

## PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MICROESTRUTURAIS DA ALUMINA DOPADA COM NIÓBIA

P. R. L. C. GONÇALVES<sup>1</sup>, F. H. S. SALES<sup>2</sup> e M. C. C. JÚNIOR<sup>3</sup>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão<sup>1,2</sup>, Universidade Federal do Maranhão<sup>3</sup>

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6529-0203><sup>1</sup>

[goncalves.pamella@hotmail.com](mailto:goncalves.pamella@hotmail.com)<sup>1</sup>

Submetido 06/12/2019 - Aceito 20/11/2020

DOI: 10.15628/holos.2020.9243

### RESUMO

O comportamento elétrico e microestrutural de cerâmicas à base de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) puro e dopado com 0,5 mol% de óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) foram investigados. O efeito desejado da dopagem é que o processo de sinterização, a condutividade elétrica e a constante dielétrica sejam melhorados em relação ao óxido de alumínio puro. Os compactos foram preparados em quantidades estequiométricas e sinterizados pelo procedimento cerâmico convencional. As técnicas de Dilatometria, Difração de Raios X (DRX), Densidade, Porosidade e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

(MEV/EDX) foram empregadas na caracterização da alumina pura e dopada. A partir dos resultados obtidos, observou-se uma diminuição na temperatura de máxima taxa de retração linear, o aumento da densidade, diminuição da porosidade e o crescimento do grão, com a adição do dopante. As propriedades elétricas foram avaliadas por meio da técnica de espectroscopia de impedância onde se observou apenas um arco de impedância nas composições estudadas atribuindo esse comportamento aos valores idênticos das permissividades relativas do interior e do contorno de grão.

**PALAVRAS-CHAVE:** Alumina, Propriedades Elétricas, Dopagem.

## ELECTRICAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF ALUMINA DOPED WITH NIOBIA

### ABSTRACT

The electrical and microstructural behavior of pure aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and 0,5 mol% niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) doped ceramics were investigated. The desired effect of doping is that the sintering process, electrical conductivity and dielectric constant are improved over pure aluminum oxide. The compacts were prepared in stoichiometric quantities and sintered by the conventional ceramic procedure. Dilatometry, X-ray Diffraction (XRD), Density, Porosity, and Scanning Electron Microscopy with X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (SEM / EDX) techniques were employed to

characterize pure and doped alumina. From the obtained results, it was observed a decrease in the maximum linear shrinkage temperature, an increase in density, a decrease in porosity and the growth of the grain with the addition of dopant. The electrical properties were evaluated by the impedance spectroscopy technique where only one impedance arc was observed in the studied compositions attributing this behavior to the identical values of the relative allowances of the interior and the grain boundary.

**KEYWORDS:** Alumina, Electrical Properties, Doping.



## 1 INTRODUÇÃO

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um material com diversas aplicações na indústria de alta tecnologia eletroeletrônica, dentre as quais destacamos a sua crescente utilização em dispositivos eletrônicos (Partida-Manzanera, Roberts, Bhat, Zhang, Tan, Dolmanan, Sedghi, Tripathy, & Potter, 2016; Salim, Hassan, Naaes, 2019). A importância da utilização da alumina para este fim deve-se ao fato deste óxido apresentar propriedades importantes como um *bandgap* largo e uma elevada constante dielétrica. A proposta deste estudo consistiu na análise dos comportamentos elétrico e microestrutural da alumina pura e dopada com 0,5 mol% de óxido de nióbio. O efeito desejado da dopagem é que o processo de sinterização ocorra em uma temperatura mais baixa, a condutividade elétrica e a constante dielétrica aumentem em relação à alumina pura.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os cerâmicos são materiais sólidos, inorgânicos e não metálicos que se constituem num grande número de materiais com uma vasta gama de aplicações. Seus usos variam desde tijolos para a construção civil a componentes eletrônicos e magnéticos com dimensões nanométricas (Kingery, Bowen, & Uhlmann, 1976; Carter, & Norton, 2013). O desenvolvimento de pesquisas em materiais cerâmicos à base de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vem apresentando uma crescente evolução nas últimas décadas. Isto se deve principalmente ao seu baixo custo e suas excelentes propriedades físicas e químicas.

Atualmente, materiais à base de alumina vêm sendo utilizados na fabricação de refratários, fibras cerâmicas e de inúmeros produtos classificados como cerâmica técnica (Associação Brasileira de Cerâmica, 2017). Em aplicações eletrônicas, a alumina é amplamente utilizada na fabricação de transistores, resistores, diodos e capacitores (Davis, 2010).

Nos últimos anos, a indústria de semicondutores tem buscado um material cerâmico que possa ser usado na construção da porta dielétrica de transistores. Esses transistores devem ser isolantes para impedir a passagem da corrente elétrica no campo eletromagnético, mas com a característica de que ao receber uma tensão crítica passem a conduzir eletricidade. Atualmente, essa porta dielétrica é constituída por uma camada de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) que é bastante fina, pois quanto mais fina for essa camada, menor será a tensão aplicada. A desvantagem é que com uma camada tão fina, ocorrem fugas de corrente devido ao efeito do tunelamento quântico dos elétrons através das portas dielétricas, onde muita energia é perdida (Wilk, Wallace & Anthony, 2001).

Para minimizar estas perdas é necessário o uso de um material que possua uma alta constante dielétrica e que tenha um *bandgap* largo. A alumina é um dos materiais mais promissores para este fim, por possuir um *bandgap* largo e uma constante dielétrica elevada ( $\epsilon = 9$ ), que pode ser ainda aumentada com a dopagem apropriada do material puro. O efeito desejado da dopagem é que o valor do *bandgap* não seja muito alterado, e ao mesmo tempo, que a



constante dielétrica seja elevada (Partida-Manzanera, Roberts, Bhat, Zhang, Tan, Dolmanan, Sedghi, Tripathy, & Potter, 2016; Salim, Hassan, Naaes, 2019).

