

TT (°C)	$\epsilon'' \pm \Delta\epsilon''$			
	1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
500	2.1 ± 0.2	0.47 ± 0.04	0.41 ± 0.03	0.17 ± 0.02
650	0.48 ± 0.04	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.010 ± 0.001
850	1.1 ± 0.1	0.14 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.05 ± 0.01
1050	0.18 ± 0.02	0.098 ± 0.009	0.14 ± 0.01	0.11 ± 0.01
1150	—	—	—	0.28 ± 0.03

Na tabela 3.3 apresentam-se os valores da tangente de perdas, $tg\delta$, obtidos para as diferentes amostras, à temperatura ambiente, a quatro frequências diferentes. Na figura 3.19 apresentam-se os valores de $tg\delta$, em função da temperatura de tratamento, às mesmas frequências.

Analisando a figura 3.19(a), relativa ao regime de radiofrequências, observa-se praticamente a mesma tendência para a três frequências em estudo. A tangente de perdas inicialmente diminui com o aumento da temperatura de tratamento, seguidamente aumenta com o tratamento a 850 °C, e por fim, com o tratamento térmico a 1050 °C, diminui novamente. Também é notório que a tangente de perdas tende a diminuir com o aumento da frequência.

Considerando agora a figura 3.19(b), relativa ao regime de micro-ondas, observa-se que, a partir do tratamento térmico de 650 °C, a tangente de perdas aumenta com o aumento da temperatura de tratamento.

Assim, verifica-se que, independentemente do regime de frequências considerado, todas, as amostras apresentam perdas dielétricas inferiores a 1, o que significa que, nestas frequências, a energia armazenada nas cargas é superior à energia dissipada, uma vez que a tangente de perdas é dada pela razão entre ϵ'' e ϵ' .

Tabela 3.3 - Valores de $tg\delta$ das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

TT (°C)	$tg\delta \pm \Delta tg\delta$			
	1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
500	0.033 ± 0.003	0.008 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.022 ± 0.005
650	0.026 ± 0.003	0.0022 ± 0.0003	0.0019 ± 0.0002	0.0020 ± 0.0004
850	0.063 ± 0.009	0.009 ± 0.001	0.0042 ± 0.0006	0.009 ± 0.003
1050	0.006 ± 0.001	0.0032 ± 0.0004	0.0045 ± 0.0006	0.016 ± 0.003
1150	—	—	—	0.036 ± 0.008

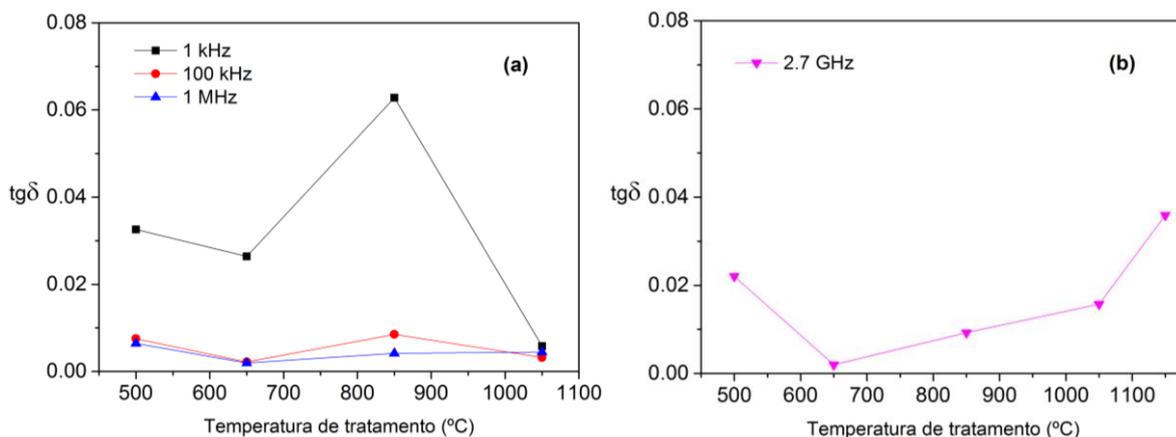


Figura 3.19 - Tangente de perdas em função da temperatura de tratamento **(a)** para as frequências de 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz e **(b)** para a frequência de 2.7 GHz, a 300 K.

3.6. Referências

- [1] C. Ferreira, "Estudo de propriedades elétricas e estruturais de BiNbO₄". Aveiro: Universidade de Aveiro, 2014. Dissertação de Mestrado.
- [2] C. Alquier, M. T. Vandenborre and M. Henry, "Synthesis of niobium pentoxide gels", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 79, 3, pp. 383-395, 1986.
- [3] C.-Y. Lee, R. Macquart, Q. Zhou and B. J. Kennedy, "Structural and spectroscopic studies of BiTa_{1-x}Nb_xO₄", *J. Solid State Chem.*, vol. 174, 2, pp. 310-318, 2003.
- [4] B. Muktha, J. Darriet, G. Madras and T. N. Guru Row, "Crystal structures and photocatalysis of the triclinic polymorphs of BiNbO₄ and BiTaO₄", *J. Solid State Chem.*, vol. 179, 12, pp. 3919-3925, 2006.
- [5] R. Radha, H. Muthurajan, N. K. Rao, S. Pradhan, U. N. Gupta, R. K. Jha, S. A. Mirji and V. Ravi, "Low temperature synthesis and characterization of BiNbO₄ powders", *Mater. Charact.*, vol. 59, 8, pp. 1083-1087, 2008.
- [6] C. C. Silva, D. X. Gouveia, M. P. F. Graça, L. C. Costa, A. S. B. Sombra and M. A. Valente, "Study of the structural and dielectric properties of xLiFe₅O_{8-(100-x)}LiNbO₃ composites, processed using microwave energy", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, 11-17, pp. 602-606, 2010.
- [7] S. Devesa, M. P. Graça and L. C. Costa, "Structural, morphological and dielectric properties of BiNbO₄ ceramics prepared by the sol-gel method", *Mater. Res. Bull.*, vol. 78, pp. 128-133, 2016.
- [8] H.-F. Zhai, X. Qian, J.-Z. Kong, A.-D. Li, Y.-P. Gong, H. Li and D. Wu, "Abnormal phase

- transition in BiNbO₄ powders prepared by a citrate method”, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, 42, pp. 10230-10233, 2011.
- [9] Y.-C. Liou, W.-C. Tsai and H.-M. Chen, “Low-temperature synthesis of BiNbO₄ ceramics using reaction-sintering process”, *Ceram. Int.*, vol. 35, 6, pp. 2119-2122, 2009.
- [10] U. Holzwarth and N. Gibson, “The Scherrer equation versus the Debye-Scherrer equation”, *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, 9, pp. 534-534, 2011.
- [11] C. C. Silva, M. A. Valente, M. P. F. Graça, A. S. B. Sombra, "The modulus formalism used in the dielectric analysis of hydroxyapatite and calcium phosphate with titanium formed by dry ball milling", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351(33-36), 2945-2950.
- [12] S. Havriliak and S. Havriliak, *Dielectric and mechanical relaxation in materials: analysis, interpretation, and application to polymers*. Hanser Publishers, 1997. ISBN 3-446-17159-2.
- [13] C. Xu, D. He, C. Liu, H. Wang, L. Zhang, P. Wang and S. Yin, “High pressure and high temperature study the phase transitions of BiNbO₄”, *Solid State Commun.*, vol. 156, pp. 21-24, 2013.

Capítulo 4 - Preparação e caracterização do sistema FeNbO₄

4.1. Preparação das amostras

Na figura 4.1 apresenta-se o fluxograma da metodologia empregue para a produção dos pós de FeNbO₄, utilizando os precursores Fe(NO₃)₃·9H₂O (98%, *Mateck*) e NbCl₅ (99%, *Merk*).

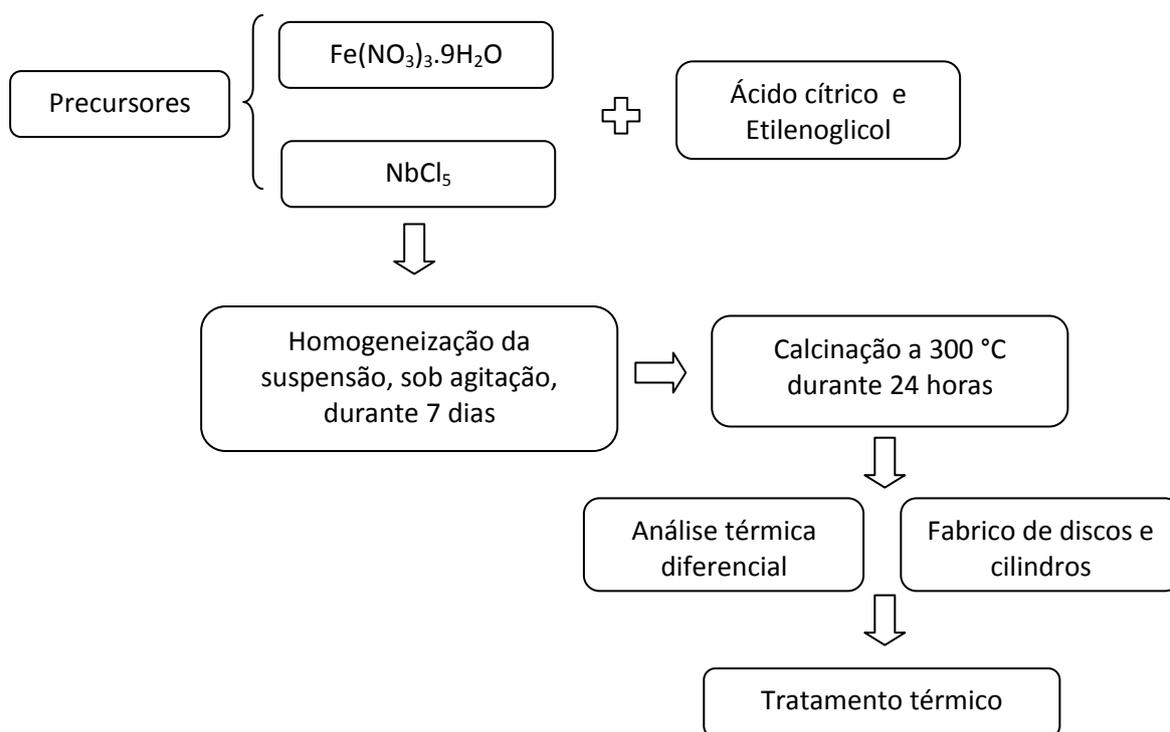


Figura 4.1 - Representação esquemática da preparação de FeNbO₄ pelo método de sol-gel.

O Fe(NO₃)₃·9H₂O foi dissolvido numa solução de ácido cítrico (99%, *Sigma-Aldrich*) previamente preparada, enquanto que o NbCl₅ foi dissolvido em H₂O₂ (3% V/V) e posteriormente adicionado à solução de ácido cítrico, que foi utilizado como agente quelante, numa proporção molar de 1:3 em relação aos precursores. Posteriormente adicionou-se etilenoglicol (99%, *Sigma-Aldrich*), numa proporção molar de 1:2 relativamente ao ácido cítrico, para promover a fase de polimerização.

A dissolução do ácido cítrico ocorreu em H₂O₂ (3% V/V), na proporção molar de 1:10 entre o peróxido de hidrogénio e o ácido cítrico. Como se referiu no capítulo anterior, a utilização de

peróxido de hidrogénio tem como objetivo evitar a formação de precipitados indesejados e remover a maior parte do cloro [1,2].

De modo a promover a solubilidade, a suspensão foi homogeneizada, recorrendo a um agitador magnético, durante 7 dias, até ser obtida uma suspensão coloidal transparente, de coloração vermelha-alaranjada.

O gel obtido da reação foi calcinado a 300 °C por um período de 24 h, de modo a remover o solvente em excesso. Este aquecimento provocou a expansão do material por aprisionamento de gases, como monóxido e dióxido de carbono e vapor de água, resultando desta pirólise um material frágil, semelhante a uma espuma. Essa espuma foi moída, obtendo-se um pó finamente dividido.

A fase seguinte consistiu na realização de uma análise térmica diferencial ao pó obtido (com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min), cujo resultado é apresentado na figura 4.2 e onde é possível identificar quatro fenómenos endotérmicos, às temperaturas de 391, 708, 881 e 1151 °C, e um fenómeno exotérmico à temperatura de 747 °C. O fenómeno que ocorre a 391 °C é atribuído à decomposição de compostos orgânicos remanescentes que não foram libertados durante o processo de calcinação [3].

Uma vez que todos estes fenómenos termodinâmicos podem ser reveladores de alterações estruturais, foram estabelecidas cinco temperaturas de tratamento, 500, 650, 850, 1000 e 1200 °C.

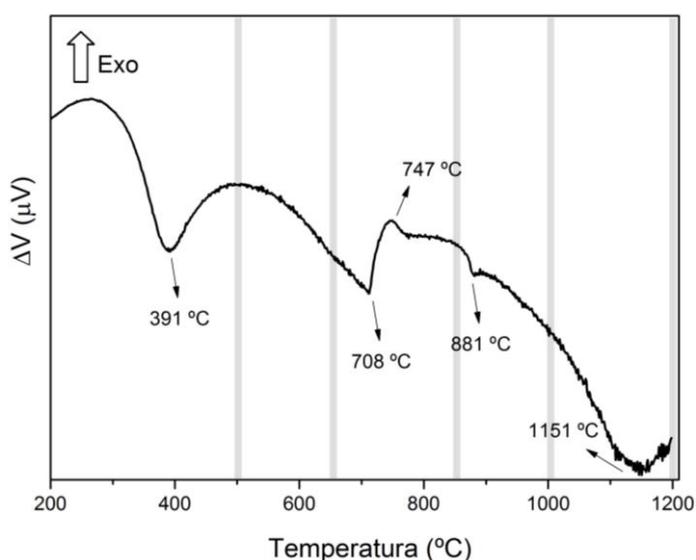


Figura 4.2 - Análise térmica diferencial do pó de FeNbO₄, calcinado a 300 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, com as barras verticais a indicar as temperaturas de tratamento térmico.

Com o pó calcinado, foram fabricados cilindros e discos, com diâmetros aproximadamente de 4 e 7 mm, respetivamente, e espessuras de 6 - 8 mm e 1 - 2 mm, respetivamente. Para isso recorreu-se a moldes de aço e a uma prensa uniaxial, já apresentados na figura 2.3. Posteriormente, os discos e cilindros foram tratados termicamente de acordo com o esquema apresentado, na figura 3.4 (capítulo anterior). A rampa de aquecimento foi de 5 °C/min e o tempo de patamar foi de 4 h.

4.2. Caracterização estrutural

Na figura 4.3 apresentam-se os difratogramas de raios-X das diferentes amostras, assim como os difratogramas padrão do FeNbO₄ (ICDD 04-009-5798 [3]) e do Fe₂O₃ (ICDD 04-003-5818 [5]).

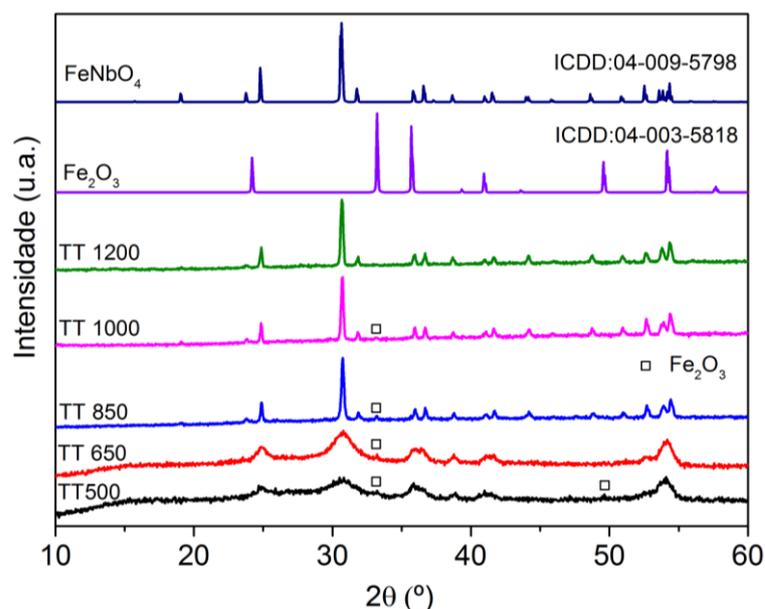


Figura 4.3 - Difratogramas de raios-X das amostras preparadas e dos respetivos padrões.

Observa-se a formação de FeNbO₄ monoclinico, mesmo à temperatura de tratamento térmico mais baixa. Para as temperaturas de tratamento de 500 a 1000 °C foi detetada ainda uma fase secundária, Fe₂O₃, que, de acordo com a análise semi-quantitativa da DRX, apresenta um conteúdo igual ou inferior a 5% em massa. Para o tratamento térmico a 1200 °C, obteve-se FeNbO₄ puro. Assim, o fenómeno exotérmico de DTA que surge a 747 °C pode estar relacionado com uma melhoria do processo de cristalização do FeNbO₄, uma vez que é visível a diminuição da largura a

meia altura dos picos de DRX nas amostras tratadas a 850 °C. O fenómeno endotérmico visível a 1151 °C poderá ser atribuído à decomposição do Fe₂O₃ e consequente formação de FeNbO₄, por reação com nióbio ainda presente na matriz. O aumento da amplitude e diminuição da largura a meia altura dos picos de DRX obtidos mostra que o aumento da temperatura de tratamento térmico promove um aumento da cristalinidade. Note-se ainda que, ao contrário do reportado na maioria dos estudos efetuados, a fase secundária FeNb₂O₆, com estrutura do tipo columbite, não foi detetada nas amostras preparadas [6].

Na figura 4.4 apresentam-se os espectros de Raman das amostras preparadas. Todas as bandas de Raman detetadas são atribuídas a vibrações das unidades de base do FeNbO₄ [6]. As bandas de estiramento de Nb-O foram observadas a 276, 394, 467, 597 e 818 cm⁻¹, sendo as bandas visíveis a 365, 467 e 501 cm⁻¹ exclusivas do FeNbO₄ monoclinico [8-11]. Com o aumento da temperatura pode observar-se uma melhor definição de bandas, o que é consistente com o aumento da cristalinidade das amostras, verificado anteriormente por difração de raios-X (figura 4.3).

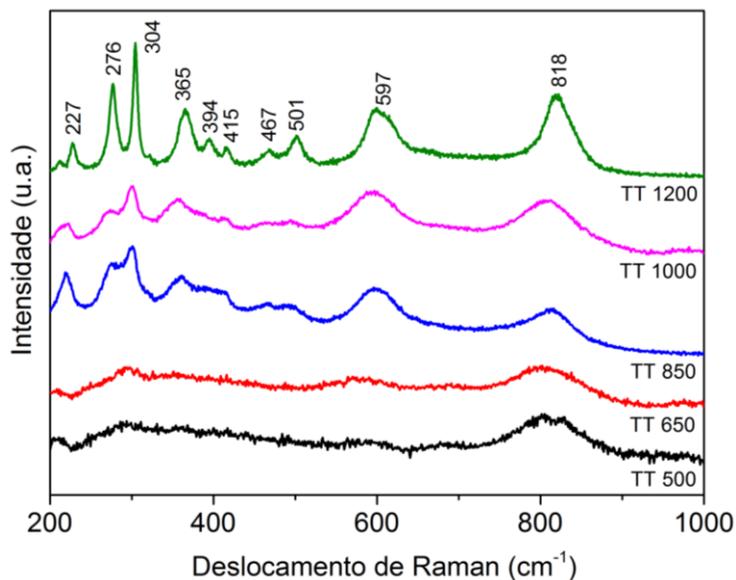


Figura 4.4 - Espectros de Raman das amostras preparadas.

Os valores da densidade das amostras em função da temperatura de tratamento são apresentados na figura 4.5. De um modo geral a densidade aumenta com a temperatura de tratamento, o que permite prever uma diminuição da porosidade. Uma vez que a densidade teórica do niobato de ferro é de 5,40 g/cm³ [11], pode determinar-se que, para o tratamento térmico à temperatura mais elevada, o único em que apenas se tem FeNbO₄, a densidade é 92,6% da densidade teórica. Estes valores de densidade estão de acordo com os valores reportados por

Raymond *et al.* [12] que, com amostras preparadas pelo método de reação do estado sólido, e tratamentos térmicos entre 900 e 1000 °C, alcançaram densificações entre 83 e 93% da densidade teórica.

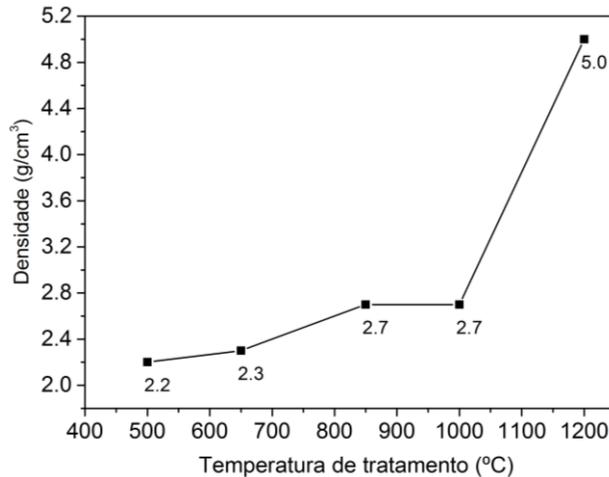


Figura 4.5 - Densidade das amostras em função da temperatura de tratamento.

Utilizando a fórmula de Scherrer corrigida, o tamanho da cristalite, D , foi determinado para as amostras tratadas a 850, 1000 e 1200 °C, uma vez que, tal como a DRX revelou e a espectroscopia de Raman confirmou, a cristalinidade das amostras tratadas a 500 e 650 °C é muito reduzida. Para esse cálculo recorreu-se à equação (2.2), tendo sido adotado o valor de 0.89 para o coeficiente de forma, N [13]. Assim, foram obtidas as dimensões médias de 55.4 nm, 71.8 e 52.3 nm, respetivamente. Verifica-se assim que, aquando da coexistência das duas fases, o aumento da temperatura de tratamento promove o aumento do tamanho da cristalite.

4.3. Caracterização morfológica

Na figura 4.6 apresentam-se as imagens de microscopia eletrónica de varrimento das amostras preparadas, com ampliações de 10000 e 40000 vezes, que revelam alterações na morfologia das amostras com o aumento da temperatura de tratamento. Pode ver-se que o tratamento térmico promoveu um aumento no tamanho as partículas, de 0.3 a 5 μm e uma diminuição da porosidade. Estas alterações são mais significativas na amostra tratada a 1200 °C, onde o processo de agregação também é visível e o número de partículas diminui expressivamente.

Estes resultados estão de acordo com a densidade experimental, apresentada na figura 4.5, uma vez que o crescimento expressivo de grão, apresentado pela amostra tratada a 1200 °C, permite fundamentar o aumento da densificação experimentada pela amostra a causa.

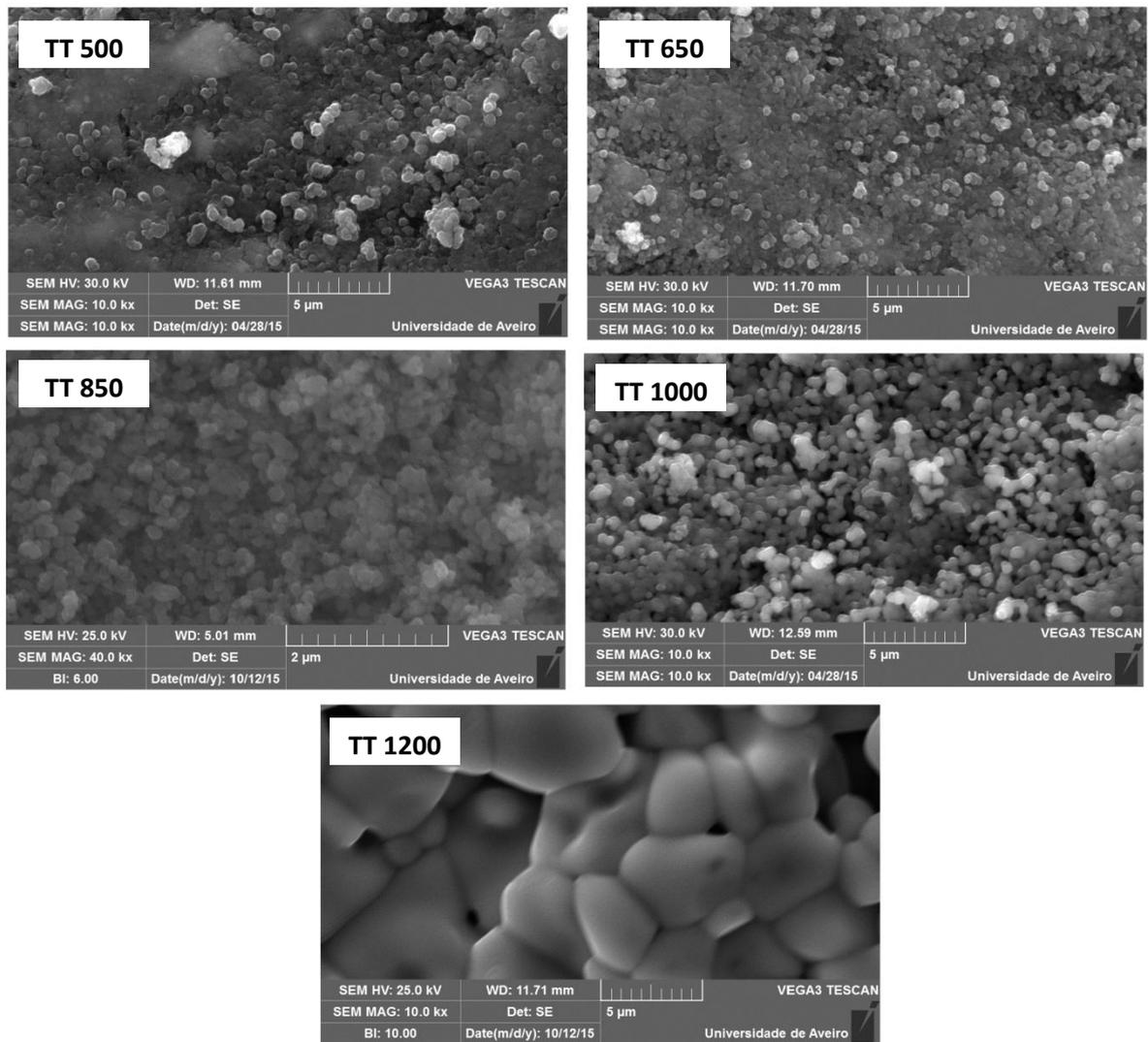


Figura 4.6 - Micrografias das amostras de FeNbO₄ com ampliação de 10000 (amostras tratadas a 500, 650, 1000 e 1200 °C) e 40000 vezes (amostra tratada a 850 °C).

4.4. Caracterização elétrica

4.4.1. Caracterização dielétrica na gama das micro-ondas

Na figura 4.7 apresentam-se os valores calculados para as partes real e imaginária da permitividade complexa, à frequência de 2.7 GHz e à temperatura de 300 K.

Nas amostras tratadas a temperaturas inferiores a 850 °C, cujas propriedades estruturais se assemelham, destacando-se acima de tudo a baixa cristalinidade, verifica-se que o aumento da temperatura de tratamento promoveu a diminuição dos valores de ϵ' e ϵ'' . Para as restantes amostras, o aumento da temperatura de tratamento promoveu o aumento destas duas grandezas, comportamento coerente com a evolução da morfologia das amostras.

Note-se que, embora a amostra tratada a 500 °C apresente, na frequência em estudo, propriedades dielétricas promissoras, trata-se de uma amostra muito limitada do ponto de vista estrutural, dada a baixa cristalinidade e a baixa densidade apresentadas. Já a amostra tratada a 1200 °C, que apresenta os valores mais elevados ϵ' , é também a que apresenta perdas superiores. Porém, devido ao facto de apresentar cristalinidade e densidade elevadas, sendo também a única a apresentar apenas a fase FeNbO₄, pode ser considerada a amostra mais promissora.

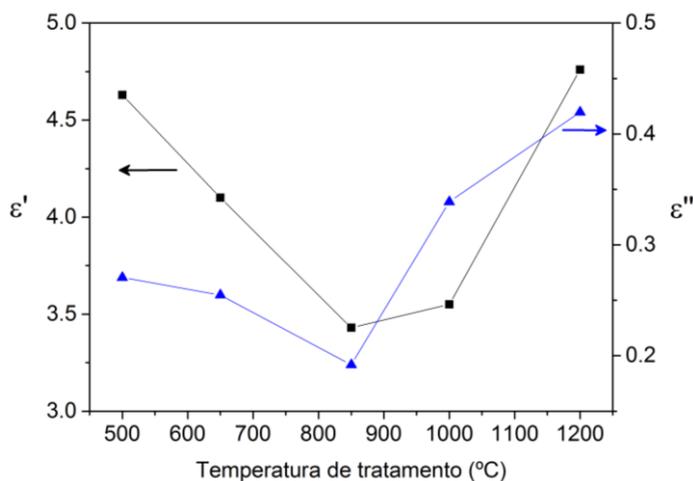


Figura 4.7 - Valores calculados para ϵ' e ϵ'' , à temperatura de 300 K.

4.4.2. Caracterização dielétrica na gama das radiofrequências

Na figura 4.8 apresentam-se as partes real e imaginária da permitividade elétrica em função da temperatura, determinadas à frequência de 100 kHz. Analisando a evolução da constante dielétrica constata-se que esta se mantém praticamente constante com o aumento da temperatura, enquanto que as perdas aumentam.

As amostras tratadas a 500 e 650 °C apresentam valores de ϵ' e ϵ'' muito próximos, resultado coerente com os dados obtidos na caracterização estrutural, já que as amostras apresentam difratogramas idênticos, e também na caracterização morfológica, pois as dimensões e a distribuição das partículas são muito semelhantes.

Relativamente às restantes amostras, com o aumento da temperatura de tratamento ocorreu também um aumento dos valores de ϵ' e ϵ'' , com os valores mais elevados a registarem-se para a amostra tratada a 1200 °C, a única constituída apenas por FeNbO₄. Este comportamento está mais uma vez de acordo com os aumentos da cristalinidade e do tamanho de grão, revelados através das análises estrutural e morfológica, respetivamente.

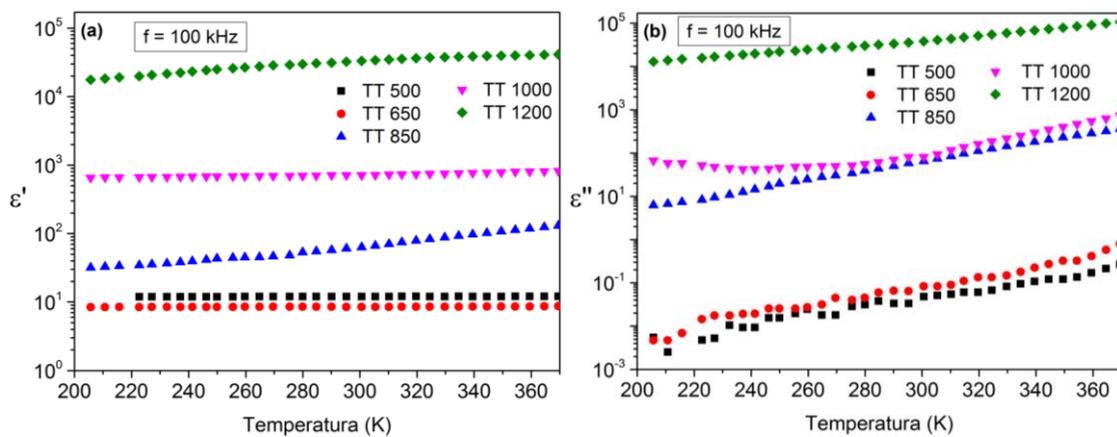


Figura 4.8 - (a) Constante dielétrica e **(b)** perdas dielétricas, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz.

Na figura 4.9 apresenta-se a constante dielétrica e as perdas em função da frequência, determinadas à temperatura constante de 300 K. A análise da figura 4.9(a) revela que a constante dielétrica se mantém praticamente constante no caso das amostras tratadas a 500 e 650 °C, diminuindo nos restantes casos, porém, com uma diminuição muito acentuada no caso da amostra tratada a 850 °C.

Relativamente às perdas, apresentadas na figura 4.9(b), verifica-se que, de uma forma geral, estas diminuem com o aumento da frequência.

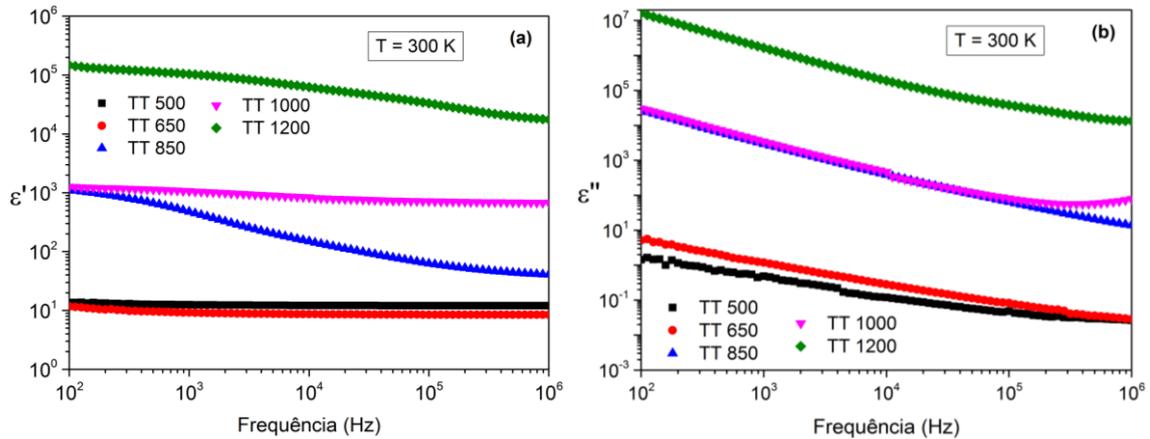


Figura 4.9 - (a) Constante dielétrica e **(b)** perdas dielétricas, em função da frequência, determinadas à temperatura constante de 300 K.

Na figura 4.10 encontra-se representada a parte imaginária do módulo complexo, em função da frequência, para as cinco amostras em estudo. Uma vez que as amostras apresentam processos de relaxação, esta representação teve em consideração o intervalo de temperaturas em que estes processos são visíveis.

A presença de relaxações dielétricas foi estudada através do formalismo do módulo dielétrico, uma vez que, recorrendo ao formalismo da permitividade, não era perceptível a existência de qualquer relaxação, como se pode confirmar através da figura 4.9(a).

Analisando as curvas obtidas, constata-se que todas as amostras apresentam fenómenos de relaxação nos intervalos de frequência e temperatura considerados. Tratam-se de processos de relaxação termicamente ativados, pois deslocam-se para frequências mais elevadas com o aumento da temperatura. Os respetivos tempos de relaxação foram obtidos por ajuste dos dados experimentais, recorrendo ao software *Winfit* [14].

Analisando as frequências de relaxação das amostras tratadas a 500 e 650 °C, verifica-se que são inferiores às das restantes amostras, o que significa que os tempos de relaxação são superiores. Esta diferença poderá estar relacionada com o facto do grau de cristalinidade das amostras tratadas a 500 e 650 °C ser muito menor.

No caso da amostra tratada a 1200 °C destaca-se o facto de serem visíveis dois processos de relaxação. Este comportamento dever-se-á ao facto desta amostra apresentar uma morfologia distinta das demais, uma vez que o tamanho de grão aumentou significativamente, conduzindo a uma diminuição relativa das fronteiras entre os mesmos.

Li *et al.* [15] reportaram, em 2014, a presença de três relaxações em FeNbO₄ puro, porém, a terceira relaxação ocorreu a temperaturas compreendidas entre 75 e 100 K, inferiores à gama de temperaturas do presente estudo.

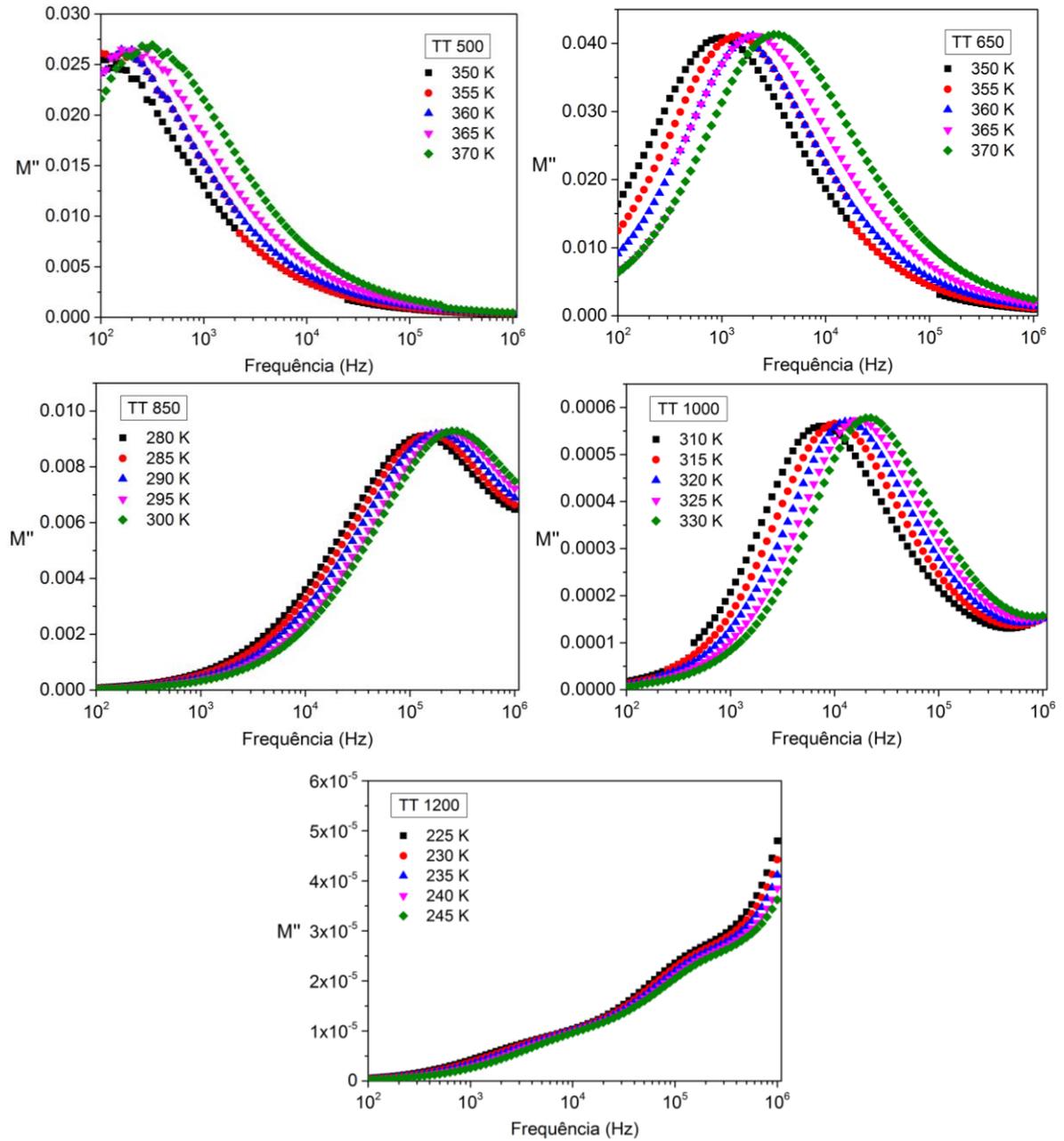


Figura 4.10 - Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência, a cinco temperaturas diferentes.

Na figura 4.11 apresenta-se a parte imaginária do módulo dielétrico em função da parte real para as amostras em estudo. A representação dos processos de relaxação usando estes diagramas de Nyquist, mostram que as amostras tratadas entre 500 e 1000 °C têm a forma de um semicírculo assimétrico, uma configuração compatível com o modelo empírico de Cole-Davidson [16-19].

No caso da amostra tratada a 1200 °C pode confirmar-se a existência de pelo menos duas relaxações.

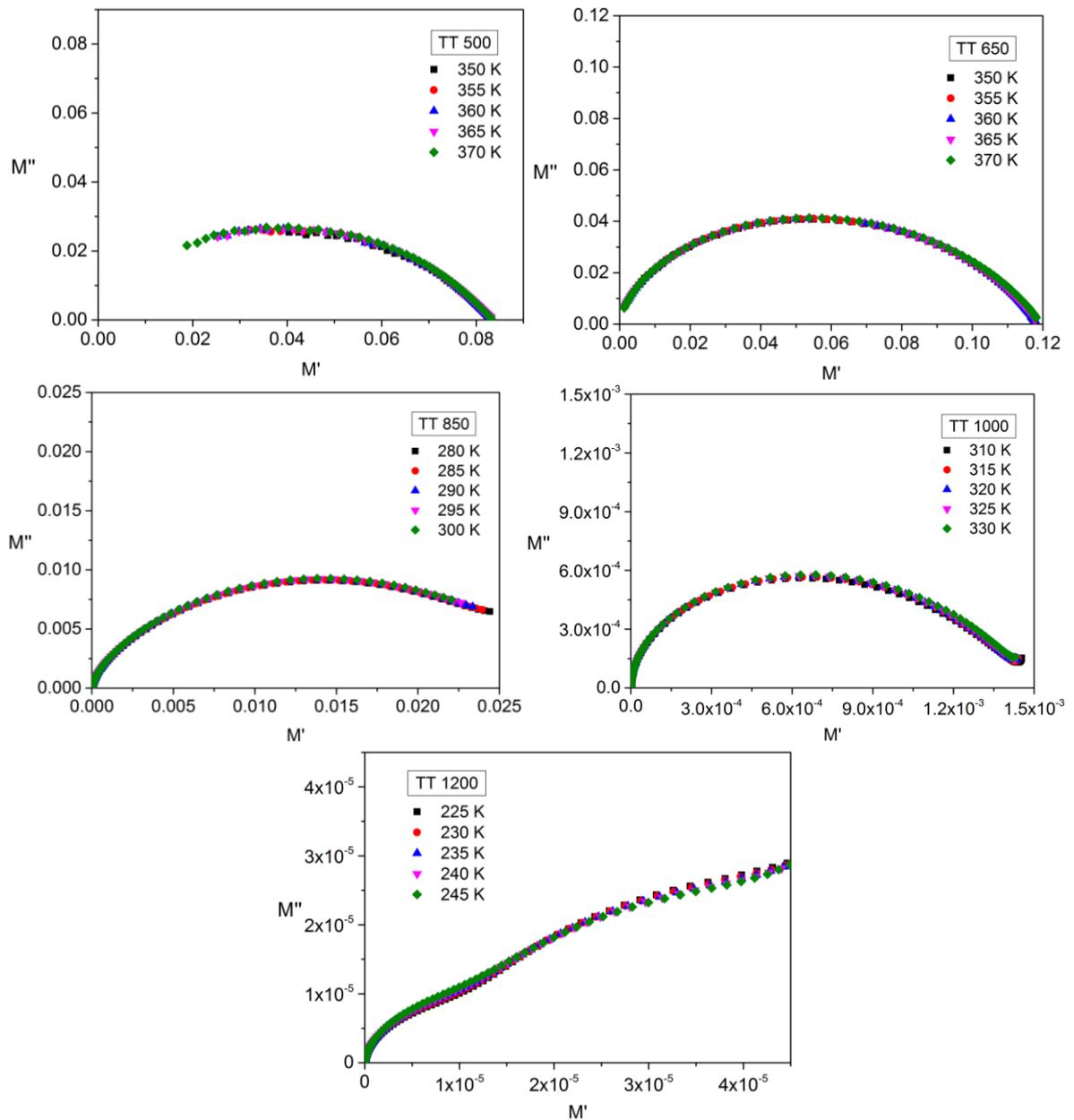


Figura 4.11 - Representação de Nyquist para as diferentes amostras.

A representação logarítmica da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura, tal como se apresenta na figura 4.12, permite o cálculo da energia de ativação, recorrendo à equação (2.32), que se apresentam na tabela 4.1.

As energias de ativação das amostras tratadas a 500 e 650 °C apresentam valores muito próximos, tal como se esperava, pois estrutural e morfologicamente, as amostras são muito semelhantes. A diminuição da energia de ativação com o aumento da temperatura de tratamento, de 650 para 850 °C, indica que o processo de tratamento dá origem a modificações estruturais, mais especificamente o aumento da cristalinidade.

No caso da amostra tratada a 1200 °C, só foi possível determinar a energia de ativação do processo de relaxação que ocorre a frequências mais elevadas, dado que a análise do fenómeno de relaxação que ocorre a frequências inferiores, atendendo à gama de temperaturas deste estudo, não apresentou pontos suficientes para o cálculo da energia de ativação. As energias de ativação determinadas para as amostras tratadas a 850 e 1200 °C estão em perfeita concordância com a literatura, onde valores entre 0.12 e 0.22 eV são reportados [15]. Por fim, pode verificar-se que, para as amostras tratadas entre 850 e 1200 °C, os valores das energias de ativação e do tamanho da cristalite seguem a mesma tendência.

A análise da figura 4.12 permite ainda verificar que a linearidade do logaritmo da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura não ocorre para os mesmos intervalos de temperatura em todas as amostras. Observam-se duas tendências distintas, pois as amostras com energia de ativação mais baixa, tratadas a 850 e 1200 °C, apresentam a referida linearidade a temperaturas superiores, enquanto que as restantes amostras têm em comum valores mais elevados de energia de ativação e a ocorrência da linearidade a temperaturas mais baixas.

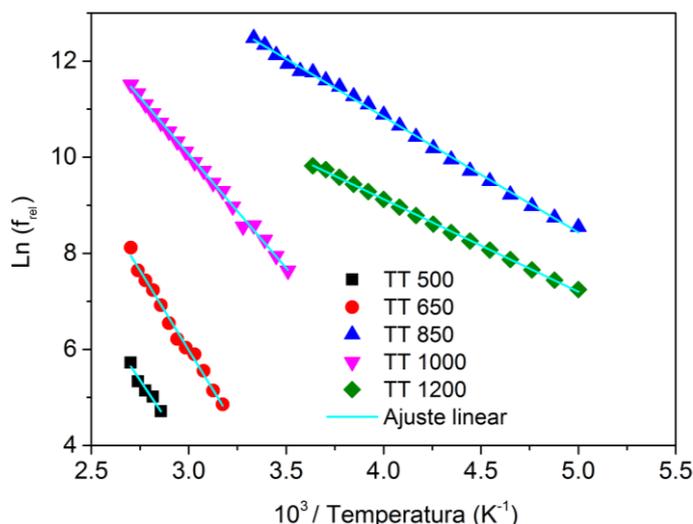


Figura 4.12 - Representação de Arrhenius da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura.

Tabela 4.1 - Valores da energia de ativação dos processos de relaxação.

Temperatura de tratamento (°C)	Energia de ativação (eV)
500	0.52 ± 0.06
650	0.54 ± 0.02
850	0.218 ± 0.004
1000	0.408 ± 0.005
1200	0.155 ± 0.006

4.5. Análise e discussão

No presente estudo verificou-se que, mesmo a baixas temperaturas de tratamento, foi possível sintetizar FeNbO₄. Porém, só a 1200 °C é que foi possível obter esta fase pura.

As amostras tratadas a 500 e 650 °C apresentam características estruturais pouco promissoras, pois a difração de raios-X e a espectroscopia de Raman revelaram a baixa cristalinidade destas amostras. Além disso, estas também são as amostras com menor densidade. O tratamento térmico, para além de promover o aumento da cristalinidade e da densidade, promoveu também o aumento do tamanho de grão.

Relativamente às propriedades elétricas das amostras preparadas, a tabela 4.1 resume os valores de ε' e a tabela 4.2 os valores de ε'', obtidos para as diferentes amostras, à temperatura ambiente.

No caso das amostras tratadas a 500 e 650 °C, cujas propriedades estruturais e morfológicas são idênticas, verifica-se que, tanto na gama das radiofrequências, como na gama das

micro-ondas, a constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura de tratamento. Além disso, no caso das medidas efetuadas no regime das radiofrequências, verifica-se que os valores de ϵ' se mantêm praticamente constantes com o aumento da frequência.

Relativamente às restantes amostras, verifica-se que a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência. No caso das amostras tratadas a 850 e 1200 °C, cujo tamanho de cristalite é muito próximo (55.4 e 52.3 nm, respetivamente), esta diminuição segue, aproximadamente, a mesma tendência. Já no caso da amostra tratada a 1000 °C, cujo tamanho de cristalite é de 71.8 nm, esta diminuição é praticamente linear. Esta análise encontra-se explicitada na figura 4.13.