São exemplos de aditivos que promovem a redução da temperatura de sinterização e o aumento da densificação da alumina:  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $CoO$  e o  $SnO_2$  ( Hassan, Awaad, Bondioli & Naga, 2014; Santos, Marçal, Jesus, Gomes, Lima, Monteiro, Campos & Louro, 2017)

Dentre estes, a nióbia ( $Nb_2O_5$ ) vem sendo amplamente utilizada como aditivo na sinterização da alumina, por favorecer as taxas de retração e o aumento da densidade em temperaturas abaixo da temperatura de sinterização da alumina pura (Chen, Li, 2019). Embora a nióbia aumente a sinterabilidade da alumina, este aditivo também promove o crescimento do grão que, para ser controlado é necessária a formação da fase  $AlNbO_4$  nos contornos de grão (Hsu, Wang, Wang, & Chen, 2008).

Alguns estudos apresentam as características obtidas com a presença de dopantes na rede do  $Al_2O_3$  e a sua influência na obtenção de melhores propriedades, dos quais alguns serão descritos a seguir.

Em um estudo teórico, Haverty et al. (2002) investigaram o comportamento da estrutura eletrônica da alumina dopada com Nb, Zr, Y e Sc usando a teoria funcional da densidade. Este estudo mostrou que a presença de certos metais de transição (Y, Sc) em alumina com estrutura ortorrômbica ( $\kappa-Al_2O_3$ ) mantém o valor do intervalo entre bandas e aumenta a constante dielétrica, enquanto que a presença de (Zr, Nb) diminui este intervalo.

No ano seguinte, Jung et al. (2003) confirmaram esta previsão teórica dopando a alumina amorfa com 6,25% dos mesmos metais de transição e caracterizaram por espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS). Este estudo experimental confirmou as teorias propostas por Haverty et al. (2002).

As propriedades eletrônicas e óticas da  $\alpha-Al_2O_3$  dopada com Y e Nb foram avaliadas por Dantas, Lima & Lalic (2010). Os resultados deste estudo indicaram que presença do Nb aumentava a constante dielétrica, mas diminuía o *bandgap* da alumina. Por outro lado, a presença de Y não alterou o valor do *bandgap* e aumentou a constante dielétrica da alumina, confirmando a viabilidade da dopagem da alumina com Y para aplicações em transistores.

Zhang et al. (2014) estudaram o efeito da adição de óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) nas propriedades mecânicas e elétricas das cerâmicas de alumina. A composição da fase e a organização estrutural da cerâmica foram analisadas e observadas utilizando DRX e MEV. Os resultados mostraram que a dopagem com uma pequena quantidade (< 7% em peso) de  $Cr_2O_3$ , pode melhorar as propriedades mecânicas (1,5% para a resistência à flexão, 8,3% de dureza de Vickers) e propriedades elétricas (resistividade mínima  $9,8 \times 10^{12} \Omega.m$ ), mas quando a concentração do dopante for superior a 7% em peso, essas propriedades foram diminuídas.



### 3 METODOLOGIA

O método cerâmico, denominado por Reação de Estado Sólido ou Mistura de Óxidos, é um processo baseado na difusão em estado sólido e consiste de forma geral, na mistura mecânica dos pós de óxidos dos metais de interesse, com posterior tratamento térmico. A escolha desse método para a realização deste trabalho deve-se à sua simplicidade e ao elevado rendimento do produto final.

Os óxidos de alumínio (Alcoa) e nióbio (Merck) utilizados neste trabalho foram adquiridos comercialmente. Primeiramente, foram homogeneizados em moinho de bolas com controle rígido de pureza e proporção de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,5 mol%). Foi utilizado o álcool isopropílico (3:1 m/v) como dispersante, polivinilbutiral (1,5% em massa) como ligante e como elementos de moagem, esferas de zircônia (5:1 m/m). A mistura foi homogeneizada por 2 horas a uma velocidade de 200 RPM.

Os óxidos foram conformados por prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica manual a uma pressão de 250 MPa. Os compactos à verde foram sinterizados à temperatura de 1450 °C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min por 2h. A técnica de dilatométrica foi utilizada a fim de determinar a retração linear e a máxima taxa de variação linear orientando assim o processo de sinterização. As densidades aparentes dos compactos sinterizados foram obtidas por meio da norma (ASTM C373-88, 2006).

As fases e a estrutura cristalina foram determinadas por difração de raios X usando um difratômetro modelo X'Pert PRO (MPD PW 3040/60) da PANalytical, com geometria Theta/Theta e com um detector Pixel 1 D, radiação monocromática K $\alpha$  ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) do tubo de cobre. Os registros foram coletados nas seguintes condições: voltagem (45 kV) e corrente (40 mA); no intervalo angular 10-70° (2 $\theta$ ) com um passo de 0,0131° (2 $\theta$ ) e um tempo de contagem de 7,564 s.

A caracterização morfológica, química e dimensional das amostras foi feita em um microscópio eletrônico de varredura Phenon Pro X. O tamanho médio de grão (G) foi medido diretamente nas micrografias através do método de interceptos (ASTM E112-10, 2010).

As propriedades elétricas foram avaliadas por meio da técnica de espectroscopia de impedância através de impedancímetro FRA (Frequency Response Analyser) da SOLARTRON, modelo 1260 acoplado a uma interface dielétrica da SOLARTRON modelo 1296. As medidas foram realizadas em uma faixa de frequência de 1 MHz - 1 Hz com amplitude de sinal ac de 100 mV à temperatura ambiente. Os dados foram tratados utilizando o software ZView<sup>®</sup> 3.2, na versão demonstração. O CNLS (*ComplexNonlinearLeastSquares*) foi o método numérico utilizado para obter os parâmetros dos circuitos propostos para o ajuste. Como material de eletrodo foi aplicado prata nas superfícies das amostras, seguido de tratamento térmico a 400 °C, para fixação das partículas metálicas e eliminação da resina.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Óxidos Comerciais

Antes de iniciar o processamento cerâmico foram realizadas análises de DRX dos óxidos de alumínio e de nióbio como adquiridos. A finalidade destas análises foi identificar a existência de alguma impureza, bem como determinar a estrutura de cada óxido. A Figura 1 (a) mostra a análise de difração de raios X do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como recebido. O resultado obtido indica que a amostra analisada apresentou  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corundum), cuja densidade é de  $3,98 \text{ g/cm}^3$ , possuindo uma estrutura romboédrica e os seguintes parâmetros de rede:  $a = b = 4,7605 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,9956 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = 90^\circ$   $\gamma = 120^\circ$  de acordo com a ficha PDF 01-080-0786.

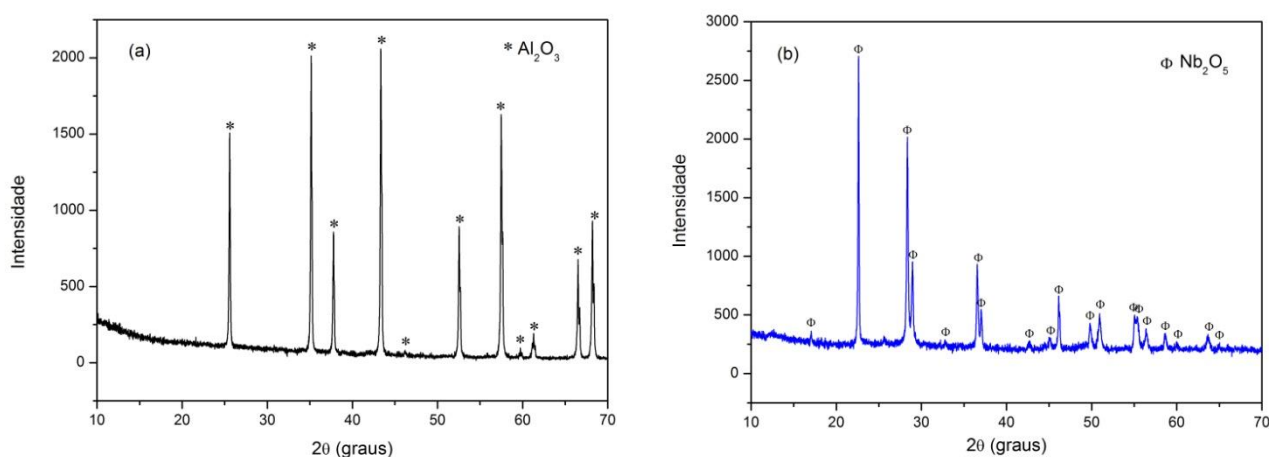


Figura 1: Difratogramas da (a) alumina e da (b) nióbia como adquiridas.

O resultado de DRX para o óxido de nióbio como adquirido, Figura 1 (b) indica que amostra contém  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  cuja densidade é de  $5,24 \text{ g/cm}^3$ , possui uma estrutura ortorrômbica e os seguintes parâmetros de rede:  $a = 6,1750 \text{ \AA}$ ,  $b = 29,1750 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,9300 \text{ \AA}$   $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  de acordo com a ficha PDF 01-071-0336.

### 4.2 Dilatometria

A Figura 2 mostra a retração linear da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) pura e (b) dopada com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (0,5 mol%) durante o ciclo de aquecimento e a derivada da curva de aquecimento.

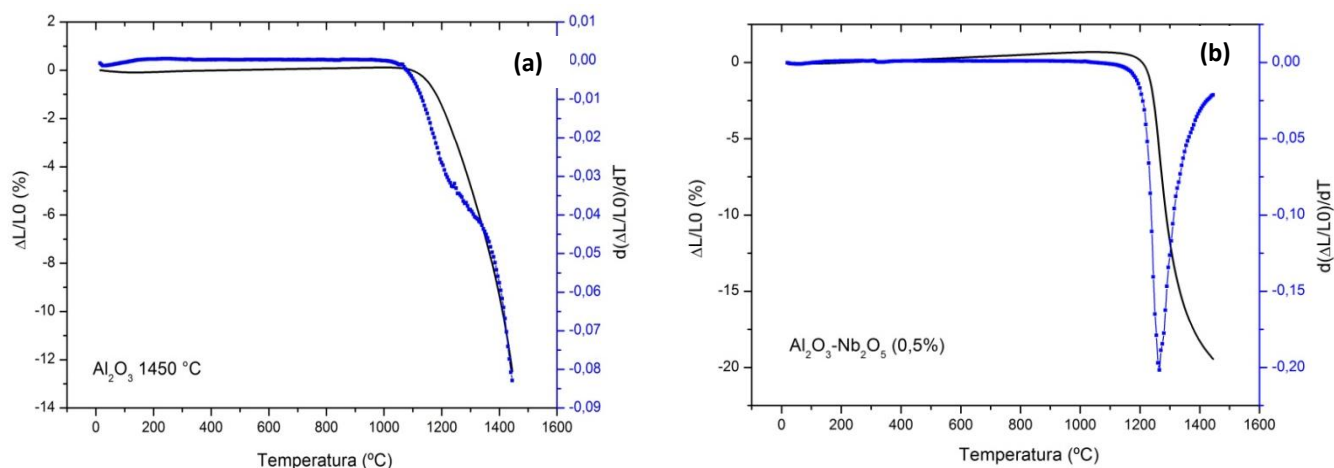


Figura 2: Retração linear da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  durante o aquecimento e curva da taxa de retração linear em que (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) 0,5 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Os resultados da Figura 2 mostram que a adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  provocou uma diminuição na temperatura de início da retração e na temperatura de máxima taxa de retração linear. É possível observar também que a retração dos compactos ainda ocorre à temperatura de 1450 °C. Este comportamento mostra que para reduzir de maneira significativa a temperatura de sinterização da alumina seria necessária uma quantidade maior de dopante, entretanto, isto poderia comprometer outras propriedades do material.

Hsu (2005) avaliou o efeito da dopagem com nióbia em concentrações entre 0,1 e 0,5 mol% sobre a temperatura de sinterização da alumina. Nesse estudo, foi observado que a adição deste dopante promoveu o início da sinterização a uma menor temperatura se comparado à alumina pura e que esse efeito foi reforçado pelo aumento da quantidade do dopante. Esse comportamento indica que o íon  $\text{Nb}^{5+}$  diminui a energia de ativação para a difusão do íon  $\text{Al}^{3+}$ , pela geração de vacâncias de alumínio, atuando como agente densificante, favorecendo a sinterização a temperaturas mais baixas do que a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sem aditivo.

A dopagem com íons aliovalentes provoca um desequilíbrio de cargas na estrutura que, para manter a eletroneutralidade, ocorre o surgimento de defeitos. A dopagem com estes íons contribui de forma satisfatória no processo de sinterização, por aumentar a concentração dos defeitos intrínsecos do óxido e aumentar o valor do coeficiente de difusão (Trindade, 2012).

Como a maior temperatura de máxima taxa de retração linear foi superior a 1450 °C para a alumina pura e por volta de 1264 °C para a alumina dopada determinou-se que a temperatura de sinterização para todas as amostras seria de 1450 °C.