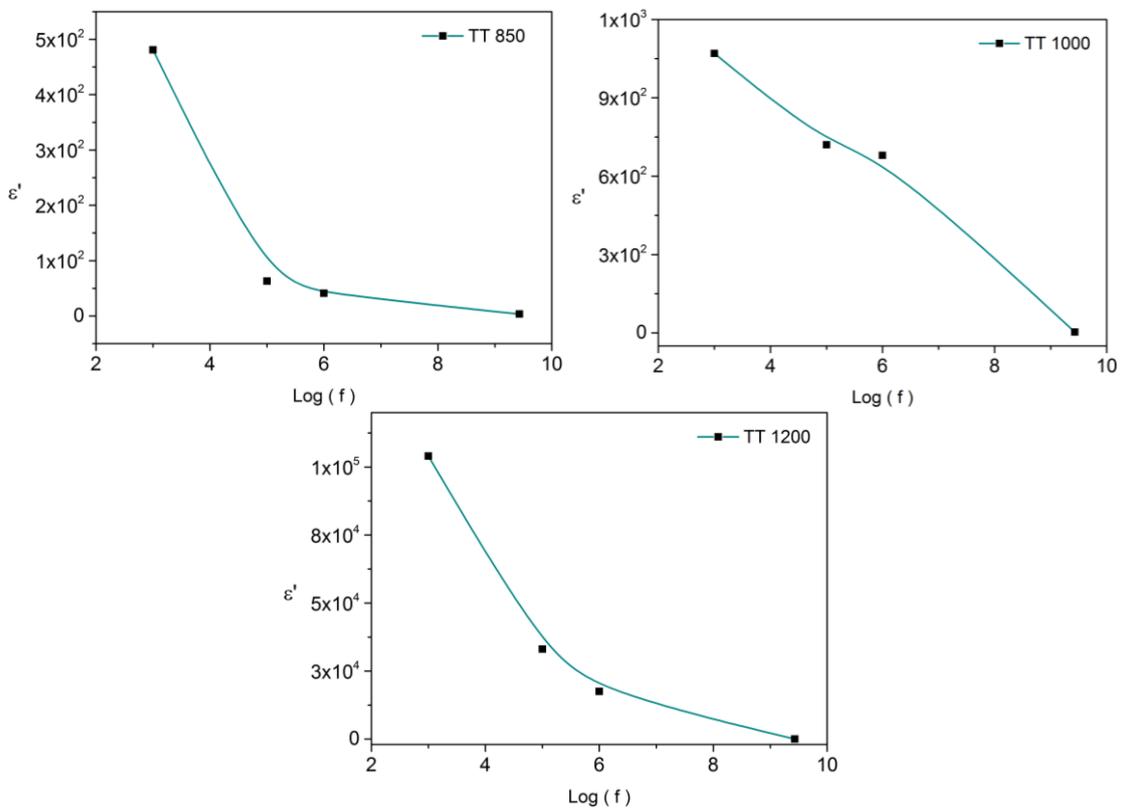


Figura 4.13 - Representação de ϵ' em função do logaritmo da frequência, para as amostras tratadas a 850, 1000 e 1200 °C.

Tabela 4.2 - Valores de ϵ' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

TT (°C)	$\epsilon' \pm \Delta\epsilon'$			
	1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
500	12 ± 1	12 ± 1	12 ± 1	4.6 ± 0.5
650	9 ± 1	8 ± 1	8 ± 1	4.1 ± 0.4
850	481 ± 9	63 ± 2	41 ± 1	3.4 ± 0.3
1000	$(107 \pm 3) \times 10^1$	$(72 \pm 2) \times 10^1$	$(68 \pm 2) \times 10^1$	3.6 ± 0.4
1200	$(104 \pm 2) \times 10^3$	$(331 \pm 5) \times 10^2$	$(175 \pm 3) \times 10^2$	4.8 ± 0.5

A análise da tabela 4.3 permite verificar que, na gama das radiofrequências, o aumento da cristalinidade é acompanhado por um aumento ainda mais expressivo das perdas, permitindo concluir que estes materiais seriam inviáveis para armazenamento de energia elétrica naquela gama de frequências.

Na figura 4.14, a representação dos valores de ϵ'' , em função da frequência, permite verificar que, nas amostras de maior cristalinidade, a tendência é a mesma.

Tabela 4.3 - Valores de ϵ'' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

TT (°C)	$\epsilon'' \pm \Delta\epsilon''$			
	1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
500	0.48 ± 0.02	0.048 ± 0.002	0.026 ± 0.001	0.27 ± 0.03
650	1.18 ± 0.04	0.083 ± 0.003	0.028 ± 0.001	0.25 ± 0.03
850	$(30 \pm 1) \times 10^2$	65 ± 3	13.7 ± 0.6	0.19 ± 0.02
1000	$(34 \pm 2) \times 10^2$	81 ± 5	78 ± 5	0.34 ± 0.03
1200	$(165 \pm 6) \times 10^4$	$(38 \pm 1) \times 10^3$	$(134 \pm 5) \times 10^2$	0.42 ± 0.04

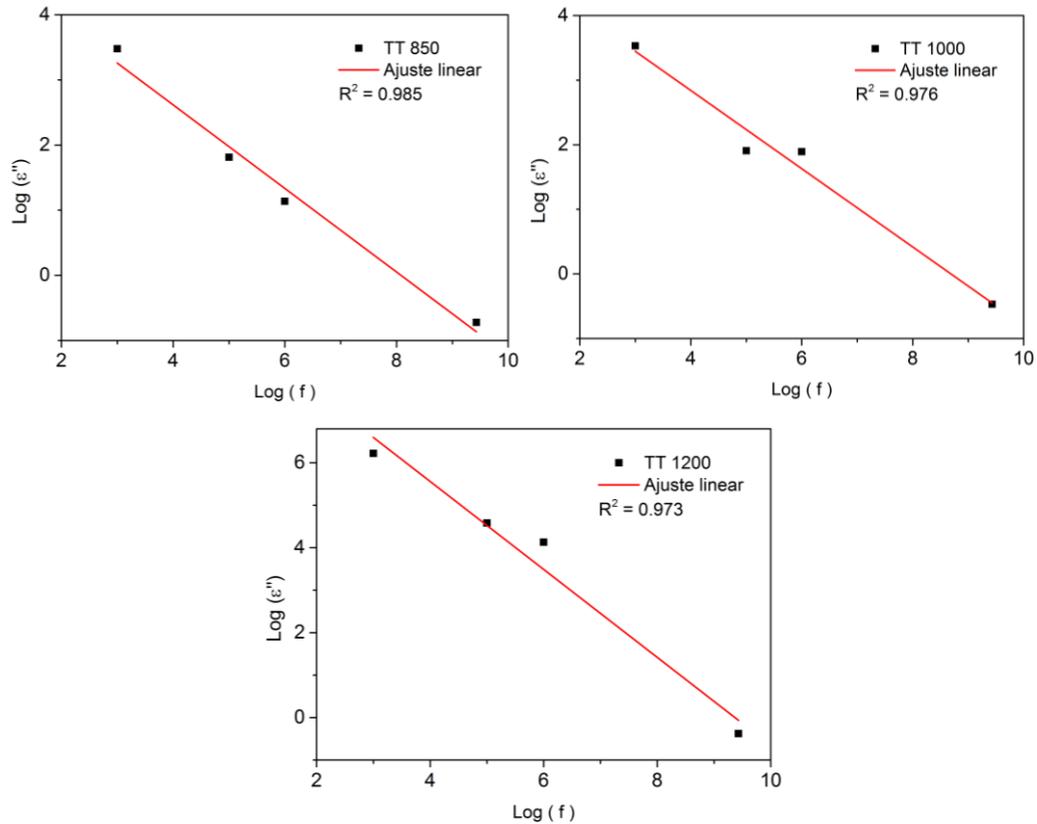


Figura 4.14 - Representação do logaritmo de ϵ'' em função do logaritmo da frequência, para as amostras tratadas a 850, 1000 e 1200 °C.

Na tabela 4.4 apresentam-se os valores da tangente de perdas, $tg\delta$, obtidos para as diferentes amostras, à temperatura ambiente, a quatro frequências diferentes. Na figura 4.15 apresentam-se os valores de $tg\delta$, em função da temperatura de tratamento, determinados a 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz.

No regime das radiofrequências, verifica-se que as amostras tratadas a 500 e a 650 °C, as duas amostras que se distinguem das restantes pela baixa cristalinidade, apresentam valores muito baixos e praticamente constantes, para a tangente de perdas. Nas restantes amostras encontra-se a mesma tendência na variação da tangente de perdas. Esta aumenta com o tratamento efetuado a 850 °C, diminui com o tratamento de 1000 °C, voltando novamente a aumentar com o tratamento de 1200 °C.

O facto de neste conjunto de valores se encontrarem casos de $tg\delta > 1$ significa que, nessas frequências, a energia armazenada nas cargas é inferior à energia dissipada.

Quando se considera o regime de micro-ondas, verifica-se que a tangente de perdas apresenta valores praticamente constantes, independentemente da temperatura de tratamento das amostras, e sempre inferiores a 1, o que significa que, nesta frequência, a energia armazenada nas cargas é superior à energia dissipada.

Tabela 4.4 - Valores de $tg\delta$ das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

TT (°C)	$tg\delta \pm \Delta tg\delta$			
	1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
500	0.039 ± 0.004	0.0040 ± 0.0004	0.0022 ± 0.0002	0.06 ± 0.01
650	0.13 ± 0.02	0.010 ± 0.001	0.0034 ± 0.0005	0.06 ± 0.01
850	6.2 ± 0.4	1.03 ± 0.07	0.34 ± 0.03	0.06 ± 0.01
1000	3.2 ± 0.3	0.11 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.09 ± 0.02
1200	15.9 ± 0.8	1.2 ± 0.1	0.77 ± 0.04	0.09 ± 0.02

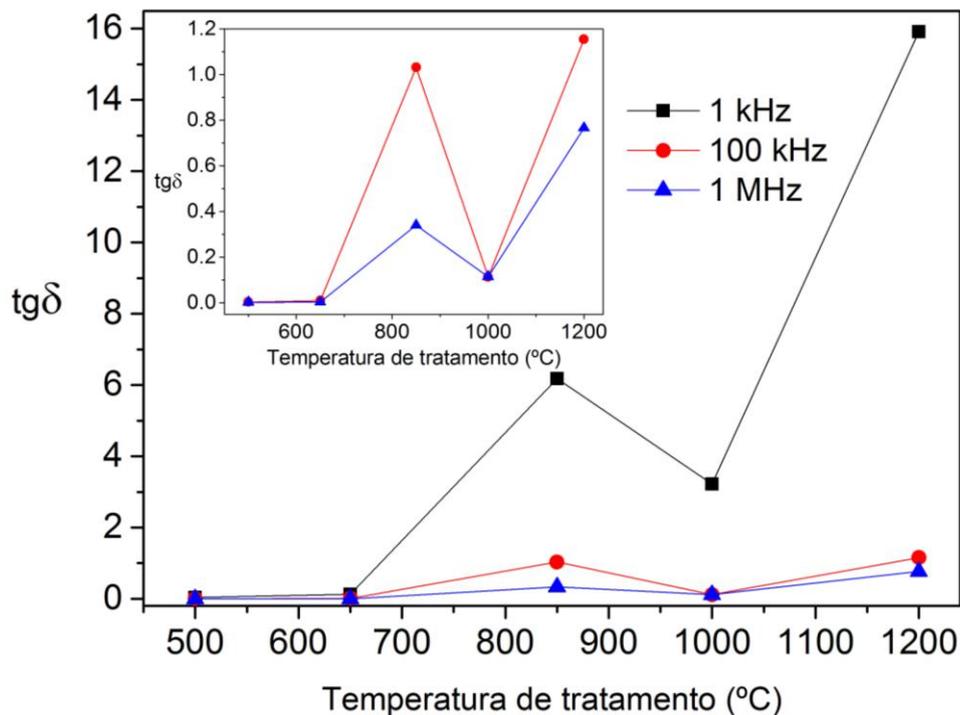


Figura 4.15 - Tangente de perdas, em função da temperatura de tratamento, para as frequências de 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz, a 300 K.

4.6. Referências

- [1] C. Ferreira, "Estudo de propriedades elétricas e estruturais de BiNbO₄". Aveiro: Universidade de Aveiro, 2014. Dissertação de Mestrado.
- [2] C. Alquier, M. T. Vandenborre and M. Henry, "Synthesis of niobium pentoxide gels", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 79, 3, pp. 383-395, 1986.
- [3] C. Balamurugan, A. R. Maheswari, D. W. Lee and A. Subramania. "Selective ethanol gas sensing behavior of mesoporous n-type semiconducting FeNbO₄ nanopowder obtained by niobium-citrate process", *Curr. Appl. Phys.*, vol. 14, 3, pp. 439-446, 2014.
- [4] E. Schmidbauer and J. Schneider, "Electrical Resistivity, Thermopower, and ⁵⁷Fe Mössbauer Study of FeNbO₄", *J. Solid State Chem.*, vol. 134, 2, pp. 253-264, 1997.
- [5] W. H. Zachariasen, "Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxyden und Verbindungen ABO₃", *Mat.-Naturw. Klasse*, vol. 4, 1928.
- [6] R. Theissmann, H. Ehrenberg, H. Weitzel and H. Fuess, "Nanostructured cation distribution in FeNbO₄: A synchrotron powder diffraction and transmission electron microscopy investigation", *J. Mater. Sci.*, vol. 37, 20, pp. 4431-4436, 2002.
- [7] M. M. V. Peixoto, "Preparação e caracterização de fibras e nanotubos de BiFeO₃ e FeNbO₄". Aveiro: Universidade de Aveiro, 2015. Dissertação de Mestrado.
- [8] S.-H. Shim and T. S. Duffy, "Raman spectroscopy of Fe₂O₃ to 62 GPa", *Am. Mineral.*, vol. 87, 2-3, pp. 318-326, 2002.
- [9] T. Sri Devi Kumari, R. Vinith Gandhi, G. Rahul, G. Kamalanathan, T. Prem Kumar, D. Jeyakumar and N. Lakshminarasimhan, "Electrochemical lithium insertion behavior of FeNbO₄: Structural relations and in situ conversion into FeNb₂O₆ during carbon coating", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 145, 3, pp. 425-433, 2014.
- [10] I.-S. Cho, S. Lee, J. H. Noh, G. K. Choi, H. S. Jung, D. W. Kim and K. S. Hong, "Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity in FeNbO₄ Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, 47, pp. 18393-18398, 2008.
- [11] R. S. Roth and J. L. Waring, "Ixiolite and other polymorphic types of FeNbO₄", *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.*, vol. 49, 34, pp. 242-246, 1964.
- [12] O. Raymond, R. Font, N. Suárez, J. Portelles and J. M. Siqueiros, "Effects of Two Kinds of FeNbO₄ Precursors in the Obtainment and Dielectric Properties of PFN Ceramics", *Ferroelectrics*, vol. 294, 1, pp. 141-154, 2003.
- [13] P. Dhak, D. Dhak, M. Das, T. Subashchandrabose and P. Pramanik, "A novel synthesis of FeNbO₄ nanorod by hydrothermal process", *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, 9, pp. 4153-4159,

2011.

- [14] G. Williams, D. K. Thomas, *Phenomenological and molecular theories of dielectric and electrical relaxation of materials/Novocontrol Application Note Dielectrics 3*. Germany: Novocontrol GmbH, 1998.
- [15] Q. J. Li, S. Q. Xia, X. Y. Wang, W. Xia, Y. Yu, Y. M. Cui, J. Zhang, J. Zheng, C. Cheng, Y. D. Li, H. Wang, S. G. Huang and C. C. Wang, "The colossal dielectric properties of FeNbO₄", *J. Alloys Compd.*, vol. 616, pp. 577-580, 2014.
- [16] F. Amaral, "Preparação e caracterização de materiais com constante dielétrica colossal baseados em CCTO". Aveiro: Universidade de Aveiro, 2010. Tese de Doutoramento.
- [17] C. Zhao, C. Zhao, M. Werner, S. Taylor and P. Chalker, "Dielectric relaxation of high-k oxides", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, 1, pp. 456, 2013.
- [18] M. M. Costa, G. F. M. Pires, A. J. Terezo, M. P. F. Graça and A. S. B. Sombra, "Impedance and modulus studies of magnetic ceramic oxide Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂(Co₂Y) doped with Bi₂O₃", *J. Appl. Phys.*, vol. 110, 3, pp. 034107, 2011.
- [19] P. C. Fannin and S. W. Charles, "On the determination of the magnetisation decay of a magnetic fluid whose complex-susceptibility data fits a Cole-Davidson plot", *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 149, 1-2, pp. 79-83, 1995.

Capítulo 5 - Preparação e caracterização do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$

5.1. Preparação das amostras

Na figura 5.1 apresenta-se o fluxograma da metodologia empregue para a produção dos pós de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, utilizando os precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%, *Aldrich*), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%, *Mateck*) e NbCl_5 (99%, *Merk*).

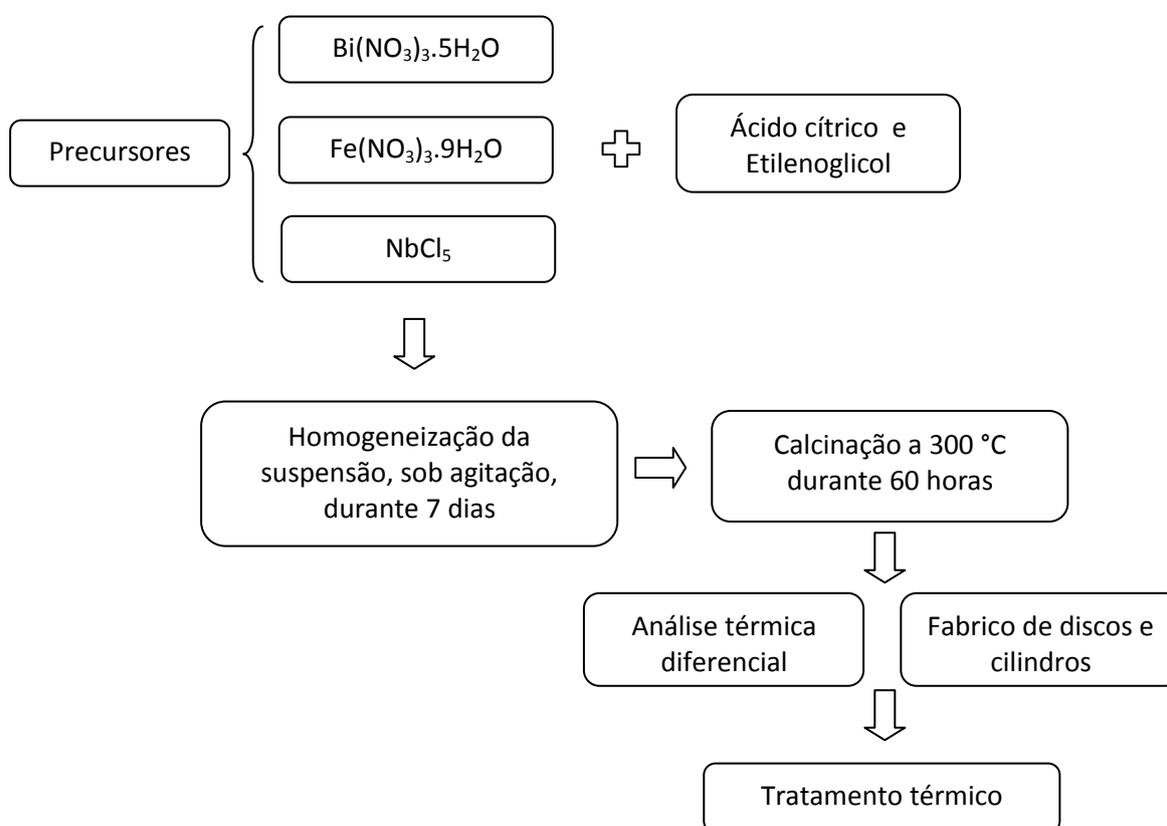


Figura 5.1 - Representação esquemática da preparação de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ pelo método de sol-gel.

O $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em soluções de ácido cítrico (99%, *Sigma-Aldrich*) previamente preparadas, enquanto que o NbCl_5 foi dissolvido em H_2O_2 (3%V/V) e posteriormente adicionado à solução de ácido cítrico, que foi utilizado como agente quelante, numa proporção molar de 1:3 em relação aos precursores.

Posteriormente adicionou-se etilenoglicol (99%, *Sigma-Aldrich*), numa proporção molar de 1:2 relativamente ao ácido cítrico, para promover a fase de polimerização.

A dissolução do ácido cítrico ocorreu em H_2O_2 (3% V/V), na proporção molar de 1:10 entre o peróxido de hidrogénio e o ácido cítrico.

De modo a promover a solubilidade, a suspensão foi homogeneizada, recorrendo a um agitador magnético, durante 7 dias, até ser obtida uma suspensão coloidal transparente, de coloração alaranjada.

O gel obtido da reação foi calcinado a 300 °C por um período de 60 h, de modo a remover o solvente em excesso. Este aquecimento provocou a expansão do material por aprisionamento de gases, como monóxido e dióxido de carbono e vapor de água, resultando desta pirólise um material frágil, semelhante a uma espuma. Essa espuma foi moída, obtendo-se um pó finamente dividido.

A fase seguinte consistiu na realização de uma análise térmica diferencial (com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min), cujo resultado é apresentado na figura 5.2. Para a amostra com $x = 0.25$, foram identificados três fenómenos exotérmicos, centrados em 519, 637 e 1054 °C. Para $x = 0.50$, podemos destacar mais uma vez três fenómenos exotérmicos, a 489, 556 e 674 °C. A amostra com $x = 0.75$ apresenta dois fenómenos exotérmicos a 485 e 1157 °C.

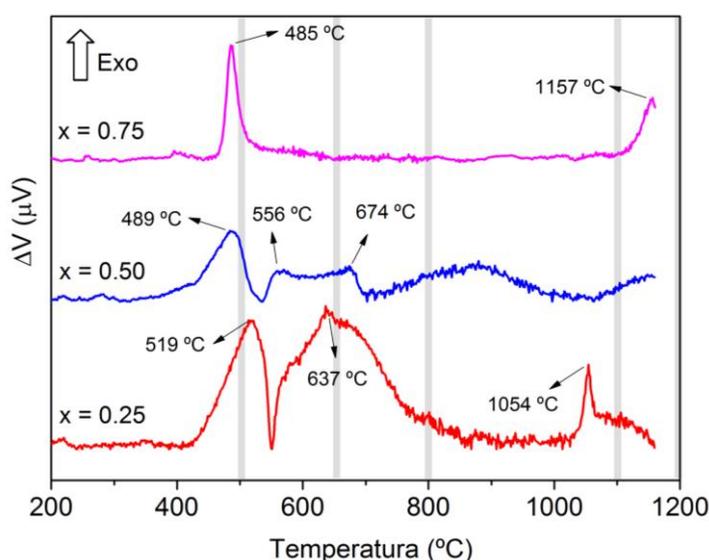


Figura 5.2 - Análise térmica diferencial dos pós de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, calcinados a 300 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, com as barras verticais a indicar as temperaturas de tratamento térmico.

Uma vez que todos estes fenómenos termodinâmicos podem ser reveladores de alterações estruturais, foram estabelecidas cinco temperaturas de tratamento, 500, 650, 800, 1100 e 1200 °C.

Com o pó calcinado foram fabricados cilindros e discos, com diâmetros aproximadamente de 3 e 7 mm, respetivamente, e espessuras de 6 - 8 mm e 1 - 2 mm, respetivamente. Para isso recorreu-se a moldes de aço e a uma prensa uniaxial, já apresentados na figura 2.3.

Posteriormente, discos e cilindros foram tratados termicamente de acordo com o esquema apresentado na figura 3.4. A rampa de aquecimento foi de 5 °C/min e o tempo de patamar foi de 4 horas.

À semelhança do sucedido com a amostra de BiNbO_4 , caracterizada no capítulo 3, o tratamento térmico realizado a 1200 °C promoveu a fusão das amostras.

5.2. Caracterização estrutural

Na figura 5.3 apresentam-se os difratogramas de raios-X das diferentes amostras, sendo as diferentes fases identificadas apresentadas na tabela 5.1.

Para além das fases esperadas, como BiNbO_4 e FeNbO_4 , houve a formação de duas fases não estequiométricas, $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$ e $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$, onde a substituição de Bi^{3+} por iões Fe^{3+} foi bem sucedida, e mais cinco fases secundárias. A ausência de $\beta\text{-BiNbO}_4$ nas amostras foi inesperada, uma vez que, de acordo com trabalhos anteriores, a transição de $\beta\text{-BiNbO}_4$ de baixa temperatura para $\alpha\text{-BiNbO}_4$ ocorre entre 600 e 750 °C, e a transição de α para $\beta\text{-BiNbO}_4$ de alta temperatura ocorre a 1020/1050 °C [1,2].

Nas amostras de BiNbO_4 preparadas e caracterizadas no capítulo 3, à temperatura de tratamento de 500 °C, já se detetava $\beta\text{-BiNbO}_4$ de baixa temperatura e, à temperatura de 1043 °C, verificava-se a transição de α para $\beta\text{-BiNbO}_4$ de alta temperatura.

Confrontando os dados de difração de raios-X com o DTA, é possível supor que, para a amostra com $x = 0.25$, os fenómenos exotérmicos, centrados a 519, 637 e 1054 °C, podem estar relacionados com a formação das fases $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$, $\alpha\text{-BiNbO}_4$ e $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$, respetivamente. Na amostra com $x = 0.50$, estes três fenómenos são deslocados para temperaturas mais baixas, em particular o fenómeno associado à formação da fase $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$, que se desloca de 1054 para 674 °C. Este desvio significa que a energia necessária para estas transformações de fase diminui com o aumento da quantidade de ferro. Considerando a amostra com $x = 0.75$, o fenómeno que ocorre a 485 °C pode ser atribuído à formação de $\text{Bi}_{15}\text{NbO}_{25}$ e o fenómeno centrado a 1157 °C poderá estar relacionado com a formação de uma fase não estequiométrica.

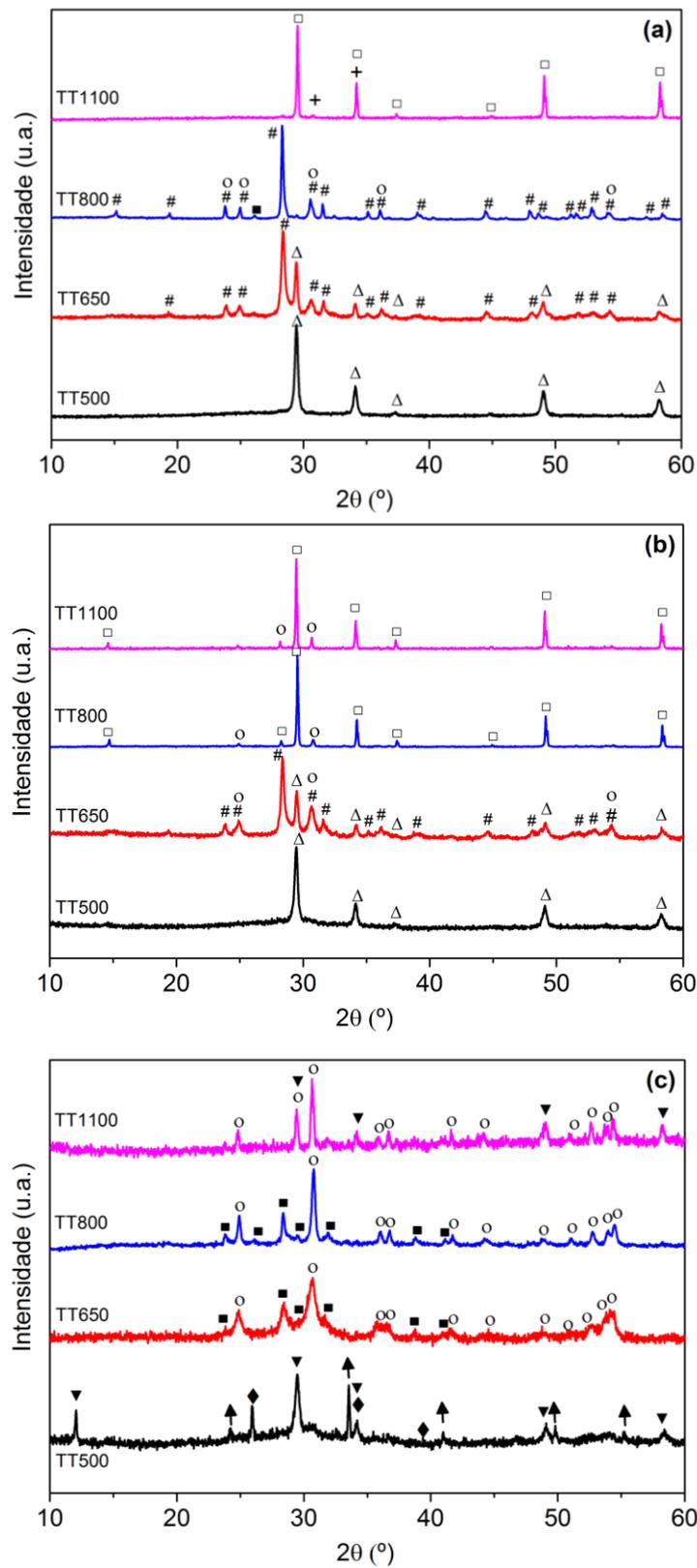


Figura 5.3 - Difratomogramas de raios-X das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$:

(a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$ e (c) $x = 0.75$.

Tabela 5.1 - Identificação das fases cristalinas das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$.

	TT 500	TT 650	TT 800	TT 1100
$x = 0.25$	$\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$ (Δ)	$\alpha\text{-BiNbO}_4$ (#) $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$ (Δ)	$\alpha\text{-BiNbO}_4$ (#) FeNbO_4 (o) Bi_2O_3 (■)	$\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ (□) BiFeO_3 (+)
$x = 0.50$	$\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$ (Δ)	$\alpha\text{-BiNbO}_4$ (#) $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$ (Δ)	$\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ (□) FeNbO_4 (o)	$\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ (□) FeNbO_4 (o)
$x = 0.75$	$\text{Bi}_{15}\text{NbO}_{25}$ (∇) Fe_2O_3 (\uparrow) $\text{Fe}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_2$ (\blacklozenge)	FeNbO_4 (o) Bi_2O_3 (■)	FeNbO_4 (o) Bi_2O_3 (■)	FeNbO_4 (o) $\text{Bi}_{15}\text{NbO}_{25}$ (∇)

Na figura 5.4 apresentam-se os espectros de Raman das amostras preparadas.

Independentemente do valor de x , os dados obtidos mostram que a cristalinidade das amostras tratadas a 1100 °C é muito superior, pois pode observar-se uma melhor definição de bandas.

Nas amostras com $x = 0.25$ tratadas a 650 e 800 °C e $x = 0.50$ tratada a 650 °C, o pico que ocorre a 200 cm^{-1} é distintivo do BiNbO_4 ortorrômbico [1]. Por outro lado, os picos visíveis a 224, 276, 304, 365, 394, 467, 501, 597 e 817 cm^{-1} podem ser atribuídos à fase FeNbO_4 [3-5].

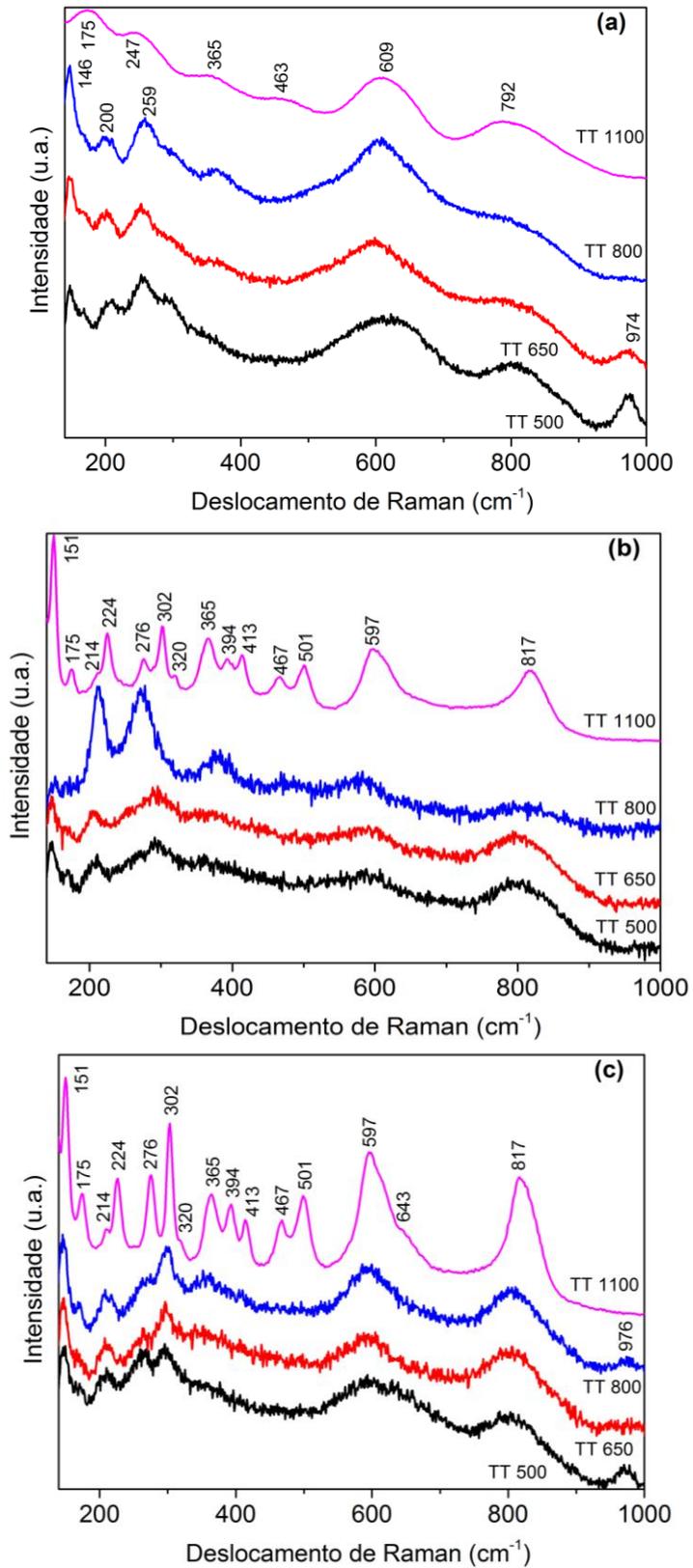


Figura 5.4 - Espectros de Raman das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$:
(a) $x = 0.25$, **(b)** $x = 0.50$ e **(c)** $x = 0.75$.

Os valores da densidade das amostras em função da temperatura de tratamento são apresentados na figura 5.5, onde podemos ver a mesma tendência para este conjunto de amostras. A densidade aumenta quando a temperatura de tratamento aumenta para 650 °C, diminui para o tratamento a 800 °C, atingindo um valor mínimo, e aumenta novamente com a temperatura de tratamento mais alta. Independentemente do tratamento térmico, as amostras com maior densidade são aquelas com $x = 0.50$.

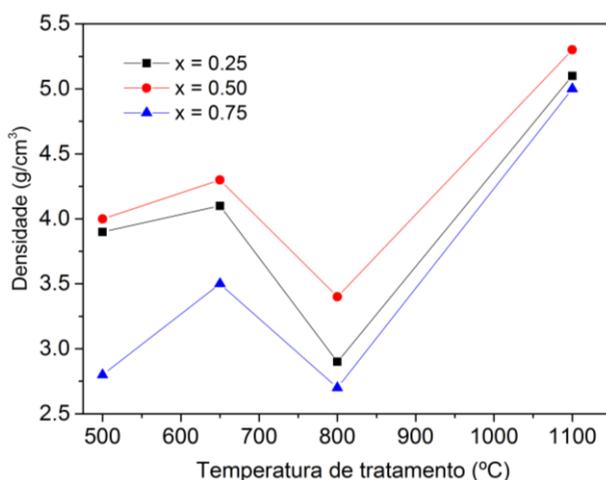


Figura 5.5 - Densidade das amostras em função da temperatura de tratamento.

Utilizando a fórmula de Scherrer corrigida, o tamanho da cristalite, D , foi determinado para as amostras com $x = 0.25$ e 0.50 , tratadas a 500 °C, uma vez que a substituição do íon Bi^{3+} pelo íon Fe^{3+} foi bem sucedida e apresentam uma única fase, $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$. Recorreu-se à equação (2.2), tendo sido adotado o valor de 0.9 para o coeficiente de forma, N , que, de acordo com a literatura, é considerada uma boa aproximação [6]. Assim, foram obtidas as dimensões médias de 36.8 e 37.1 nm, respectivamente. Verifica-se assim que o aumento da quantidade de ferro teve pouco impacto no tamanho da cristalite.

5.3. Caracterização morfológica

Nas figuras 5.6 a 5.8 apresentam-se as imagens de microscopia eletrônica de varrimento das amostras preparadas, com ampliações de 5000, 20000 e 40000 vezes.

As micrografias mostram a ocorrência de alterações morfológicas com a quantidade de ferro e com as temperaturas de tratamento. Nas amostras com $x = 0.25$ tratadas a 500 e 650 °C, observam-se partículas esféricas, com diâmetros de cerca de 0.2 μm . Aumentando a temperatura de tratamento para 800 °C, o tamanho das partículas aumenta ligeiramente, no entanto, a transformação mais significativa ocorre quando a temperatura de tratamento atinge 1100 °C. Nesta temperatura destaca-se a ocorrência de coalescência e conseqüentemente um aumento mais acentuado do tamanho de grão.

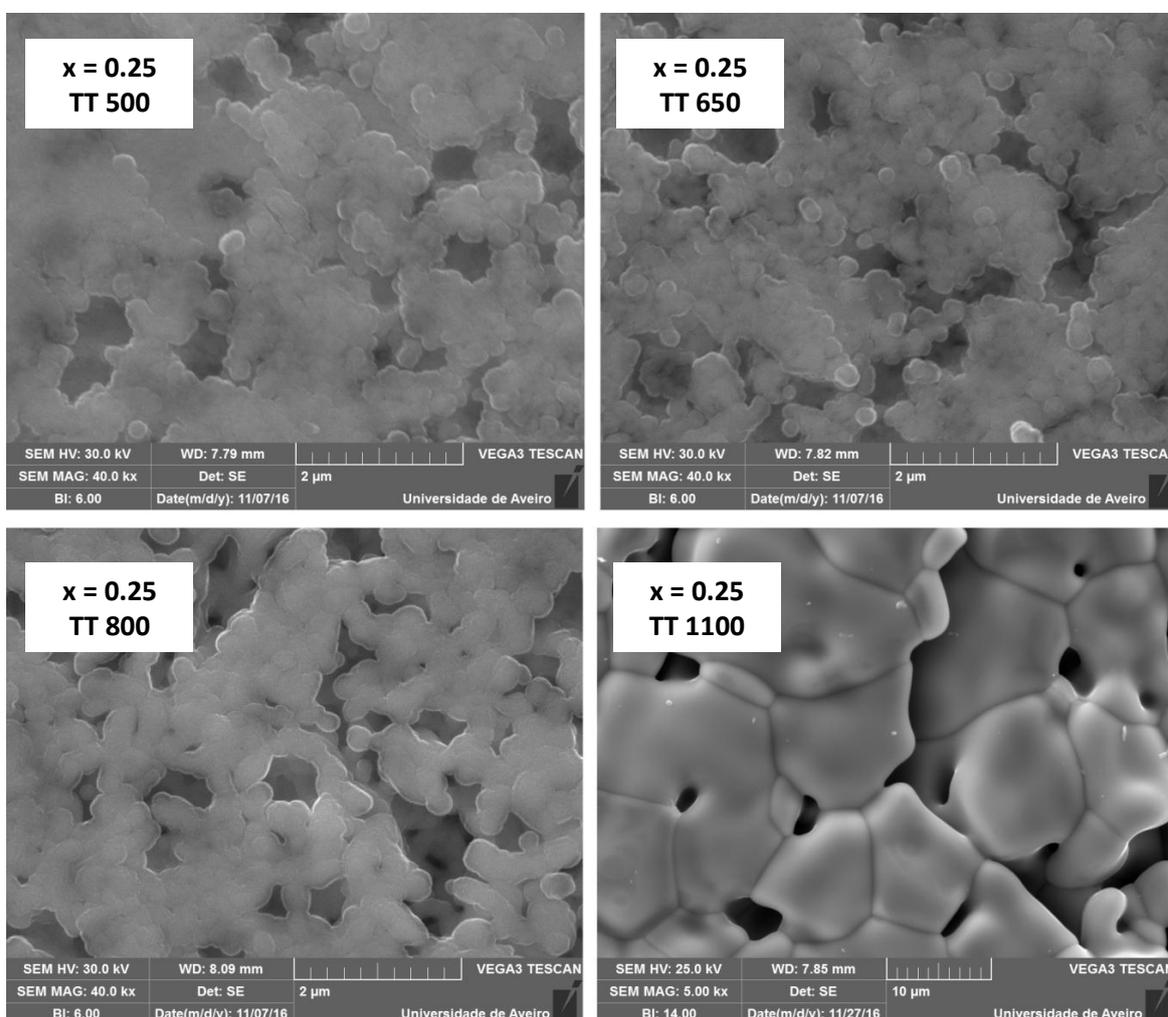


Figura 5.6 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, com $x = 0.25$, com ampliação de 5000 (amostra tratada a 1100 °C) e 40000 vezes (amostras tratadas a 500, 650 e 800 °C).

As amostras com $x = 0.50$ apresentam evolução semelhante, exceto na amostra tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, onde o crescimento do tamanho das partículas não é tão expressivo. Para as amostras com $x = 0.75$, as micrografias mostram uma diminuição da porosidade.

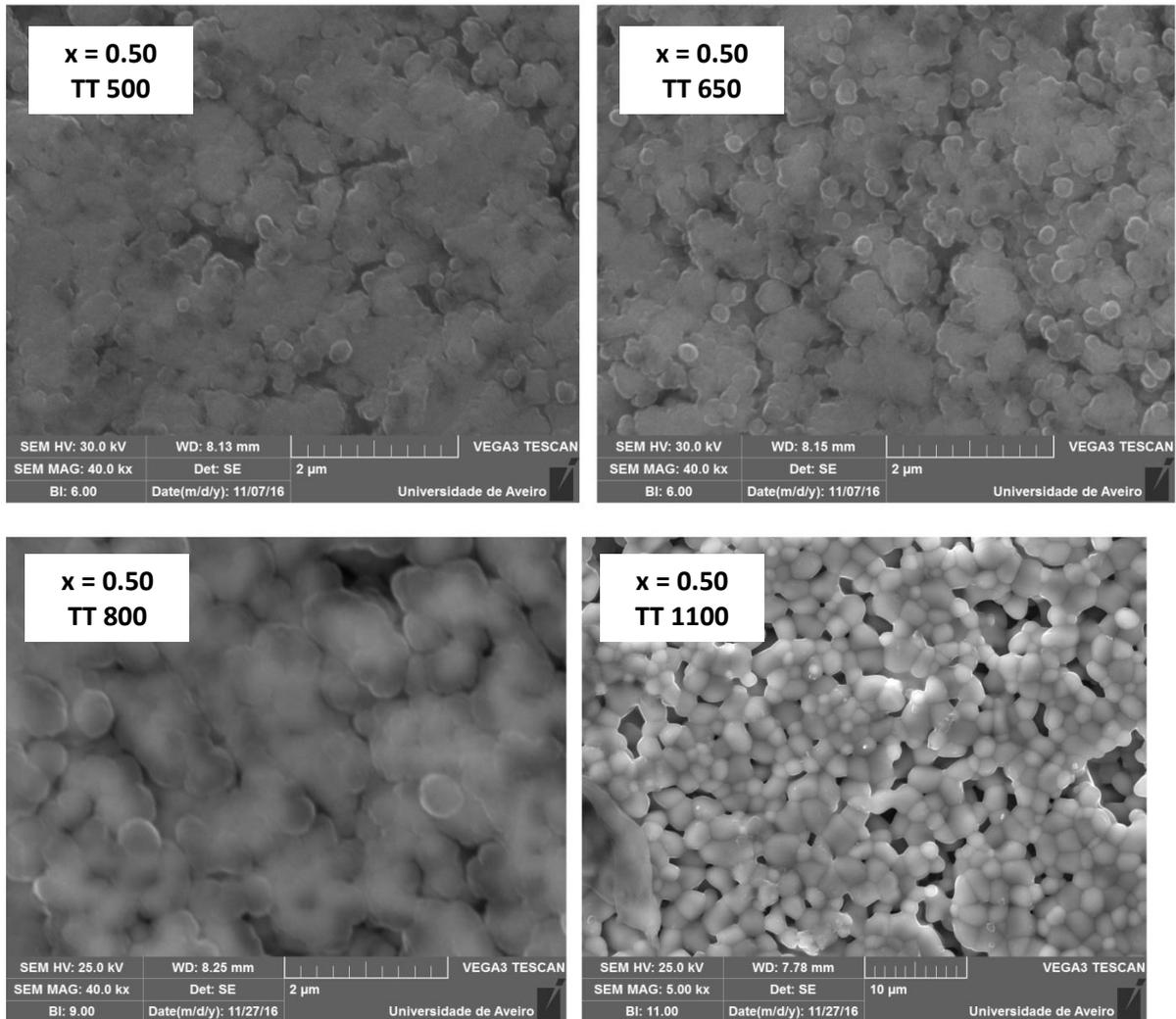


Figura 5.7 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, com $x = 0.50$, com ampliação de 5000 (amostra tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$) e 40000 vezes (amostras tratadas a 500 , 650 e $800\text{ }^\circ\text{C}$).

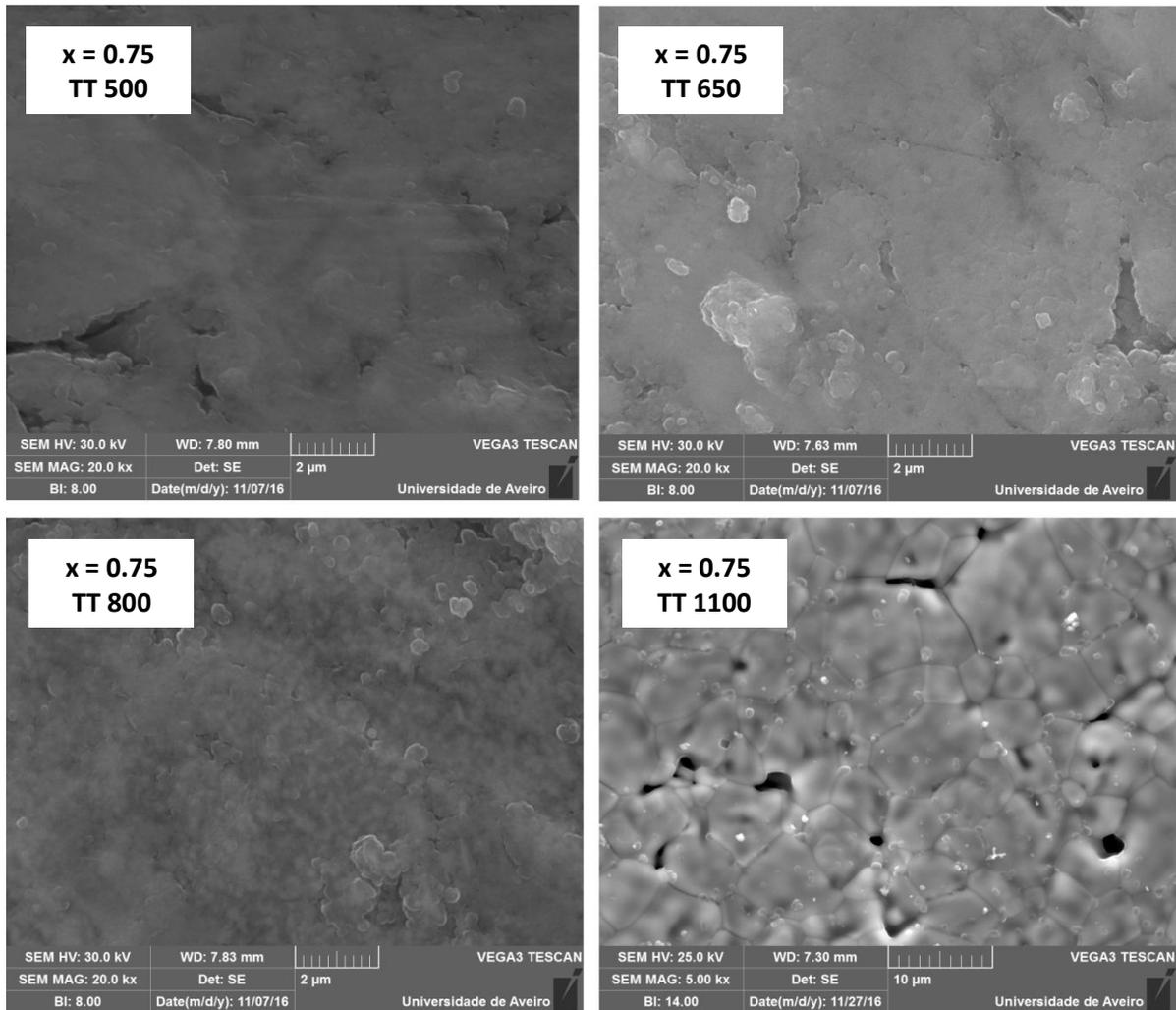


Figura 5.8 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, com $x = 0.75$, com ampliação de 5000 (amostra tratada a 1100 °C) e 20000 (amostras tratadas a 500, 650 e 800 °C).

5.4. Caracterização elétrica

5.4.1. Caracterização dielétrica na gama das micro-ondas

Na figura 5.9 apresentam-se os valores calculados para a constante dielétrica das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, com $0.25 \leq x \leq 0.75$, em função da temperatura de tratamento. Mais uma vez, os dados experimentais sugerem que o aumento da densidade é determinante para o aumento da constante dielétrica.