#### 4.3 Medidas de Densidade e Porosidade

As densidades aparentes e porosidades da alumina pura e dopada com nióbia, sinterizadas a 1450°C/2h, foram obtidas e relacionadas com a densidade teórica da alumina ( $3,98\text{g}/\text{cm}^3$ ). Os resultados encontrados estão na Tabela 1.

Tabela 1: Composição, densidade teórica, densidade relativa e porosidade aparente da alumina pura e dopada sinterizadas a 1450 °C/2h.

Amostra	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Relativa (D%)	Porosidade Aparente (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,61	90,70	7,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0,5 mol%)	3,79	95,22	4,85

Com os resultados de densidade das amostras sinterizadas a temperatura de 1450°C/2h, observa-se densificações acima de 90% da densidade teórica. Isto indica que a sinterização do material nesta temperatura favoreceu o processo de difusão. A adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promoveu uma elevação nas densidades aparentes das amostras, este comportamento pode estar associado a formação de vacâncias de alumínio.

As vacâncias auxiliam a difusão e, portanto ajudam a densificar o material. De forma geral, os resultados de densidade e porosidade mostraram a eficiência da utilização da nióbia na densificação das amostras.

#### 4.4 Difração de Raios X

Os padrões obtidos por difração de raios X das cerâmicas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura e dopada com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sinterizadas a 1450°C/2h são mostrados na Figura 3.

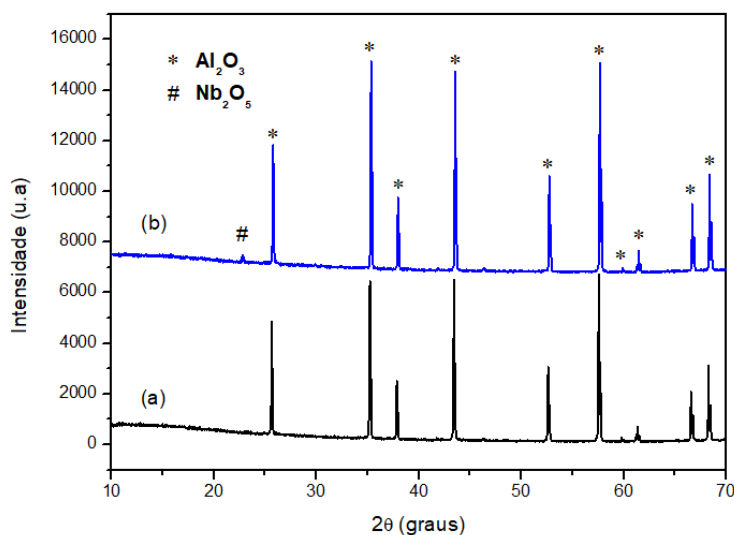


Figura 3: Perfis de difração de raios X (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro sinterizado à 1450 °C/2h e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com (b) 0,5 mol% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Observa-se na Figura 3 (a) a presença de fase única e cristalina de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  garantindo a pureza da matéria prima utilizada mesmo após o tratamento térmico. Como a solubilidade da nióbia em alumina é bastante pequena, a Figura 3 (b) mostra um pico indexado da fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em  $2\theta \approx 22,6^\circ$ . Comportamento semelhante foi relatado no estudo desse sistema por Roth, Negas & Cook (1981). Não foi observado a ocorrência de deslocamento de pico após a dopagem apenas uma redução na intensidade dos picos e um alargamento da FWHM do maior pico alumina pura em  $2\theta = 57,579$  de 0,07927 para 0,13521.

#### 4.5 MEV/EDX e Tamanho Médio dos Grãos

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos por MEV para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro e dopado com 0,5 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sinterizadas a  $1450^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

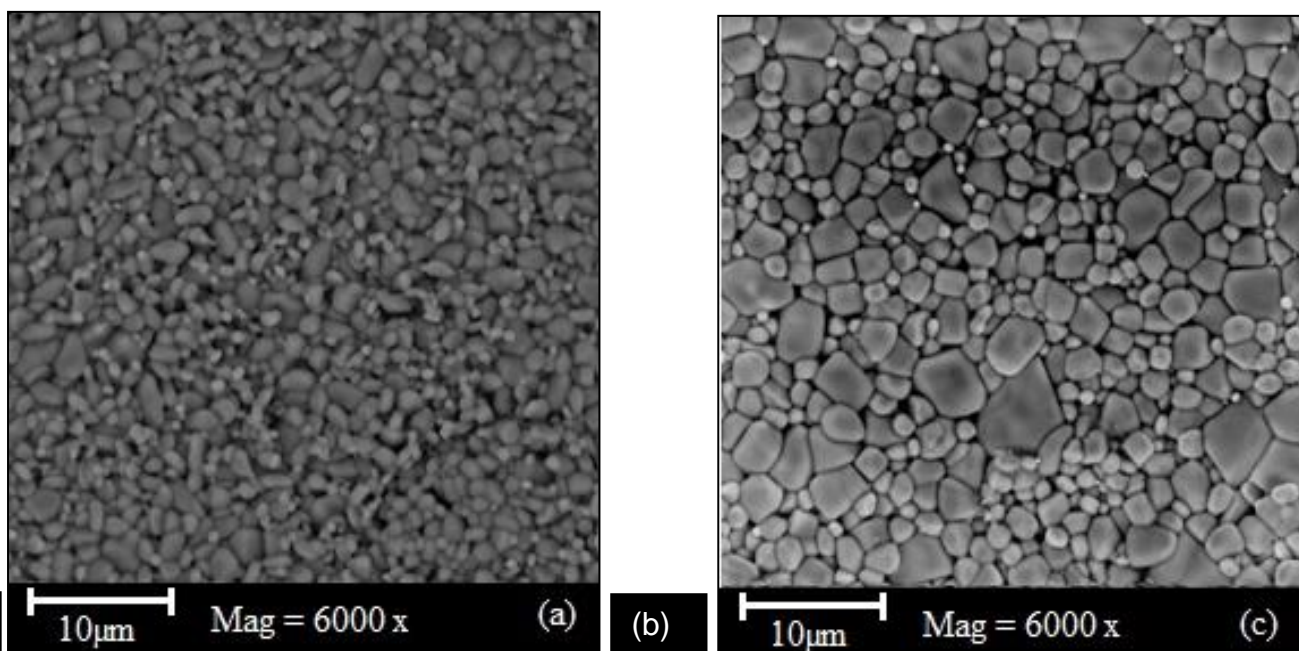


Figura 4: Micrografias da superfície das amostras com ampliação de 6000X: (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro e para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com (b) 0,5 mol% de Nb.

Com a análise das micrografias obtiveram-se os dados para a determinação do tamanho médio do grão de acordo com a norma ASTM E112-10. A análise da micrografia mostra uma microestrutura pouco porosa o que confirma os valores das densificações obtidas de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2: Composição, Tamanho médio do grão e Densidade Relativa das amostras sinterizadas.

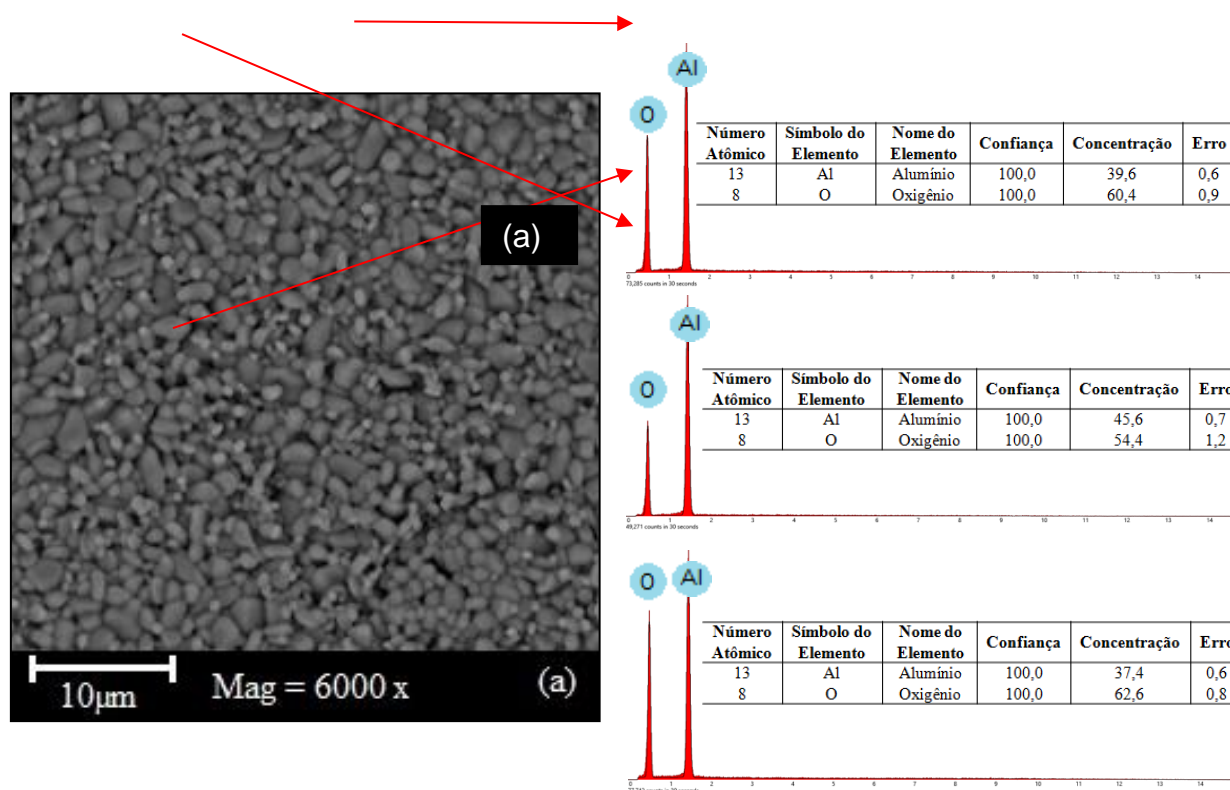
Composição	Tamanho médio do grão ( $\mu\text{m}$ )	Densidade Relativa (D%)



Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,79 ± 0,06	90,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0,5 mol%)	2,99 ± 0,12	95,22

Na Tabela 2, pode-se observar a os valores obtidos do tamanho médio do grão e da densificação da alumina pura e dopada com nióbia. Os dados mostram um aumento no tamanho do grão e da densificação da alumina dopada em relação a não dopada, ambas sinterizadas à mesma temperatura e com o mesmo patamar. Isso pode estar relacionado ao aumento da mobilidade do contorno do grão durante o processo de sinterização e à formação de vacâncias de alumínio. Assim, a adição do dopante contribui de forma significativa no processo de sinterização do material.

Foram realizadas análises de EDX para mapeamento e quantificação da composição das amostras analisadas. Os espectros de emissão de raios X (EDX), mostrados na Figura 5 (a) e (b), são referentes à determinadas regiões da micrografia.