A análise do gráfico permite verificar que, para temperaturas de tratamento até 800 °C, e independentemente da porção de ferro, os valores de ϵ' não sofrem variações significativas. No entanto, para a temperatura de tratamento mais elevada, 1100 °C, é visível um aumento bastante expressivo da constante dielétrica, com a amostra com $x = 0.75$ a apresentar o valor mais elevado. Este aumento de ϵ' poderá estar relacionado com a morfologia das amostras, pois foi também para esta temperatura de tratamento que se verificou o aumento do tamanho de grão mais expressivo. Assim, é possível inferir que o aumento da densidade e o aumento do tamanho de grão, e conseqüente diminuição do número de fronteiras de grão, são os fatores determinantes para o aumento de ϵ'

Analisando agora as amostras que apresentam as mesmas fases cristalinas na sua constituição, é possível fazer quatro análises distintas:

- as amostras com $x = 0.25$ e 0.50 , tratadas a 500 °C, são ambas constituídas pela fase $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$. Têm valores de ϵ' muito próximos, o que significa que o aumento do teor de ferro não influenciou os valores da constante dielétrica de forma expressiva;
- as amostras com $x = 0.25$ e 0.50 , tratadas a 650 °C, são ambas constituídas pelas fases $\alpha\text{-BiNbO}_4$ e $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$. Também neste caso os valores de ϵ' são idênticos, corroborando a inferência anterior, de que o teor de ferro não influenciou os valores da constante dielétrica;
- as amostras com $x = 0.75$, tratadas a 650 e 800 °C, são ambas constituídas pelas fases FeNbO_4 e Bi_2O_3 . Neste caso verifica-se que o aumento da temperatura promove o aumento ligeiro da constante dielétrica, apesar de se verificar uma diminuição da densidade. Esta tendência poderá estar relacionada com o aumento da fase FeNbO_4 em detrimento de Bi_2O_3 .
- as amostras com $x = 0.50$, tratadas a 800 e 1100 °C, são ambas constituídas pelas fases FeNbO_4 e $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$. Neste caso verifica-se que o aumento da temperatura promove um aumento expressivo da constante dielétrica. Este aumento poderá estar relacionado com o aumento do tamanho de grão e/ou com o aumento, expressivo, da densidade.

Na figura 5.10 apresentam-se os valores das perdas das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, com $0.25 \leq x \leq 0.75$, em função da temperatura de tratamento.

É possível verificar que a tendência apresentada pelos valores de ϵ'' é muito semelhante à da constante dielétrica, com a exceção das amostras tratadas a 1100 °C. Seria exepetável que o aumento do tamanho de grão, e conseqüente diminuição do número de fronteiras de grão por unidade de volume, promovesse uma diminuição dos valores de ϵ'' , uma vez que as fronteiras de grão são fontes de perdas [7]. Os resultados obtidos contrariam esta hipótese, uma vez que os valores de ϵ'' aumentam para as amostras tratadas a 1100 °C, em particular no caso da amostra

com $x = 0.75$. Há diversos estudos [8] em que os resultados apresentados também contrastam com a hipótese mais comum, diminuição das perdas com o aumento do tamanho de grão, em particular quando se tratam de sistemas mais complexos, que apresentam variações de outros fatores, como a densidade, a porosidade e a presença de impurezas. No caso particular da amostra com $x = 0.75$, o aumento acentuado das perdas poderá ser justificado pela formação da fase $\text{Bi}_{15}\text{NbO}_{25}$.

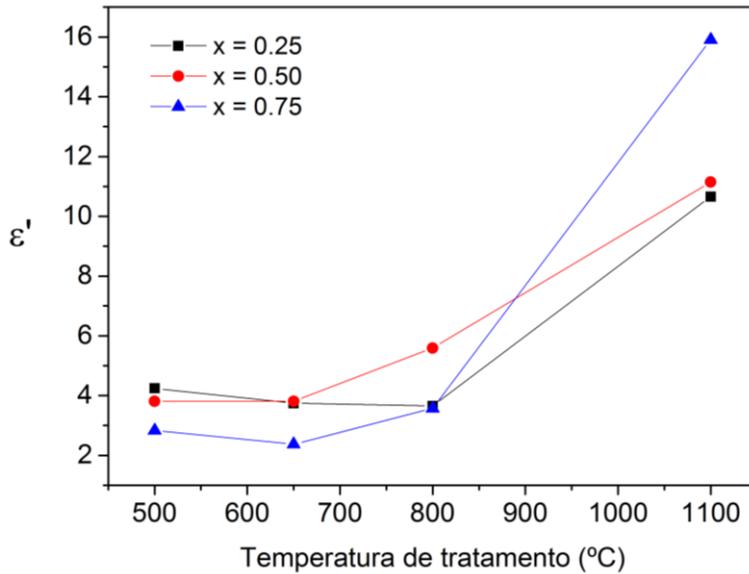


Figura 5.9 - Valores calculados para ϵ' , à temperatura de 300 K.

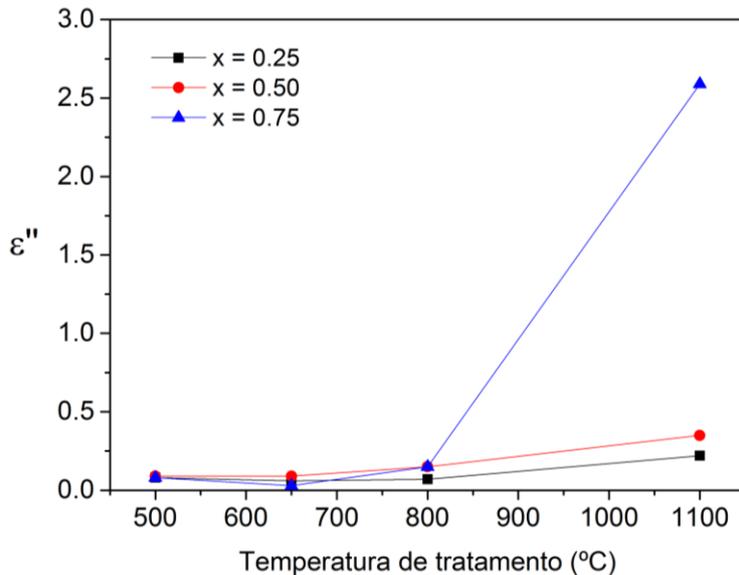


Figura 5.10 - Valores calculados para ϵ'' , à temperatura de 300 K.

5.4.2. Caracterização dielétrica na gama das radiofrequências

Na figura 5.11 apresenta-se a parte real da permissividade elétrica, em função da temperatura, determinada à frequência constante de 100 kHz.

Constata-se que, independentemente do valor de x , as amostras tratadas a 500 e 650 °C, apresentam uma evolução semelhante, com o valor de ϵ' a aumentar com o aumento da temperatura. Já nas amostras tratadas a 800 e 1100 °C, o valor de ϵ' mantém-se praticamente constante com o aumento da temperatura.

Quando $x = 0.25$ e 0.50 , a amostra tratada a 1100 °C apresenta os valores de ϵ' mais elevados, porém, quando $x = 0.75$ esta tendência inverte-se, sendo esta amostra aquela que apresenta a constante dielétrica mais baixa.

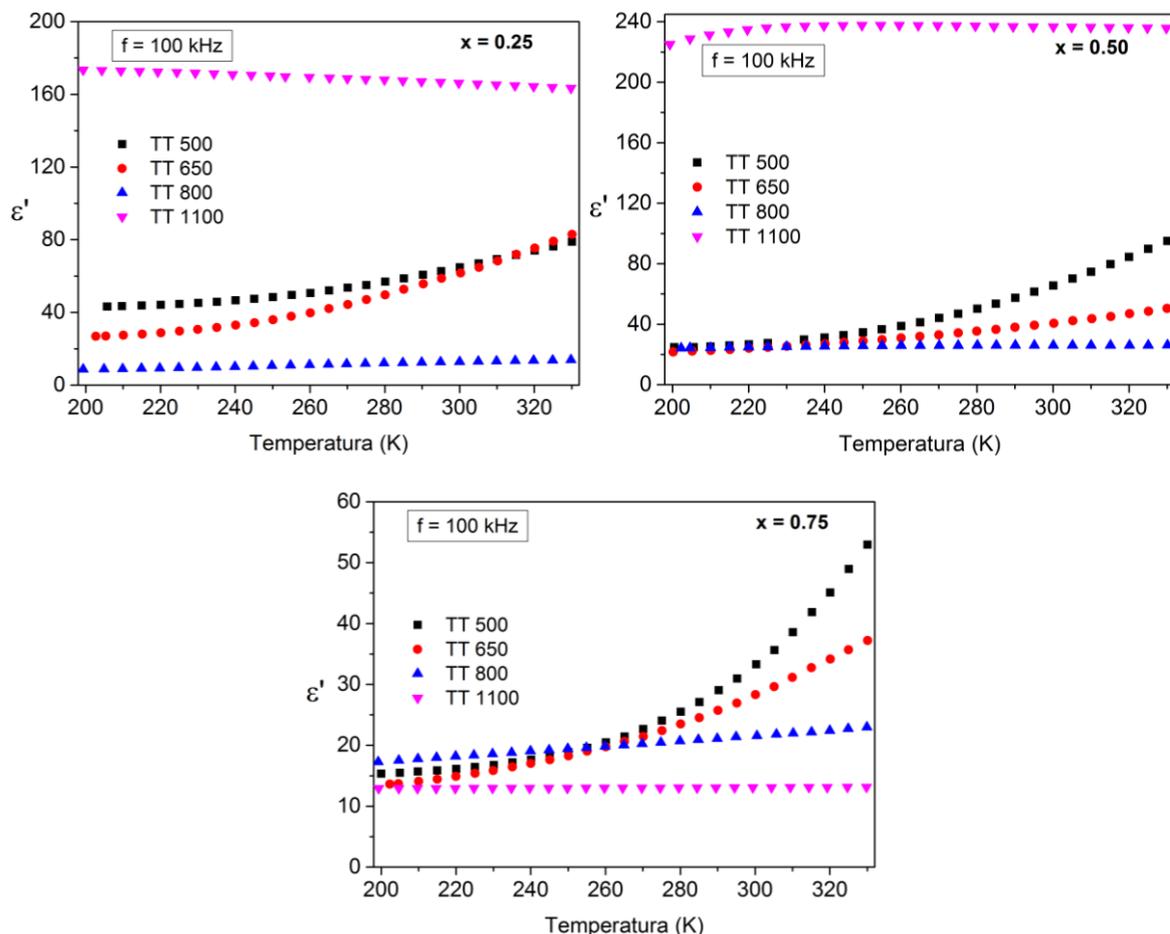


Figura 5.11 - Constante dielétrica, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz.

Na figura 5.12 apresenta-se a parte imaginária da permissividade elétrica, em função da temperatura, determinada à frequência constante de 100 kHz.

Verifica-se que, também neste, caso as amostras tratadas a 500 e 650 °C apresentam um comportamento similar, com os valores de ϵ'' a aumentarem com a temperatura. São também estas amostras que apresentam as maiores perdas.

As restantes amostras apresentam valores de ϵ'' praticamente independentes da temperatura, exceto no caso da amostra com $x = 0.50$ tratada a 1100 °C, cujas perdas diminuem inicialmente com a temperatura, tendendo posteriormente para um valor constante.

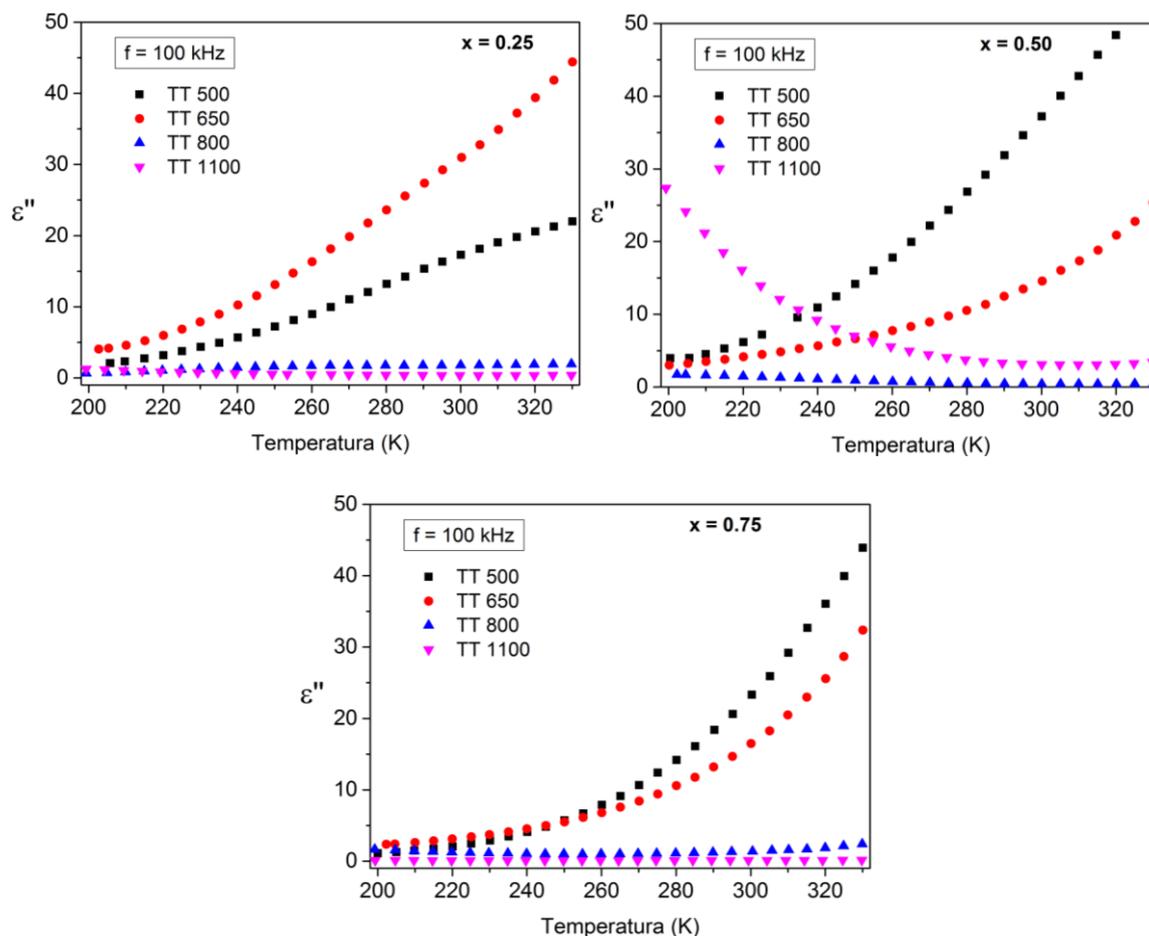


Figura 5.12 - Perdas dielétricas, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz.

Na figura 5.13 apresenta-se a constante dielétrica, em função da frequência, e na figura 5.14 as perdas, também em função da frequência, ambas determinadas à temperatura constante de 300 K.

Mais uma vez, é possível identificar duas tendências distintas, independentemente do valor de x . Nas amostras tratadas a 500 e 650 °C, os valores de ϵ' e de ϵ'' diminuem

acentuadamente com o aumento da frequência, enquanto que nas restantes amostras estes valores permanecem praticamente constantes.

Assim, é possível inferir que estas propriedades dielétricas são fortemente influenciadas pela morfologia das amostras, independentemente das fases que as constituem.

Relativamente ao tratamento térmico de 1100 °C, para $x = 0.25$ e 0.50, as amostras apresentam valores de ϵ' elevados, porém, quando $x = 0.75$ os valores da constante dielétrica diminuem drasticamente. Esta alteração dever-se-á à diferença de cristalinidade, que é inferior na amostra com maior teor de ferro, como se pode constatar nos difratogramas da figura 5.3.

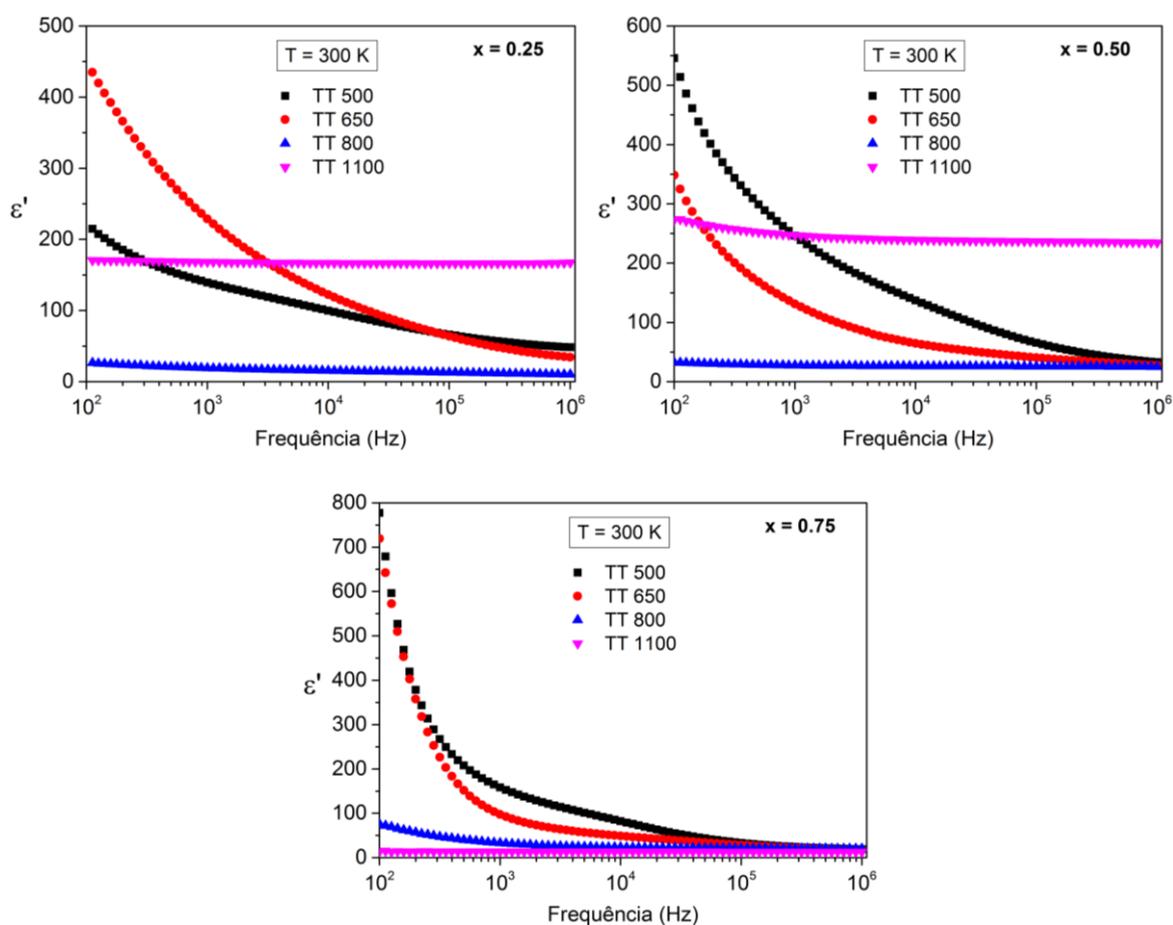


Figura 5.13 - Constante dielétrica, em função da frequência, determinada à temperatura constante de 300 K.

À semelhança da interpretação efetuada para a gama das micro-ondas, é possível analisar as amostras que apresentam as mesmas fases cristalinas na sua constituição:

- amostras com $x = 0.25$ e 0.50 , tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$: verifica-se que, para baixas frequências, a amostra com maior teor de ferro apresenta valores de ϵ' muito superiores, porém, com o aumento da frequência, verifica-se que também é esta a amostra que regista uma diminuição mais acentuada destes valores, apresentando, a 1 MHz , $\epsilon' = 33$, enquanto que a amostra com $x = 0.25$ tem, a esta frequência, $\epsilon' = 48$. Assim, pode inferir-se que esta evolução não contrasta com os valores medidos na gama das micro-ondas;
- amostras com $x = 0.25$ e 0.50 , tratadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$: neste caso, o aumento do teor de ferro promove uma diminuição acentuada da constante dielétrica, quando medida a baixas frequências. Com o aumento da frequência, estes valores tendem a estabilizar, pelo que esta evolução está de acordo com os valores medidos na gama das micro-ondas;
- amostras com $x = 0.75$, tratadas a 650 e $800\text{ }^\circ\text{C}$: verifica-se que, para baixas frequências, a amostra tratada a $650\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta valores de ϵ' muito superiores, porém, com o aumento da frequência, verifica-se que também é esta a amostra que regista uma diminuição mais acentuada destes valores, apresentando, a 1 MHz , $\epsilon' = 17$, enquanto que a amostra tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ tem, a esta frequência, $\epsilon' = 20$. Assim, pode deduzir-se que esta evolução não contrasta com os valores medidos na gama das micro-ondas;
- amostras com $x = 0.50$, tratadas a 800 e $1100\text{ }^\circ\text{C}$: à semelhança dos valores medidos na gama das micro-ondas, verifica-se que o aumento da temperatura promove um aumento significativo da constante dielétrica, justificado pelo o aumento do tamanho de grão e/ou pelo aumento, expressivo, da densidade.

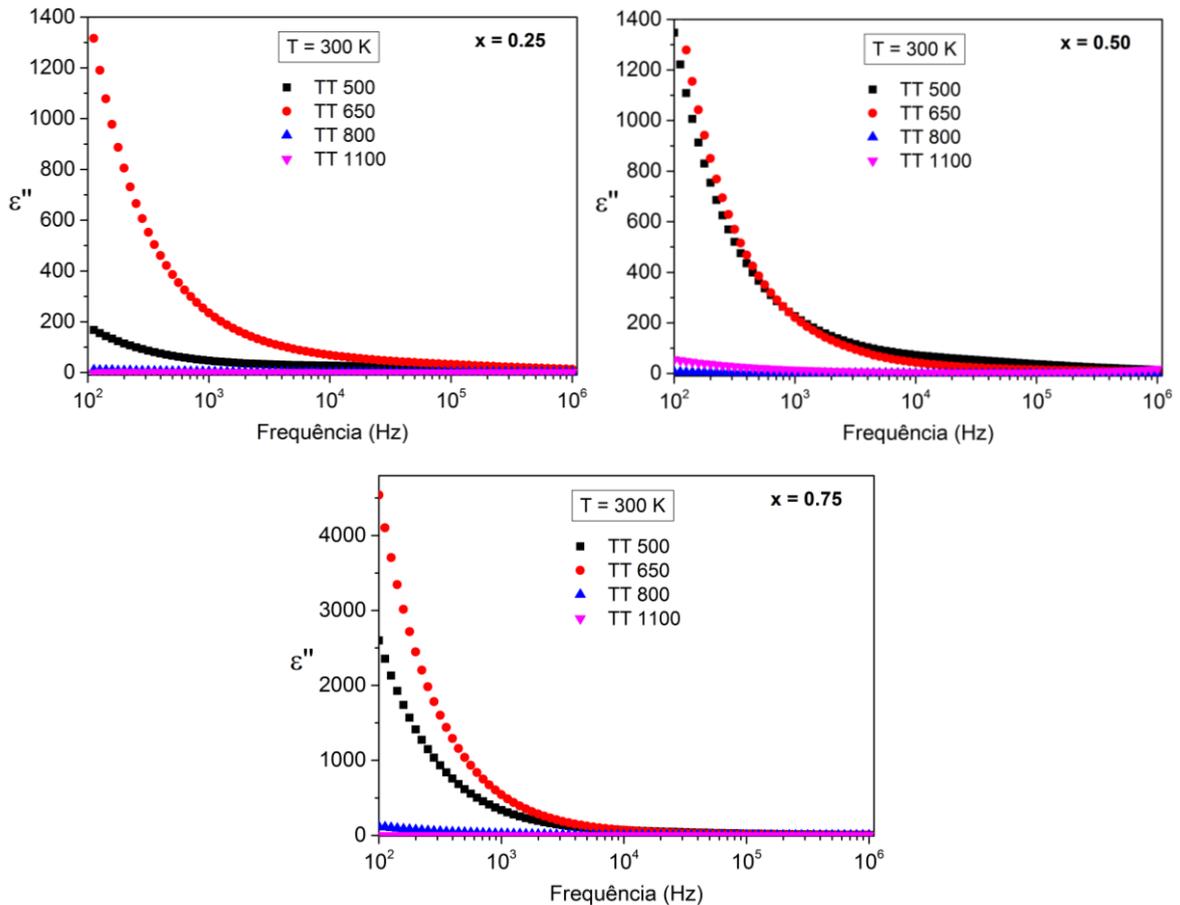


Figura 5.14 - Perdas dielétricas, em função da frequência, determinadas à temperatura constante de 300 K.

Nas figuras 5.15 a 5.16 encontra-se representada a parte imaginária do módulo complexo em função da frequência, (a), e a parte imaginária do módulo em função da parte real, (b), para cada uma das amostras em estudo.

A presença de relaxações dielétricas foi estudada através do formalismo do módulo dielétrico, uma vez que, recorrendo ao formalismo da permitividade, a presença deste fenómeno não era perceptível.

Analisando as curvas obtidas, constata-se que os fenómenos de relaxação observados são termicamente ativados, deslocando-se para frequências mais elevadas com o aumento da temperatura.

Os tempos de relaxação foram obtidos por ajuste dos dados experimentais, recorrendo ao software *Winfit* [9].

A análise das representações da parte imaginária do módulo dielétrico em função da parte real, representações de Nyquist, permite visualizar gráficos que apresentam a forma de um semicírculo descentrado e simétrico, com um perfil que confirma que o modelo de Cole-Cole, uma vez que o centro do semicírculo está localizado abaixo do eixo de M' [10].

Analisando a figura 5.15, relativa à amostra com $x = 0.25$, tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$, identificam-se duas relaxações. O processo que ocorre a baixa frequência é visível apenas para as temperaturas mais elevadas, enquanto que a relaxação que ocorre a frequências mais elevadas abrange todas as temperaturas da gama em estudo.

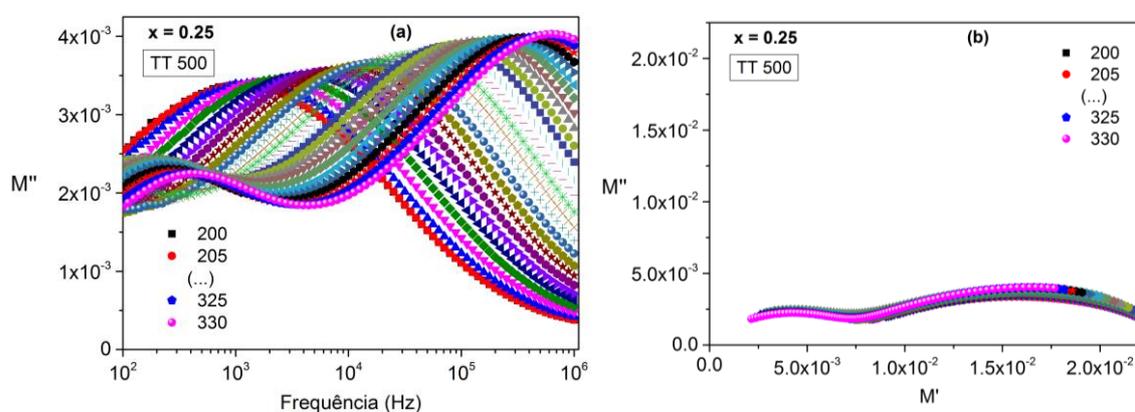


Figura 5.15 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.25$, tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Na figura 5.16, referente à amostra com $x = 0.25$, tratada a $650\text{ }^\circ\text{C}$, identificam-se também duas relaxações. À semelhança da amostra anterior, o processo que ocorre a baixa frequência é visível apenas para as temperaturas mais elevadas, enquanto que a relaxação que ocorre a frequências mais elevadas abrange praticamente todas as temperaturas da gama em estudo.

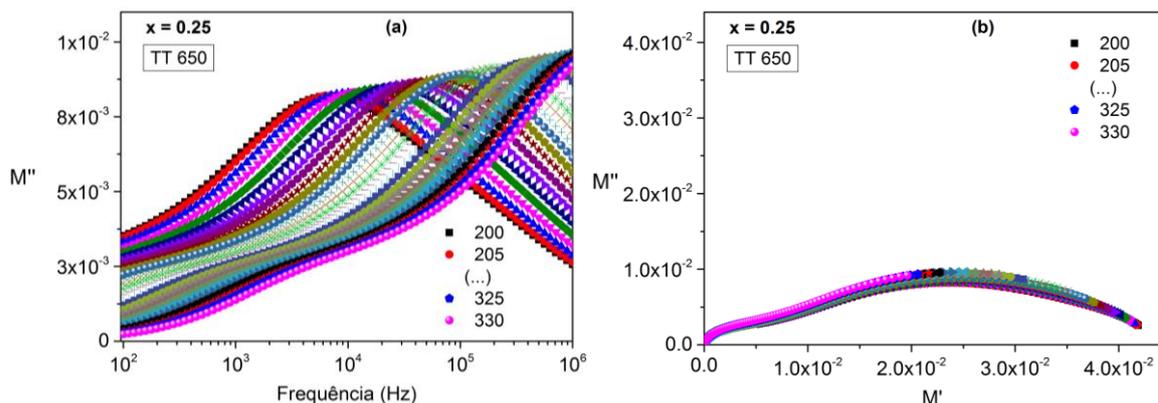


Figura 5.16 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.25$, tratada a $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Na figura 5.17, relativa à amostra com $x = 0.25$, tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}$, identificam-se também duas relaxações, com um comportamento similar aos casos já descritos.

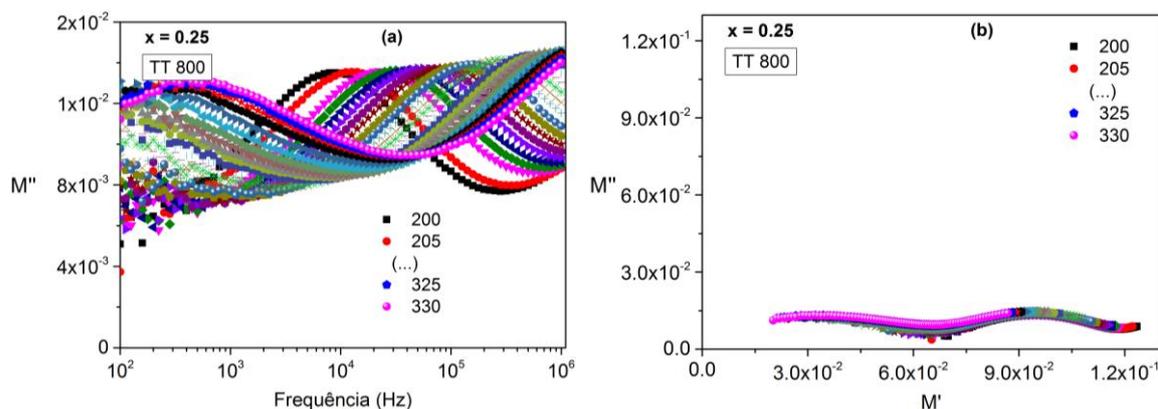


Figura 5.17 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.25$, tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

No gráfico da figura 5.18, respeitante à amostra com $x = 0.25$, tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se apenas um processo de relaxação na gama de frequências em estudo. Esta relaxação ocorre a baixa frequência, visível apenas para as temperaturas mais elevadas. Prevê-se ainda a existência de uma outra relaxação, mas esta ocorrerá para frequências superiores às da gama em estudo.

Esta diferença de comportamento poderá dever-se ao facto desta ser a única amostra a apresentar as fases $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ e BiFeO_3 , ou devido ao facto deste tratamento térmico promover um aumento significativo da densidade e do tamanho de grão.

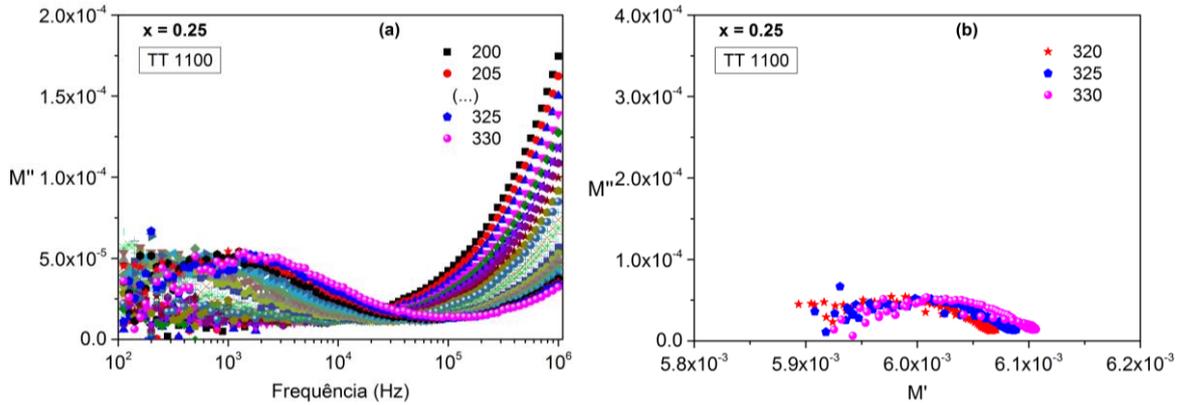


Figura 5.18 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.25$, tratada a 1100 °C .

A figura 5.19, relativa à amostra com $x = 0.50$, tratada a 500 °C , observam-se novamente duas relaxações, uma que ocorre a baixa frequência para temperaturas mais elevadas, e outra que ocorre a frequências mais elevadas, abrangendo praticamente todas as temperaturas da gama em estudo.

Esta amostra apresenta um comportamento semelhante ao da amostra com $x = 0.25$, tratada a 500 °C , o que seria previsível, uma vez que apresentam a mesma estrutura, apenas com a fase $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$, e têm densidade e morfologia semelhantes.

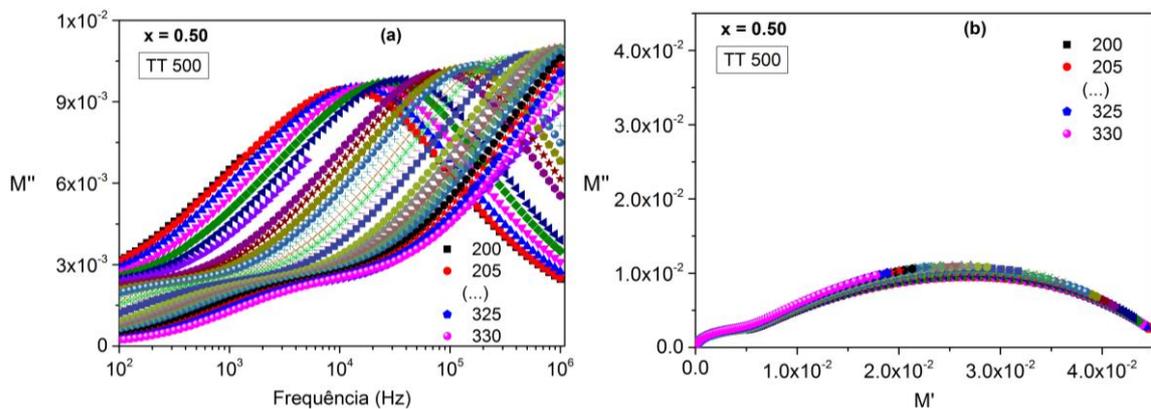


Figura 5.19 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.50$, tratada a 500 °C .

Na figura 5.20, referente à amostra com $x = 0.50$, tratada a 650 °C , observam-se também duas relaxações, no entanto, neste caso é a relaxação visível a baixa frequência que abrange

grande parte da gama de temperaturas em estudo, enquanto que a relaxação que começa a manifestar-se a mais de 100 kHz é visível apenas para temperaturas mais baixas.

Esta amostra apresenta um comportamento distinto da amostra com $x = 0.25$, tratada a 650 °C, apesar de terem as mesmas fases na sua constituição, assim como densidade e morfologia semelhantes. Esta diferença poder-se-á atribuir ao aumento do teor de ferro na amostra com $x = 0.50$.

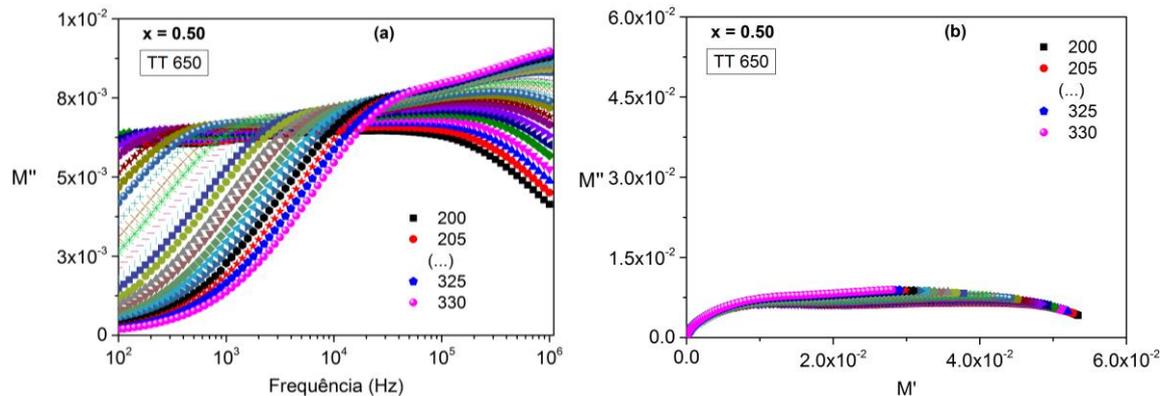


Figura 5.20 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.50$, tratada a 650 °C.

A figura 5.21, respeitante à amostra com $x = 0.50$, tratada a 800 °C, observam-se novamente duas relaxações, uma que ocorre a baixa frequência, visível apenas para temperaturas mais elevadas, e outra que ocorre a frequências mais elevadas, sendo apenas visível para as temperaturas inferiores.

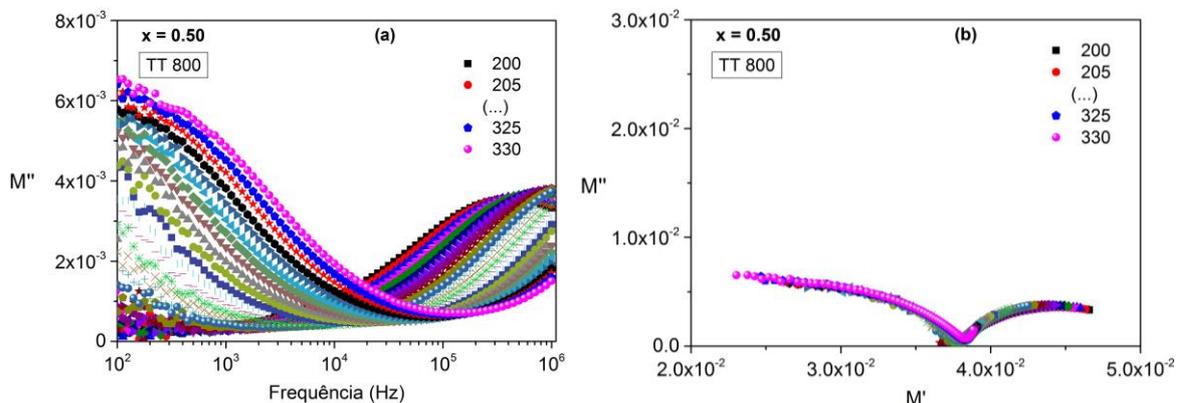


Figura 5.21 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.50$, tratada a 800 °C.

No gráfico da figura 5.22, relativo à amostra com $x = 0.50$, tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, percebe-se que existem dois fenómenos de relaxação, porém, tanto a relaxação de baixa frequência como a de alta frequência, ocorrem fora da gama de frequências em estudo.

Comparando esta amostra com a anterior, uma vez que são ambas constituídas pelas mesmas fases, verifica-se que o comportamento de M'' em função da frequência é similar, com a diferença das relaxações não serem visíveis na gama de frequências em estudo. Esta diferença poderá ser atribuída ao significativo crescimento de grão promovido pelo tratamento térmico de $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

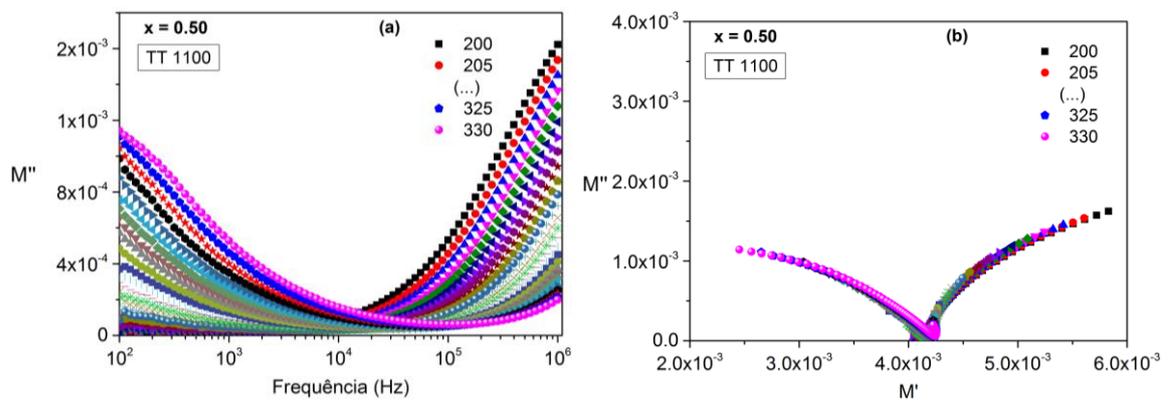


Figura 5.22 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.50$, tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

A figura 5.23, referente à amostra com $x = 0.75$, tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$, observam-se novamente duas relaxações, uma que ocorre a baixa frequência, visível para temperaturas mais elevadas, e outra que ocorre a frequências mais elevadas, abrangendo todas as temperaturas da gama em estudo.

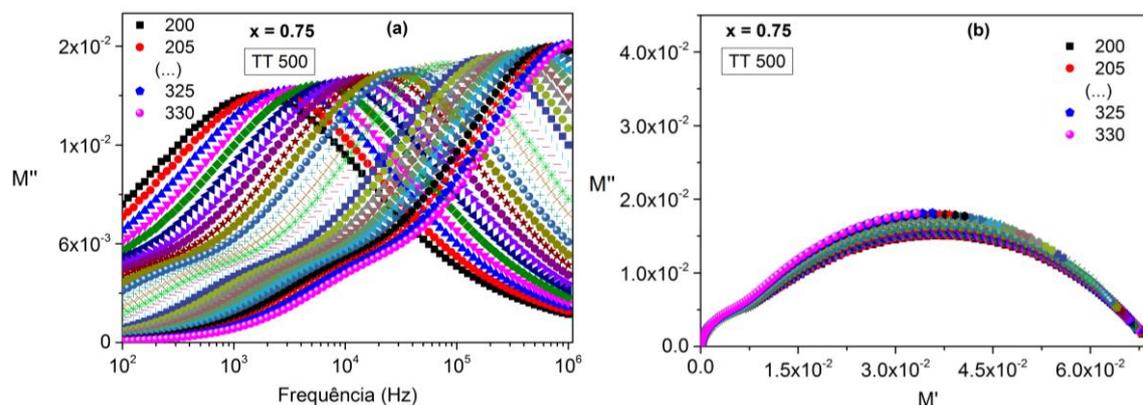


Figura 5.23 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.75$, tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Na figura 5.24, relativa à amostra com $x = 0.75$, tratada a $650\text{ }^\circ\text{C}$, observam-se também duas relaxações, no entanto, neste caso é a relaxação visível a baixa frequência que abrange grande parte da gama de temperaturas em estudo, enquanto que a relaxação que começa a manifestar-se a cerca de 100 kHz é visível apenas para temperaturas mais baixas.

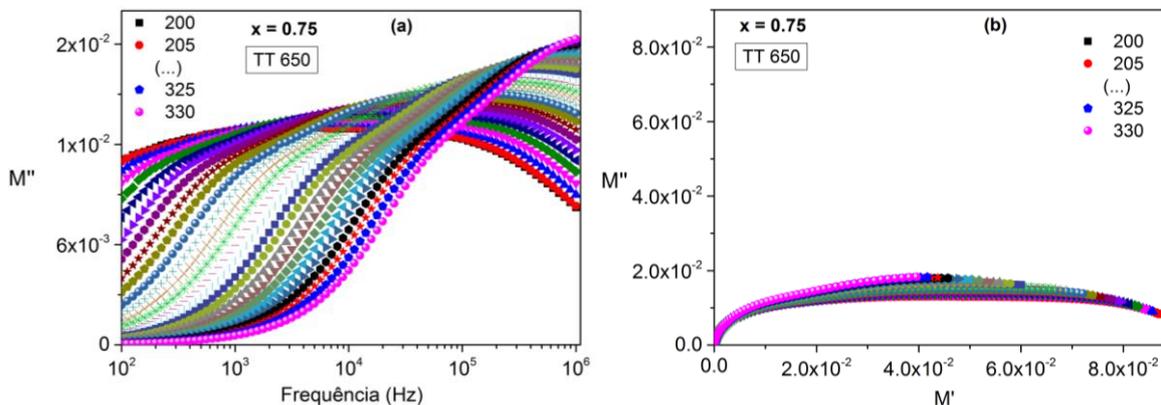


Figura 5.24 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.75$, tratada a $650\text{ }^\circ\text{C}$.

No gráfico da figura 5.25, relativo à amostra com $x = 0.75$, tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se apenas um processo de relaxação na gama de frequências em estudo. Esta relaxação ocorre a baixa frequência, visível para as temperaturas mais elevadas. Prevê-se ainda a existência de uma outra relaxação, mas esta ocorrerá para frequências superiores às da gama em estudo.

A presente amostra apresenta um comportamento bastante diferente daquele que foi observado para a amostra com $x = 0.75$, tratada a $650\text{ }^\circ\text{C}$, apesar de apresentarem as mesmas fases na sua constituição e morfologia semelhante. Esta diferença poderá dever-se à diminuição de densidade promovida pelo tratamento a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

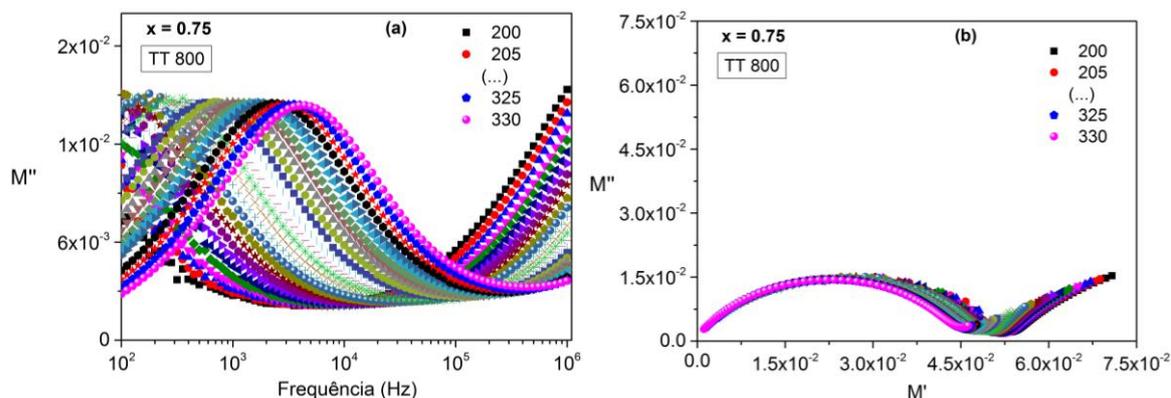


Figura 5.25 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.75$, tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Na figura 5.26, respeitante à amostra com $x = 0.75$, tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se apenas um processo de relaxação na gama de frequências em estudo. Esta relaxação ocorre a baixa frequência, visível apenas para as temperaturas mais elevadas.

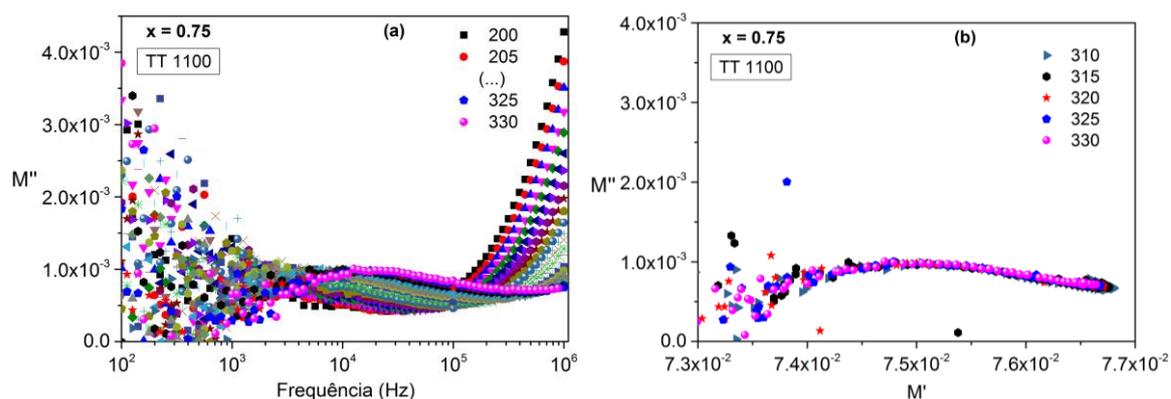


Figura 5.26 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.75$, tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

A representação logarítmica da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura, tal como se apresenta na figura 5.27, permite o cálculo das energias de ativação, recorrendo à equação (2.32).

No caso das amostras tratadas a 800 °C, só foi possível determinar a energia de ativação de um dos processos de relaxação, uma vez que não se conseguiam ter pontos suficientes para a representação logarítmica da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura e consequente cálculo da energia de ativação.

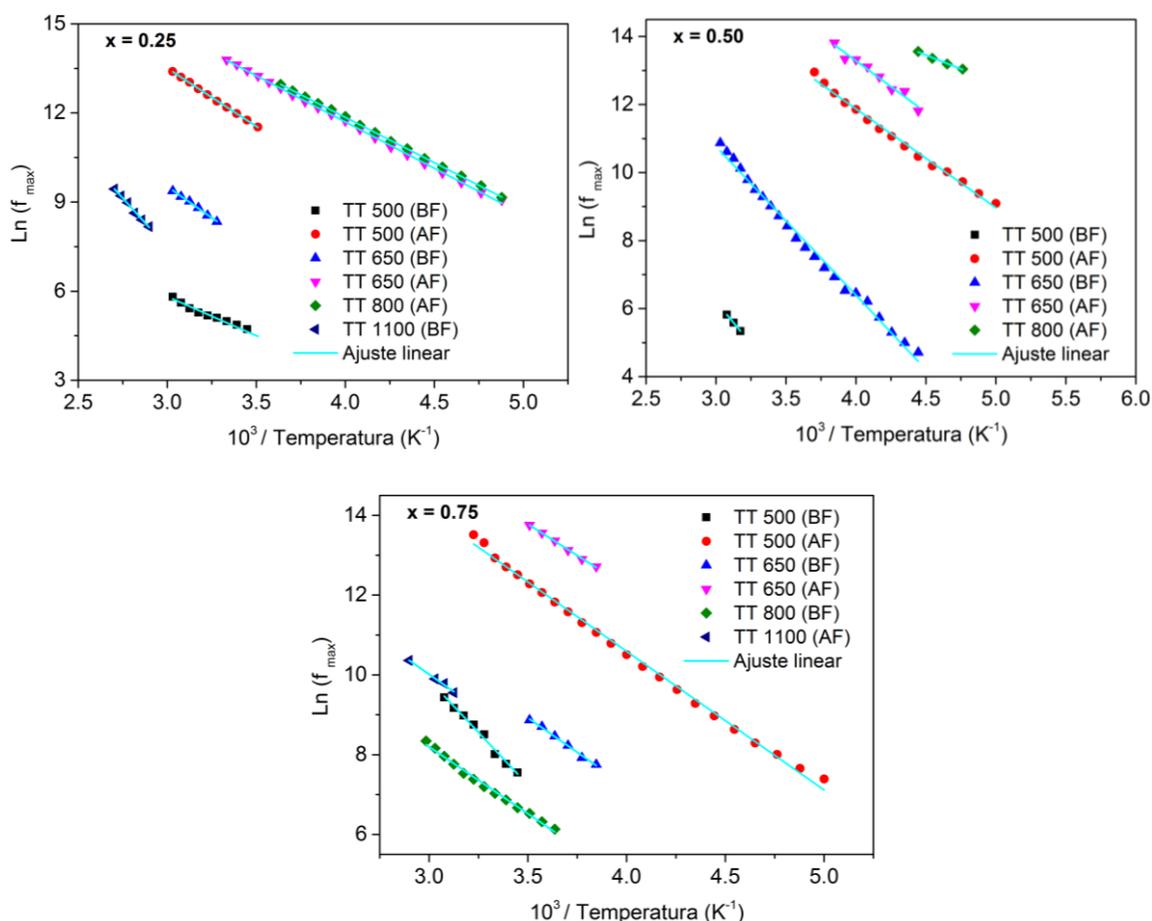


Figura 5.27 - Representação de Arrhenius da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura, diferenciando os processos que ocorrem a baixa frequência (BF) e a alta frequência (AF).

Na tabela 5.2 apresentam-se os valores das energias de ativação calculados.

Confrontando a informação estrutural, presente na tabela 5.1, com os valores calculados para as energias de ativação, é possível fazer as seguintes observações:

- nas amostras com $x = 0.25$ e $x = 0.50$, tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, que apresentam na sua constituição apenas a fase $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$, a energia de ativação da relaxação de baixa frequência aumenta com o aumento do teor de ferro, enquanto que a energia de ativação do processo de relaxação que ocorre a alta frequência apresenta a tendência oposta;

- nas amostras com $x = 0.25$ e $x = 0.50$, tratadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$, que para além da fase $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$ também apresentam $\alpha\text{-BiNbO}_4$, os valores das energias de ativação dos processos ocorridos a baixa e alta frequência são muito próximos, indicando que o aumento do teor de ferro não influencia, neste caso, os valores das energias de ativação;

- no caso das amostras com $x = 0.50$, tratadas a 800 e $1100\text{ }^\circ\text{C}$, que apresentam as fases $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ e FeNbO_4 , não é possível estabelecer comparações entre os valores das respetivas energias de ativação, pois no caso da amostra tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, os fenómenos de relaxação ocorreram fora da gama de frequências deste estudo;

- por fim, no caso das amostras com $x = 0.75$, tratadas a 650 e $800\text{ }^\circ\text{C}$, compostas pelas fases FeNbO_4 e Bi_2O_3 , nas quais só é possível comparar os valores das energias de ativação do processo que ocorre a baixa frequência, verifica-se que o aumento da temperatura de tratamento não influenciou, de forma significativa, estes valores.

Tabela 5.2 - Valores da energia de ativação dos processos de relaxação, distinguindo os processos que ocorrem a baixa frequência (BF) e a alta frequência (AF).

x	TT 500	TT 650	TT 800	TT 1100
0.25	0.21 ± 0.01 (BF)	0.36 ± 0.01 (BF)	————— (BF)	0.57 ± 0.01 (BF)
	0.34 ± 0.01 (AF)	0.27 ± 0.01 (AF)	0.26 ± 0.01 (AF)	x
0.50	0.43 ± 0.01 (BF)	0.38 ± 0.01 (BF)	————— (BF)	x
	0.25 ± 0.01 (AF)	0.26 ± 0.01 (AF)	0.14 ± 0.01 (AF)	x
0.75	0.45 ± 0.01 (BF)	0.30 ± 0.01 (BF)	0.30 ± 0.01 (BF)	x
	0.30 ± 0.01 (AF)	0.27 ± 0.01 (AF)	————— (AF)	0.309 ± 0.01 (AF)

5.5. Análise e discussão

A substituição do ião bismuto pelo ião ferro foi bem sucedida, uma vez que se formaram as duas fases não estequiométricas $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$ e $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$.

Além disso, é possível concluir que a introdução de ferro inibe a formação do $\beta\text{-BiNbO}_4$ de baixa temperatura, retarda a formação de $\alpha\text{-BiNbO}_4$ para $650\text{ }^\circ\text{C}$ e retarda para temperaturas superiores a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, ou inibe mesmo, a formação do $\beta\text{-BiNbO}_4$ de alta temperatura.

O aumento da temperatura de tratamento resultou também no aumento do tamanho de grão, independentemente do teor de ferro presente.

Relativamente às propriedades elétricas das amostras preparadas, a tabela 5.3 resume os valores de ϵ' e a tabela 5.4 os valores de ϵ'' , obtidos para as diferentes amostras, a 300 K .

Quanto à constante dielétrica, é possível identificar duas tendências nos valores calculados. Nas amostras tratadas a 500 e $650\text{ }^\circ\text{C}$, os valores de ϵ' diminuem com a frequência e, nas amostras tratadas a 800 e $1100\text{ }^\circ\text{C}$, estes valores mantêm-se praticamente constantes na gama das radiofrequências, diminuindo depois para a frequência de 2.7 GHz .

De um modo geral, para cada valor de x , as amostras tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ apresentam os menores valores de constante dielétrica, sendo também estas as amostras que apresentam densidades inferiores. O facto da densidade ser inferior permite inferir que a porosidade destas amostras é superior, o que significa que o momento dipolar diminui devido ao aumento da contribuição da porosidade ("ar").

Quanto às perdas, verifica-se que as amostras tratadas a 500 e $650\text{ }^\circ\text{C}$, em particular para baixas frequências, apresentam valores de ϵ'' substancialmente mais elevados do que os valores apresentados pelas restantes amostras.

Confrontando agora a informação estrutural, presente na tabela 5.1, com os valores calculados para ϵ' , é possível fazer as seguintes observações:

- nas amostras com $x = 0.25$ e $x = 0.50$, tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, que apresentam na sua constituição apenas a fase $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$, verifica-se que o aumento do teor de ferro contribui para o aumento do valor de ϵ' , porém, apenas para baixa frequência, pois a frequências mais altas é a amostra com $x = 0.50$ que apresenta constante dielétrica superior;

- nas amostras com $x = 0.25$ e $x = 0.50$, tratadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$, que para além da fase $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$ também apresentam $\alpha\text{-BiNbO}_4$, observa-se que o aumento do teor de ferro contribui para a diminuição do valor de ϵ' , porém, na gama das micro-ondas os valores da constante dielétrica das amostras aproximam-se;

- no caso das amostras com $x = 0.50$, tratadas a 800 e 1100 °C, que apresentam as fases $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$ e FeNbO_4 , como já foi referido, na gama das radiofrequências, os valores de ϵ' permanecem aproximadamente constantes, com a amostra tratada a temperatura superior a apresentar valores de constante dielétrica muito mais elevados. Assim, é possível depreender que o expressivo crescimento de grão promovido pelo tratamento térmico, fomenta o aumento dos valores de ϵ' ;

- por fim, no caso das amostras com $x = 0.75$, tratadas a 650 e 800 °C, compostas pelas fases FeNbO_4 e Bi_2O_3 , verifica-se que o tratamento térmico promove a diminuição de ϵ' , mas apenas para baixa frequência.

Tabela 5.3 - Valores de ϵ' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

x	TT (°C)	$\epsilon' \pm \Delta\epsilon'$			
		1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
0.25	500	137 ± 4	65 ± 2	48 ± 2	4.2 ± 0.4
	650	222 ± 5	62 ± 2	34 ± 1	3.7 ± 0.4
	800	19 ± 1	13 ± 1	10 ± 1	3.7 ± 0.4
	1100	168 ± 5	166 ± 5	168 ± 5	11 ± 1
0.50	500	246 ± 6	66 ± 2	33 ± 1	3.8 ± 0.4
	650	131 ± 3	41 ± 1	28 ± 1	3.8 ± 0.4
	800	28 ± 1	26 ± 1	25 ± 1	5.6 ± 0.6
	1100	247 ± 8	237 ± 7	235 ± 7	11 ± 1
0.75	500	158 ± 4	33 ± 1	19 ± 1	2.8 ± 0.3
	650	98 ± 2	28 ± 1	17 ± 1	2.4 ± 0.2
	800	33 ± 1	22 ± 1	20 ± 1	3.6 ± 0.4
	1100	14 ± 2	13 ± 2	13 ± 2	16 ± 2

A informação estrutural, presente na tabela 5.1, poderá também ser confrontada com os valores calculados para ϵ'' :

- nas amostras com $x = 0.25$ e $x = 0.50$, tratadas a 500 °C, verifica-se que o aumento do teor de ferro contribui para um aumento expressivo das perdas, mais notório para baixas frequências;

- nas amostras com $x = 0.25$ e $x = 0.50$, tratadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se que o aumento do teor de ferro não influencia de forma significativa os valores de ϵ'' ;

- no caso das amostras com $x = 0.50$, tratadas a 800 e $1100\text{ }^\circ\text{C}$, a amostra tratada a temperatura superior apresenta perdas mais elevadas. Assim, é possível depreender que o expressivo crescimento de grão promovido pelo tratamento térmico, fomenta o aumento dos valores de ϵ'' ;

- por fim, no caso das amostras com $x = 0.75$, tratadas a 650 e $800\text{ }^\circ\text{C}$, verifica-se que o tratamento térmico promove a diminuição de ϵ'' , em particular em gamas de frequência mais baixa.

Tabela 5.4 - Valores de ϵ'' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz , 100 kHz , 1 MHz e 2.7 GHz , a 300 K .

x	TT ($^\circ\text{C}$)	$\epsilon'' \pm \Delta\epsilon''$			
		1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
0.25	500	45 ± 3	17 ± 1	7.6 ± 0.5	0.083 ± 0.008
	650	$(22 \pm 2) \times 10^1$	31 ± 2	12.3 ± 0.9	0.062 ± 0.006
	800	3.9 ± 0.3	1.8 ± 0.1	1.6 ± 0.1	0.074 ± 0.007
	1100	1.40 ± 0.07	0.37 ± 0.02	1.17 ± 0.06	0.23 ± 0.02
0.50	500	$(23 \pm 1) \times 10^1$	37 ± 2	14.2 ± 0.9	0.094 ± 0.009
	650	$(22 \pm 2) \times 10^1$	15 ± 1	7.1 ± 0.5	0.093 ± 0.009
	800	2.1 ± 0.1	0.42 ± 0.03	1.4 ± 0.1	0.15 ± 0.02
	1100	14.1 ± 0.8	3.1 ± 0.2	18 ± 1	0.35 ± 0.04
0.75	500	$(34 \pm 2) \times 10^1$	23 ± 1	6.2 ± 0.4	0.081 ± 0.008
	650	$(54 \pm 4) \times 10^1$	16 ± 1	5.8 ± 0.4	0.032 ± 0.003
	800	24 ± 1	1.38 ± 0.07	1.78 ± 0.09	0.15 ± 0.02
	1100	0.082 ± 0.003	0.112 ± 0.004	0.144 ± 0.006	2.6 ± 0.3

Na tabela 5.5 apresentam-se os valores da tangente de perdas, $tg\delta$, obtidos para as diferentes amostras, à temperatura de 300 K , a quatro frequências diferentes. Na figura 5.28 apresentam-se os valores de $tg\delta$, em função da temperatura de tratamento, às mesmas frequências.

Quando $x = 0.25$, verifica-se que no regime de radiofrequências a tangente de perdas segue a mesma tendência, aumentando com o tratamento de $650\text{ }^\circ\text{C}$ e diminuindo com os

tratamentos térmicos seguintes. No regime de micro-ondas a $\text{tg}\delta$ apresenta valores praticamente constantes, independentemente da temperatura de tratamento.

Quando $x = 0.50$ e 0.75 , no regime de radiofrequências, a tangente de perdas diminui com o aumento da temperatura de tratamento, exceto no caso dos valores determinados à frequência de 1 KHz, onde $\text{tg}\delta$ atinge valores máximos com o tratamento de 650 °C. No regime de micro-ondas $\text{tg}\delta$ apresenta novamente valores praticamente constantes, independentemente da temperatura de tratamento.

Quando $x = 0.50$ é apenas na amostra tratada a 650 °C, quando $f = 1$ kHz, que a energia armazenada nas cargas é inferior à energia dissipada, ou seja, que $\text{tg}\delta > 1$. Já nas amostras com $x = 0.75$ esta situação ocorre novamente para a frequência de 1 KHz, mas nas amostras tratadas a 500 e a 650 °C.

Considerando os três conjuntos de amostras, é ainda possível verificar que a tangente de perdas das amostras tratadas a 1100 °C apresenta valores muito próximos, independentemente da frequência em estudo.

Tabela 5.5 - Valores de $\text{tg}\delta$ das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

x	TT (°C)	$\text{tg}\delta \pm \Delta \text{tg}\delta$			
		1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
0.25	500	0.32 ± 0.03	0.27 ± 0.02	0.16 ± 0.01	0.020 ± 0.004
	650	1.0 ± 0.1	0.50 ± 0.05	0.36 ± 0.04	0.017 ± 0.003
	800	0.20 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.15 ± 0.02	0.020 ± 0.004
	1100	0.008 ± 0.001	0.0022 ± 0.0002	0.007 ± 0.001	0.021 ± 0.004
0.50	500	0.9 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.43 ± 0.04	0.025 ± 0.005
	650	1.7 ± 0.2	0.36 ± 0.04	0.26 ± 0.03	0.024 ± 0.005
	800	0.08 ± 0.01	0.016 ± 0.002	0.06 ± 0.01	0.03 ± 0.01
	1100	0.057 ± 0.005	0.013 ± 0.001	0.08 ± 0.01	0.03 ± 0.01
0.75	500	2.1 ± 0.2	0.7 ± 0.1	0.33 ± 0.04	0.03 ± 0.01
	650	5.5 ± 0.5	0.6 ± 0.1	0.33 ± 0.04	0.013 ± 0.002
	800	0.7 ± 0.1	0.06 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.04 ± 0.01
	1100	0.006 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.011 ± 0.002	0.16 ± 0.04

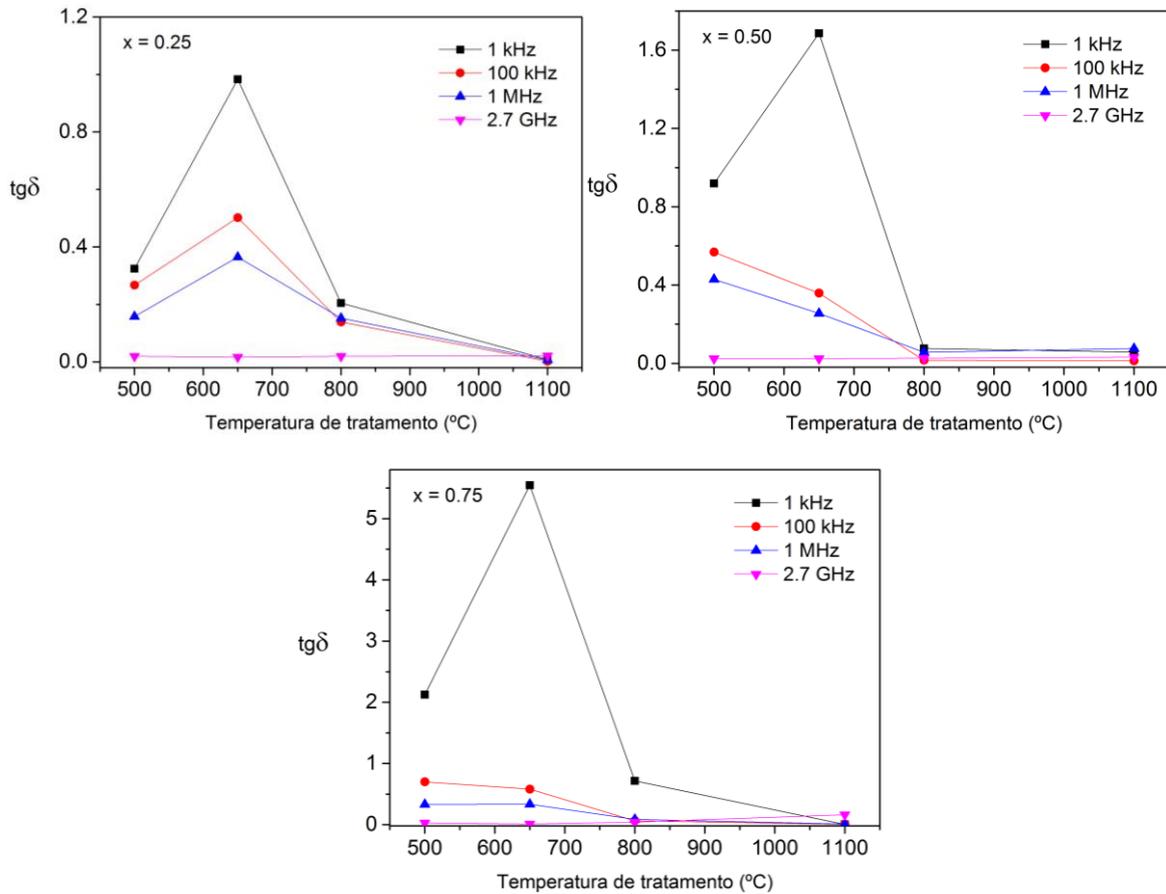


Figura 5.28 - Tangente de perdas, em função da temperatura de tratamento, para as frequências de 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

5.6. Referências

- [1] R. Radha, H. Muthurajan, N. K. Rao, S. Pradhan, U. N. Gupta, R. K. Jha, S. A. Mirji and V. Ravi, "Low temperature synthesis and characterization of BiNbO_4 powders", *Mater. Charact.*, vol. 59, 8, pp. 1083-1087, 2008.
- [2] C. Xu, D. He, C. Liu, H. Wang, L. Zhang, P. Wang and S. Yin, "High pressure and high temperature study the phase transitions of BiNbO_4 ", *Solid State Commun.*, vol. 156, pp. 21-24, 2013.
- [3] S.-H. Shim and T. S. Duffy, "Raman spectroscopy of Fe_2O_3 to 62 GPa", *Am. Mineral.*, vol. 87, 2-3, pp. 318-326, 2002.
- [4] T. Sri Devi Kumari, R. Vinith Gandhi, G. Rahul, G. Kamalanathan, T. Prem Kumar, D.

- Jeyakumar and N. Lakshminarasimhan, "Electrochemical lithium insertion behavior of FeNbO_4 : Structural relations and in situ conversion into FeNb_2O_6 during carbon coating", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 145, 3, pp. 425-433, 2014.
- [5] I.-S. Cho, S. Lee, J. H. Noh, G. K. Choi, H. S. Jung, D. W. Kim and K. S. Hong, "Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity in FeNbO_4 Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, 47, pp. 18393-18398, 2008.
- [6] U. Holzwarth and N. Gibson, "The Scherrer equation versus the Debye-Scherrer equation", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, 9, pp. 534-534, 2011.
- [7] S. H. Yoon, G. K. Choi, D. W. Kim, S. Y. Cho and K. S. Hong, "Mixture behavior and microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{TiO}_2$ ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, 8-9, 3087-3091, 2007.
- [8] S. J. Penn, N. M. Alford, A. Templeton, X. Wang, M. Xu, M. Reece and K. Schrapel, "Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, 7, 1885-1888, 1997.
- [9] G. Williams, D. K. Thomas, *Phenomenological and molecular theories of dielectric and electrical relaxation of materials/Novocontrol Application Note Dielectrics 3*. Germany: Novocontrol GmbH, 1998.
- [10] S. Havriliak and S. Havriliak, *Dielectric and mechanical relaxation in materials: analysis, interpretation, and application to polymers*. Hanser Publishers, 1997. ISBN 3-446-17159-2.

Capítulo 6 - Preparação e caracterização do sistema $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$

6.1. Preparação das amostras

Na figura 6.1 apresenta-se o fluxograma da metodologia empregue para a produção dos pós de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, utilizando os precursores $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%, *Aldrich*), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%, *Mateck*) e NbCl_5 (99%, *Merk*).

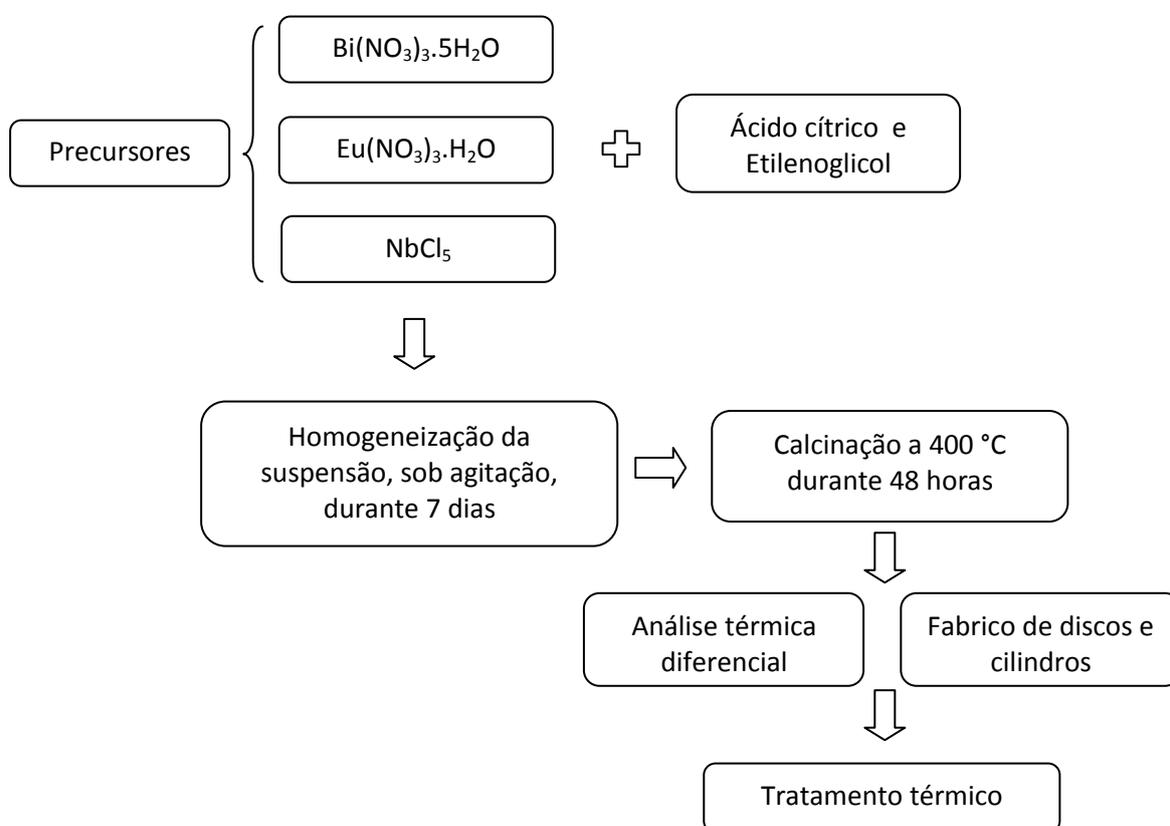


Figura 6.1 - Representação esquemática da preparação de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ pelo método de sol-gel.

A produção dos pós de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ foi realizada de acordo com o procedimento descrito no capítulo anterior, porém, o gel obtido da reação foi calcinado a 400 °C por um período de 48 h.

A fase seguinte consistiu na realização de uma análise térmica diferencial (com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min), cujo resultado é apresentado na figura 6.2. A amostra com $y = 0.10$, apresenta um fenómeno endotérmico centrado em 443 °C e cinco fenómenos exotérmicos centrados em $546, 607, 648, 1042$ e 1192 °C . O pó com $y = 0.20$ também mostra um fenómeno endotérmico a 443 °C , e quatro fenómenos exotérmicos centrados em $530, 667, 1033$ e 1189 °C . Para $y = 0.50$ há um fenómeno endotérmico centrado em 590 °C e um exotérmico em 978 °C .

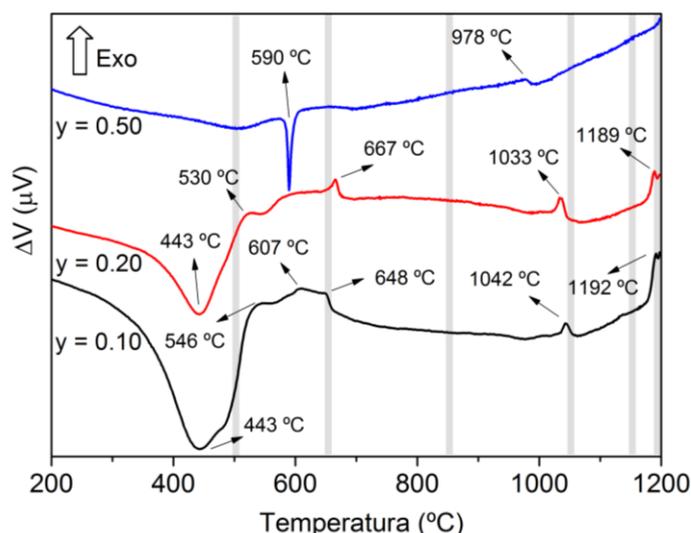


Figura 6.2 - Análise térmica diferencial dos pós de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, calcinados a 400 °C , com taxa de aquecimento de 5 °C/min , com as barras verticais a indicar as temperaturas de tratamento térmico.

Uma vez que todos estes fenómenos termodinâmicos podem ser reveladores de alterações estruturais, foram estabelecidas seis temperaturas de tratamento, $500, 650, 850, 1050, 1150$ e 1200 °C .

Foram fabricados cilindros e discos, com diâmetros aproximadamente de 3 e 6 mm , respetivamente, e espessuras de $5 - 8\text{ mm}$ e $1 - 3\text{ mm}$, respetivamente. Para isso recorreu-se a moldes de aço e a uma prensa uniaxial, já apresentados na figura 2.3.

Posteriormente, discos e cilindros foram tratados termicamente de acordo com o esquema apresentado na figura 3.4. A rampa de aquecimento foi de 5 °C/min e o tempo de patamar foi de 4 horas.

À semelhança do que havia acontecido com as amostras caracterizadas no capítulo 3, verificou-se que o tratamento térmico realizado a 1200 °C promoveu a fusão das amostras (ambas

as geometrias) e, no caso do tratamento efetuado a 1150 °C, os discos também ficaram parcialmente fundidos.

6.2. Caracterização estrutural

Na figura 6.3 apresentam-se os difratogramas de raios-X das amostras tratadas entre 650 e 1150 °C.

Nas amostras tratadas a 500 °C não foi identificada a presença de niobato de bismuto ou de niobato de európio. Assim, tratando-se de amostras pouco promissoras do ponto de vista estrutural, a caracterização dielétrica não foi efetuada.

Na tabela 6.1 encontram-se identificadas as fases presentes na totalidade das amostras.

Para as amostras com $y = 0.10$, além de $\alpha\text{-BiNbO}_4$, $\beta\text{-BiNbO}_4$, EuNbO_4 e EuNb_2O_6 , formou-se ainda $\text{Bi}_{3.54}\text{Nb}_{7.09}\text{O}_{22.7}$. Esta fase não estequiométrica de niobato de bismuto, foi formada para os tratamentos térmicos de 1050 e 1150 °C. A formação de fases não estequiométricas de niobato de bismuto a altas temperaturas está associada à natureza volátil dos iões Bi^{3+} .

Com o aumento de y para 0.20, além de $\alpha\text{-BiNbO}_4$, $\beta\text{-BiNbO}_4$ e EuNbO_4 , na amostra tratada a 1050 °C, há dois picos não identificados, que estarão associados a uma diferente fase não estequiométrica de niobato de bismuto.

Para $y = 0.50$, foram identificadas as fases $\alpha\text{-BiNbO}_4$, $\beta\text{-BiNbO}_4$, $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ e EuNbO_4 .

Os resultados mostram que os iões Eu^{3+} tendem a formar uma estrutura cristalina separada, não substituindo simplesmente os iões Bi^{3+} no BiNbO_4 .

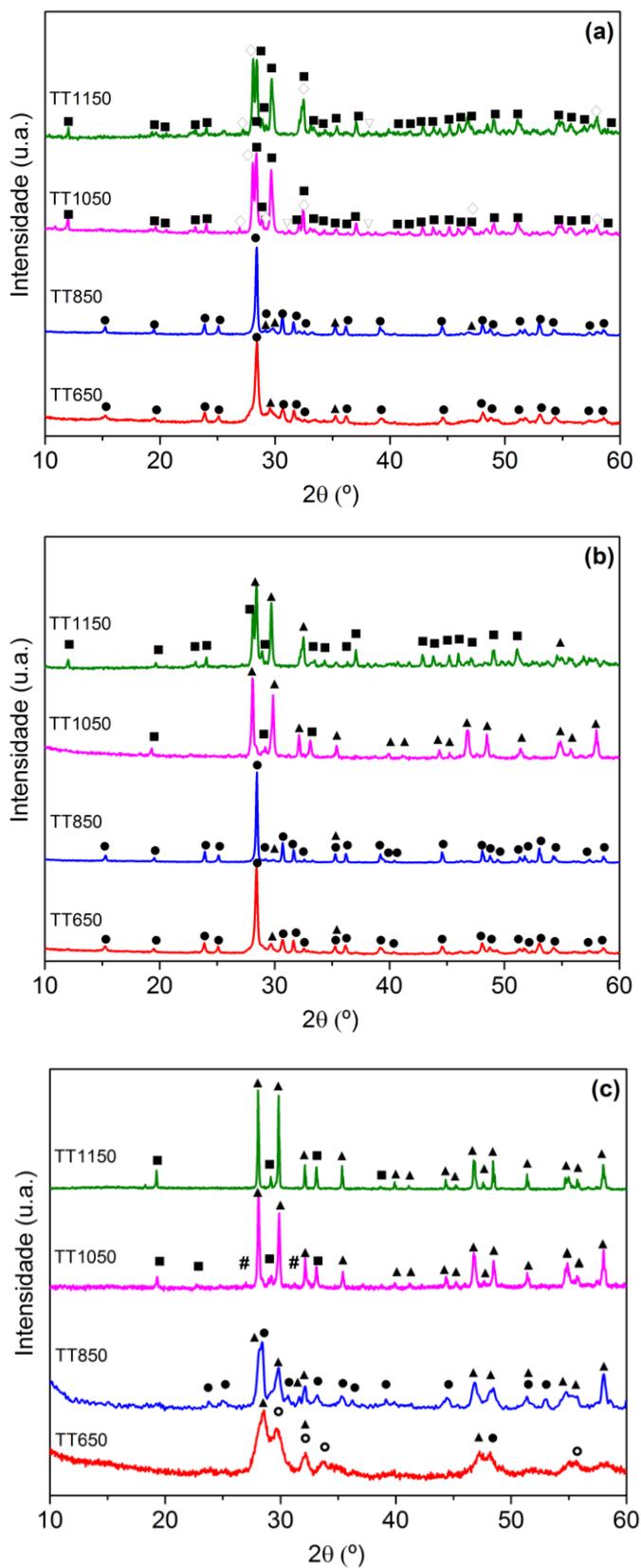


Figura 6.3 - Difractogramas de raios-X das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ tratadas entre os 650 e os 1150 °C: **(a)** $y = 0.10$, **(b)** $y = 0.20$ e **(c)** $y = 0.50$.

Tabela 6.1 - Identificação das fases cristalinas das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$.

	TT 500	TT 650	TT 850	TT 1050	TT 1150
y = 0.10	Bi_2O_3 Eu_2O_3 BiOCl	$\alpha\text{-BiNbO}_4$ (●) EuNbO_4 (▲)	$\alpha\text{-BiNbO}_4$ (●) EuNbO_4 (▲)	$\beta\text{-BiNbO}_4$ (■) $\text{Bi}_{3.54}\text{Nb}_{7.09}\text{O}_{22.7}$ (◇) EuNb_2O_6 (▽)	$\beta\text{-BiNbO}_4$ (■) $\text{Bi}_{3.54}\text{Nb}_{7.09}\text{O}_{22.7}$ (◇) EuNb_2O_6 (▽)
y = 0.20	Bi_2O_3 Eu_2O_3 BiOCl	$\alpha\text{-BiNbO}_4$ (●) EuNbO_4 (▲)	$\alpha\text{-BiNbO}_4$ (●) EuNbO_4 (▲)	$\beta\text{-BiNbO}_4$ (■) EuNbO_4 (▲)	$\beta\text{-BiNbO}_4$ (■) EuNbO_4 (▲)
y = 0.50	Bi_2O_3 Eu_2O_3 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$	$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (⊙) EuNbO_4 (▲)	$\alpha\text{-BiNbO}_4$ (●) EuNbO_4 (▲)	$\beta\text{-BiNbO}_4$ (■) EuNbO_4 (▲) Fase não estequiométrica de niobato de bismuto não identificada (#)	$\beta\text{-BiNbO}_4$ (■) EuNbO_4 (▲)

Confrontando os dados da difração de raios X com os resultados do DTA, a consistência da informação é visível.

De acordo com a literatura, a formação de $\alpha\text{-BiNbO}_4$ é esperada para temperaturas superiores a 500 °C, evidenciada por pequenos picos exotérmicos entre 500 e 600 °C [1], picos esses visíveis no DTA dos pós com $y = 0.10$ e 0.20 .

O pico próximo de 1000 °C, que pode estar relacionado com a transição de $\beta\text{-BiNbO}_4$ para $\alpha\text{-BiNbO}_4$ também é consistente com a informação presente nos difratogramas, já que o $\alpha\text{-BiNbO}_4$ identificado nas amostras tratadas a 850 °C foi convertido em $\beta\text{-BiNbO}_4$ com o tratamento de 1050 °C.

Por outro lado, a existência de um fenómeno endotérmico neste conjunto de pós poderá estar relacionada com a decomposição de fases intermediárias.

O aumento da cristalinidade é também perceptível para o tratamento térmico de 850 °C, com o aumento da altura e a diminuição da largura meia-alta dos picos presentes nos difratogramas.

Como já foi referido, o tratamento térmico realizado a 1200 °C causou a fusão das amostras, não havendo, por isso, informações sobre o fenómeno exotérmico que ocorre próximo dessa temperatura.

Na figura 6.4 apresentam-se os espectros de Raman das amostras preparadas.

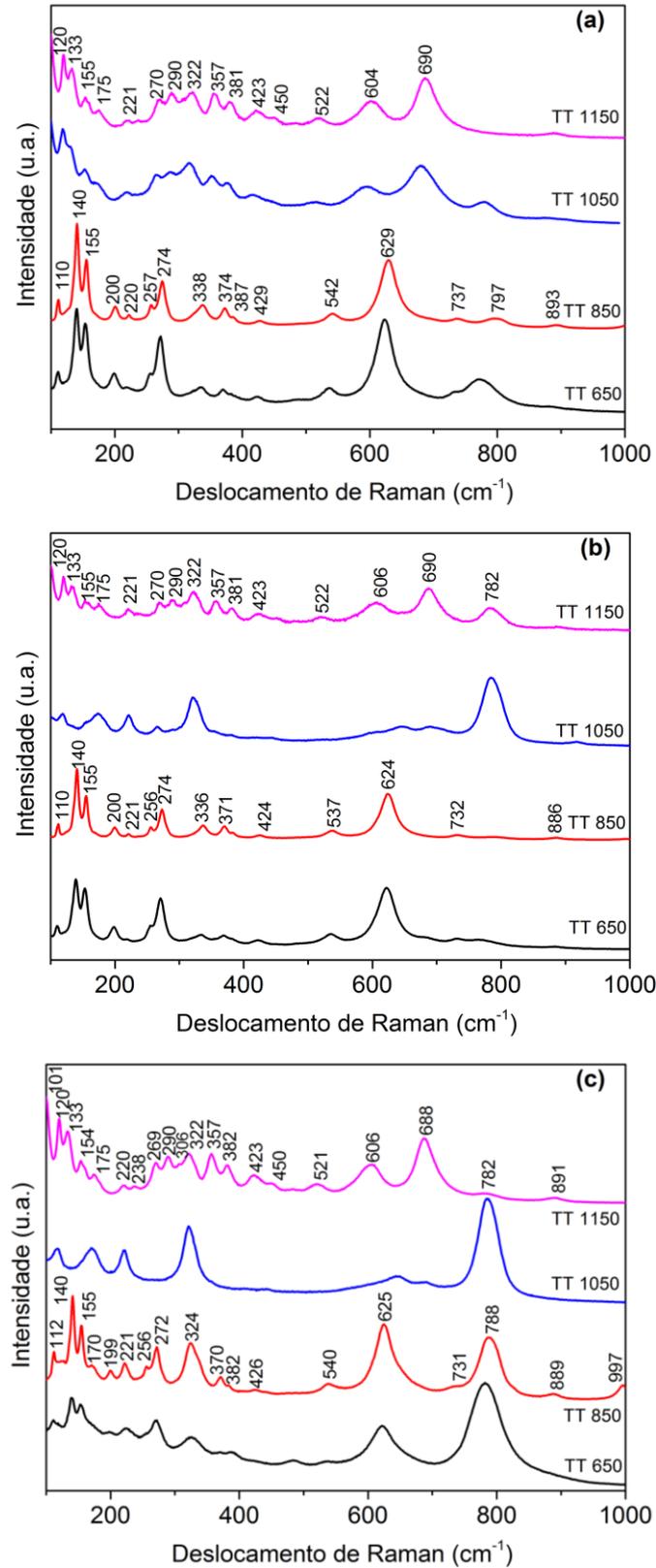


Figura 6.4 - Espectros de Raman das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$:

(a) $y = 0.10$, **(b)** $y = 0.20$ e **(c)** $y = 0.50$.

Para $y = 0.10$ e 0.20 , os picos identificados nas amostras tratadas a 650 e 850 °C podem ser atribuídos aos modos de vibração do BiNbO_4 , sendo as vibrações a 140 e 200 cm^{-1} características do BiNbO_4 ortorrômbico. Para as amostras tratadas a 1050 e 1150 °C, estas duas vibrações estão ausentes, embora em 690 cm^{-1} seja possível identificar um pico distintivo do BiNbO_4 triclinico [2,3].

As vibrações presentes em 120 , 133 , 175 , 290 e 782 cm^{-1} , na amostra com $y = 0.20$, são atribuídas aos modos de vibração do EuNbO_4 [4].

Para as amostras com $y = 0.50$, esta análise ainda é válida, e é possível notar que os modos de vibração da fase não estequiométrica $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ são muito semelhantes aos obtidos para o BiNbO_4 ortorrômbico.

Os valores da densidade das amostras em função da temperatura de tratamento são apresentados na figura 6.5.

Verifica-se que, de um modo geral, a densidade aumenta com o aumento da temperatura de tratamento. A exceção ocorre para as amostras com $y = 0.10$ e 0.50 , nas quais o tratamento térmico de maior temperatura promove a diminuição da densidade.

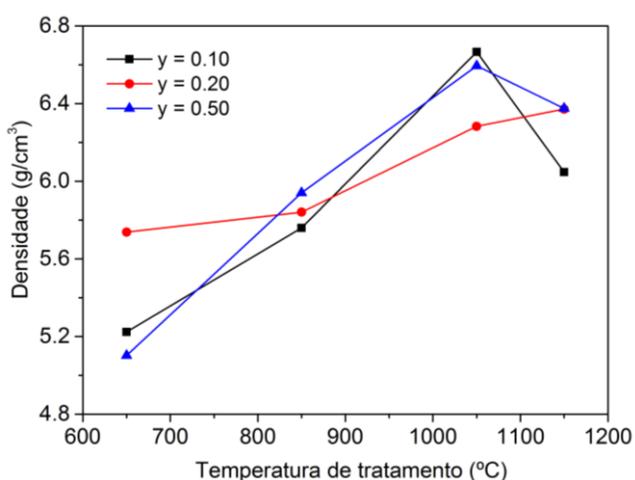


Figura 6.5 - Densidade das amostras em função da temperatura de tratamento.

6.3. Caracterização morfológica

Nas figuras numeradas de 6.6 a 6.8 apresentam-se as imagens de microscopia eletrónica de varrimento das amostras preparadas, com ampliações de 5000, 10000 e 20000 vezes.

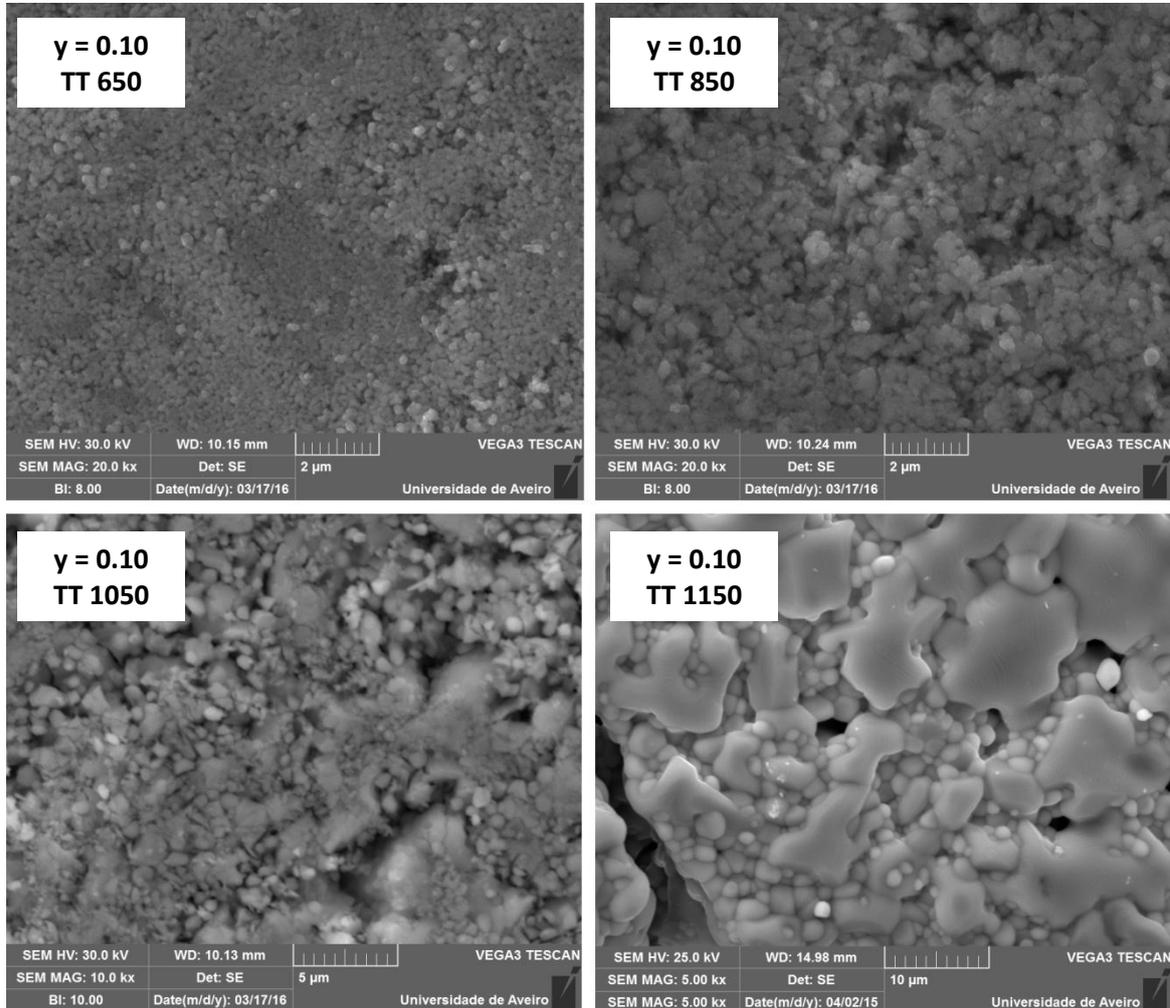


Figura 6.6 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $y = 0.10$, com ampliação de 5000 (amostra tratada a 1150 °C), 10000 (amostra tratada a 1050 °C) e 20000 vezes (amostras tratadas a 650 e 850 °C).

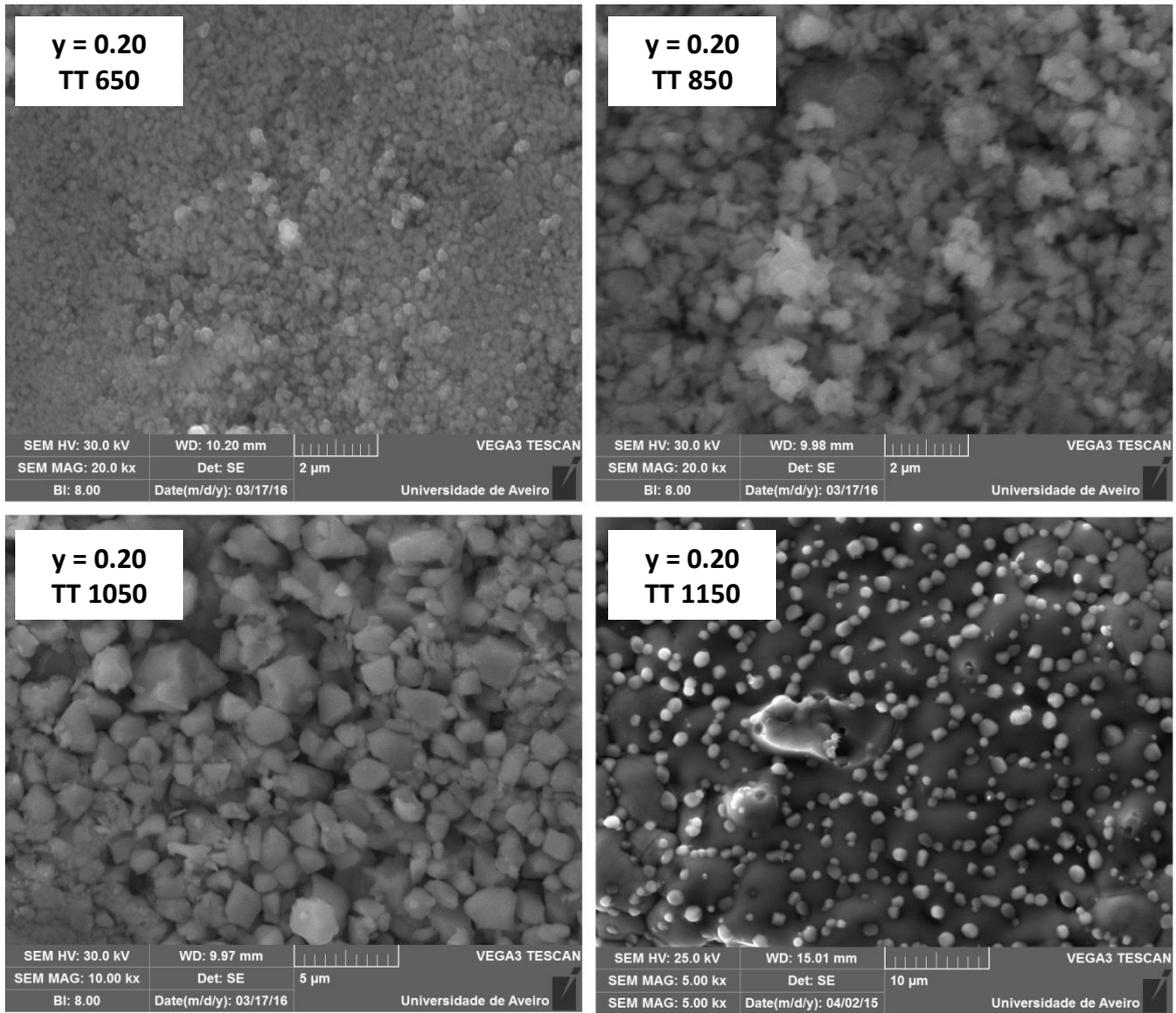


Figura 6.7 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $y = 0.20$, com ampliação de 5000 (amostra tratada a 1150 °C), 10000 (amostra tratada a 1050 °C) e 20000 vezes (amostras tratadas a 650 e 850 °C).