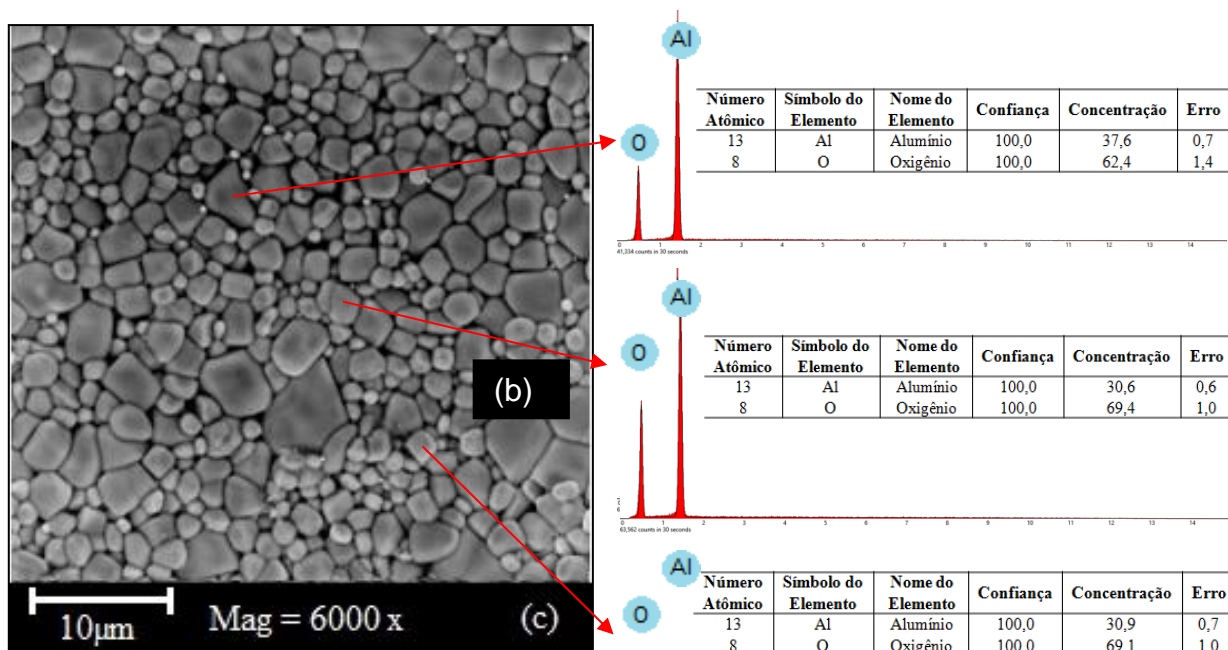


Figura 5: (a) Micrografia da amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura e (b) dopada com 0,5 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sinterizada a  $1450^\circ\text{C}/2\text{h}$  obtida por MEV e suas análises por EDX.

A energia de ionização encontrada no espectro está associada a cada elemento presente na amostra. Na composição química da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura, Figura 5(a) foram identificados apenas Al e O como esperado, confirmando os resultados de difração de raios X.

Na Figura 5(b) apenas o Al e o O foram identificados devido a restrições no limite de detecção do equipamento.

#### 4.6 Caracterização Elétrica

As Figuras 6 e 7 apresentam os espectros de impedância da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura e dopada com nióbia sinterizada a  $1450^\circ\text{C}/2\text{h}$ . Nestas figuras, o ajuste da curva (linha verde) também é apresentado.

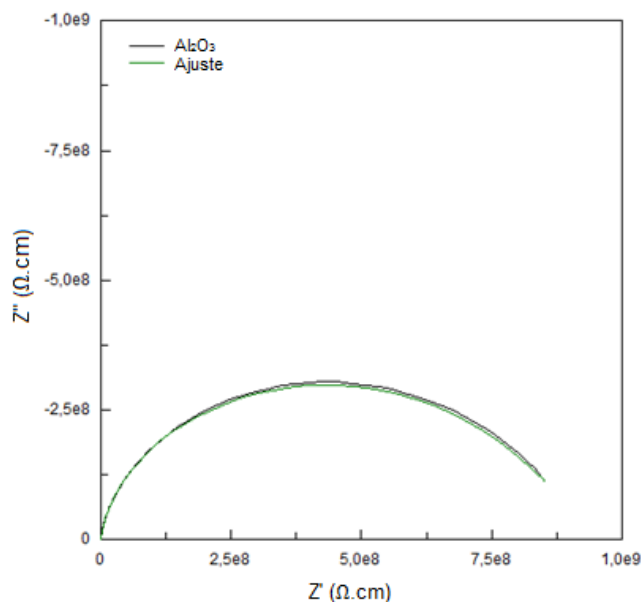


Figura 6: Espectro de impedância da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido à temperatura ambiente.

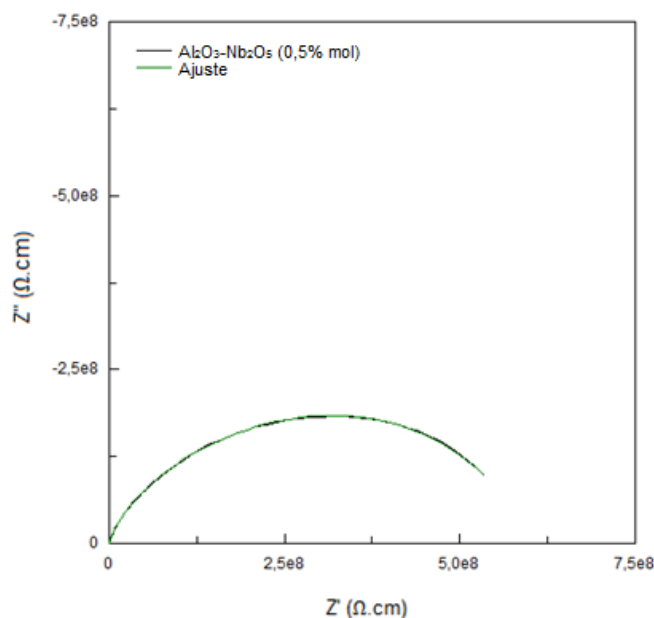


Figura 7: Espectro de impedância de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,5 mol%) à temperatura ambiente.

Os dados experimentais obtidos através dos diagramas de Nyquist foram ajustados segundo o modelo *BrickLayer*, utilizando o *software Zview*<sup>®</sup>. Com a análise dos dados de impedância foi possível obter o circuito elétrico equivalente de acordo com a Figura 8.

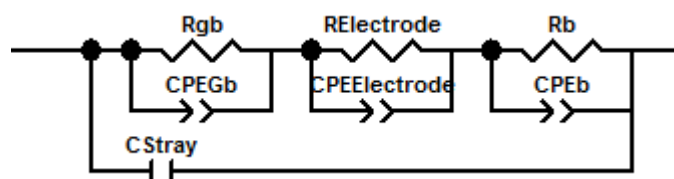


Figura 8: Circuito equivalente para os sistemas em estudo.

No ajuste foi usado um circuito elétrico equivalente, composto de três circuitos R-CPE conectados em série representando *grainboundary*(contorno do grão), *electrode* (eletrodo) e *boundary*(grão), respectivamente. Cada circuito contém um resistor R em paralelo com um elemento de fase constante (CPE). Além destes, há um capacitor em paralelo com os circuitos para representar a capacitância intrínseca de fios e porta amostra. Após o ajuste, esta capacitância não foi levada em consideração. Como se pode observar, o ajuste está em ótima concordância com os pontos experimentais, mostrando desse modo uma boa adequação do modelo proposto.

Favre *et al.* (2005) apresentam como circuito equivalente o tipo RC observando também em análises de impedância da alumina à temperatura ambiente e umidade de 68% apenas um semicírculo sugerindo a contribuição, apenas, do contorno de grão.