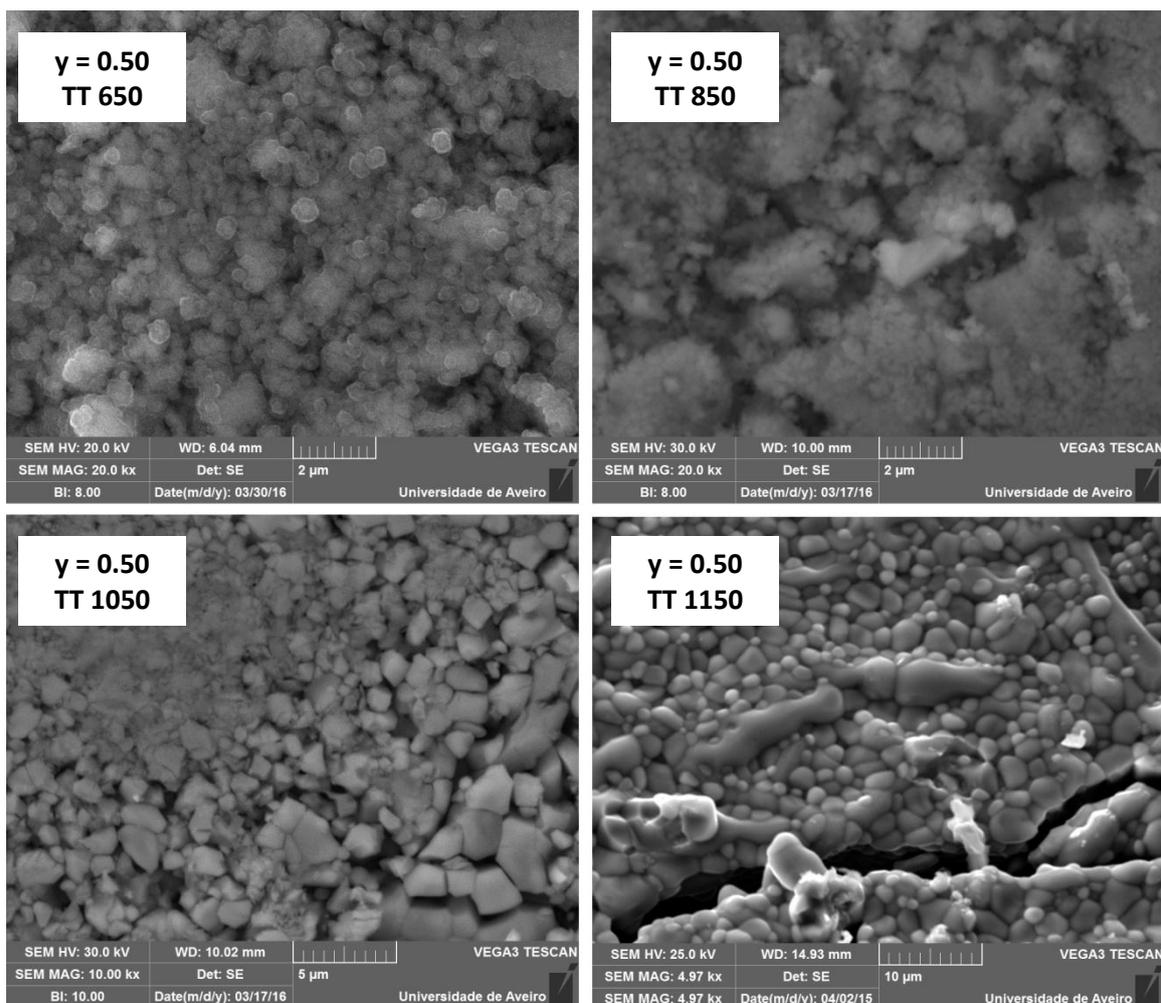


Figura 6.8 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $y = 0.50$, com ampliação de ≈ 5000 (amostra tratada a 1150°C), 10000 (amostra tratada a 1050°C) e 20000 vezes (amostras tratadas a 650 e 850°C).

Analisando as imagens verifica-se que, independentemente do valor de y , o aumento da temperatura de tratamento promove alterações significativas na morfologia das amostras.

O aumento do tamanho de grão ocorre logo a 850°C , porém é mais expressivo quando do tratamento de 1050°C . Também é a esta temperatura em que a alteração da geometria do grão é mais evidente, em que partículas esféricas, aproximadamente com as mesmas dimensões, dão lugar a partículas de forma irregular e dimensão variável.

Com o aumento da temperatura de tratamento para 1150°C , para além do fenómeno de coalescência, a diminuição da porosidade é bastante evidente.

6.4. Caracterização elétrica

6.4.1. Caracterização dielétrica na gama das micro-ondas

Na figura 6.9 apresentam-se os valores calculados para a constante dielétrica das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $0.10 \leq y \leq 0.50$, em função da temperatura de tratamento.

É possível verificar que, independentemente do valor de y , a constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura de tratamento. De um modo geral, esse aumento é mais significativo aquando do tratamento de $1050\text{ }^\circ\text{C}$, que coincide também com a formação do $\beta\text{-BiNbO}_4$ de alta temperatura.

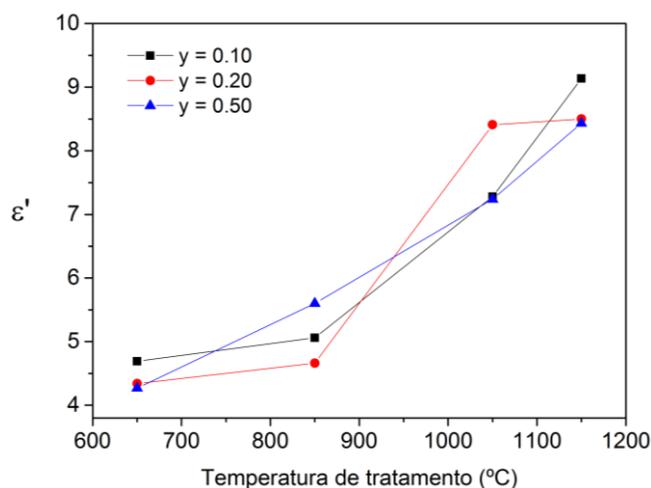


Figura 6.9 - Valores calculados para ϵ' , à temperatura de 300 K.

Na figura 6.10 apresentam-se os valores das perdas das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $0.10 \leq y \leq 0.50$, em função da temperatura de tratamento.

Observa-se que, também neste caso, o fator mais influente é a temperatura de tratamento e não o teor de európio, com as amostras tratadas a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ a apresentar as maiores perdas.

Para cada valor de y , as amostras tratadas a 650 , 850 e $1050\text{ }^\circ\text{C}$, apresentam valores de ϵ'' aproximadamente constantes, no entanto, o tratamento térmico mais elevado promove um aumento significativo das perdas. Este aumento poderá dever-se às alterações morfológicas registadas nesta amostras, com a formação de coalescência a ser evidente nas micrografias apresentadas.

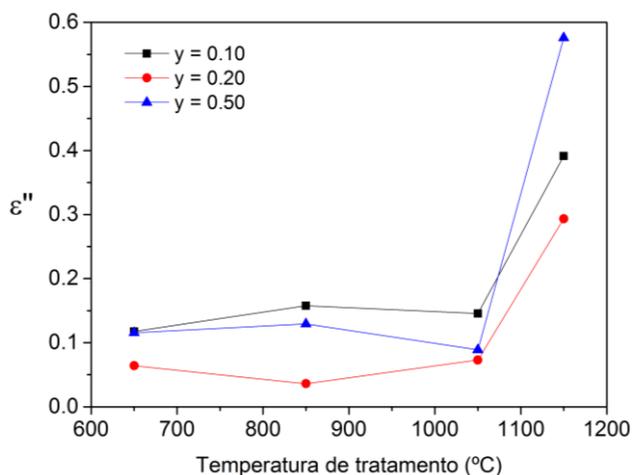


Figura 6.10 - Valores calculados para ϵ'' , à temperatura de 300 K.

6.4.2. Caracterização dielétrica na gama das radiofrequências

Na figura 6.11 apresenta-se a parte real da permissividade elétrica em função da temperatura, determinada à frequência constante de 100 kHz.

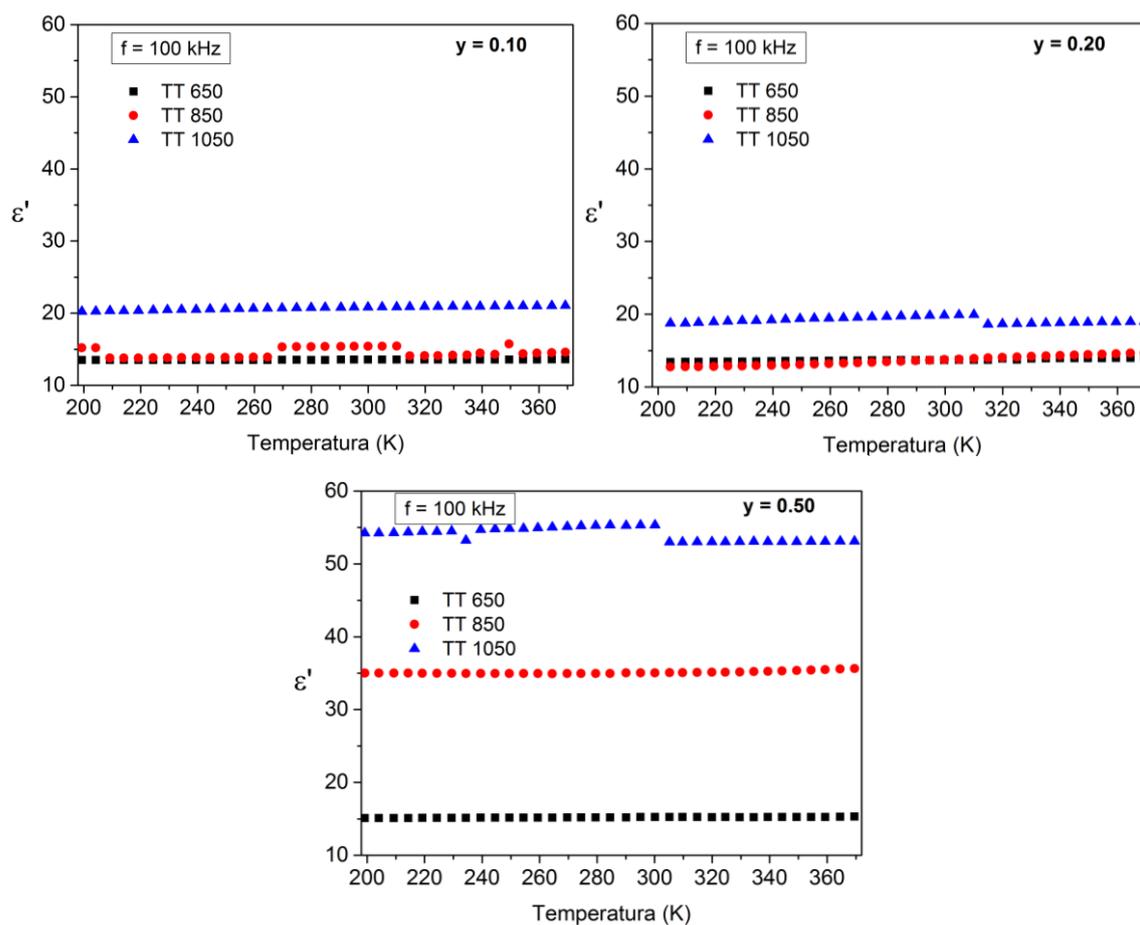


Figura 6.11 - Constante dielétrica, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz.

Para todos os valores de y verifica-se que a constante dielétrica permanece praticamente constante com a temperatura, com a amostra tratada a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ a apresentar os valores de ϵ' mais elevados.

O aumento do valor de y para 0.5 traduz-se num aumento dos valores de ϵ' para as amostras tratadas a 850 e a $1050\text{ }^\circ\text{C}$.

Na figura 6.12 apresenta-se a parte imaginária da permitividade elétrica em função da temperatura, determinada à frequência constante de 100 kHz .

Para $y = 0.10$ e 0.20 as perdas apresentadas pelas amostras tratadas a 650 e $1050\text{ }^\circ\text{C}$ são reduzidas e praticamente constantes, comportamento que se repete para a amostra com $y = 0.50$, tratada a $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Da análise desta figura, destacam-se ainda as deflexões que ocorrem, nas amostras tratadas a $850\text{ }^\circ\text{C}$ e na amostra tratada a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ com $y = 0.50$. Estas deflexões sugerem a existência de processos de relaxação.

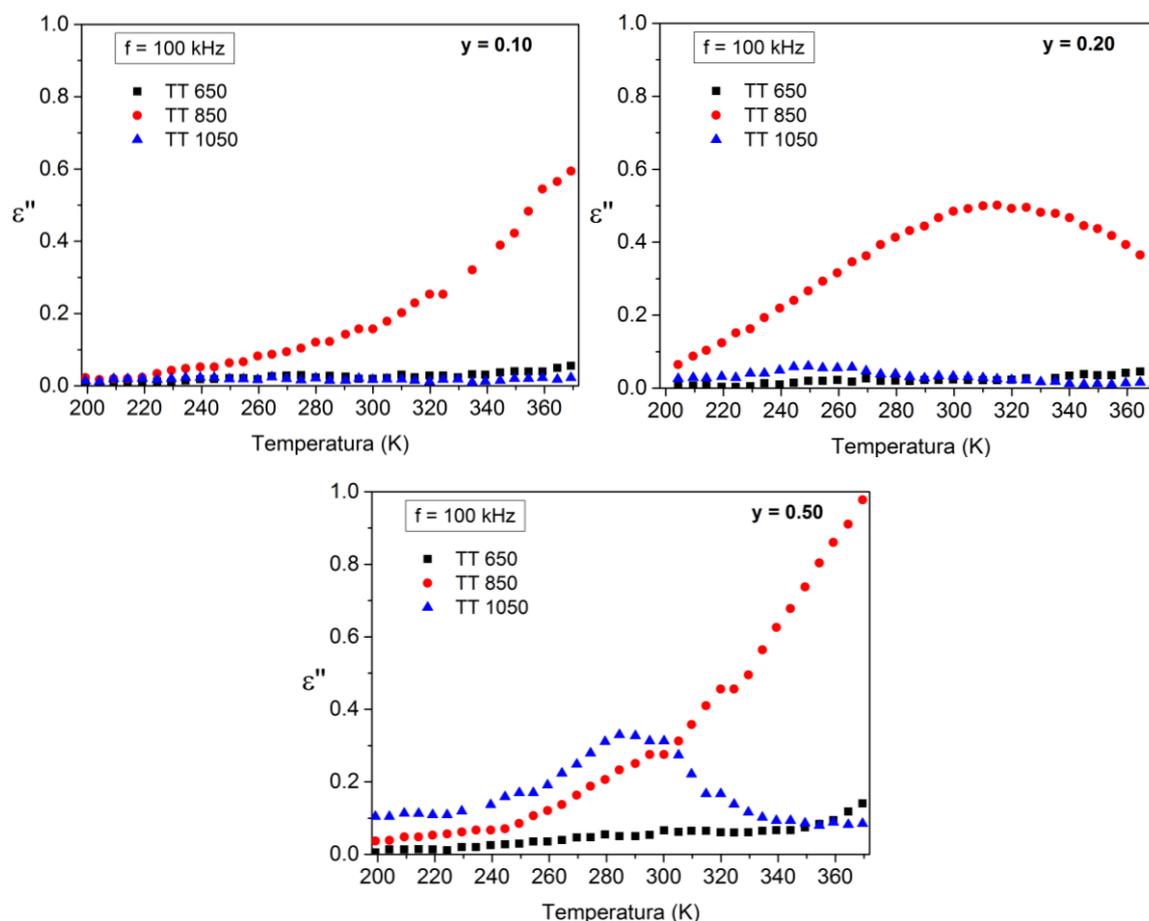


Figura 6.12 - Perdas dielétricas, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz .

Na figura 6.13 apresenta-se a constante dielétrica, em função da frequência, e na figura 6.14 as perdas, também em função da frequência, ambas determinadas à temperatura constante de 300 K.

De um modo geral, a constante dielétrica mantém-se constante com a frequência.

Independentemente do valor de y , as amostras tratadas a 1050 °C apresentam os valores de ϵ' mais elevados, verificando-se um aumento significativo para a amostra com maior teor de európio. Também a amostra tratada a 850 °C apresenta um incremento de ϵ' quando $y = 0.50$. Por sua vez, as amostras tratadas a 650 °C apresentam valores de ϵ' muito próximos, ocorrendo apenas um ligeiro incremento, também quando $y = 0.50$.

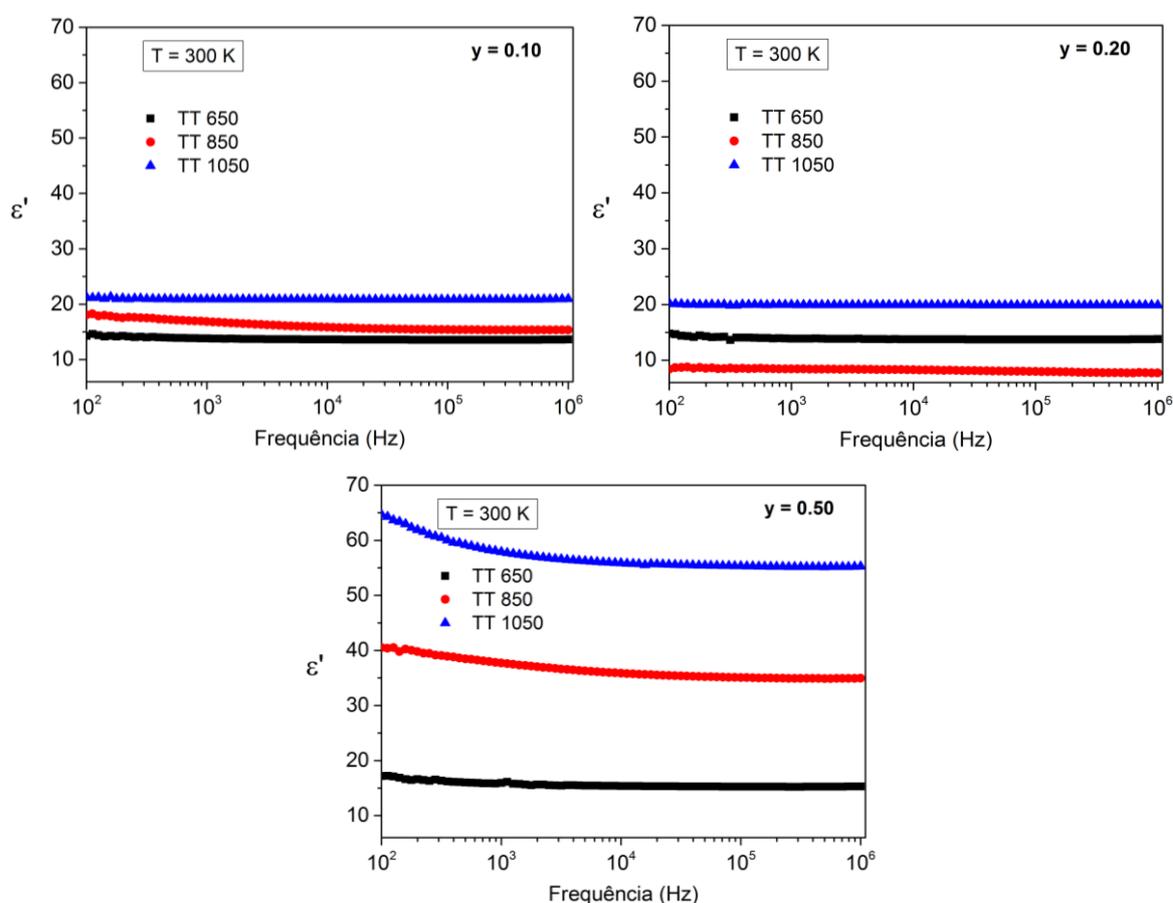


Figura 6.13 - Constante dielétrica, em função da frequência, determinada à temperatura constante de 300 K.

Relativamente aos valores de ε'' , verifica-se que estes diminuem com o aumento da frequência, exceto no caso da amostra com $y = 0.20$, tratada a $850\text{ }^\circ\text{C}$, cuja configuração indica a existência de um processo de relaxação.

À exceção das amostras com maior teor de európio, as perdas dielétricas apresentadas não excedem o valor de 1.5.

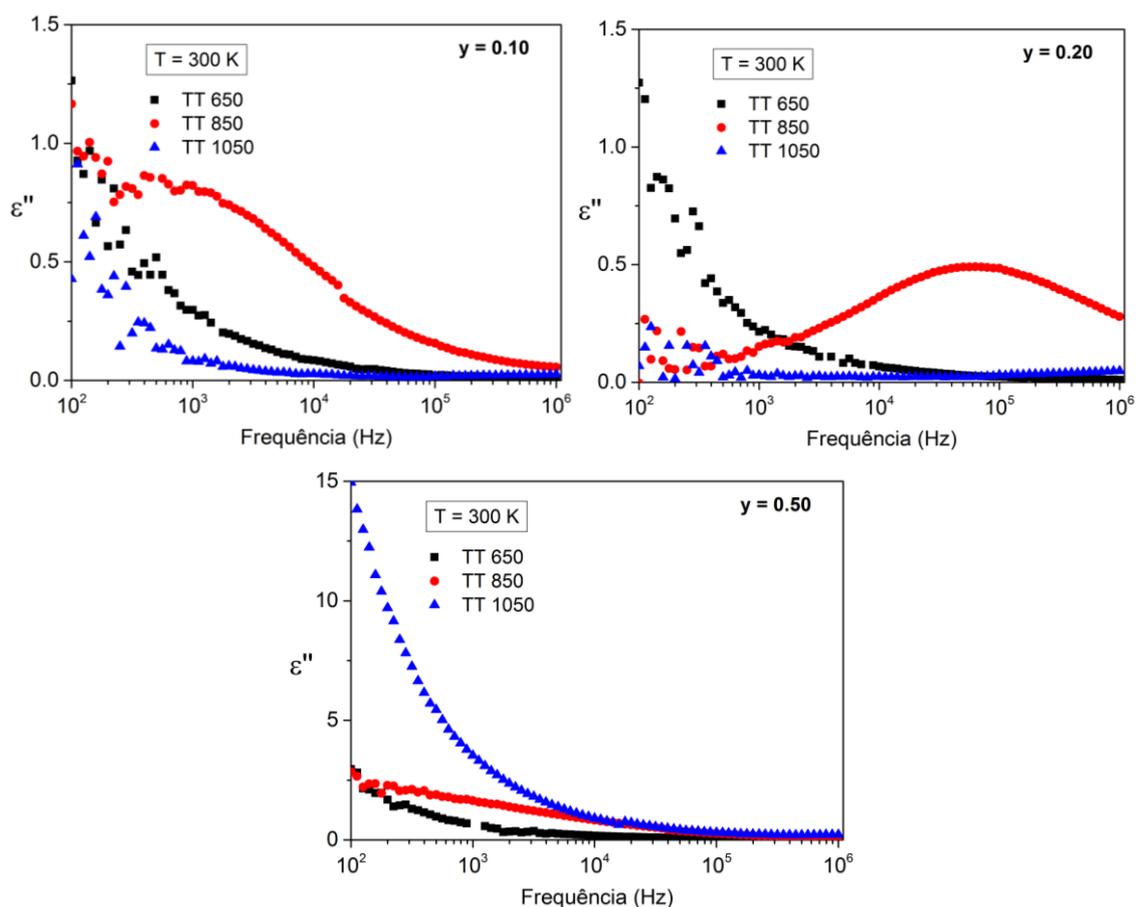


Figura 6.14 - Perdas dielétricas, em função da frequência, determinadas à temperatura constante de 300 K .

Nas figuras 6.15 a 6.17 encontra-se representada a parte imaginária do módulo complexo em função da frequência, para cada valor de y .

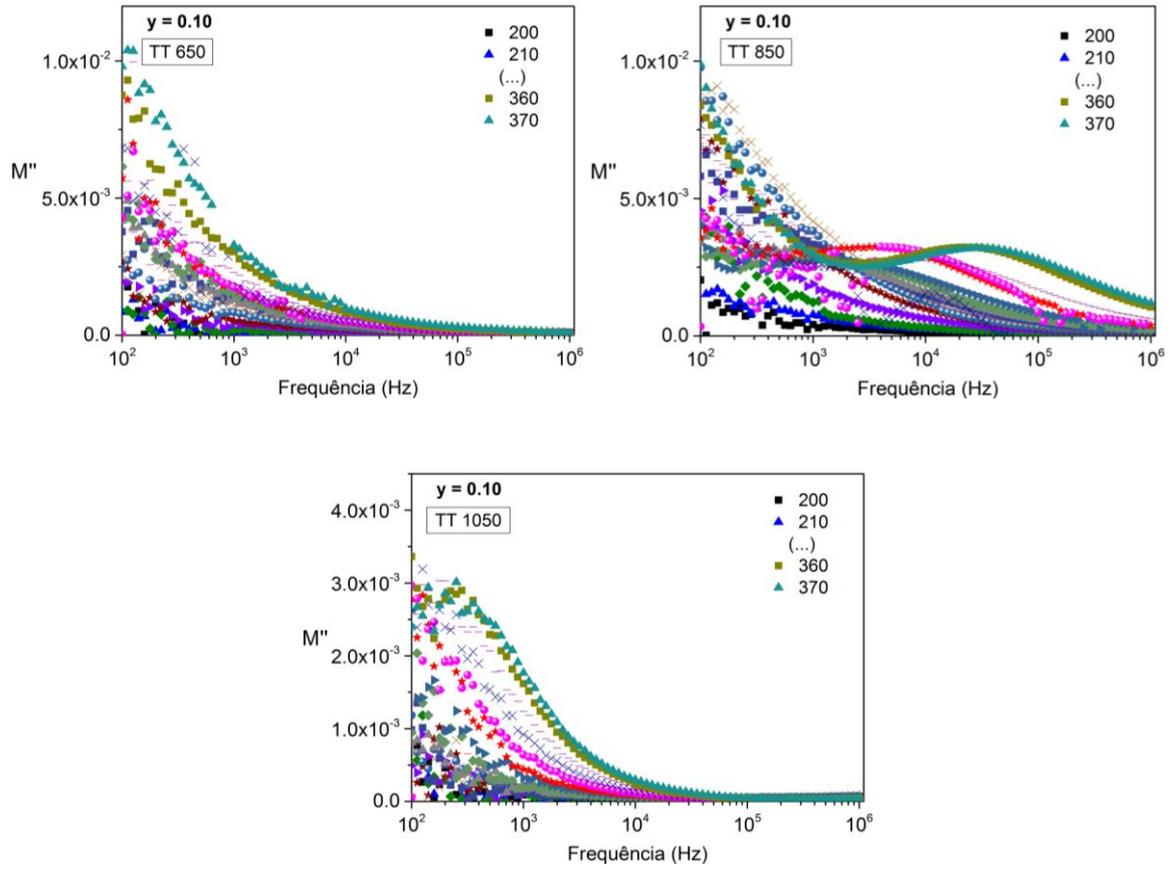


Figura 6.15 - Parte imaginária do módulo dielétrico, em função da frequência, de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $y = 0.10$.

Na figura 6.15, referente às amostras com $y = 0.10$, identifica-se a presença de uma relaxação na amostra tratada a 850 °C, visível apenas para as temperaturas mais elevadas.

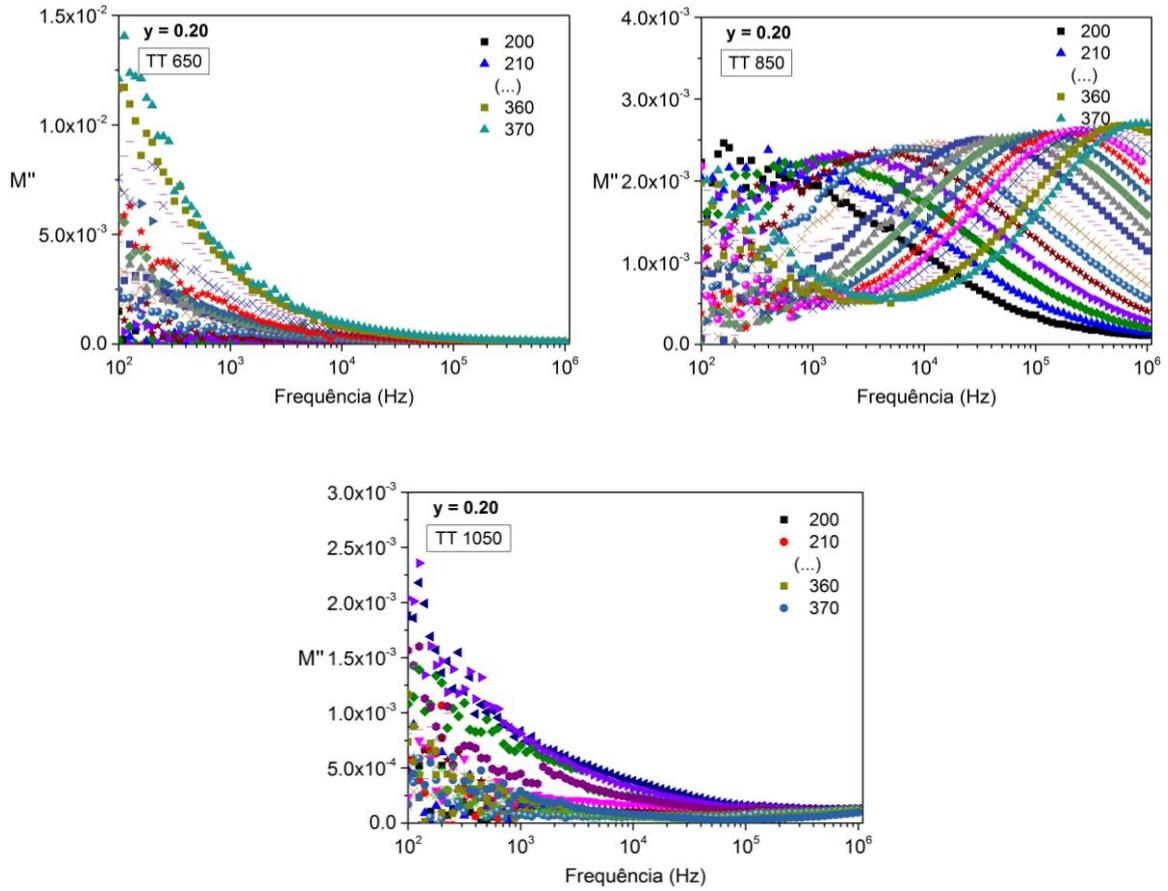


Figura 6.16 - Parte imaginária do módulo dielétrico, em função da frequência, de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $y = 0.20$.

Na figura 6.16, referente às amostras com $y = 0.20$, identifica-se a presença de uma relaxação, também na amostra tratada a 850 °C.

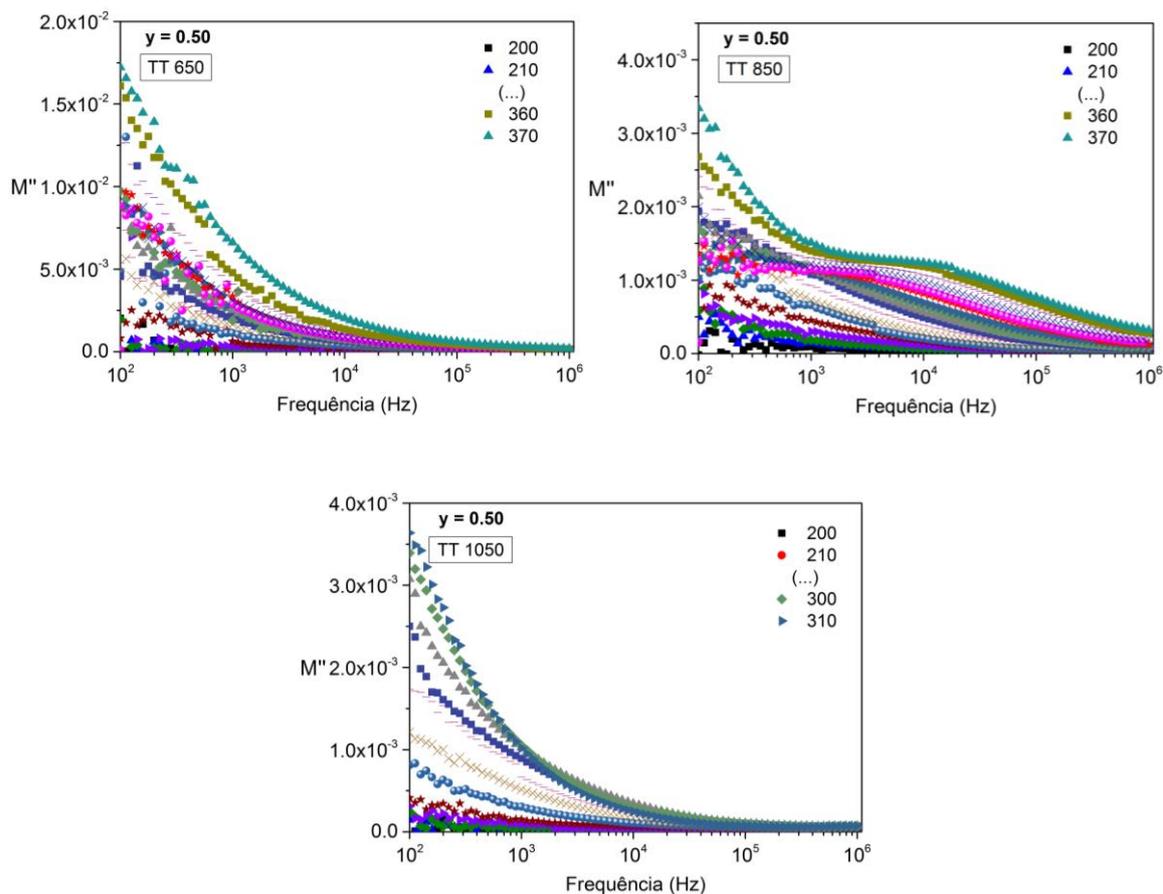


Figura 6.17 - Parte imaginária do módulo dielétrico, em função da frequência, de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, com $y = 0.50$.

Na figura 6.17, referente às amostras com $y = 0.50$, identifica-se a presença de uma relaxação, mais uma vez na amostra tratada a 850 °C, visível apenas para as temperaturas mais elevadas. No entanto, a análise da figura 6.12 permitia prever a ocorrência de uma relaxação na amostra tratada a 1050 °C. Assim, no caso particular desta amostra, verifica-se a pertinência de representar a parte imaginária da permitividade complexa, em função da temperatura, para as várias frequências. Assim, a análise da figura 6.18 permite confirmar a inexistência de um fenómeno de relaxação termicamente ativado. Esta diferença de comportamento dever-se-á à presença de uma fase não estequiométrica de niobato de bismuto.

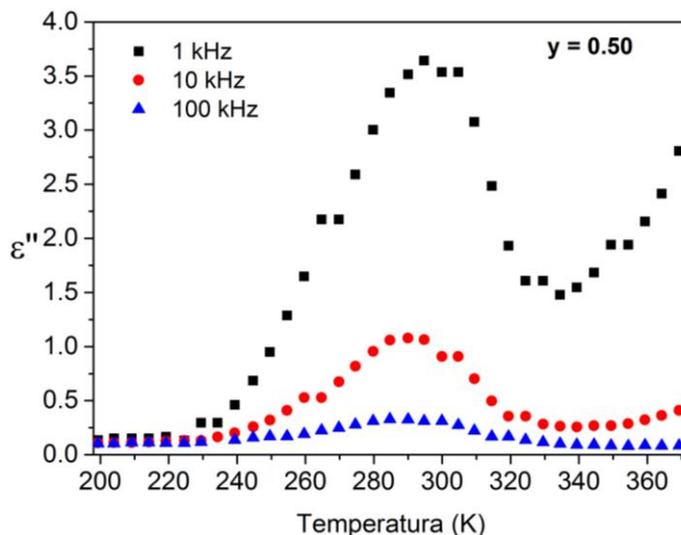


Figura 6.18 - Perdas dielétricas, em função da temperatura, à frequência de 1, 10 e 100 kHz, da amostra com $y = 0.5$, tratada a $1050\text{ }^\circ\text{C}$.

Analisando as curvas obtidas, constata-se um comportamento que poderá estar associado a um fenômeno de transição de fase, e que é visível apenas nesta amostra. Esta é também a única amostra que apresenta uma terceira fase, não identificada.

Os tempos de relaxação foram obtidos por ajuste dos dados experimentais, recorrendo ao software *Winfit* [5].

Na figura 6.19 encontra-se a parte imaginária do módulo em função da parte real, para as amostras tratadas a $850\text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, aquelas em que foram identificados fenômenos de relaxação.

Estas representações de Nyquist mostram gráficos que apresentam a forma de um semicírculo descentrado, com um perfil que confirma que o modelo de Cole-Cole é adequado, uma vez que o centro do semicírculo está localizado abaixo do eixo de M' [6].

Verifica-se que as amostras que apresentam niobato de bismuto triclínico, ou seja, as amostras tratadas a $1050\text{ }^\circ\text{C}$, não apresentam qualquer processo de relaxação no intervalo de frequência e temperatura estudadas.

Por outro lado, considerando as amostras que têm niobato de bismuto ortorrômbico na sua constituição, nem todas apresentam relaxações. As amostras com $y = 0.10$ e 0.20 , tratadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$, não apresentam qualquer fenômeno de relaxação, apesar de serem constituídas pelas mesmas fases das amostras tratadas a $850\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha\text{-BiNbO}_4$ e EuNbO_4 . Esta diferença deve-se à morfologia das amostras, uma vez que o tratamento térmico de $850\text{ }^\circ\text{C}$ proporcionou um crescimento de grão considerável.

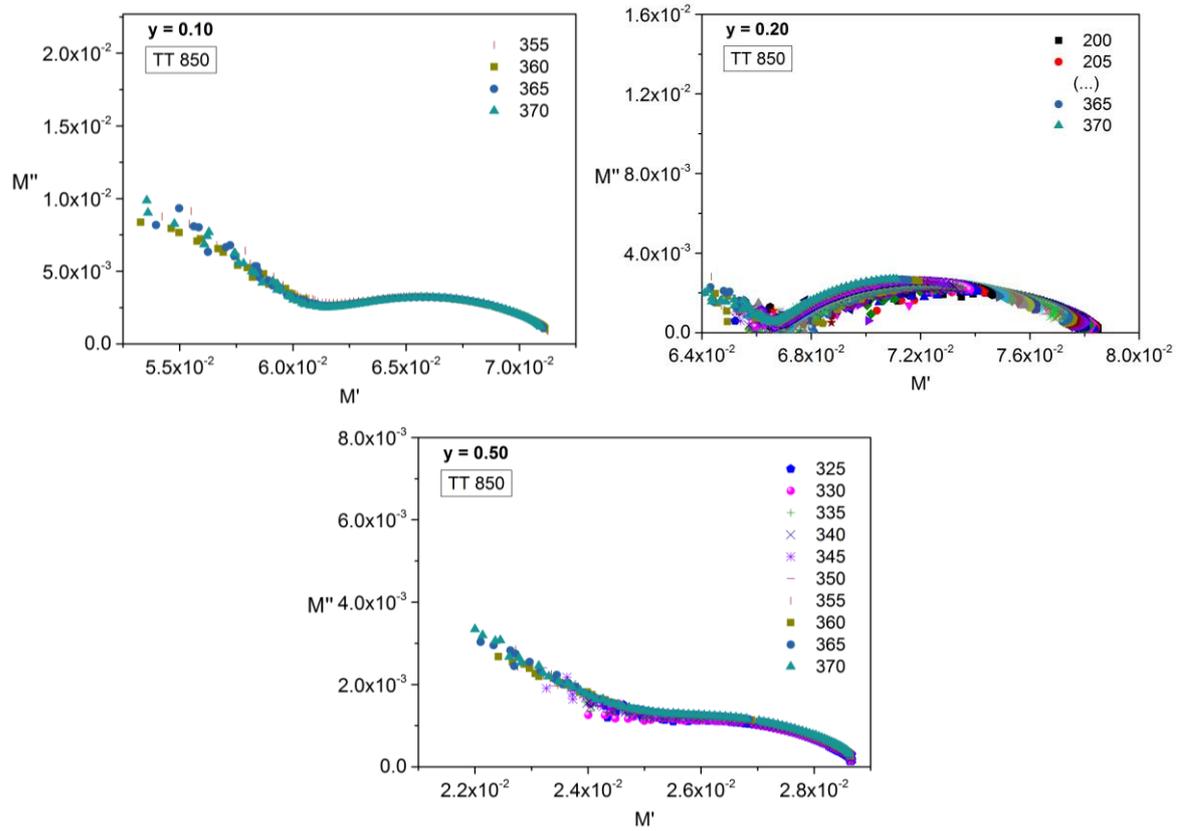


Figura 6.19 - Representação de Nyquist, para as amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, tratadas a 850 °C.

A representação logarítmica da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura, tal como se apresenta na figura 6.20, permite o cálculo das energias de ativação, recorrendo à equação (2.32).

Na tabela 6.2 apresentam-se os valores obtidos para as energias de ativação.

Verifica-se que, a partir de 10% de európio o valor da energia de ativação reduz-se de forma significativa.

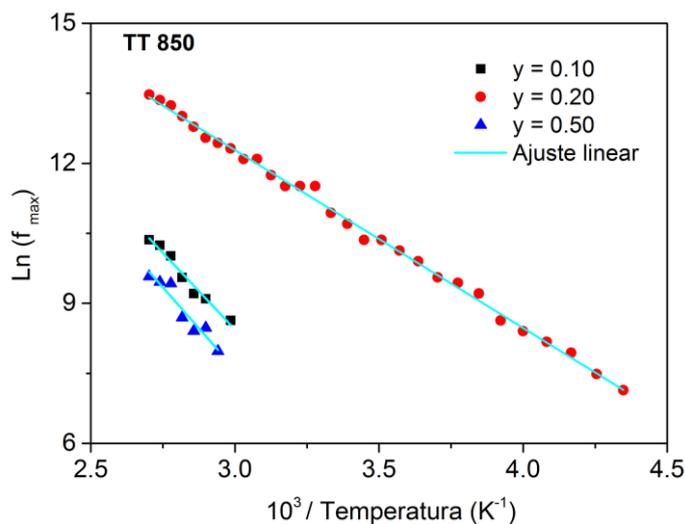


Figura 6.20 - Representação de Arrhenius da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura.

Tabela 6.2 - Valores da energia de ativação dos processos de relaxação das amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, tratadas a 850 °C.

y	Energia de ativação (eV)
0.1	0.57 ± 0.02
0.2	0.33 ± 0.01
0.5	0.36 ± 0.07

6.5. Análise e discussão

A substituição do íon bismuto pelo íon európio não foi bem sucedida, coexistindo estruturas cristalinas independentes.

Além disso, é possível concluir que a introdução de európio inibe a formação do β - BiNbO_4 de baixa temperatura e retarda a formação de α - BiNbO_4 para 650 °C.

O aumento da temperatura de tratamento resultou também no aumento do tamanho de grão, independentemente do teor de európio presente.

Relativamente às propriedades elétricas das amostras preparadas, a tabela 6.3 resume os valores de ϵ' e a tabela 6.4 os valores de ϵ'' , obtidos para as diferentes amostras, à temperatura de 300 K.

No que concerne a constante dielétrica, é possível verificar que, independentemente do teor de európio, o aumento da temperatura de tratamento promove o aumento dos valores de ϵ' .

Na gama das radiofrequências, analisando os valores obtidos para as amostras com $y = 0.50$, tratadas a 850 e 1050 °C, percebe-se que o aumento do teor de európio contribui para o aumento de ϵ' .

Tabela 6.3 - Valores de ϵ' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

y	TT (°C)	$\epsilon' \pm \Delta\epsilon'$			
		1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
0.10	650	14 ± 1	14 ± 1	14 ± 1	4.7 ± 0.5
	850	15 ± 1	14 ± 1	13 ± 1	5.0 ± 0.5
	1050	21 ± 1	21 ± 1	21 ± 1	7.3 ± 0.7
	1150	—	—	—	9.1 ± 0.9
0.20	650	14 ± 1	14 ± 1	14 ± 1	4.3 ± 0.4
	850	15 ± 1	14 ± 1	13 ± 1	4.7 ± 0.5
	1050	20 ± 1	20 ± 1	20 ± 1	8.4 ± 0.8
	1150	—	—	—	8.5 ± 0.9
0.50	650	16 ± 1	15 ± 1	15 ± 1	4.3 ± 0.4
	850	38 ± 2	35 ± 1	35 ± 1	5.6 ± 0.6
	1050	58 ± 2	55 ± 2	55 ± 2	7.2 ± 0.7
	1150	—	—	—	8.4 ± 0.8

Relativamente às perdas dielétricas, no regime de radiofrequências verifica-se que o valor mínimo, 0.0038, é apresentado à frequência de 1 MHz, pela amostra com $y = 0.1$, tratada a 650 °C, enquanto que o valor máximo, de 3.5, ocorre à frequência de 1 kHz, para a amostra com $y = 0.50$, tratada a 1050 °C. Na gama das micro-ondas, as perdas dielétricas variam entre 0.036, valor apresentado pela amostra com $y = 0.2$, tratada a 850 °C, e 0.58, relativo à amostra com $y = 0.50$, tratada a 1150 °C.

Tabela 6.4 - Valores de ϵ'' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

y	TT (°C)	$\epsilon'' \pm \Delta\epsilon''$			
		1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
0.10	650	0.30 ± 0.02	0.020 ± 0.002	0.0038 ± 0.0003	0.12 ± 0.01
	850	0.72 ± 0.07	0.14 ± 0.01	0.050 ± 0.004	0.16 ± 0.02
	1050	0.08 ± 0.01	0.017 ± 0.001	0.026 ± 0.002	0.15 ± 0.02
	1150	—	—	—	0.39 ± 0.04
0.20	650	0.22 ± 0.02	0.024 ± 0.002	0.011 ± 0.001	0.064 ± 0.006
	850	0.15 ± 0.01	0.49 ± 0.04	0.28 ± 0.03	0.036 ± 0.004
	1050	0.031 ± 0.003	0.032 ± 0.003	0.049 ± 0.004	0.073 ± 0.007
	1150	—	—	—	0.29 ± 0.03
0.50	650	0.48 ± 0.04	0.066 ± 0.005	0.027 ± 0.002	0.12 ± 0.01
	850	1.6 ± 0.1	0.28 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.13 ± 0.01
	1050	3.5 ± 0.3	0.31 ± 0.2	0.22 ± 0.02	0.089 ± 0.009
	1150	—	—	—	0.58 ± 0.06

Na tabela 6.5 apresentam-se os valores da tangente de perdas, $tg\delta$, obtidos para as diferentes amostras, à temperatura ambiente, a quatro frequências diferentes. Na figura 6.21 apresentam-se os valores de $tg\delta$, em função da temperatura de tratamento, às mesmas frequências.

Tabela 6.5 - Valores de $\text{tg}\delta$ das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

y	TT (°C)	$\text{tg}\delta \pm \Delta \text{tg}\delta$			
		1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
0.10	650	0.022 ± 0.003	0.0015 ± 0.0002	0.00028 ± 0.00004	0.026 ± 0.005
	850	0.049 ± 0.007	0.010 ± 0.001	0.0037 ± 0.0005	0.03 ± 0.01
	1050	0.0039 ± 0.0005	0.0008 ± 0.0001	0.0012 ± 0.0002	0.021 ± 0.005
	1150	—	—	—	0.04 ± 0.01
0.20	650	0.016 ± 0.002	0.0017 ± 0.0002	0.0008 ± 0.0001	0.015 ± 0.003
	850	0.010 ± 0.001	0.04 ± 0.01	0.021 ± 0.003	0.008 ± 0.002
	1050	0.0016 ± 0.0002	0.0016 ± 0.0002	0.0025 ± 0.0003	0.009 ± 0.002
	1150	—	—	—	0.03 ± 0.01
0.50	650	0.030 ± 0.004	0.004 ± 0.001	0.0017 ± 0.0002	0.028 ± 0.005
	850	0.044 ± 0.005	0.008 ± 0.001	0.0032 ± 0.0004	0.023 ± 0.004
	1050	0.061 ± 0.007	0.0057 ± 0.0007	0.0040 ± 0.0005	0.012 ± 0.002
	1150	—	—	—	0.07 ± 0.01

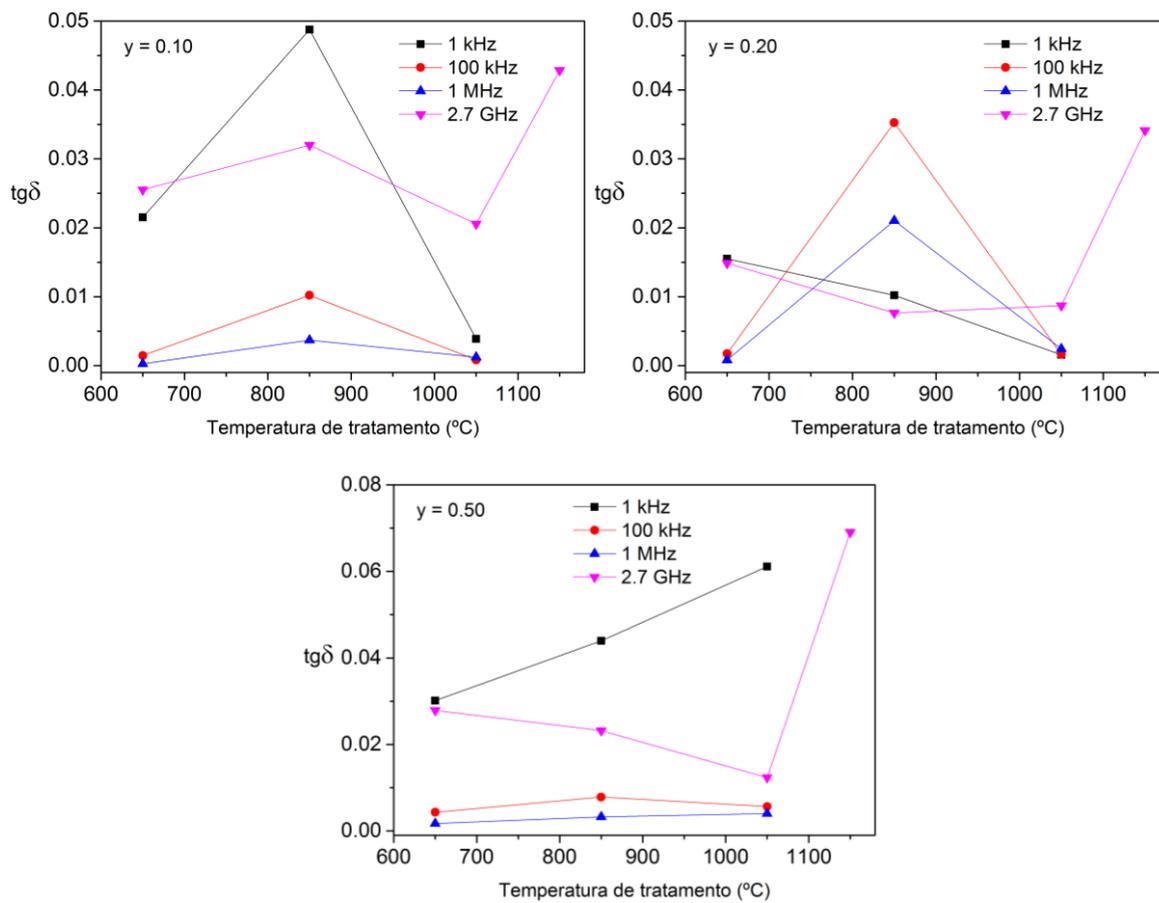


Figura 6.21 - Tangente de perdas, em função da temperatura de tratamento, para as frequências de 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

6.6. Referências

- [1] S. Devesa, M. P. F. Graça and L. C. Costa, "Sol-Gel Synthesis, Structural Characterization and Microwave Dielectric Properties of Bismuth Niobate Modified by Iron Inclusion", in *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, InTech, 2017.
- [2] H.-F. Zhai, X. Qian, J.-Z. Kong, A.-D. Li, Y.-P. Gong, H. Li and D. Wu, "Abnormal phase transition in BiNbO_4 powders prepared by a citrate method", *J. Alloys Compd.*, vol. 509, 42, pp. 10230-10233, 2011.
- [3] P. Ayyub, M. S. Multani, V. R. Palkar and R. Vijayaraghavan, "Vibrational spectroscopic study of ferroelectric SbNbO_4 , antiferroelectric BiNbO_4 , and their solid solutions", *Phys. Rev. B*, vol. 34, 11, pp. 8137-8140, 1986.
- [4] K. P. F. Siqueira, R. L. Moreira and A. Dias, "Synthesis and Crystal Structure of Lanthanide Orthoniobates Studied by Vibrational Spectroscopy", *Chem. Mater.*, vol. 22, 8, pp. 2668-

2674, 2010.

- [5] G. Williams, D. K. Thomas, *Phenomenological and molecular theories of dielectric and electrical relaxation of materials/Novocontrol Application Note Dielectrics 3*. Germany: Novocontrol GmbH, 1998.
- [6] S. Havriliak and S. Havriliak, *Dielectric and mechanical relaxation in materials: analysis, interpretation, and application to polymers*. Hanser Publishers, 1997. ISBN 3-446-17159-2.

Capítulo 7 - Preparação e caracterização do sistema BiNbO₄ + FeNbO₄

7.1. Preparação das amostras

Uma vez que nas amostras de (Bi_{1-x}Fe_x)NbO₄, produzidas pelo método de sol-gel, a substituição do íon Bi³⁺ pelo íon Fe³⁺ foi bem sucedida, foram também preparadas amostras de (Bi_{1-x}Fe_x)NbO₄, com $0.25 \leq x \leq 0.75$, recorrendo ao método de reação do estado sólido.

Neste caso, os precursores foram as fases puras que foram obtidas anteriormente pelo método de sol-gel, caracterizadas nos capítulos 3 e 4.

O niobato de bismuto ortorrômbico e o niobato de ferro foram misturados em quantidades estequiométricas com uma quantidade menor de etanol num moinho de esferas planetário a 500 rpm. Após serem moídos por 5 h, os pós foram calcinados a 300 °C por 5 h, de modo a remover o etanol em excesso.

Foram fabricados cilindros e discos, com diâmetros aproximadamente de 4 e 6 mm, respetivamente, e espessuras de 5 - 8 mm e 1 - 2 mm, respetivamente. Para isso recorreu-se a moldes de aço e a uma prensa uniaxial, já apresentados na figura 2.3.

Posteriormente, pastilhas e cilindros foram tratados termicamente a 700 °C de acordo com o esquema apresentado na figura 3.4. A rampa de aquecimento foi de 5 °C/min e o tempo de patamar foi de 4 horas.

A temperatura de tratamento foi estabelecida com base em estudos prévios. Uma vez que a transição de β-BiNbO₄ de baixa temperatura para α-BiNbO₄ ocorre a temperaturas entre 600 e 750 °C [1,2] e a transição, menos comum, de fase β-BiNbO₄ de alta temperatura para α-BiNbO₄ foi reportada em amostras sinterizadas a menos de 750 °C [3,4], a temperatura de tratamento térmico de 700 °C permitiria também testar estas duas transições.

Este procedimento foi repetido, mas com niobato de bismuto triclinico, também sinterizado previamente pelo método sol-gel. O fluxograma para a preparação das amostras pelo método de reação no estado sólido é apresentado na figura 7.1.

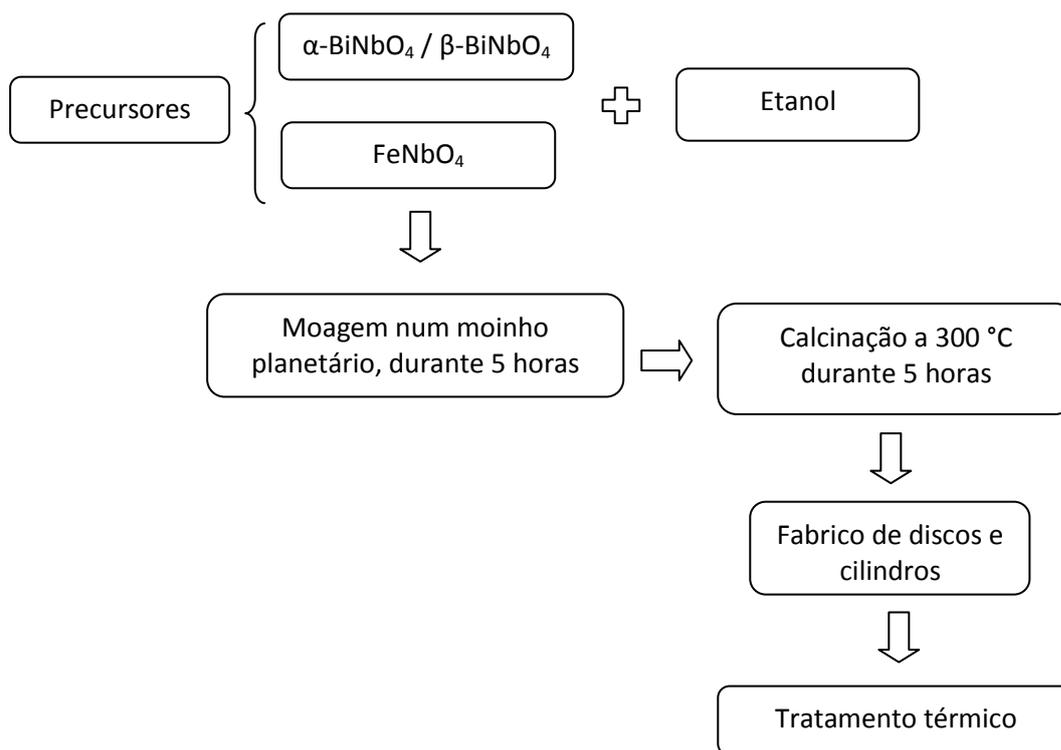


Figura 7.1 - Representação esquemática da preparação de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ pelo método de reação do estado sólido.

7.2. Caracterização estrutural

Na figura 7.2 apresentam-se os difratogramas de raios-X das diferentes amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, preparadas pelo método de reação do estado sólido.

Verifica-se que, apenas os materiais precursores foram identificados, isto é, a substituição de Bi^{3+} por iões Fe^{3+} não foi bem sucedida. Além disso, a possível conversão de $\beta\text{-BiNbO}_4$ de alta temperatura em $\alpha\text{-BiNbO}_4$ em amostras consolidadas, relatada pela primeira vez por Zhou *et al.* [3] em 2007, também não foi observada.

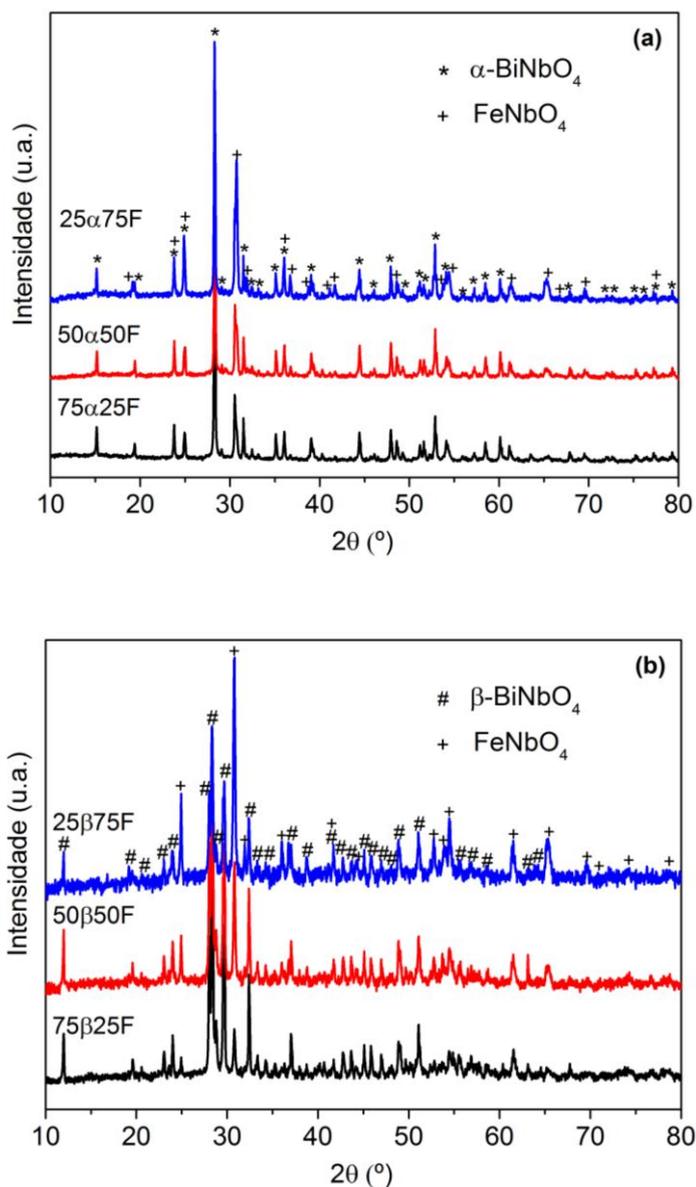


Figura 7.2 - Difratoogramas de raios-X das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$: **(a)** com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor [75 α 25F - $x = 0.25$; 50 α 50F - $x = 0.50$; 25 α 75F - $x = 0.75$]; **(b)** com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor [75 β 25F - $x = 0.25$; 50 β 50F - $x = 0.50$; 25 β 75F - $x = 0.75$].

Os valores da densidade das amostras em função do valor de x são apresentados na figura 7.3. Verifica-se que o aumento do teor de FeNbO_4 promove uma diminuição da densidade das amostras. Este resultado está de acordo com a literatura, uma vez que a densidade teórica do FeNbO_4 é de 5.40 g/cm^3 [5], inferior às densidades teóricas do $\alpha\text{-BiNbO}_4$ (7.345 g/cm^3) e $\beta\text{-BiNbO}_4$ (7.5 g/cm^3) [6,7].

Comparando estes valores com os obtidos para as amostras preparadas pelo método de sol-gel (apresentados no capítulo 5), pode inferir-se que, com o método de reação do estado sólido, é possível uma melhor densificação das amostras, quando tratadas termicamente a baixas temperaturas.

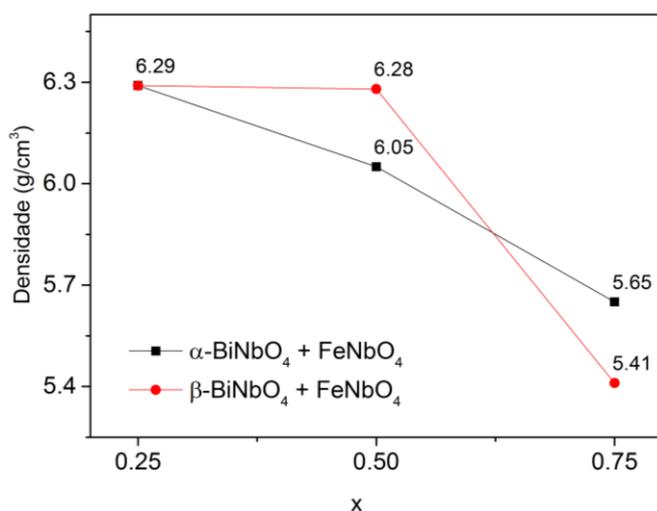


Figura 7.3 - Densidade das amostras em função do valor de x.

7.3. Caracterização morfológica

Nas figuras 7.4 e 7.5 apresentam-se as imagens de microscopia eletrônica de varrimento das amostras preparadas, com ampliações de 20000 vezes.

As imagens mostram partículas de geometria e dimensão variadas. Porém, é possível verificar que nas amostras do subsistema $\beta\text{-BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$ as partículas de menor dimensão e de geometria aproximadamente esférica são mais abundantes. Constata-se ainda que, em ambos os casos, o número deste tipo de partículas aumenta com o aumento da quantidade de niobato de ferro.

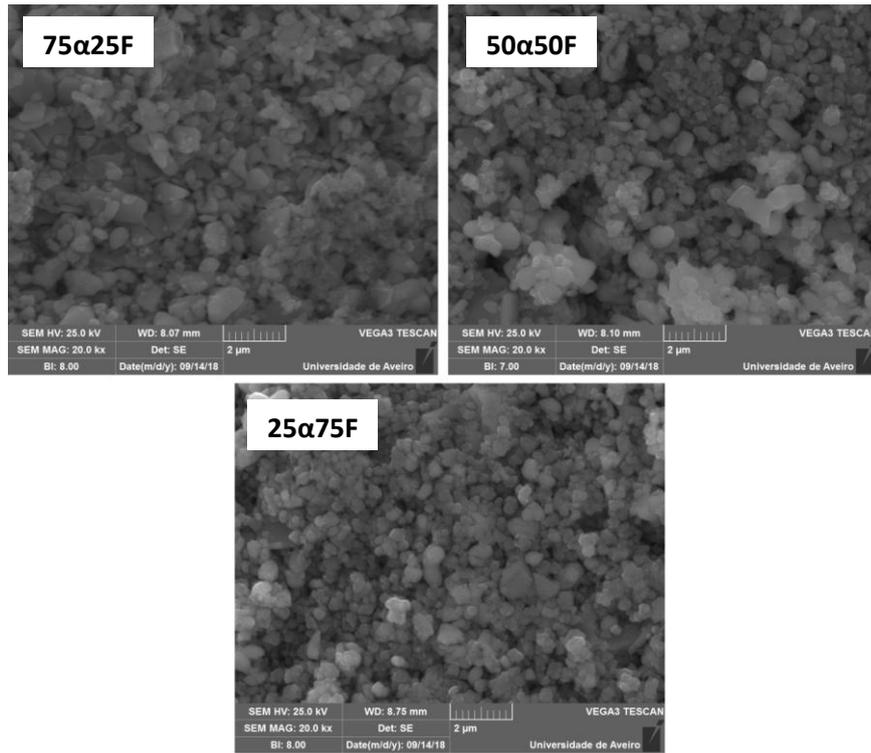


Figura 7.4 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

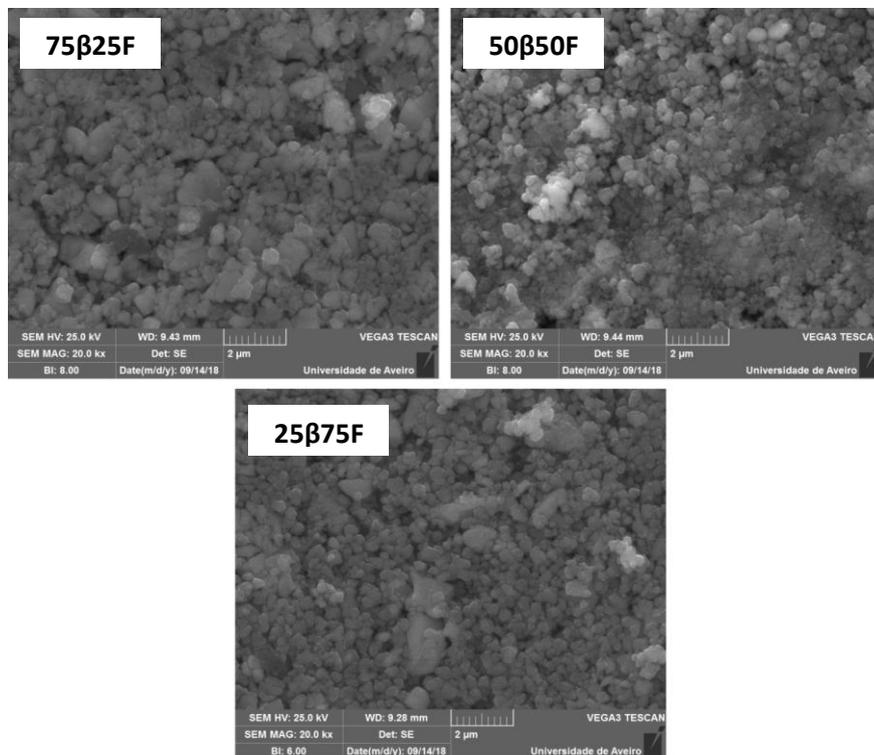


Figura 7.5 - Micrografias das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

7.4. Caracterização elétrica

7.4.1. Caracterização dielétrica na gama das micro-ondas

Na figura 7.6 apresentam-se os valores calculados para a constante dielétrica das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, com $0.25 \leq x \leq 0.75$, em função do valor de x .

Verifica-se que a constante dielétrica diminui com o aumento do conteúdo de FeNbO_4 . Os dados experimentais também sugerem que a diminuição da densidade é determinante para a diminuição da constante dielétrica. Comparando-se os valores de ϵ' das amostras com niobato de bismuto ortorrômbico e triclínico, pode verificar-se que essa constante dielétrica é maior nas amostras com $\alpha\text{-BiNbO}_4$, com exceção da amostra com $x = 0.75$. Isso possivelmente significa que o aumento da quantidade de FeNbO_4 (e conseqüentemente, a diminuição da densidade) se sobrepõe ao efeito da estrutura cristalina.

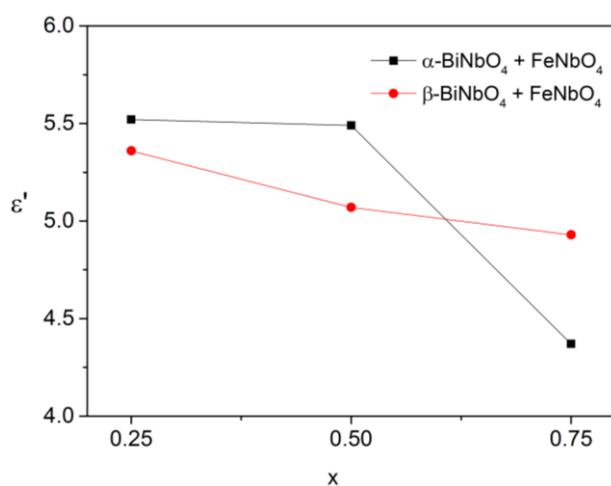


Figura 7.6 - Valores calculados para ϵ' , à temperatura de 300 K.

Na figura 7.7 apresentam-se os valores das perdas das amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, com $0.25 \leq x \leq 0.75$, em função do valor de x .

A parte imaginária da permitividade complexa aumenta com o aumento da quantidade de FeNbO_4 . Confrontando esses dados com a densidade experimental, podemos ver tendências opostas, ou seja, os valores de ϵ'' aumentam com a diminuição da densidade. Comparando os valores de ϵ'' das amostras com niobato de bismuto ortorrômbico e triclínico, pode também observar-se que essa constante é maior nas amostras com $\alpha\text{-BiNbO}_4$, exceto quando $x = 0.75$.

Podemos supor, mais uma vez, que o aumento de FeNbO_4 (e conseqüentemente, a diminuição da densidade) se sobrepõe ao efeito da estrutura cristalina.

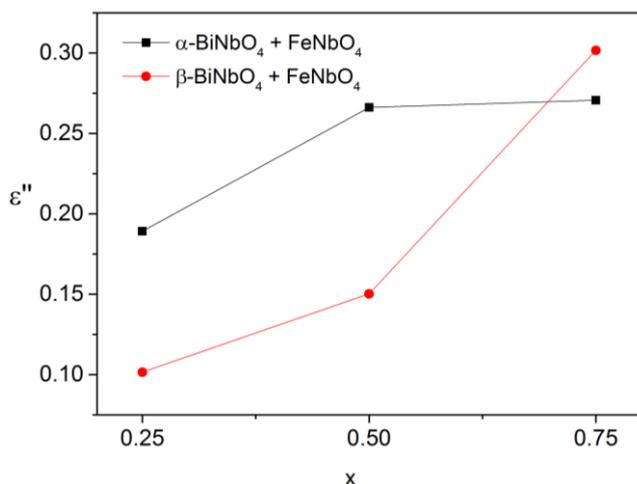


Figura 7.7 - Valores calculados para ε'', à temperatura de 300 K.

7.4.2. Caracterização dielétrica na gama das radiofrequências

Na figura 7.8 apresenta-se a parte real da permissividade elétrica em função da temperatura, determinada à frequência constante de 100 kHz.

Verifica-se que, em todas as amostras, a constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura.

No caso das amostras em que o precursor foi o α-BiNbO₄, a constante dielétrica aumenta com o aumento da percentagem de FeNbO₄. É possível também verificar que, para as amostras com x = 0,50 e 0,75, os valores de ε' são superiores quando o precursor é o niobato de bismuto ortorrômbico.

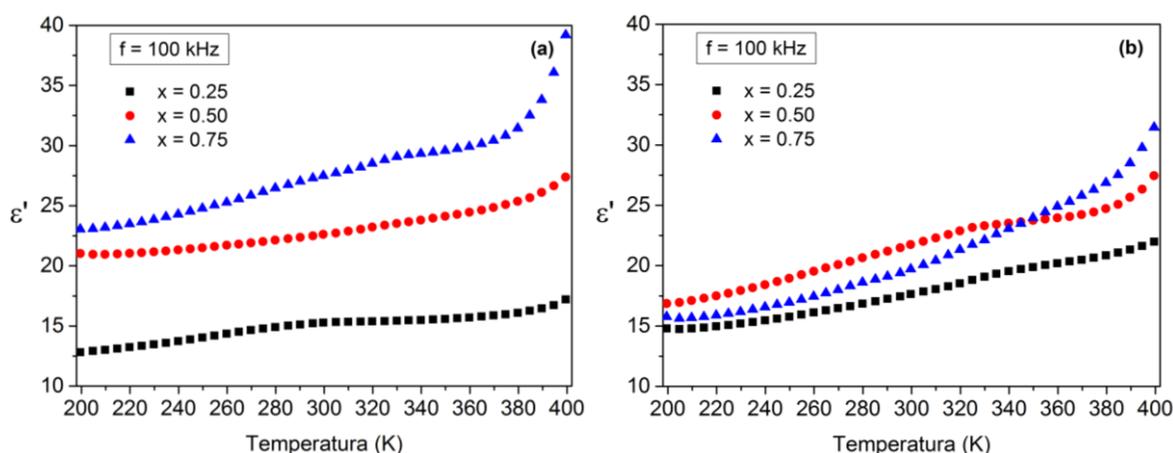


Figura 7.8 - Constante dielétrica, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz: **(a)** com α-BiNbO₄ como precursor; **(b)** com β-BiNbO₄ como precursor.

Na figura 7.9 apresenta-se a parte imaginária da permitividade elétrica em função da temperatura, determinada à frequência constante de 100 kHz.

Independentemente dos precursores usados, as perdas aumentam com o aumento da temperatura e também com o aumento do valor de x .

Verifica-se também que os valores de ϵ'' são muito semelhantes nos dois casos.

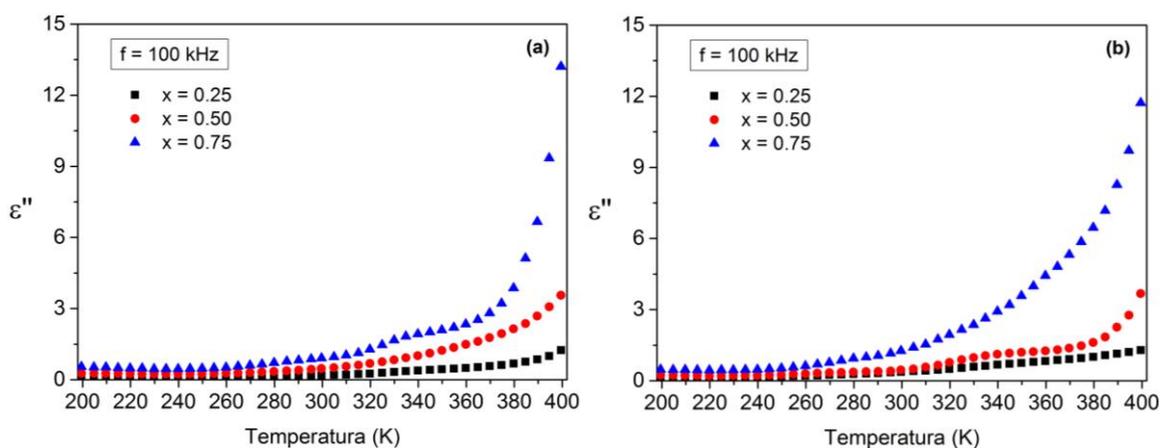


Figura 7.9 - Perdas dielétricas, em função da temperatura, à frequência de 100 kHz: **(a)** com α - BiNbO_4 como precursor; **(b)** com β - BiNbO_4 como precursor.

Na figura 7.10 apresenta-se a constante dielétrica, em função da frequência, determinada à temperatura constante de 300 K.

Constata-se que a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência e, de um modo geral, aumenta com o valor de x .

Verifica-se também que o comportamento dos dois conjuntos de amostras é muito semelhante, no entanto, para baixa frequência, o valor de ϵ' da amostra com $x = 0.75$, tendo como precursor o niobato de bismuto triclinico, é superior.

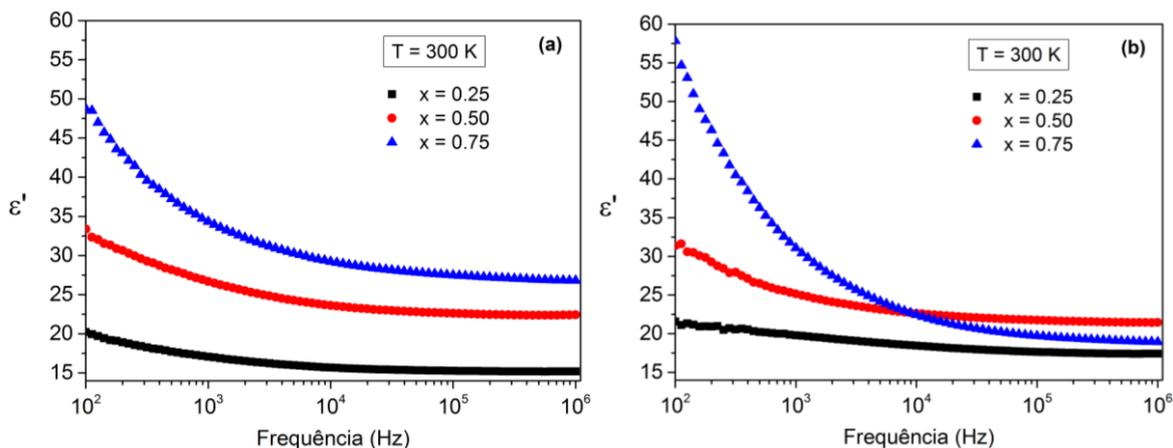


Figura 7.10 - Constante dielétrica, em função da frequência, determinada à temperatura constante de 300 K: **(a)** com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor; **(b)** com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

Na figura 7.11 apresentam-se as perdas, em função da frequência, determinadas à temperatura constante de 300 K.

Constata-se que também as perdas diminuem com o aumento da frequência, aumentando com o valor de x , em particular para baixas frequências.

Também é para baixas frequências que a amostra com $x = 0.75$, tendo como precursor o niobato de bismuto triclínico, se destaca, apresentando valores de ϵ'' superiores.

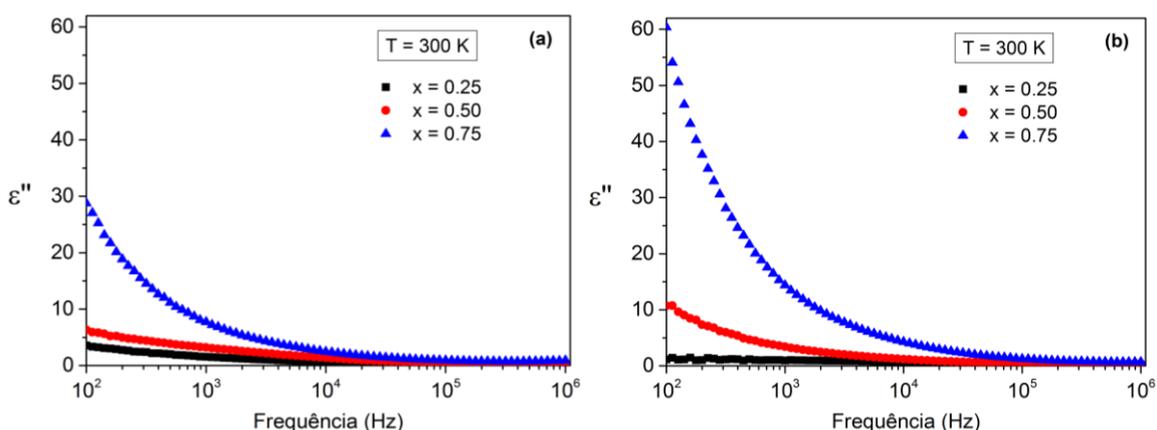


Figura 7.11 - Perdas dielétricas, em função da frequência, determinadas à temperatura constante de 300 K: **(a)** com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor; **(b)** com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

Nas figuras 7.12 a 7.17 encontra-se representada a parte imaginária do módulo complexo em função da frequência, (a), e a parte imaginária do módulo em função da parte real, (b), para cada uma das amostras em estudo.

Analisando as curvas obtidas, constata-se que os fenômenos de relaxação observados são termicamente ativados. Os tempos de relaxação foram obtidos por ajuste dos dados experimentais, recorrendo ao software *Winfit* [8].

A análise das representações da parte imaginária do módulo dielétrico em função da parte real, representações de Nyquist, permite visualizar gráficos que apresentam a forma de um semicírculo descentrado, com um perfil que confirma que o modelo de Cole-Cole, uma vez que o centro do semicírculo está localizado abaixo do eixo de M' , e é simétrico [9].

Analisando a figura 7.12, relativa à amostra com $x = 0.25$, com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor, identifica-se um processo de relaxação, que ocorre a alta frequência, visível apenas para as temperaturas mais elevadas.

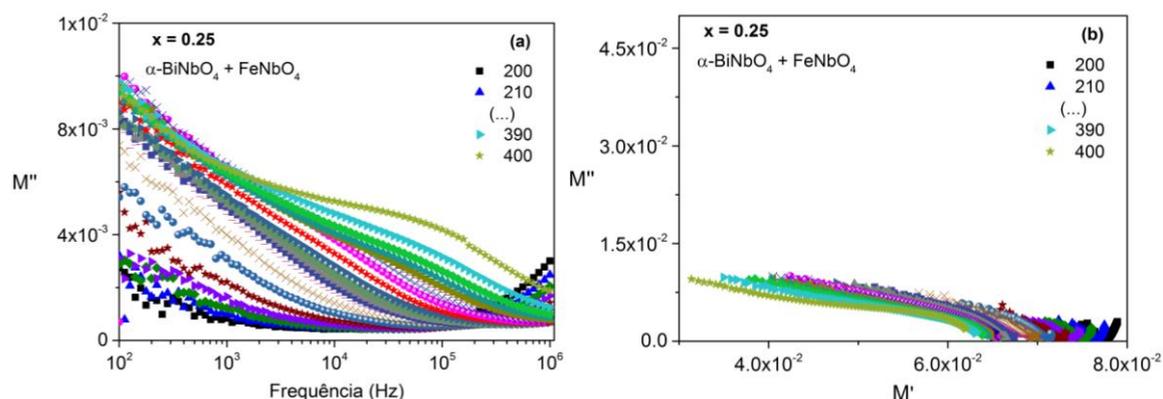


Figura 7.12 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.25$, com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

No gráfico da figura 7.13, relativo à amostra com $x = 0.50$, com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor, podem observar-se dois processos de relaxação. A relaxação visível a baixa frequência manifesta-se apenas para as temperaturas mais elevadas, enquanto que a relaxação que ocorre a frequências superiores é visível para temperaturas intermédias.

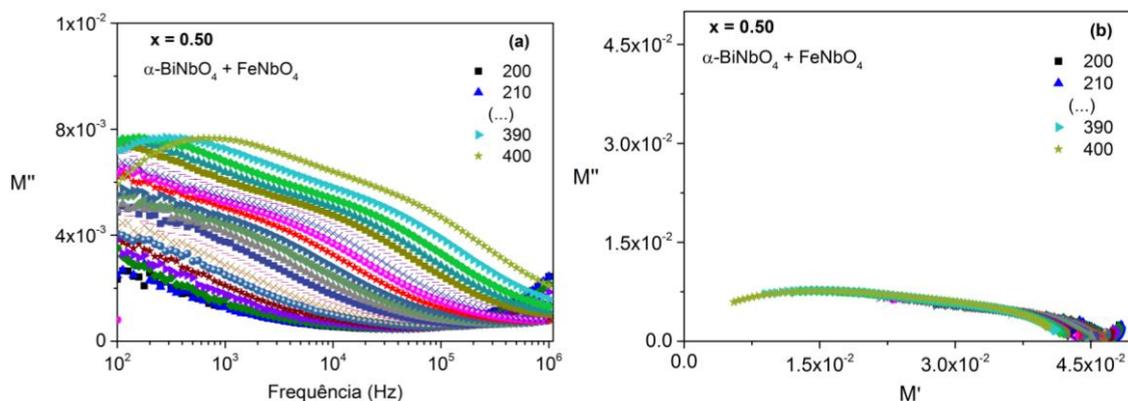


Figura 7.13 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.50$, com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

A figura 7.14, respeitante à amostra com $x = 0.75$, com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor, identifica-se um processo de relaxação, visível a frequências mais baixas, abrangendo principalmente as temperaturas mais elevadas da gama em estudo.

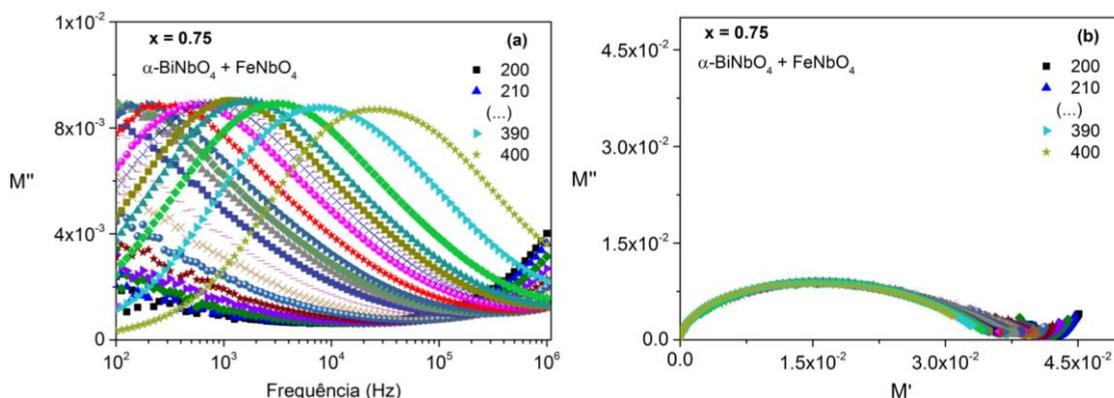


Figura 7.14 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.75$, com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

Analisando a figura 7.15, relativa à amostra com $x = 0.25$, com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor, identifica-se um processo de relaxação, que ocorre a alta frequência, visível apenas para as temperaturas mais elevadas.

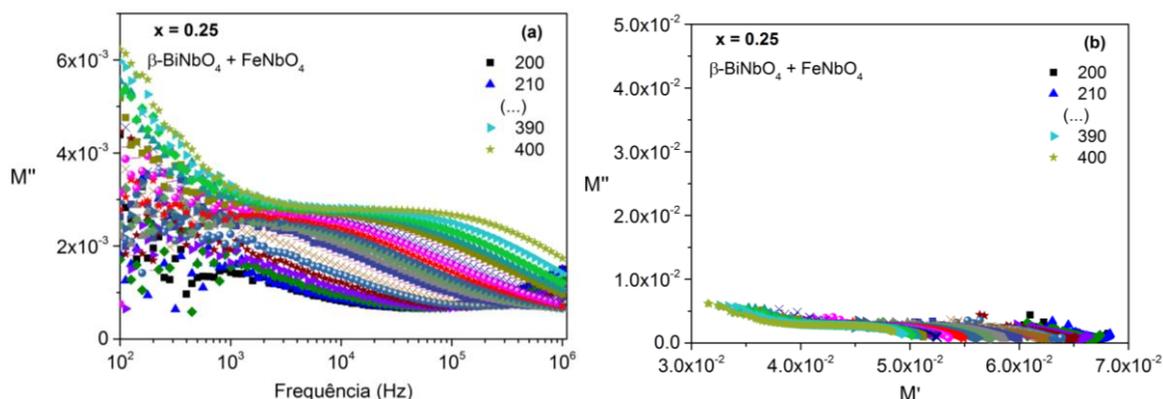


Figura 7.15 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.25$, com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

No gráfico da figura 7.16, relativa à amostra com $x = 0.50$, com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor, podem observar-se dois processos de relaxação, sendo que a relaxação que ocorre a frequência superior é visível apenas para as temperaturas mais elevadas.

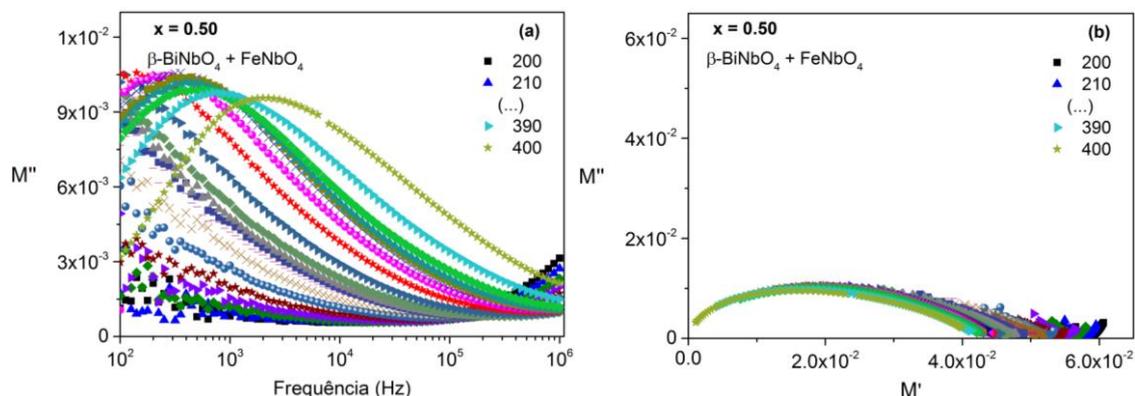


Figura 7.16 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.50$, com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

Na figura 7.17, respeitante à amostra com $x = 0.75$, com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor, também são visíveis dois processos de relaxação, em que a relaxação que ocorre a frequência superior é visível apenas para as temperaturas mais elevadas.

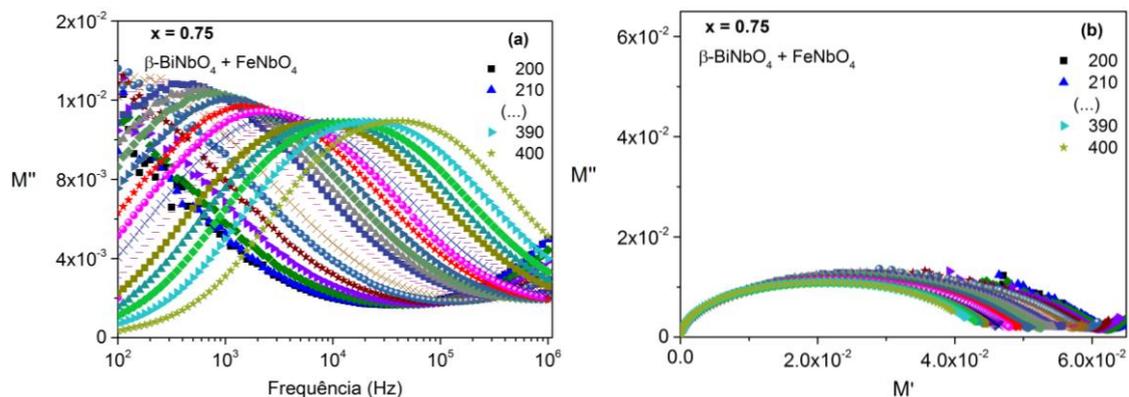


Figura 7.17 - (a) Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência e **(b)** Representação de Nyquist, para a amostra com $x = 0.75$, com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

A representação logarítmica da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura, tal como se apresenta na figura 7.18, permite o cálculo da energia de ativação, recorrendo à equação (2.32).

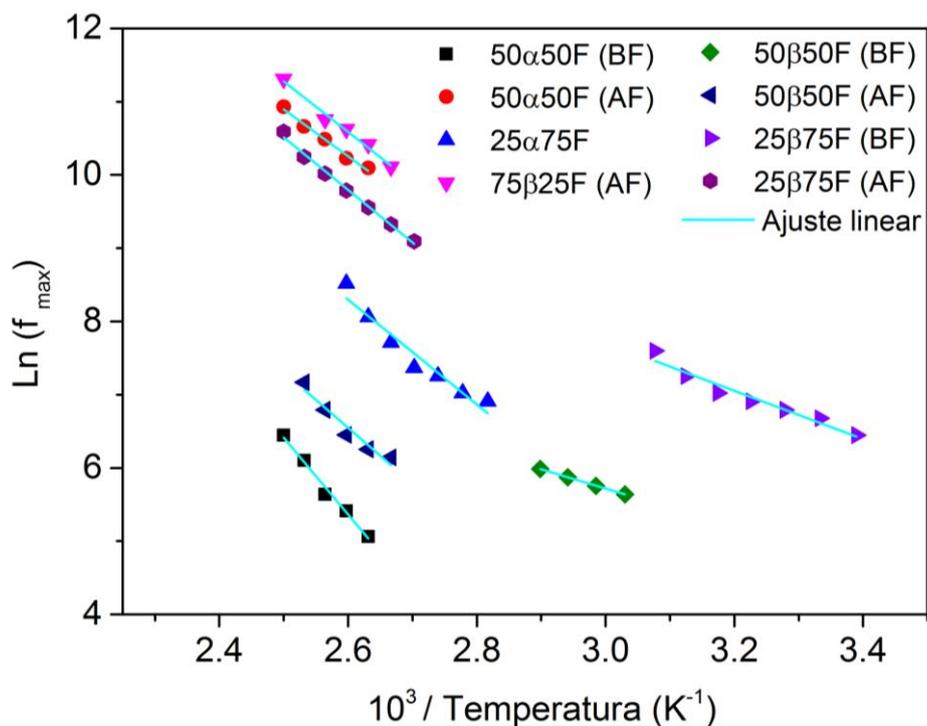


Figura 7.18 - Representação de Arrhenius da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura.

No caso da amostra com $x = 0.25$, com α -BiNbO₄ como precursor, não foi possível determinar a energia de ativação do processo de relaxação identificado, uma vez que não estavam disponíveis pontos suficientes para a representação logarítmica da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura e conseqüente cálculo da energia de ativação.

A análise da figura 7.18 permite ainda verificar que a linearidade do logaritmo da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura não ocorre para os mesmos intervalos de temperatura em todas as amostras.

Na tabela 7.1 apresentam-se os valores das energias de ativação calculados.

No subsistema α -BiNbO₄ + FeNbO₄ verifica-se que quando x aumenta de 0.50 para 0.75 a energia de ativação do processo de relaxação que ocorre a baixa frequência diminui. Por outro lado, quando $x = 0.50$ verifica-se que a energia de ativação é inferior no processo de relaxação que ocorre a frequências mais elevadas.

Quanto ao subsistema β -BiNbO₄ + FeNbO₄ as energias de ativação do processo de relaxação que ocorrem a baixa frequência são inferiores, com o valor de x a revelar pouca influência nos valores calculados.

Tabela 7.1 - Valores da energia de ativação dos processos de relaxação, distinguindo os processos que ocorrem a baixa frequência (BF) e a alta frequência (AF).

	$x = 0.25$	$x = 0.50$	$x = 0.75$
α -BiNbO ₄ + FeNbO ₄	× (BF)	0.90 ± 0.01 (BF)	0.62 ± 0.01 (BF)
	— (AF)	0.599 ± 0.008 (AF)	× (AF)
β -BiNbO ₄ + FeNbO ₄	× (BF)	0.2260 ± 0.0002 (BF)	0.284 ± 0.008 (BF)
	0.595 ± 0.005 (AF)	0.66 ± 0.01 (AF)	0.618 ± 0.004 (AF)

7.5. Análise e discussão

Recorrendo ao método de reação do estado sólido, verifica-se que a substituição do ião bismuto pelo ião ferro não foi conseguida, uma vez que apenas os materiais precursores foram identificados nas amostras.

O aumento de x , ou seja, do precursor FeNbO₄, promoveu uma diminuição da densidade das amostras e o incremento do número de partículas de geometria aproximadamente esférica e menor dimensão.

Relativamente às propriedades elétricas das amostras preparadas, a tabela 7.2 resume os valores de ϵ' e a tabela 7.3 os valores de ϵ'' , obtidos para as diferentes amostras, à temperatura ambiente.

Para baixas frequências, e independentemente do precursor α -BiNbO₄ ou β -BiNbO₄, a constante dielétrica aumenta com o aumento do teor de FeNbO₄. Já na gama das micro-ondas, os valores de ϵ' apresentam a tendência oposta.

Em relação às perdas, verifica-se que, em toda a gama de frequências em estudo, os valores de ϵ'' amentam com o aumento do teor de FeNbO₄.

Tabela 7.2 - Valores de ϵ' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

	x	$\epsilon' \pm \Delta\epsilon'$			
		1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
α -BiNbO ₄	0.25	17 ± 1	15 ± 1	15 ± 1	5.5 ± 0.5
+	0.50	27 ± 1	23 ± 1	22 ± 1	5.5 ± 0.5
FeNbO ₄	0.75	34 ± 1	27 ± 1	27 ± 1	4.4 ± 0.4
β -BiNbO ₄	0.25	20 ± 1	18 ± 1	17 ± 1	5.4 ± 0.5
+	0.50	25 ± 1	22 ± 1	21 ± 1	5.1 ± 0.5
FeNbO ₄	0.75	31 ± 1	20 ± 1	19 ± 1	4.9 ± 0.5

Tabela 7.3 - Valores de ϵ'' das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

	x	$\epsilon'' \pm \Delta\epsilon''$			
		1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
α -BiNbO ₄ + FeNbO ₄	0.25	1.6 ± 0.2	0.19 ± 0.02	0.17 ± 0.02	0.19 ± 0.02
	0.50	3.2 ± 0.3	0.48 ± 0.05	0.41 ± 0.04	0.27 ± 0.03
	0.75	7.7 ± 0.5	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.27 ± 0.03
β -BiNbO ₄ + FeNbO ₄	0.25	0.96 ± 0.07	0.37 ± 0.03	0.20 ± 0.02	0.10 ± 0.01
	0.50	3.4 ± 0.3	0.46 ± 0.03	0.45 ± 0.03	0.15 ± 0.02
	0.75	14.4 ± 0.9	1.26 ± 0.08	0.72 ± 0.05	0.30 ± 0.03

Na tabela 7.4 apresentam-se os valores da tangente de perdas, $tg\delta$, obtidos para as diferentes amostras, à temperatura ambiente, a quatro frequências diferentes. Na figura 7.19 apresentam-se os valores de $tg\delta$, em função da temperatura de tratamento, às mesmas frequências.