Na Tabela 3, encontram-se os valores dos parâmetros de circuito das composições estudadas, em que,  $C_0$  é a capacitância geométrica,  $b$  é o grão,  $gb$  é o contorno do grão,  $el$  é o eletrodo,  $T$  representa uma pseudo-capacitância,  $P$  representa o quão próximo o elemento está de um resistor ( $P=0$ ), de um capacitor ( $P=1$ ) ou indutor ( $P=-1$ ) e  $C$  é a capacitância.

**Tabela 3: Parâmetros de circuitos das composições estudadas obtidos pelo ajuste com base no circuito equivalente.**

Composição	$C_0$ (F)	Parâmetro	T	P	R ( $\Omega$ )	C (F)
$Al_2O_3$	$3,795 \times 10^{-13}$	b	$7,567 \times 10^{-12}$	1	$3,425 \times 10^6$	$7,567 \times 10^{-12}$
		gb	$7,744 \times 10^{-11}$	0,61804	$7,230 \times 10^8$	$1,304 \times 10^{-11}$
		el	$3,863 \times 10^{-11}$	0,67783	$2,112 \times 10^8$	$3,929 \times 10^{-12}$
$Al_2O_3-Nb_2O_5$ (0,5 mol%)	$3,627 \times 10^{-13}$	b	$4,644 \times 10^{-11}$	1	$1,097 \times 10^6$	$4,644 \times 10^{-11}$
		gb	$2,696 \times 10^{-10}$	0,8308	$2,188 \times 10^8$	$1,515 \times 10^{-10}$
		el	$1,508 \times 10^{-10}$	0,60125	$3,833 \times 10^8$	$2,277 \times 10^{-11}$

O valor de C foi obtido pela Equação 3:

$$C = T^{\frac{1}{P}} \times R^{\frac{1}{P}-1} \quad (3)$$

Em que, C é a capacitância, T é a pseudo-capacitância, P é uma constante que pode ser:  $P=0$  (resistor),  $P=1$  (capacitor) ou  $P=-1$  (indutor).

A partir desses parâmetros e de relações matemáticas da referência Haile, Westb e Campbell (1998), obtiveram-se os valores da Tabela 4, em que:  $\epsilon_B$  e  $\epsilon_{GB}$  são as constantes dielétricas do grão e do contorno do grão, respectivamente, obtidas na frequência de 1Hz e  $\sigma_B$ ,  $\sigma_T$  e  $\sigma_{GB}$  são as condutividades do grão, total e do contorno do grão, respectivamente.



Tabela 4: Relação entre o teor de dopante e as propriedades elétricas da alumina, em que  $\epsilon_B$  e  $\epsilon_{GB}$  são as constantes dielétricas do grão e do contorno do grão, respectivamente e  $\sigma_B$ ,  $\sigma_T$  e  $\sigma_{GB}$  são as condutividades do grão, total e do contorno do grão, respectivamente.

Composição	$\epsilon_B$	$\epsilon_{GB}$	$\sigma_B$ (S/cm)	$\sigma_T$ (S/cm)	$\sigma_{GB}$ (S/cm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,93939	19,93939	$0,681 \times 10^{-7}$	$0,321 \times 10^{-9}$	$0,322 \times 10^{-9}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0,5 mol%)	128,0397	128,0397	$2,224 \times 10^{-7}$	$1,110 \times 10^{-9}$	$1,115 \times 10^{-9}$

Na Tabela 4, observa-se a relação entre a adição do dopante e os parâmetros elétricos avaliados. Primeiramente, observa-se que a constante dielétrica da alumina aumenta consideravelmente com a adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Este resultado é um indicativo de incorporação do dopante na estrutura da alumina.

Como o valor do  $\epsilon_B \approx \epsilon_{GB}$ , pressupõe-se que os valores das frequências também sejam idênticos e conseqüentemente, apenas um arco será observado (Haile, Westb& Campbell, 1998).

A condutividade tanto para os grãos quanto para os contornos dos grãos, apresenta um aumento apreciável na amostra dopada com 0,5 mol% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Outro fato importante a ser observado é que os grãos são mais condutivos que os contornos de grão tanto para a alumina pura quanto para a dopada, ou seja, a alta resistência deste material está diretamente relacionada à baixa condutividade do contorno do grão ( $\sigma_{GB}$ ).

Se compararmos a condutividade total ( $\sigma_T$ ) com a condutividade do contorno do grão ( $\sigma_{GB}$ ) observa-se que são aproximadamente iguais. Este comportamento é típico de materiais cerâmicos e justifica teoricamente a aplicação do modelo de brick-layer a um circuito conectado em série quando a região do contorno de grão é menos condutiva que os o volume dos grãos (Barsoukov & Macdonald, 2005).

É importante ressaltar que em um diagrama de Nyquist onde apenas um arco é observado, os dados de impedância por si só não são suficientes para revelar as magnitudes de  $\sigma_B$  ou  $\sigma_{gb}$ . É possível que a resistência associada a este único arco corresponda à resistência do grão, à resistência do contorno de grão ou à combinação destes (Haile, Westb& Campbell, 1998).

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados e discussão apresentados neste artigo permitem estabelecer que, as análises por DRX dos óxidos de alumínio e nióbio como recebidos mostrou a ausência de picos referentes a alguma impureza sendo identificados apenas os picos da fase de interesse.

As medidas dilatométricas revelaram que a adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> provocou uma diminuição na temperatura de máxima taxa de variação e um aumento da retração linear pela formação de vacâncias de alumínio, favorecendo a sinterização a temperaturas mais baixas do que a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem aditivo.

As amostras sinterizadas a 1450 °C/2h atingiram altos valores de densidade com baixa porosidade e um pequeno teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi suficiente para aumentar a densidade nesta temperatura.

Nos difratogramas das amostras sinterizadas, foi observado a integridade das amostras mesmo após o tratamento térmico.

Nas micrografias observa-se que a amostra dopada com 0,5 mol% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou um aumento no tamanho do grão se comparado a alumina pura. Este comportamento pode estar associado ao aumento da mobilidade do contorno do grão e à introdução de vacâncias de alumínio.