Verifica-se que a tangente de perdas é superior na combinação β -BiNbO₄ + FeNbO₄, sem, no entanto, exceder a unidade, o que significa que a energia armazenada nas cargas é superior à energia dissipada.

Tabela 7.4 - Valores de $tg\delta$ das amostras preparadas, determinados a 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

	x	$tg\delta \pm \Delta tg\delta$			
		1 kHz	100 kHz	1 MHz	2.7 GHz
α -BiNbO ₄ + FeNbO ₄	0.25	0.09 ± 0.02	0.013 ± 0.002	0.011 ± 0.002	0.035 ± 0.007
	0.50	0.12 ± 0.02	0.021 ± 0.003	0.018 ± 0.003	0.05 ± 0.01
	0.75	0.22 ± 0.02	0.033 ± 0.004	0.034 ± 0.004	0.06 ± 0.01
β -BiNbO ₄ + FeNbO ₄	0.25	0.05 ± 0.01	0.021 ± 0.003	0.012 ± 0.001	0.019 ± 0.004
	0.50	0.14 ± 0.02	0.021 ± 0.003	0.021 ± 0.003	0.03 ± 0.01
	0.75	0.46 ± 0.05	0.06 ± 0.01	0.038 ± 0.004	0.061 ± 0.01

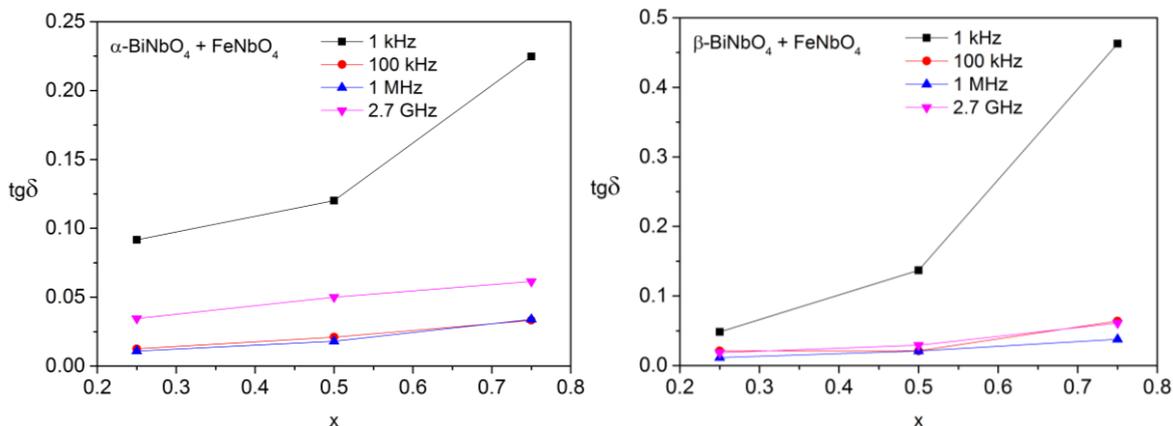


Figura 7.19 - Tangente de perdas, em função da temperatura de tratamento, para as frequências de 1 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 2.7 GHz, a 300 K.

7.6. Referências

- [1] R. Radha, H. Muthurajan, N. K. Rao, S. Pradhan, U. N. Gupta, R. K. Jha, S. A. Mirji and V. Ravi, "Low temperature synthesis and characterization of BiNbO_4 powders", *Mater. Charact.*, vol. 59, 8, pp. 1083-1087, 2008.
- [2] C. Xu, D. He, C. Liu, H. Wang, L. Zhang, P. Wang and S. Yin, "High pressure and high temperature study the phase transitions of BiNbO_4 ", *Solid State Commun.*, vol. 156, pp. 21-24, 2013.
- [3] D. Zhou, H. Wang, X. Yao, X. Wei, F. Xiang and L. Pang, "Phase transformation in BiNbO_4 ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, 17, pp. 172910, 2007.
- [4] H.-F. Zhai, X. Qian, J.-Z. Kong, A.-D. Li, Y.-P. Gong, H. Li and D. Wu, "Abnormal phase transition in BiNbO_4 powders prepared by a citrate method", *J. Alloys Compd.*, vol. 509, 42, pp. 10230-10233, 2011.
- [5] R. S. Roth and J. L. Waring, "Ixiolite and other polymorphic types of FeNbO_4 ", *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.*, vol. 49, 34, pp. 242-246, 1964.
- [6] N. Wang, M.-Y. Zhao, Z.-W. Yin and W. Li, "Effects of complex substitution of La and Nd for Bi on the microwave dielectric properties of BiNbO_4 ceramics", *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, 3, pp. 439-448, 2004.
- [7] W.-C. Tzou, C.-F. Yang, Y.-C. Chen and P.-S. Cheng, "Microwave dielectric characteristics of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{NbO}_4$ ceramics", *Ceram. Int.*, vol. 28, 1, pp. 105-110, 2002.
- [8] G. Williams, D. K. Thomas, *Phenomenological and molecular theories of dielectric and electrical relaxation of materials/Novocontrol Application Note Dielectrics 3*. Germany:

Novocontrol GmbH, 1998.

- [9] S. Havriliak and S. Havriliak, *Dielectric and mechanical relaxation in materials: analysis, interpretation, and application to polymers*. Hanser Publishers, 1997. ISBN 3-446-17159-2.

Capítulo 8 - Conclusão

8.1. Conclusão

Os materiais com constante dielétrica elevada têm desempenhado um papel muito importante no desenvolvimento da tecnologia móvel e no mercado da eletrônica e das telecomunicações. E, uma vez que estamos perante áreas que continuam em expansão, a demanda por materiais com melhores características mecânicas e dielétricas continua atual [1-4].

A constante dielétrica é uma propriedade intrínseca dos materiais e está relacionada com a resposta aos campos elétricos. A interação fundamental destes com a matéria manifesta-se através da polarização, induzida ou permanente, quando o material é submetido a um campo elétrico externo [5].

As propriedades de um meio dielétrico podem ser caracterizadas pela permitividade complexa, $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$, e através da tangente de perdas, $\text{tg } \delta$, dada pela razão entre ε'' e ε' [6].

Nas aplicações em que se pretende armazenar energia devem desenvolver-se materiais com constante dielétrica (ε') elevada, e perdas (ε'') e tangente de perdas ($\text{tg } \delta$), reduzidas [1,6,7].

A constante dielétrica dos materiais condiciona as dimensões do dispositivo a desenvolver. A dimensão de um dispositivo produzido com um determinado material dielétrico pode ser reduzido de um fator de $\sqrt{\varepsilon_r}$, quando comparado com outro sem dielétrico [8].

Em muitas aplicações é importante usar materiais que não apresentem dependência das propriedades elétricas com a temperatura. Ou seja, a temperatura do ambiente no qual está inserido o dispositivo não afetará o sistema, que poderá operar de forma igualmente eficaz mesmo numa faixa de temperaturas muito grande [9].

Por outro lado, materiais que não apresentem dependência com a frequência de operação também têm vantagens, em particular a versatilidade de poderem ser utilizados em diferentes gamas de frequência.

Neste trabalho foram produzidos e caracterizados cinco sistemas de materiais cerâmicos, BiNbO_4 , FeNbO_4 , $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ e $\text{BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$, apresentando-se de seguida as conclusões gerais relativas a cada um deles.

8.1.1. Sistema BiNbO₄ (capítulo 3)

Os pós de niobato de bismuto foram preparados pelo método de sol-gel, tendo como precursores nitrato de bismuto penta-hidratado e cloreto de nióbio, convertidos em discos e cilindros, que foram tratados termicamente a seis temperaturas, 500, 650, 850, 1050, 1150 e 1200 °C, estabelecidas de acordo com o resultado da análise térmica diferencial realizada.

Através da difração de raios-X, foram identificadas, na amostra tratada a 500 °C, as fases Bi₂O₃, BiOCl, α-BiNbO₄ e β-BiNbO₄; na amostra tratada a 650 °C as fases α-BiNbO₄ e β-BiNbO₄; na amostra tratada a 850 °C a fase α-BiNbO₄; na amostra tratada a 1050 °C a fase β-BiNbO₄; e na amostra tratada a 1150 °C a fase Bi_{3,54}Nb_{7,09}O_{22,7}.

Estes resultados são consistentes com os dados da análise térmica diferencial, bem como com os resultados da espectroscopia de Raman.

A densidade foi determinada pelo método de Arquimedes, tendo-se verificado que o aumento da temperatura de tratamento promoveu a densificação das amostras.

Assim, pode concluir-se que o método de sol-gel promove a formação de α-BiNbO₄ a temperaturas inferiores, quando comparado com métodos como a reação do estado sólido e a co-precipitação. Além disso, permitiu também uma densificação assinalável na amostra tratada a 1150 °C, uma vez que para esta se conseguiu atingir 85.3% da densidade teórica, sem recurso a qualquer aditivo.

Relativamente às propriedades dielétricas na gama de micro-ondas, as grandezas ϵ' , ϵ'' e $tg \delta$, seguem a mesma tendência, ou seja, diminuem com o tratamento térmico de 650 °C, aumentando depois com o aumento da temperatura de tratamento.

Efetivamente, a amostra tratada a 500 °C apresenta-se como a mais promissora, em termos de propriedades dielétricas nesta gama de frequência. Porém, o facto de apresentar uma densidade muito reduzida, compromete as suas propriedades mecânicas.

Considerando as restantes amostras, apesar das perdas aumentarem com o aumento da constante dielétrica, o valor máximo registado para a tangente de perdas é de 0.036, para a amostra tratada a 1150 °C.

Relativamente às propriedades dielétricas na gama de radiofrequências, verifica-se que os valores de ϵ' se mantêm praticamente constantes com a temperatura. Trata-se de uma característica vantajosa, que permitirá que o dispositivo que venham a incorporar se comporte da mesma forma, independentemente da temperatura.

Os valores de ϵ'' aumentam com a temperatura, mas com os valores da tangente de perdas bastante inferiores a 1.

Em relação à variação de ϵ' com a frequência, à temperatura de 300 K, também se verificam valores praticamente constantes. Para baixas frequências as perdas são mais elevadas, mas tendem a estabilizar a 100 kHz, tendendo para valores compreendidos entre 10^{-2} e 10^{-1} . A tangente de perdas apresenta sempre valores compreendidos entre 10^{-3} e 10^{-2} .

A amostra tratada a 500 °C apresenta a constante dielétrica mais elevada.

A única amostra a apresentar um processo de relaxação na gama de frequências e temperaturas em estudo, foi a tratada a 850 °C. Este fenómeno de relaxação só é detetável através do formalismo do módulo complexo. A representação de Nyquist revela que deve ser estudado através do modelo de Cole-Cole e apresenta uma energia de ativação de 0.30 eV.

Sendo a única amostra a apresentar uma relaxação e também a única composta apenas por α -BiNbO₄, pode concluir-se que a ocorrência deste fenómeno se deve à presença desta fase. Porém, a morfologia desta amostra também é distintiva, já que é a única a apresentar grãos na forma de bastonete na sua constituição.

Nas figuras 8.1 e 8.2 apresentam-se os valores da constante dielétrica, das perdas dielétricas e da tangente de perdas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, respetivamente, para cada uma das temperaturas de tratamento.

Realizando uma análise comparativa destes três parâmetros, é possível concluir que, para a frequência de 100 kHz, a amostra mais promissora na perspetiva das propriedades dielétricas é a tratada a 650 °C. Embora nesta amostra se tenha verificado uma diminuição significativa da constante dielétrica em relação às tratadas a 500 e 1050 °C, a diminuição das perdas dielétricas é ainda mais expressiva.

Procedendo da mesma forma para a frequência de 2.7 GHz, conclui-se que a amostra tratada a 650 °C também apresenta as propriedades dielétricas mais promissoras. Apesar de, neste conjunto de amostras, ser a que apresenta a constante dielétrica inferior, verifica-se que esta diminuição foi suplantada pela diminuição das perdas dielétricas.

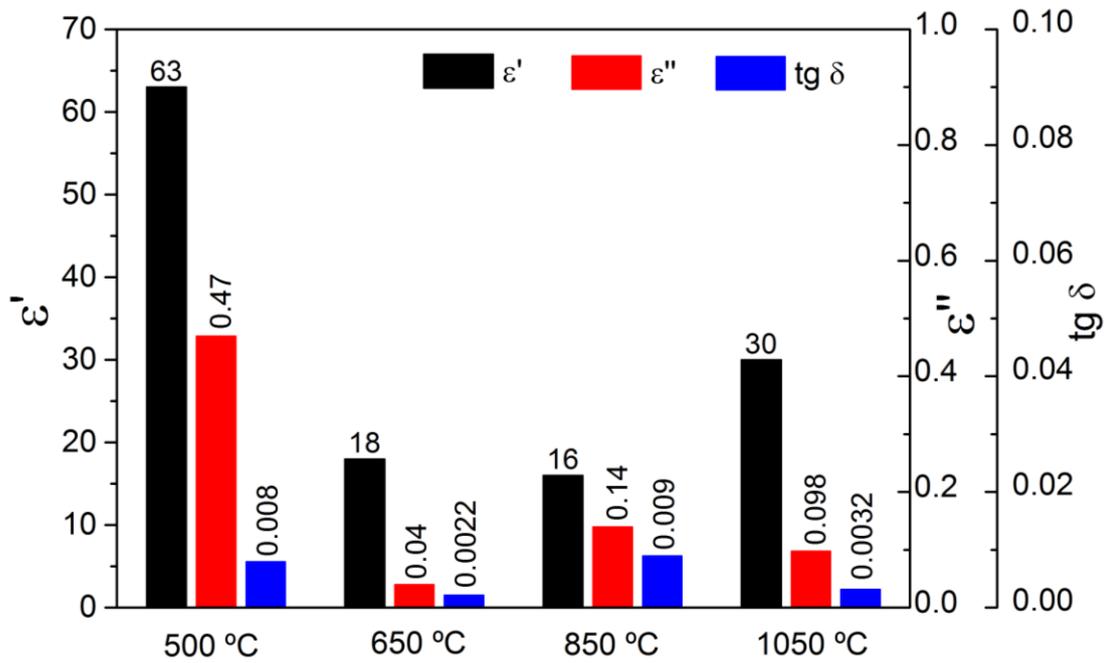


Figura 8.1 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, para cada temperatura de tratamento.

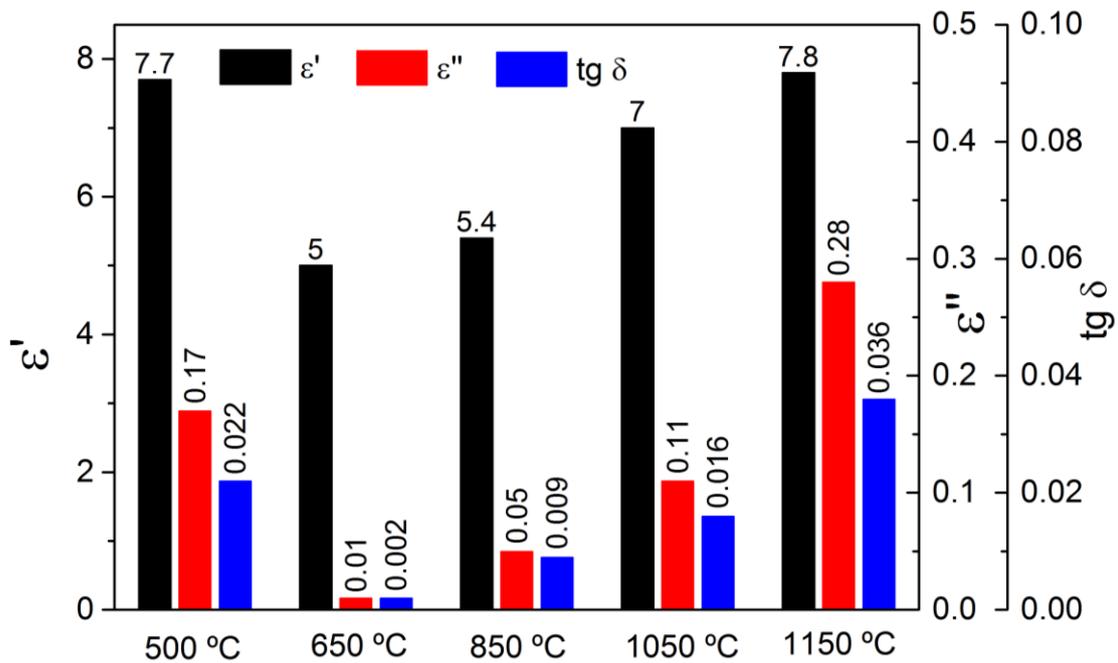


Figura 8.2 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, para cada temperatura de tratamento.

8.1.2. Sistema FeNbO₄ (capítulo 4)

Os pós de niobato de ferro foram preparados pelo método de sol-gel, tendo como precursores nitrato de ferro nona-hidratado e cloreto de nióbio, convertidos em discos e cilindros, que foram tratados termicamente a cinco temperaturas, 500, 650, 850, 1000 e 1200 °C, estabelecidas de acordo com o resultado da análise térmica diferencial realizada.

A difração de raios-X permitiu identificar, para as temperaturas de tratamento de 500 a 1000 °C, a presença de duas fases, FeNbO₄ monoclinico e Fe₂O₃, com este último a apresentar um conteúdo igual ou inferior a 5% em massa. Ou seja, apenas a amostra tratada a 1200 °C apresenta FeNbO₄ puro. As amostras tratadas a 500 e 650 °C também se distinguem das demais pela baixa cristalinidade apresentada.

Estes resultados são consistentes com os dados da análise térmica diferencial, bem como com os resultados da espectroscopia de Raman.

A densidade foi determinada pelo método de Arquimedes, tendo-se verificado que o aumento da temperatura de tratamento promoveu a densificação das amostras, tendo a amostra tratada a 1200 °C apresentado uma densidade de 5.0 g/cm³, que corresponde a 92,6% da densidade teórica, e que está de acordo com os valores reportados na literatura.

O tratamento térmico de 1200 °C também promoveu alterações significativas na morfologia da amostra, e que se traduziu por um aumento expressivo do tamanho de grão.

Relativamente às propriedades dielétricas na gama de micro-ondas, as grandezas ϵ' e ϵ'' , seguem a mesma tendência, ou seja, diminuem com o tratamento térmico até 850 °C, aumentando depois com o aumento da temperatura de tratamento.

A amostra tratada a 1200 °C, que apresenta cristalinidade e densidade elevadas, sendo também a única a apresentar apenas a fase FeNbO₄, é a que apresenta maior constante dielétrica e, embora não seja a que apresenta menor ϵ'' , a tangente de perdas é muito inferior a 1 ($\tan \delta = 0.09$).

Relativamente às propriedades dielétricas na gama de radiofrequências, verifica-se que os valores de ϵ' e ϵ'' aumentam com o aumento da temperatura de tratamento. Além disso, a constante dielétrica das amostras tratadas a 500, 650 e 1000 °C mantém-se praticamente constantes com a temperatura, à frequência de 100 kHz.

Analisando a dependência de ϵ' com a frequência, à temperatura de 300 K, verifica-se que, para estas amostras, os valores da constante dielétrica se mantêm praticamente constantes, enquanto que para as restantes amostras diminuem, de forma mais acentuada no caso da tratada a 850 °C. No caso das perdas, verifica-se que, de um modo geral, diminuem com o aumento da

frequência, tanto mais que, para baixas frequências, as amostras tratadas a 850, 1000 e 1200 °C, apresentam valores de tangente de perdas superiores a 1.

A independência da constante dielétrica das amostras tratadas a 500, 650 e 1000 °C, em relação à temperatura e à frequência, pode ser entendida como vantajosa, pois permitirá que o dispositivo que as incorpore se comporte da mesma forma, independentemente da temperatura ambiente e da frequência em que opere.

Todas as amostras apresentaram, na gama de frequências e temperaturas em estudo, um processo de relaxação, exceto a amostra tratada a 1200 °C, na qual foram identificados dois processos.

Estes fenómenos de relaxação são detetáveis apenas através do formalismo do módulo complexo, com a representação de Nyquist a revelar que devem ser estudados com o modelo de Cole-Davidson.

As amostras tratadas a 500, 650 e 1000 °C apresentam, mais uma vez, um comportamento semelhante, pois a linearidade do logaritmo da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura ocorre para os mesmos intervalos de temperatura, com estas amostras a apresentarem energias de ativação superiores. Saliente-se também que, no caso das amostras tratadas a 500 e 650 °C, o facto de apresentarem valores muito próximos de energia de ativação seria previsível, já que estrutural e morfologicamente são muito semelhantes.

Por sua vez, também nas amostras tratadas a 850 e 1200 °C é possível identificar um comportamento semelhante, a linearidade do logaritmo da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura a ocorrer para os mesmos intervalos de temperatura, e com valores de energia de ativação mais baixos e em perfeita concordância com a literatura.

Estrutural e morfologicamente, a amostra tratada a 850 °C está mais próxima da tratada a 1000 °C do que da tratada a 1200 °C. No entanto, o facto das respostas dielétricas contradizerem esta proximidade, pois as amostras de 850 e 1200 °C têm comportamento similar, permite concluir que o tamanho de cristalite desempenha um papel determinante nas propriedades dielétricas.

Nas figuras 8.3 e 8.4 apresentam-se os valores da constante dielétrica, das perdas dielétricas e da tangente de perdas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, respetivamente, para cada uma das temperaturas de tratamento.

Para a frequência de 100 kHz, na figura 8.3, verifica-se que as amostras tratadas a 850 e 1200 °C apresentam valores de tangente de perdas superiores a 1, o que as inviabiliza para aplicações relacionadas com o armazenamento de energia elétrica. Assim, realizando uma análise

comparativa dos parâmetros em estudo para as restantes amostras, é possível concluir que, para a frequência de 100 kHz, a amostra mais promissora na perspectiva das propriedades dielétricas é a tratada a 500 °C. Embora nesta amostra se tenha verificado uma diminuição muito significativa da constante dielétrica em relação à amostra tratada a 850 °C (de 720 para 12), a diminuição das perdas dielétricas apresenta-se ainda mais expressiva.

Procedendo da mesma forma para a frequência de 2.7 GHz, verifica-se que as diferenças apresentadas pelas várias amostras já não são tão expressivas. Porém, destaca-se a amostra tratada a 850 °C, que, embora apresente a constante dielétrica mais baixa, é também a que apresenta menores perdas dielétricas, com a diminuição das perdas a ser ligeiramente maior do que a diminuição da constante dielétrica.

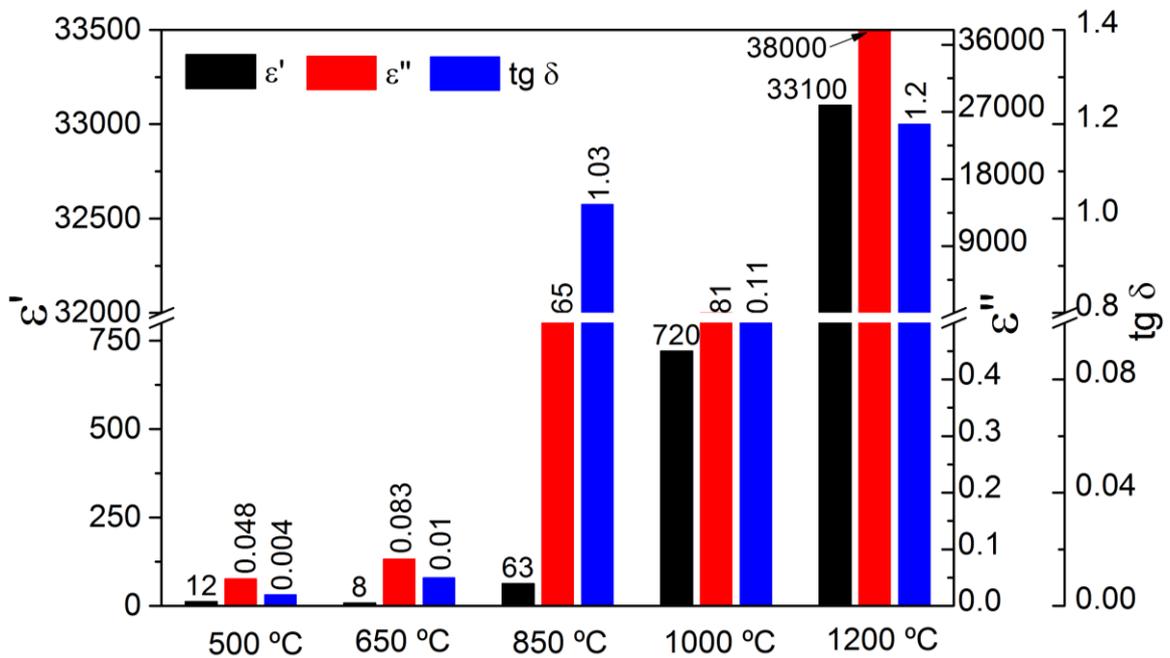


Figura 8.3 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, para cada temperatura de tratamento.

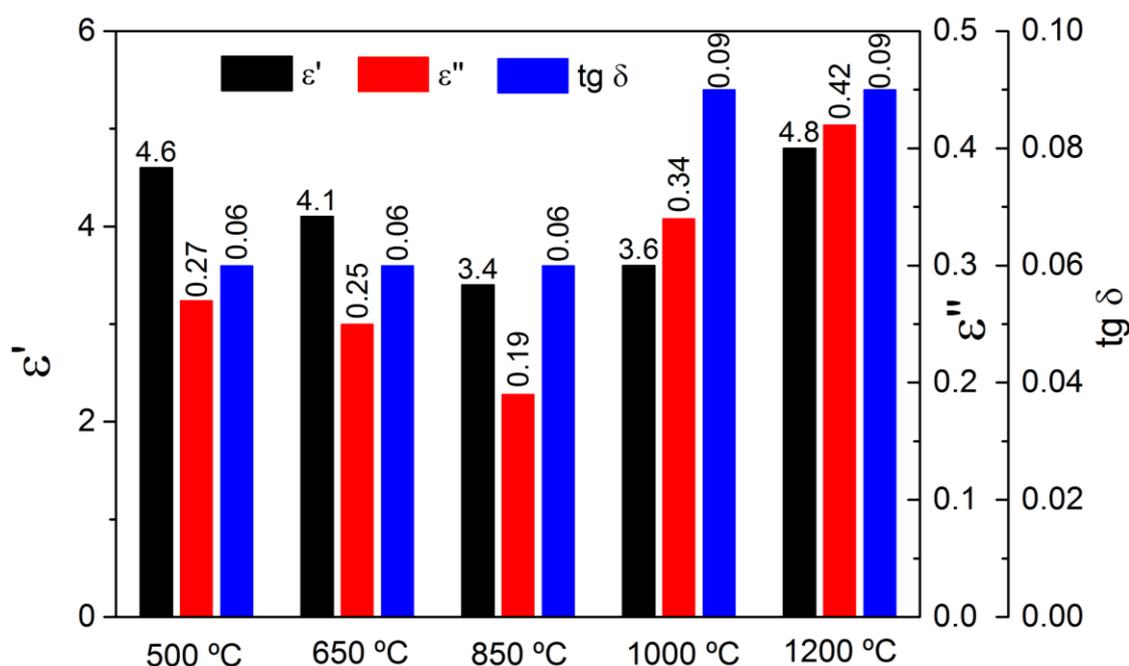


Figura 8.4 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, para cada temperatura de tratamento.

8.1.3. Sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ (capítulo 5)

Os pós de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ ($x = 0.25, 0.50$ e 0.75) foram preparados pelo método de sol-gel, tendo como precursores nitrato de bismuto penta-hidratado, nitrato de ferro nona-hidratado e cloreto de nióbio, convertidos em discos e cilindros, que foram tratados termicamente a cinco temperaturas, 500, 650, 800, 1100 e 1200 °C, estabelecidas de acordo com o resultado da análise térmica diferencial realizada. Como resultado do tratamento térmico a 1200 °C, à semelhança do sucedido com o sistema BiNbO_4 , apresentado no capítulo 3, as amostras fundiram.

A difração de raios-X permitiu identificar as fases $\alpha\text{-BiNbO}_4$ e FeNbO_4 , cuja presença era expeável, duas fases não estequiométricas, $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$ e $\text{Bi}_{1.721}\text{Fe}_{1.056}\text{Nb}_{1.134}\text{O}_7$, onde a substituição de Bi^{3+} por iões Fe^{3+} foi bem sucedida, e mais cinco fases secundárias. A ausência de $\beta\text{-BiNbO}_4$ nas amostras permitiu concluir que, usando o processo de sol-gel, a inclusão de ferro inibe a formação do niobato de bismuto triclinico.

A informação resultante da interpretação dos difratogramas é consistente com os dados da análise térmica diferencial, bem como com os resultados da espectroscopia de Raman.

A densidade, determinada pelo método de Arquimedes, revelou que a variação da densidade com a temperatura de tratamento segue a mesma tendência, independentemente do

valor de x . Além disso, verifica-se ainda que, para todas as temperatura de tratamento, as amostras com $x = 0.50$ apresentam os valores de densidade mais elevados.

Relativamente às propriedades dielétricas na gama de micro-ondas, verifica-se que os valores de ϵ' aumentam de forma significativa para o tratamento térmico de 1100 °C, sendo este aumento mais expressivo na amostra com $x = 0.75$, que apresenta $\epsilon' = 16$. Por sua vez, os valores de ϵ'' são pouco influenciados pelas variações do teor de ferro e da temperatura de tratamento, exceto no caso da amostra com $x = 0.75$ tratada a 1100 °C, cujas perdas aumentam de forma significativa.

Assim, considerando a informação apresentada, conclui-se que as amostras tratadas a 1100 °C são as mais promissoras para aplicações nesta gama de frequências pois possuem os valores mais elevados de ϵ' (que varia entre 11 e 16), apresentando valores para a tangente de perdas da ordem de 10^{-2} - 10^{-1} .

Relativamente às propriedades dielétricas na gama de radiofrequências, analisando a variação dos valores de ϵ' com a temperatura, à frequência de 100 kHz, identificam-se dois padrões distintos: independentemente do valor de x , nas amostras tratadas a 500 e 650 °C, a constante dielétrica aumenta com a temperatura, enquanto que nas amostras tratadas a 800 e 1100 °C, a constante dielétrica é praticamente independente da temperatura.

Analisando as perdas no mesmo contexto, ou seja, à frequência de 100 kHz, identificam-se os mesmos padrões, porém com uma exceção, pois no caso da amostra com $x = 0.50$, tratada a 1100 °C, os valores de ϵ'' diminuem com o aumento da temperatura.

Para $x = 0.25$ e 0.50 , o tratamento térmico de 1100 °C produz as amostras com constantes dielétricas mais elevadas, sem um aumento significativo das perdas. Acresce ainda o facto de, na amostra com $x = 0.50$, ϵ' e ϵ'' serem, a 100 kHz, praticamente independentes da temperatura. Esta característica é vantajosa, permitindo que dispositivo que incorpore esta amostra se comporte da mesma forma, independentemente da temperatura ambiente.

Analisando a variação de ϵ' e ϵ'' com a frequência, à temperatura de 300 K, identificam-se mais uma vez os dois padrões referidos. Nas amostras tratadas a 500 e a 650 °C a constante dielétrica e as perdas diminuem com a frequência, enquanto que no caso das amostras tratadas a 800 e 1100 °C estas grandezas são praticamente independentes da frequência.

Embora a amostras com $x = 0.25$ e 0.50 , tratadas a 1100 °C, não apresentem os valores de ϵ' mais elevados em toda a gama de frequências considerada, revelam-se mais uma vez promissoras, pois apresentam perdas reduzidas. Além disso, os valores de ϵ' e ϵ'' são praticamente independentes da frequência, à temperatura de 300 K, permitindo que o dispositivo

que incorpore estas amostras possa operar da mesma forma, numa gama de frequências apreciável.

Todas as amostras apresentaram, na gama de frequências e temperaturas em estudo, pelo menos um processo de relaxação, exceto a amostra com $x = 0.5$, tratada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, na qual se prevê a existência de duas relaxações, mas fora da gama de frequências considerada. Estes fenómenos de relaxação são detetáveis apenas através do formalismo do módulo complexo, com a representação de Nyquist a revelar que devem ser estudados com o modelo de Cole-Cole. As energias de ativação, determinadas através da representação da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura, variam entre 0.140 e 0.576 eV .

Nas figuras 8.5 e 8.6 apresentam-se, para as amostras com $x = 0.25$, os valores da constante dielétrica, das perdas dielétricas e da tangente de perdas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz , respetivamente, para cada uma das temperaturas de tratamento.

Realizando uma análise comparativa destes três parâmetros, é possível concluir que, à frequência de 100 kHz , destaca-se a amostra tratada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresentando, claramente, as melhores propriedades dielétricas.

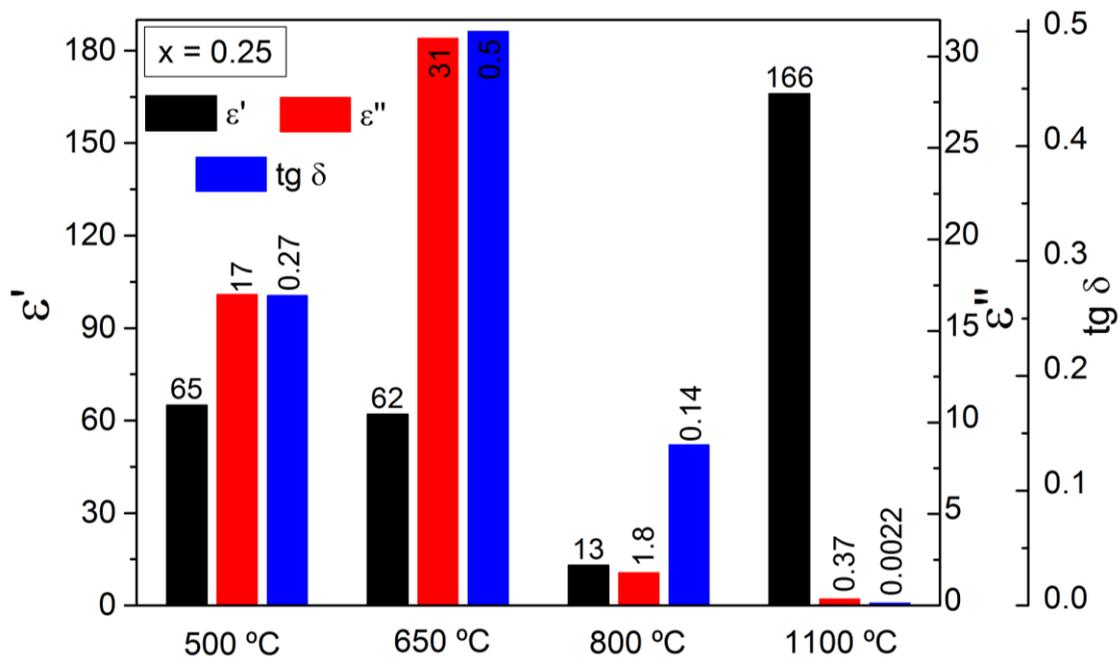


Figura 8.5 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz , das amostras com $x = 0.25$, para cada temperatura de tratamento.

Para a frequência de 2.7 GHz, figura 8.6, o comportamento das amostras já é mais uniforme, sendo a amostra tratada a 650 °C a que apresenta as melhores propriedades dielétricas pois, embora os valores de ϵ' sejam inferiores, o mesmo acontece com as perdas dielétricas.

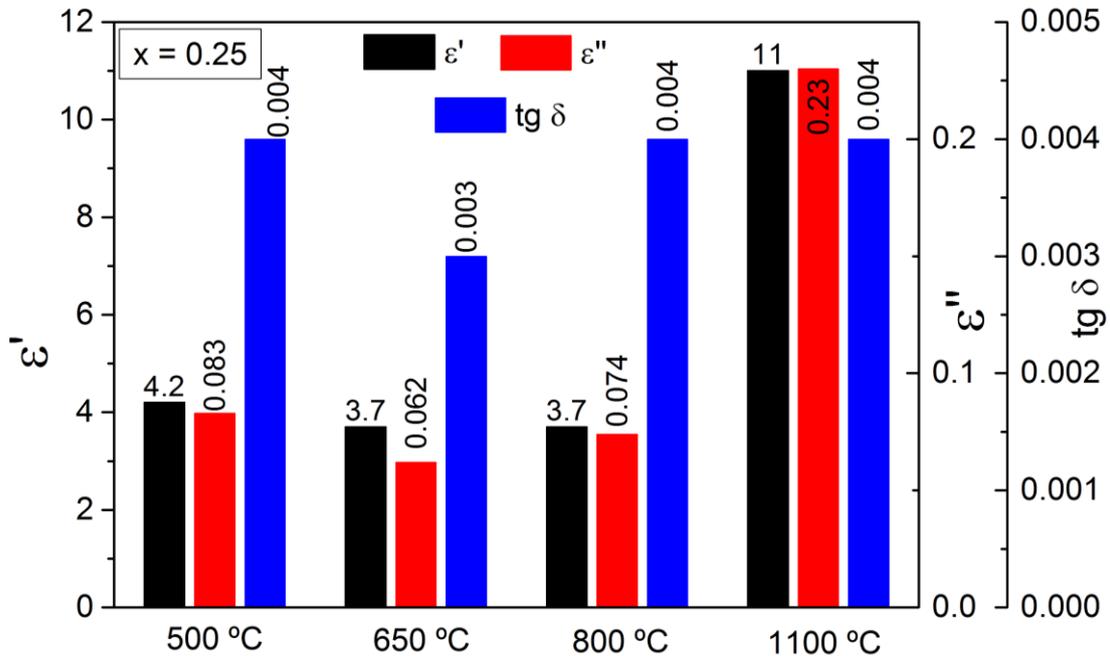


Figura 8.6 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $x = 0.25$, para cada temperatura de tratamento.

Nas figuras 8.7 e 8.8 apresentam-se, para as amostras com $x = 0.50$, os valores da constante dielétrica, das perdas dielétricas e da tangente de perdas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, respetivamente, para cada uma das temperaturas de tratamento.

Realizando a mesma análise comparativa, é possível concluir que, à frequência de 100 kHz, destaca-se, mais uma vez, a amostra tratada a 1100 °C, apresentando, claramente, as melhores propriedades dielétricas.

Considerando a frequência de 2.7 GHz, e à semelhança dos resultados apresentados para $x = 0.25$, a relação entre os valores apresentados é mais regular, sendo novamente a amostra tratada a 650 °C apresentar as melhores propriedades dielétricas.

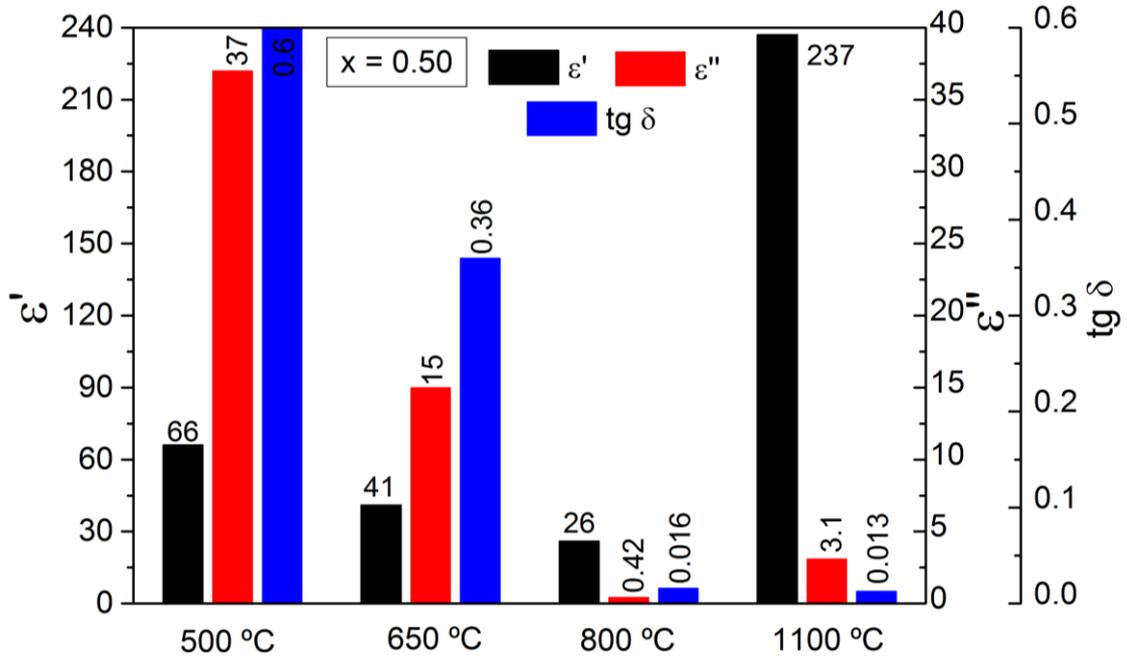


Figura 8.7 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $x = 0.50$, para cada temperatura de tratamento.

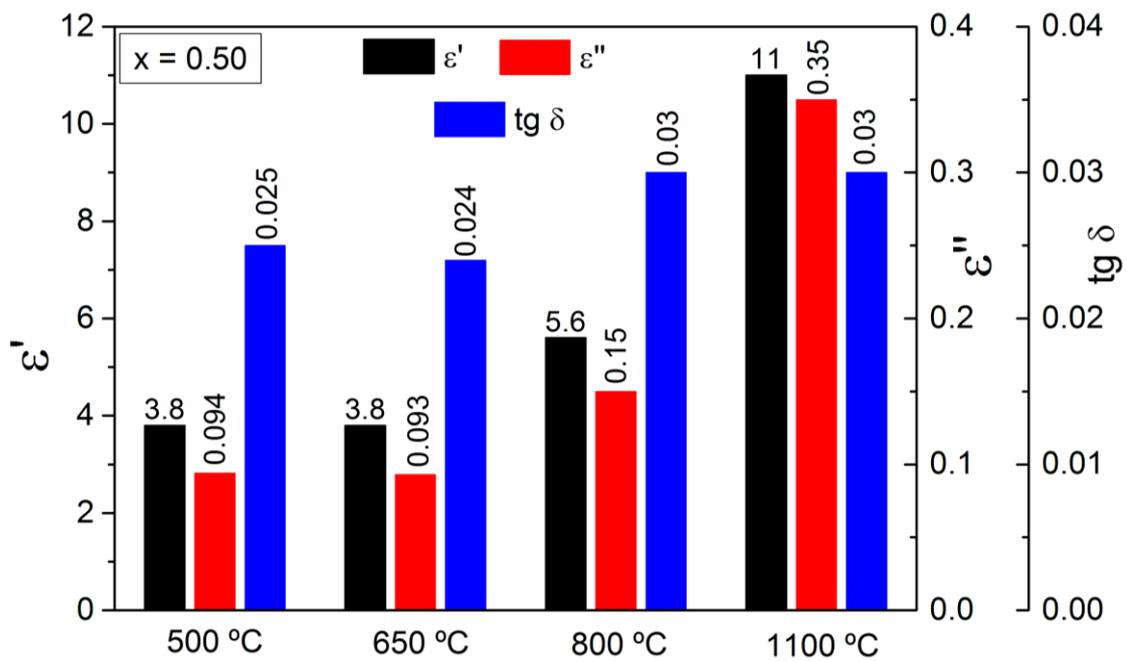


Figura 8.8 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $x = 0.50$, para cada temperatura de tratamento.

Nas figuras 8.9 e 8.10 apresentam-se, para as amostras com $x = 0.75$, os valores da constante dielétrica, das perdas dielétricas e da tangente de perdas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, respectivamente, para cada uma das temperaturas de tratamento.

Realizando a mesma análise comparativa, é possível concluir que, à frequência de 100 kHz, as melhores propriedades dielétricas são apresentadas, mais uma vez, pela amostra tratada a 1100 °C. Embora o aumento da temperatura de tratamento tenha promovido a diminuição dos valores de ϵ' , a diminuição dos valores de ϵ'' revelou-se mais expressiva.

Considerando a frequência de 2.7 GHz, a amostra tratada a 650 °C apresenta as melhores propriedades dielétricas pois, embora os valores de ϵ' sejam inferiores, o mesmo acontece com as perdas dielétricas.

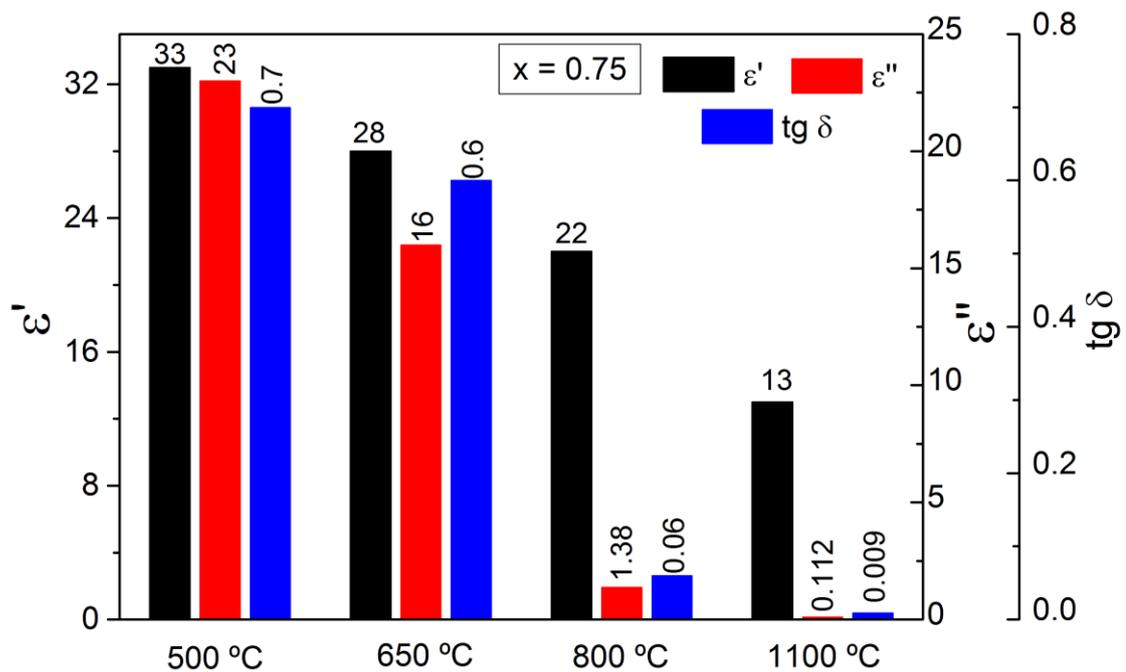


Figura 8.9 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $x = 0.75$, para cada temperatura de tratamento.

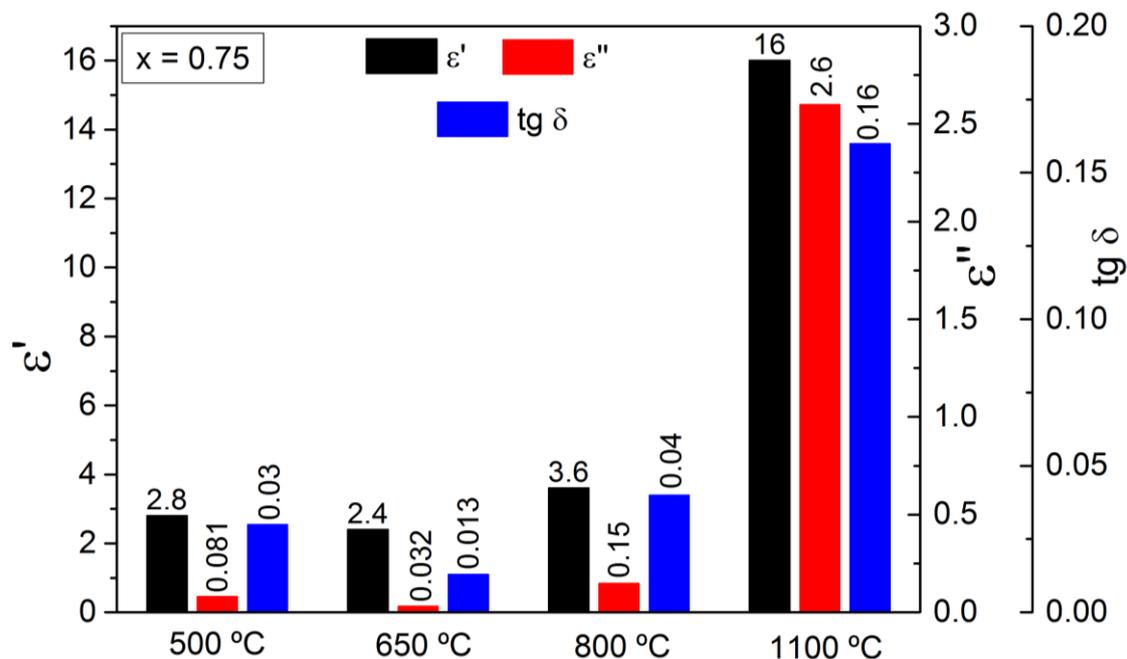


Figura 8.10 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $x = 0.75$, para cada temperatura de tratamento.

Finalizada esta análise para as amostras com diferente teor de ferro, verifica-se que, independente do valor de x , as amostras que apresentam melhores propriedades dielétricas à frequência de 100 kHz são as tratadas termicamente a 1100 °C, enquanto que à frequência de 2.7 GHz são as amostras tratadas a 650 °C.

Confrontando agora os valores de ϵ' e ϵ'' para cada um dos casos, é possível concluir que, do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, a amostra com propriedades dielétricas mais promissora a 100 kHz é a amostra com $x = 0.25$, tratada a 1100 °C, enquanto que a 2.7 GHz, é a amostra com $x = 0.75$, tratada a 650 °C.

8.1.4. Sistema $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ (capítulo 6)

Os pós de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ ($y = 0.10, 0.20$ e 0.50) foram preparados pelo método de sol-gel, tendo como precursores nitrato de bismuto penta-hidratado, nitrato de európio monohidratado e cloreto de nióbio, convertidos em discos e cilindros, que foram tratados termicamente a seis temperaturas, 500, 650, 850, 1050, 1150 e 1200 °C, estabelecidas de acordo com o resultado da análise térmica diferencial realizada. À semelhança do sucedido com o sistema BiNbO_4 , apresentado no capítulo 3, como resultado do tratamento térmico a 1200 °C, as amostras

fundiram, tendo o mesmo sucedido com os discos tratados a 1150 °C. Assim, as amostras tratadas a 1150 °C foram caracterizadas apenas na gama das micro-ondas.

A difração de raios-X permitiu identificar as fases α -BiNbO₄, β -BiNbO₄ e EuNbO₄, cuja presença era esperável, e mais oito fases secundárias. A ausência de β -BiNbO₄ nas amostras tratadas a temperaturas inferiores permitiu concluir que, usando o processo de sol-gel, a inclusão de európio inibe a formação do niobato de bismuto triclinico de baixa temperatura. Nas amostras tratadas a 500 °C não foi identificada a presença de niobato de bismuto ou de niobato de európio. Assim, tratando-se de amostras pouco promissoras do ponto de vista estrutural, a caracterização dielétrica não foi efetuada.

Atendendo às fases identificadas, foi ainda possível concluir que a substituição de Bi³⁺ por íons Eu³⁺ não foi bem sucedida,

A informação resultante da interpretação dos difratogramas é consistente com os dados da análise térmica diferencial, bem como com os resultados da espectroscopia de Raman.

A densidade das amostras, determinada pelo método de Arquimedes, aumenta com o aumento da temperatura de tratamento, exceto no caso das amostras com $y = 0.10$ e 0.50 , cujo tratamento efetuado a 1150 °C promoveu a diminuição da densidade.

Relativamente às propriedades dielétricas na gama de micro-ondas, verifica-se que os valores de ϵ' são mais influenciados pela temperatura de tratamento do que pela variação do valor de y . Verifica-se que a constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura de tratamento, com a amostra com $y = 0.10$, tratada a 1150 °C, a apresentar o valor de ϵ' mais elevado.

Em relação às perdas verifica-se que os valores não variam muito com as primeiras temperaturas de tratamento, porém, o tratamento de 1150 °C promove um aumento apreciável desta grandeza, com a amostra com $y = 0.50$ a apresentar o valor de ϵ'' mais elevado.

Quanto à tangente de perdas, os valores calculados são da ordem de grandeza de 10^{-2} .

Relativamente às propriedades dielétricas na gama das radiofrequências, analisando a variação dos valores de ϵ' com a temperatura, à frequência de 100 kHz, verifica-se que, para todas as amostras em estudo, a constante dielétrica se apresenta independente da temperatura, com a amostra com $y = 0.5$, tratada a 1050 °C, a apresentar os valores mais elevados de ϵ' . Em relação às perdas, apenas as amostras tratadas a 850 °C apresentam variações significativas de ϵ'' , com a amostra com $y = 0.50$, tratada a 1050 °C, a apresentar também uma deflexão aos 290 K.

Analisando a variação de ϵ' com a frequência, à temperatura de 300 K, verifica-se que, para todas as amostras em estudo, a constante dielétrica se apresenta independente da

frequência, com a amostra com $y = 0.5$, tratada a 1050 °C, a apresentar os valores mais elevados de ϵ' .

À semelhança de situações anteriores, a independência dos valores de ϵ' com a temperatura e com a frequência é vantajosa, pois permite que um dispositivo que incorpore estas amostras possa operar da mesma forma, numa gama de frequências apreciável e sem constrangimento devido a alterações da temperatura ambiente.

Já os valores de ϵ'' , à temperatura de 300 K, diminuem de um modo geral, com a frequência. A exceção ocorre para a amostra com $y = 0.20$, tratada a 850 °C, cuja configuração indica a existência de um processo de relaxação. Destacam-se ainda as amostras com $y = 0.50$, em particular a amostra tratada a 1050 °C, pois, a baixas frequências, apresentam valores de perdas mais elevados.

Apenas as amostras tratadas a 850 °C apresentaram, na gama de frequências e temperaturas em estudo, um processo de relaxação.

A ocorrência de fenómenos de relaxação nestas amostras resultará da combinação de propriedades estruturais e morfológicas já que, não sendo as únicas amostras a apresentar apenas as fases α -BiNbO₄ e EuNbO₄, são as únicas que, possuindo estas fases o tratamento térmico também proporcionou um crescimento de grão considerável.

Estes fenómenos de relaxação foram estudados através do formalismo do módulo complexo, com a representação de Nyquist a revelar que são compatíveis com o modelo de Cole-Cole.

As energias de ativação, determinadas através da representação da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura, variam entre 0.33 e 0.57 eV.

Nas figuras 8.11 e 8.12 apresentam-se, para as amostras com $y = 0.10$, os valores da constante dielétrica, das perdas dielétricas e da tangente de perdas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, respetivamente, para cada uma das temperaturas de tratamento.

Realizando uma análise comparativa destes três parâmetros, é possível concluir que, à frequência de 100 kHz, destaca-se a amostra tratada a 1050 °C que, apresentando a constante dielétrica mais elevada e as perdas dielétricas mais reduzidas, considera-se a amostra com as propriedades dielétricas mais promissoras. À frequência de 2.7 GHz, também é a amostra tratada a 1050 °C que se destaca pois, embora o valor de ϵ' apresente uma diminuição relativamente à amostra tratada a 1150 °C, a redução ocorrida no valor de ϵ'' é mais significativa.

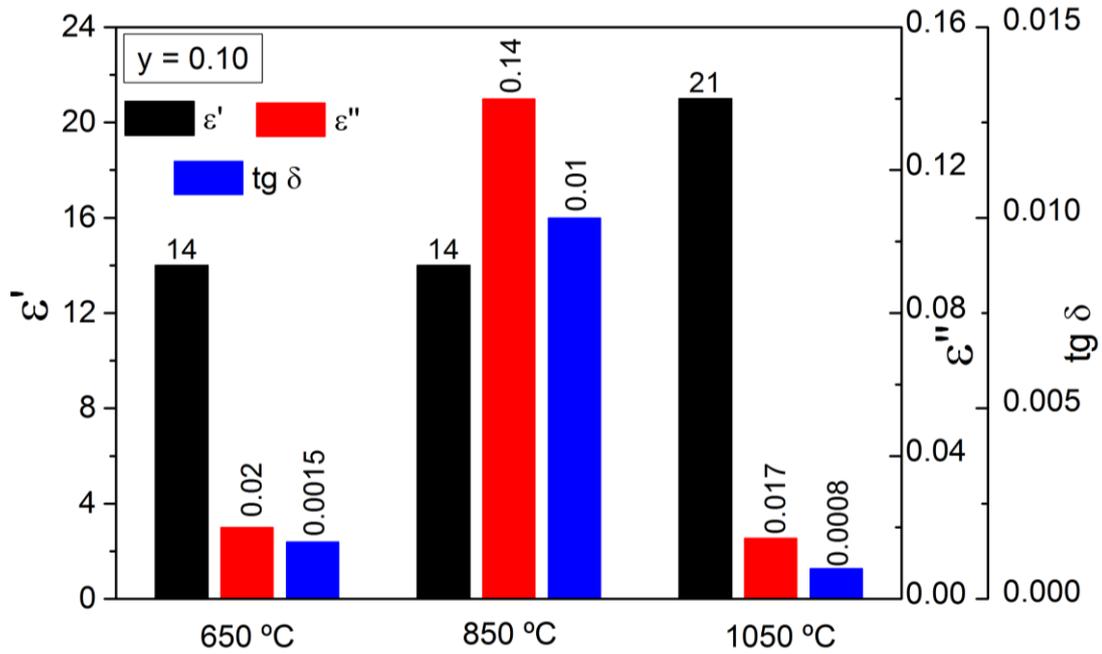


Figura 8.11 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $y = 0.10$, para cada temperatura de tratamento.

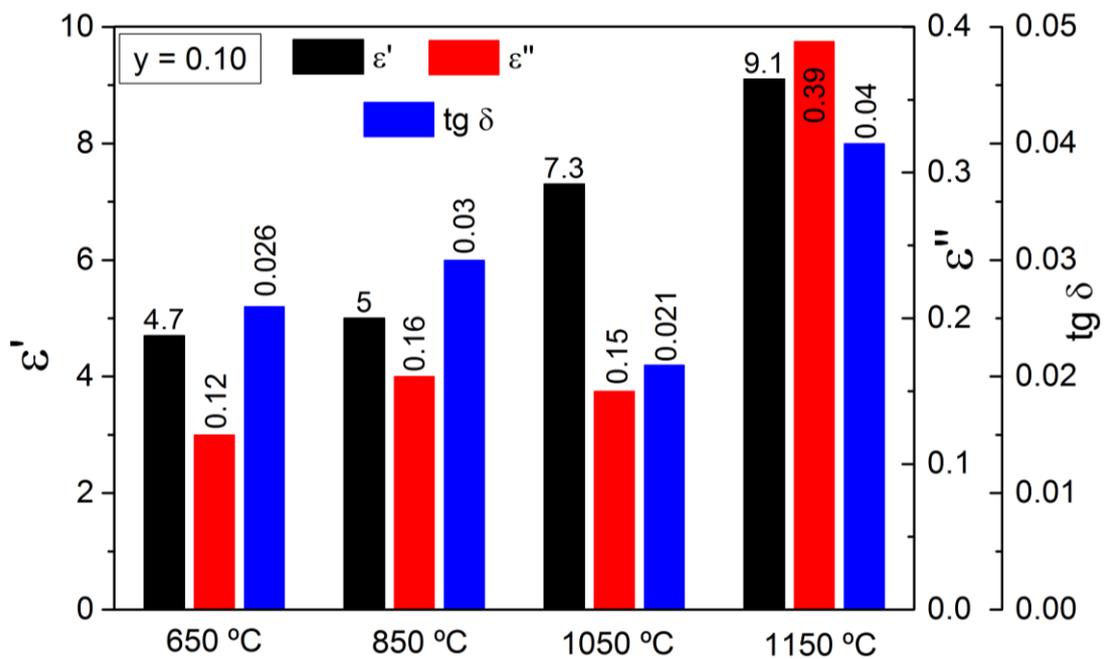


Figura 8.12 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $y = 0.10$, para cada temperatura de tratamento.

Nas figuras 8.13 e 8.14 apresentam-se, para as amostras com $y = 0.20$, os valores da constante dielétrica, das perdas dielétricas e da tangente de perdas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, respectivamente, para cada uma das temperaturas de tratamento.

Realizando a mesma análise comparativa, é possível concluir que, à frequência de 100 kHz, destaca-se, mais uma vez, a amostra tratada a 1050 °C, apresentando as melhores propriedades dielétricas.

À frequência de 2.7 GHz é a amostra tratada a 850 °C que se considera ter as melhores propriedades dielétricas.

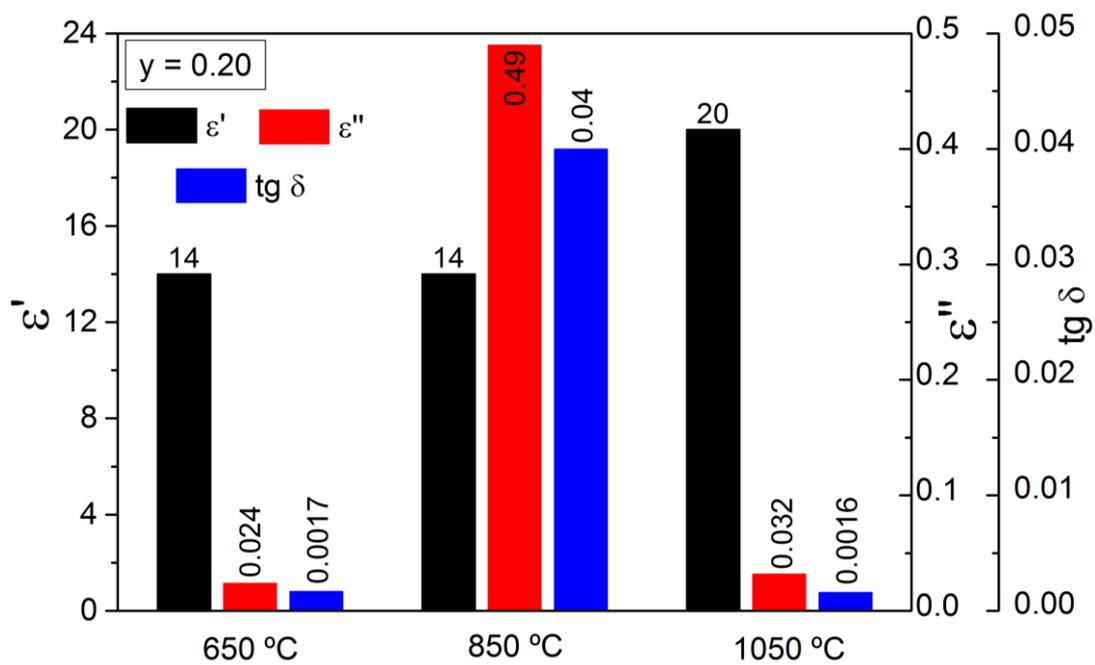


Figura 8.13 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $y = 0.20$, para cada temperatura de tratamento.

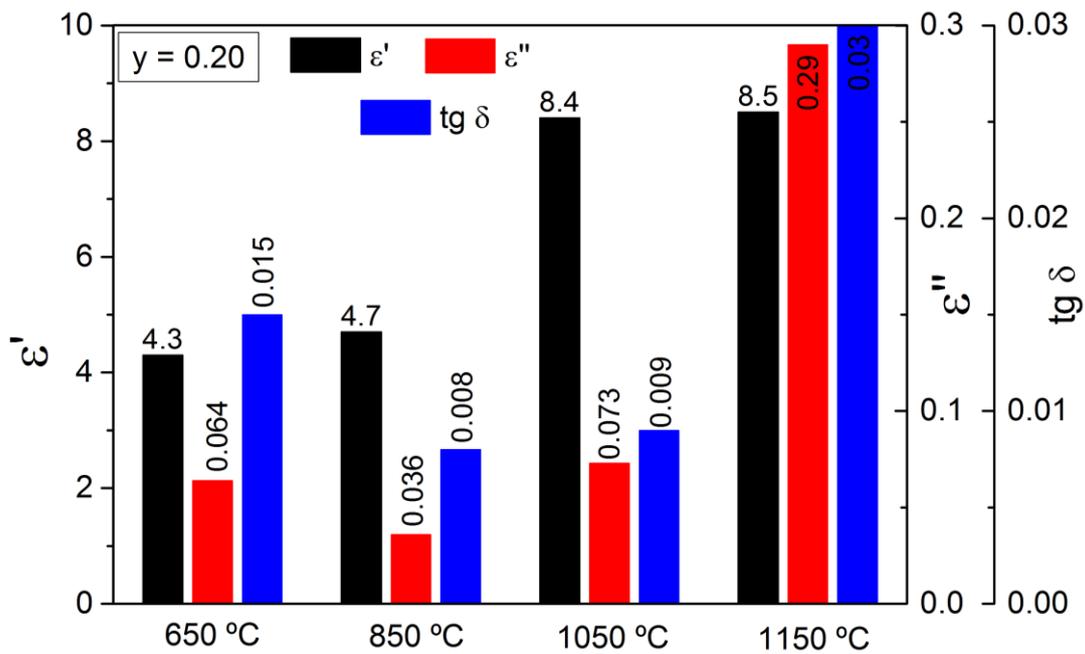


Figura 8.14 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $\gamma = 0.20$, para cada temperatura de tratamento.

Nas figuras 8.15 e 8.16 apresentam-se, para as amostras com $\gamma = 0.50$, os valores da constante dielétrica, das perdas dielétricas e da tangente de perdas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, respetivamente, para cada uma das temperaturas de tratamento.

Realizando a mesma análise comparativa, é possível concluir que, à frequência de 100 kHz, destaca-se a amostra tratada a 650 °C, apresentando as melhores propriedades dielétricas. Embora o aumento da temperatura tenha promovido o aumento da constante dielétrica, também se promoveu o aumento das perdas dielétricas, sendo este último aumento o mais significativo.

À frequência de 2.7 GHz é a amostra tratada a 1050 °C que se considera ter as melhores propriedades dielétricas.

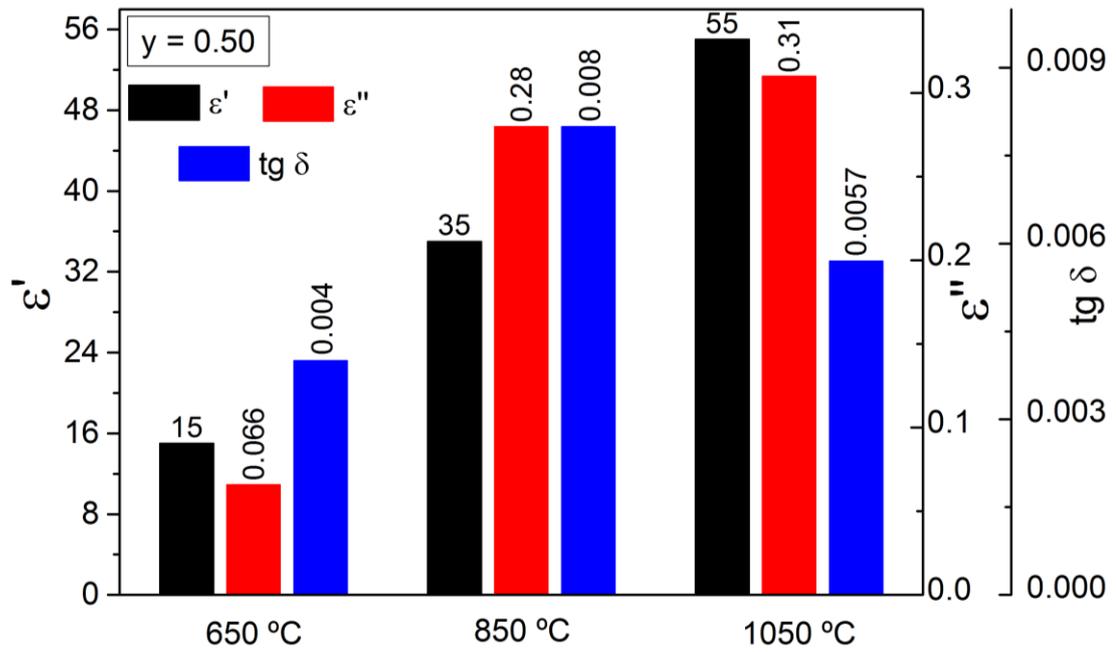


Figura 8.15 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $\gamma = 0.50$, para cada temperatura de tratamento.

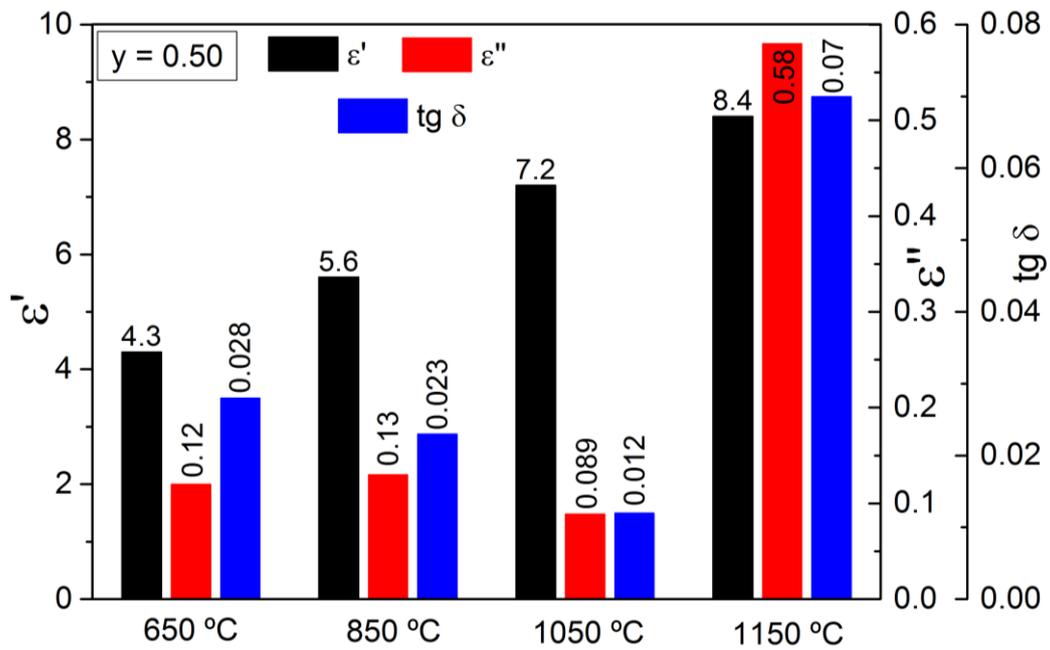


Figura 8.16 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $\gamma = 0.50$, para cada temperatura de tratamento.

Finalizada esta análise para as amostras do sistema $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, verifica-se que, à frequência de 100 kHz é a amostra com $y = 0.10$, tratada a 1050 °C que apresenta as melhores propriedades dielétricas. A 2.7 GHz é a amostra com $y = 0.2$, tratada a 850 °C.

8.1.5. Sistema $\text{BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$ (capítulo 7)

O sistema $\text{BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$ foi preparado pelo método de reação do estado sólido, usando como precursores as fases puras de $\alpha\text{-BiNbO}_4$, $\beta\text{-BiNbO}_4$ e FeNbO_4 , preparadas pelo método de sol-gel, e caracterizadas nos capítulos 3 e 4.

Preparam-se as combinações $\alpha\text{-BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$ e $\beta\text{-BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$, com o objetivo de obter $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, com $0.25 \leq x \leq 0.75$.

A difração de raios-X identificou apenas os materiais precursores, isto é, a substituição de Bi^{3+} por íões Fe^{3+} não foi bem sucedida.

A densidade das duas combinações foi determinada experimentalmente pelo método de Arquimedes verificando-se que, em ambos os casos, a densidade diminui com o aumento de x , ou seja, com o aumento do teor de FeNbO_4 . Este resultado era previsível, visto que a densidade teórica do niobato de ferro é inferior à densidade teórica do niobato de bismuto.

A caracterização dielétrica na gama de micro-ondas revelou que os valores de ϵ' diminuem e os de ϵ'' aumentam com o aumento de x .

Estas tendências são consistentes com os dados da densidade, uma vez que a diminuição da densidade se traduziu por uma diminuição da constante dielétrica e por um aumento das perdas.

De qualquer modo, a tangente de perdas revelou-se inferior a 1 em qualquer um dos subsistemas.

Relativamente às propriedades dielétricas na gama de radiofrequências, analisando a variação dos valores de ϵ' com a temperatura, à frequência de 100 kHz, verifica-se que, a constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura, sendo a amostra com $x = 0.75$ do subsistema $\alpha\text{-BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$ que apresenta os valores mais elevados para ϵ' .

As perdas revelam a mesma tendência, ou seja, aumentam com o aumento de temperatura, sendo muito semelhantes nos dois subsistemas. Também é a amostra com $x = 0.75$ que apresenta os valores mais elevados de ϵ'' , independentemente de tipo de niobato de bismuto presente.

Analisando a variação de ϵ' e ϵ'' com a frequência, à temperatura de 300 K, verifica-se que, para todas as amostras em estudo, estas grandezas diminuem com o aumento da frequência.

A amostra com $x = 0.75$ apresenta, nos dois casos, ϵ' e ϵ'' superiores, com a amostra do sistema $\beta\text{-BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$ a apresentar constante dielétrica e perdas superiores.

Todas as amostras apresentaram, na gama de frequências e temperaturas em estudo, pelo menos um processo de relaxação.

Estes fenômenos de relaxação foram estudados através do formalismo do módulo complexo, com a representação de Nyquist a revelar que são compatíveis com o modelo de Cole-Cole.

As energias de ativação, determinadas através da representação da frequência de relaxação em função do inverso da temperatura, variam entre 0.23 e 0.90 eV.

Nas figuras 8.17 e 8.18 apresentam-se, para as amostras com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor, os valores da constante dielétrica, das perdas dielétricas e da tangente de perdas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, respetivamente, para cada uma das temperaturas de tratamento.

Realizando uma análise comparativa destes três parâmetros, é possível concluir que, à frequência de 100 kHz, se destaca a amostra com $x = 0.25$. Embora o aumento de x promova o aumento da constante dielétrica, verifica-se que também as perdas aumentam, e de forma mais significativa. À frequência de 2.7 GHz, também é a amostra com $x = 0.25$ que apresenta as propriedades dielétricas mais promissoras.

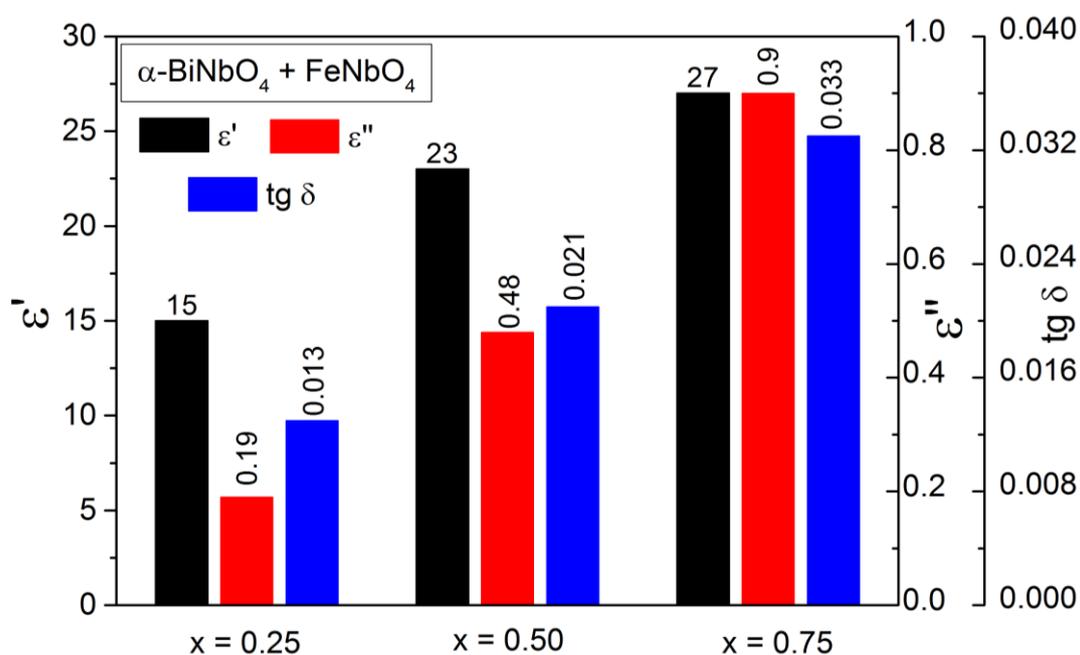


Figura 8.17 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $\alpha\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

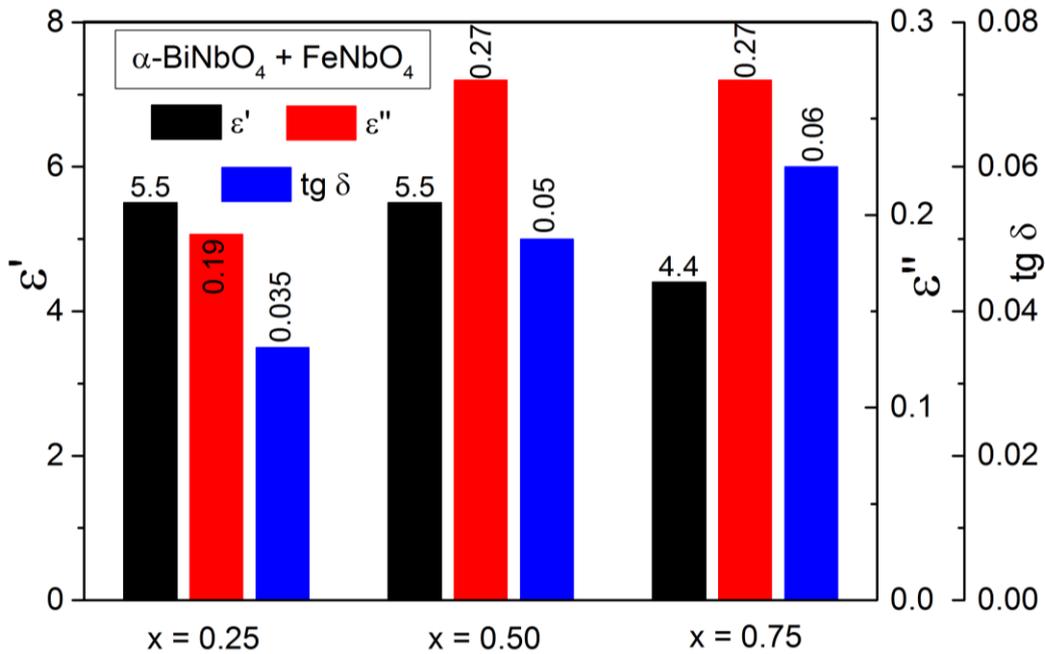


Figura 8.18 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com α -BiNbO₄ como precursor.

Nas figuras 8.19 e 8.20 apresentam-se, para as amostras com β -BiNbO₄ como precursor, os valores da constante dielétrica, das perdas dielétricas e da tangente de perdas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, respetivamente, para cada uma das temperaturas de tratamento.

Realizando a mesma análise comparativa destes três parâmetros, é possível concluir que, à frequência de 100 kHz, também se destaca a amostra com $x = 0.25$. Embora o aumento de x para 0.50 promova o aumento da constante dielétrica, verifica-se que também as perdas aumentam, e de forma mais significativa. À frequência de 2.7 GHz, também é a amostra com $x = 0.25$ que apresenta as propriedades dielétricas mais promissoras, pois apresenta a constante dielétrica mais elevada e as perdas dielétrica inferiores.

Finalizada esta análise para as amostras do sistema BiNbO₄ + FeNbO₄, verifica-se que, independentemente do precursor, α -BiNbO₄ ou β -BiNbO₄, as amostras com $x = 0.25$ apresentam as melhores propriedades dielétricas, tanto a 100 kHz como a 2.7 GHz.

Comparando agora as melhores amostras de cada subsistema, verifica-se que, tanto a 100 kHz como a 2.7 GHz, é a amostra com β -BiNbO₄ como precursor que apresenta as propriedades dielétricas mais promissoras.

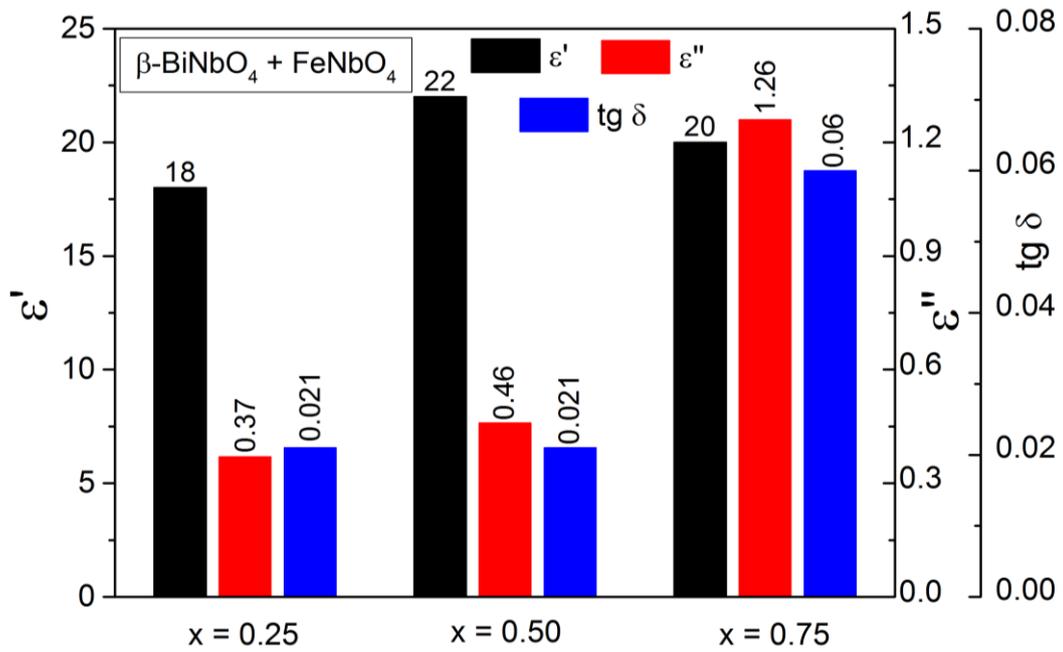


Figura 8.19 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 100 kHz, das amostras com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

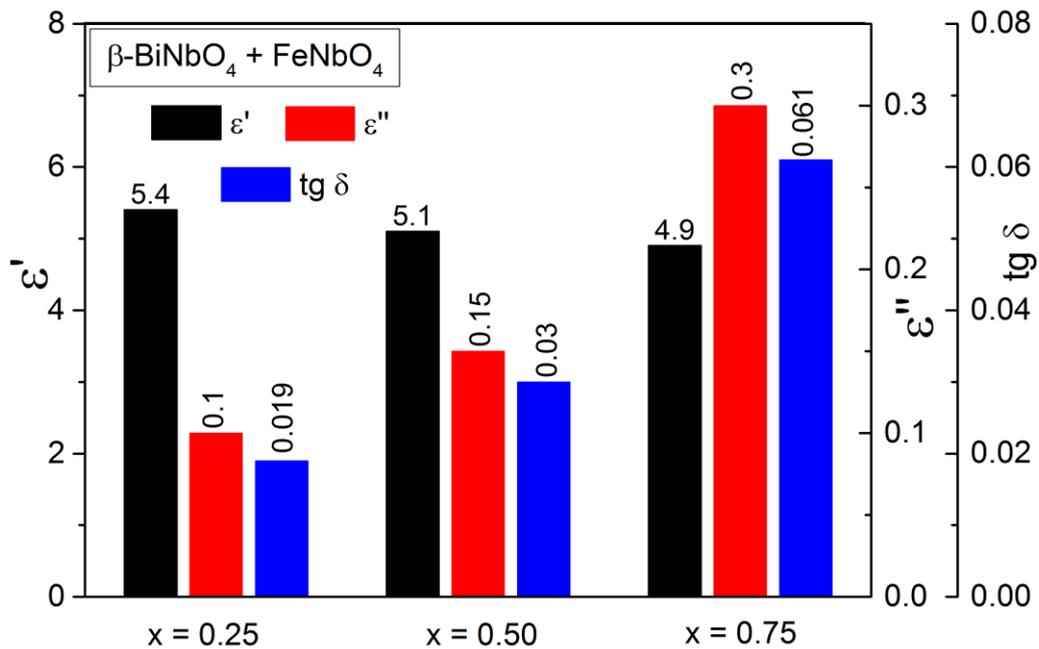


Figura 8.20 - Constante dielétrica, perdas dielétricas e tangente de perdas, à frequência de 2.7 GHz, das amostras com $\beta\text{-BiNbO}_4$ como precursor.

8.2. Comparação dos sistemas

8.2.1. Comparação dos sistemas BiNbO_4 , $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ e $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$

Iniciando o estudo comparativo destes três sistemas pelas densidades, concluímos que a adição de ferro ao niobato de bismuto apresentou apenas uma pequena vantagem nas amostras sujeitas aos tratamentos térmicos de baixa temperatura (500 e 650 °C), quando $x = 0.25$ e 0.50 , cujas densidades são superiores às das amostras do sistema de BiNbO_4 . Para temperaturas de tratamento superiores, o sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ apresenta densidades inferiores. Relativamente à adição de európio, conclui-se que contribui para a densificação das amostras, exceto para os tratamentos térmicos efetuados a 1150 °C.

Relativamente às propriedades dielétricas a 2.7 GHz, verifica-se que o valor mais elevado para a constante dielétrica, 16, foi obtido no sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, mas apenas para a temperatura de tratamento mais elevada. Os sistemas BiNbO_4 e $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ apresentam valores de ϵ' semelhantes, que variam entre 5.0 - 7.8 e 4.3 - 9.1, respetivamente.

Analisando as perdas apresentadas pelas diferentes amostras, verifica-se que estas são inferiores no sistema BiNbO_4 , a variarem entre 0.010 e 0.28. Nas amostras com európio os valores de ϵ'' variam entre 0.036 e 0.58, com o sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ a apresentar a amostra com maiores perdas, cujo ϵ'' é igual a 2.6. Porém, refira-se que, à exceção desta amostra, as perdas apresentadas por este sistema variam entre 0.023 e 0.35.

Em relação à tangente de perdas, os três sistemas não diferem muito, apresentando os valores máximos de 0.036, 0.04 e 0.07 para BiNbO_4 , $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ e $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$, respetivamente.

Comparando as propriedades dielétricas na gama de radiofrequências, em particular a constante dielétrica em função da frequência, à temperatura de 300 K, verifica-se que a adição de ferro contribuiu para um aumento significativo dos valores de ϵ' . Enquanto que no sistema BiNbO_4 o valor máximo foi de 70 e nas amostras de $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ não excedeu 65, nas amostras do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ registaram-se valores máximos de ϵ' de 800. No entanto, estes valores foram obtidos apenas para baixas frequências. Neste sistema destacam-se as amostras com $x = 0.25$ e 0.50 , tratadas a 1100 °C, cujos valores de ϵ' se mantêm superiores a 250 para toda a gama de frequência em estudo.

Qualquer um dos sistemas apresenta amostras cuja constante dielétrica se revela independente da frequência, à temperatura de 300 K, facto que se revela vantajoso.

Relativamente às perdas, no sistema BiNbO_4 o valor máximo registado é inferior a 5 e no sistema $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ não ultrapassa 1. Já no sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, as amostras que apresentavam os valores máximos de ϵ' são as mesmas que apresentam perdas superiores a 4000, determinando tangentes de perdas superiores a 1, e amostras em que o balanço entre energia armazenada e energia dissipada é desfavorável. No entanto, as amostras com $x = 0.25$ e 0.50 , tratadas a 1100°C , destacadas anteriormente, apresentam valores de ϵ'' tal que a tangente de perdas é inferior a 1, confirmando que se tratam das amostras mais promissoras para esta gama de frequências.

Os resultados obtidos permitem-nos ainda concluir que a adição de ferro promove a ocorrência de processos de relaxação, uma vez que no sistema BiNbO_4 apenas a amostra com a fase $\alpha\text{-BiNbO}_4$ pura apresentou um fenómeno de relaxação, e no sistema $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$ apenas as amostras com as fases $\alpha\text{-BiNbO}_4$ e EuNbO_4 apresentaram relaxações.

Interessa ainda destacar uma diferença de relevo entre os sistemas $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ e $(\text{Bi}_{1-y}\text{Eu}_y)\text{NbO}_4$. Enquanto que no primeiro a substituição do ião bismuto pelo ião ferro foi bem sucedida, no segundo, a substituição do ião bismuto pelo ião európio não ocorreu, coexistindo estruturas cristalinas independentes.

Por fim, na figura 8.21 apresentam-se os valores da constante dielétrica e das perdas dielétricas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, das amostras consideradas as mais promissoras em cada um destes sistemas.

Verifica-se assim que, à frequência de 100 kHz a inclusão de európio apresentou-se vantajosa, enquanto que, à frequência de 2.7 GHz, é a amostra de BiNbO_4 , sem qualquer substituição, que apresenta as propriedades dielétricas mais promissoras.

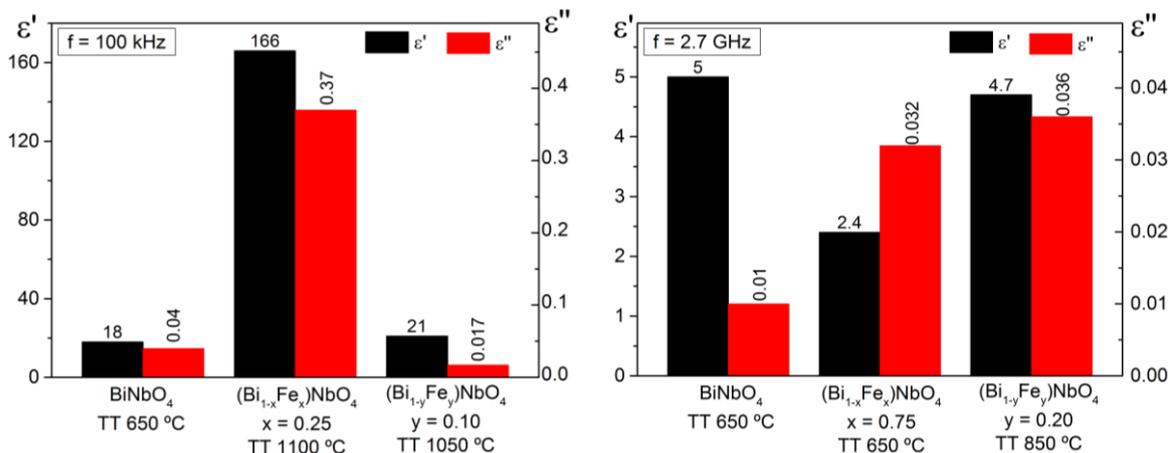


Figura 8.21 - Constante dielétrica e perdas dielétricas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, das amostras consideradas as mais promissoras em cada um dos sistemas:



8.2.2. Comparação dos sistemas $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ e $\text{BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$

Realizando a análise comparativa entre os sistemas $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, preparado pelo método de sol-gel, $\text{BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$, preparado pela reação do estado sólido, destaca-se o facto de no segundo sistema a substituição do ião bismuto pelo ião ferro não ter sido bem sucedida.

Quanto à densificação das amostras, destaca-se o facto de no sistema $\text{BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$ apresentar valores de densidade superiores e que foram alcançados com uma temperatura de tratamento muito inferior.

Relativamente às propriedades dielétricas na gama de micro-ondas, em termos de constante dielétrica, os sistemas diferenciam-se apenas quando se consideram as amostras de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ tratadas a 1100 °C, pois para as restantes temperaturas de tratamento, os valores de ϵ' dos dois sistemas não diferem muito. A análise das perdas também permite chegar à mesma conclusão, uma vez que, para além da amostra de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ com $x = 0.75$, tratada a 1100 °C, que apresenta $\epsilon'' = 2.6$, as perdas das restantes amostras não excedem 0.40.

Analisando as propriedades dielétricas na gama de radiofrequências, em particular a constante dielétrica em função da frequência, à temperatura de 300 K, o sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ já tinha sido destacado por apresentar as amostras com os valores de ϵ' mais elevados. Comparando com o sistema $\text{BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$, o destaque mantém-se, uma vez que nas amostras preparadas pelo método de reação do estado sólido os valores de ϵ' são inferiores, não excedendo 60. E,

também neste caso, as amostra de maior constante dielétrica são as que apresentam maiores perdas, em particular para baixas frequências.

À semelhança do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, todas as amostras do sistema $\text{BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$ apresentaram pelo menos um processo de relaxação.

Por fim, na figura 8.22 apresentam-se os valores da constante dielétrica e das perdas dielétricas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, das amostras consideradas as mais promissoras em cada um destes sistemas.

Verifica-se assim que, à frequência de 100 kHz, a amostra do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$, obtida pelo método de sol-gel, apresenta uma constante dielétrica muito superior e perdas dielétricas iguais às da amostra do sistema $\text{BiNbO}_4 + \text{FeNbO}_4$, obtida pelo método de reação do estado sólido. À frequência de 2.7 GHz, embora não de forma tão destacada, também é a amostra do sistema $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{NbO}_4$ que apresenta as propriedades dielétricas mais vantajosas, pois, embora apresente uma constante dielétrica inferior, a redução que se verifica nas perdas dielétricas é mais expressiva.

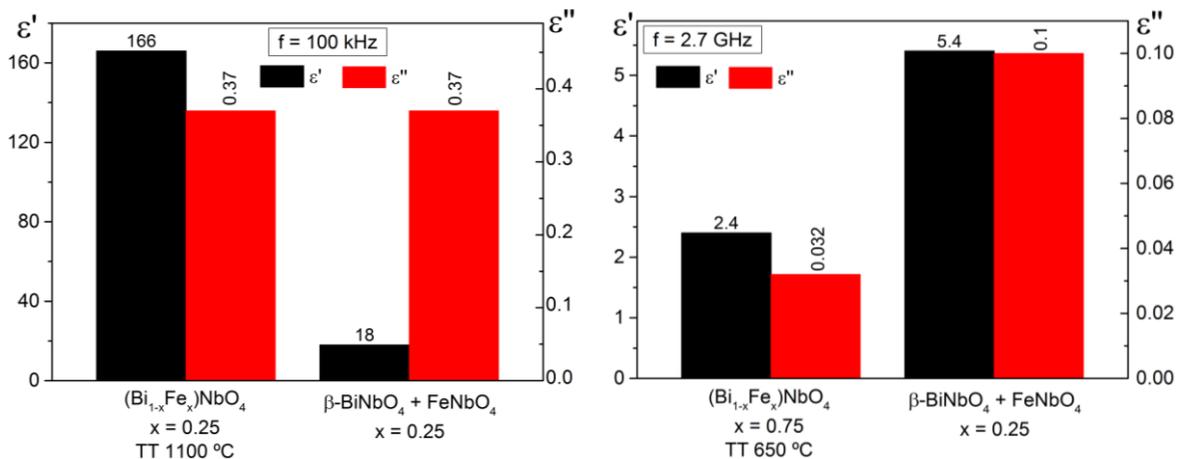


Figura 8.22 - Constante dielétrica e perdas dielétricas, às frequências de 100 kHz e 2.7 GHz, das amostras consideradas as mais promissoras em cada um dos sistemas:



8.3. Trabalho futuro

Dando continuidade ao trabalho apresentado, seria importante investigar a influência da rampa de aquecimento e do tempo de patamar nas propriedades estruturais, morfológicas e dielétricas destes materiais cerâmicos.

Além disso, e porque a generalidade dos trabalhos reportados na literatura abordam o processamento dos pós cerâmicos com a adição de óxidos, em particular de CuO, seria relevante considerar também esta abordagem, de modo a estudar a influência deste tipo de aditivos nas propriedades dos pós sinterizados.

A criação de lacunas de oxigênio, através de um processo térmico, e a influência que a concentração destas teria nas propriedades dielétricas dos materiais também constitui uma linha de investigação a considerar.

Por fim, e porque a caracterização dielétrica realizada na gama das micro-ondas foi limitada à frequência de 2.7 GHz e à temperatura ambiente, seria relevante alargar a caracterização destes materiais a mais frequências, e preferencialmente em função da temperatura.

8.3. Referências

- [1] W.-C. Tzou, C.-F. Yang, Y.-C. Chen and P.-S. Cheng, "Improvements in the sintering and microwave properties of BiNbO₄ microwave ceramics by V₂O₅ addition", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, 7, 991-996, 2000.
- [2] M. T. Sebastian and H. Jantunen, "Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review", *Int. Mater. Rev.*, vol. 53, 2, pp. 57-90, 2008.
- [3] M. Sebastian, *Dielectric materials for wireless communication*. Elsevier, 2010. ISBN 978-0-08-045330-9.
- [4] S. B. Narang and S. Bahel, "Low loss dielectric ceramics for microwave applications: a review", *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 11, 3, pp. 316-321, 2010.
- [5] D. Pozar. *Microwave engineering*. John Wiley and Sons, 2009.
- [6] A. J. M. Sales, "Estudo de antenas dielétricas baseadas na matriz do compósito (BiNbO₄)_x-(CaTiO₃)_{1-x} para aplicações em comunicações". Ceará: Universidade Federal do Ceará, 2016. Tese de Doutorado.
- [7] R. Radha, U. N. Gupta, V. Samuel, H. Muthurajan, H. H. Kumar and V. Ravi, "A co-precipitation technique to prepare BiNbO₄ powders", *Ceram. Int.*, vol. 34, 6, pp. 1565-1567, 2008.

- [8] L. C. Kretly, A. F. L. Almeida, P. B. A. Fachine, R. S. de Oliveira and A. S. B. Sombra, "Dielectric permittivity and loss of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) substrates for microwave devices and antennas", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 15, 10, pp. 657-663, 2004.
- [9] J. I. M. Bernal, "Dispositivos de Microondas utilizando filmes de alta constante dielétrica". Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica, 2010. Tese de Doutorado.