As análises de impedância mostraram que o circuito equivalente é do tipo [(R<sub>GB</sub> CPE<sub>GB</sub>) (R<sub>el.</sub>CPE<sub>el.</sub>) (R<sub>B</sub> CPE<sub>B</sub>)]<sup>c</sup>. A magnitude da constante dielétrica e da condutividade elétrica aumentaram consideravelmente com a adição do dopante. Os valores idênticos das permissividades relativas do interior e do contorno de grão estão de acordo com a observação de apenas um semi-círculo. Os grãos são mais condutivos que os contornos de grão, assim, a alta resistência desse material está diretamente relacionada à baixa condutividade no contorno de grão.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (2017). **Matérias-primas sintéticas**. Recuperado em 21 de outubro, 2020, de <http://abceram.org.br/materias-primas-sinteticas>

ASTM C-373-88 (2006):Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired white ware products. EUA: ASTM International - American Society for Testing and Materials.

ASTM E112 – 10 (2010):Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. EUA: ASTM International - American Society for Testing and Materials.

BARSOUKOV, E., & MACDONALD, J. R (2005). **Impedance spectroscopy theory experiment and applications** (2a ed.). New York: John Wiley & Sons.

CARTER, C. B., & NORTON, M. G. (2013). **Ceramic materials: science and engineering** (2. ed.). New York: Springer, 766 p.

CHEN, C., LI, W. (2019). Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MgO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doping on densification, microstructure an wear resistance of alumina. **Ceramics International**,**45** (15), 18205–18209.

DAVIS, K. (2010) Material Review: Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **School of Doctoral Studies (European Union) Journal**,**2**, 109-114.

FAVRE, F., VILLIERAS F., DUVAL, Y., MCRAE, E., & RAPIN, C. (2005). Influence of relative humidity on electrical properties of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders: Resistivity and electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, **286**(2), 615–620.



- HAILE, S. M., WESTB, D. L., & CAMPBELL J. (1998). The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate. **Journal of Materials Research**, **13**(6), 1576 – 1595.
- HASSAN, A. M., AWAAD, M., BONDIOLI, F., & NAGA, S. M. (2014). Densification Behavior and Mechanical Properties of Niobium-Oxide-Doped Alumina Ceramics. **Journal of Ceramic Science and Technology**, **05**(01), 51-56.
- HAVERTY, M., KAWAMOTO, A., CHO, K., & DUTTON, R. (2002). First-principles study of transition-metal aluminates as high-k gate dielectrics. **Applied Physics Letters**, **80**(15), 2669-2671.
- HSU, Y-F. (2005). Influence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive on the densification and microstructural evolution of fine alumina powders. **Materials Science and Engineering A**, **399**, 232-237.
- HSU, Y-F., WANG, S-F., WANG, Y-R., & CHEN, S-C. (2008). Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. **Ceramics International**, **34**, 1183–1187.
- JUNG, R., LEE, J-C., SO, Y-W., NOH, T-W., OH, S-J., LEE, J-C. & SHIN, H-J. (2003). Bandgap states in transition-metal (Sc, Y, Zr, and Nb) -doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Physics Letters**, **83**(25), 5226-5228.
- KESKI, J. R. & CUTLER, I. B. (1965). Effect of manganese oxide on sintering of alumina. **Journal of American Ceramic Society**, **48**(12), 653-654.
- KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., & UHLMANN, D. R. (1976). **Introduction to Ceramics**. New York: John Wiley & Sons.
- KRUGER, F.A. & VINK, H.J. (1958). Relations Between The Concentrations Of Imperfections In Solids. **Solid State Physics**, Academic Press, 3, 307-435.
- LIMA, A. F., DANTAS, J. M., & LALIC, M. V. (2012). An ab-initio study of electronic and optical properties of corundum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Sc, Y, Zr, and Nb. **Journal of Applied Physics**, 112.
- PARTIDA-MANZANERA, T., ROBERTS, J. W., BHAT, T. N., ZHANG, Z., TAN, H. R., DOLMANAN, S. B., SEDGHI, N., TRIPATHY, S., & POTTER, R. J. (2016). Comparative analysis of the effects of tantalum doping and annealing on atomic layer deposited (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> as potential gate dielectrics for GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN high electron mobility transistors. **Journal Of Applied Physics**, 119.
- ROBERTSON, J. (2000). Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. **Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, **18**(3), 1785-1791.
- ROTH, R. S., NEGAS, T. & COOK, L. P. (1981). Phase Diagrams for Ceramists. **The American Ceramic Society**, **4**, 117-330.
- SALIM, E. T., HASSAN, A. I., & NAAES, S. A. (2019). Effect of gate dielectric thicknesses on MOS photodiode performance and electrical properties. **Materials Research Express**, **6**, 1-20.



SANTOS, J. L., MAÇAL, R. L. S. B., JESUS, P. R. R., GOMES, A. V., LIMA Jr, E. P., MONTEIRO, S. N., DE CAMPOS, J. B., & LOURO, L. H. L. (2017). Effect of LiF as Sintering Agent on the Densification and Phase Formation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4 Wt Pct Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ceramic Compound. **Metallurgical And Materials Transactions A**, **48**, 4432–4440.

TRINDADE, M. W. (2012). **Influência da geometria e da microestrutura no comportamento dinâmico da alumina aditivada com nióbia**. Tese de doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

WARMAN, M. O. & BUDWORTH, D. W. (1967). Criteria for the selection of additives to enable the sintering of alumina to proceed to theoretical density. **Transactions of the British Ceramic Society**, **66**(6), 253-264.

WILK, G. D., WALLACE, R. M. & ANTHONY, J. M. (2001). High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. **Journal of Applied Physics**, **89**(10), 5243-5275.

ZHANG, H., XU, Y., JIN, H. & QIAO, G. (2014). Effects of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on mechanical and electrical properties of alumina ceramic. **Advanced Materials Research**, **941-944**, 513-516.

#### COMO CITAR ESTE ARTIGO:

Gonçalves, P. R. de L. C., Castro Junior, M. C., Sales, F. H. S. (2020). Propriedades Elétricas e Microestruturais da Alumina Dopada com Nióbia. *Holos*. 36(7), 1-17.

#### SOBRE OS AUTORES

##### P. R. DE L. C. GONÇALVES

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Maranhão (2012) e mestrado em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal do Maranhão - Campus São Luís/Monte Castelo (2017). Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia pelo Programa em Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal - BIONORTE. Foi professora substituta do Instituto Federal do Maranhão - Campus Pinheiro (2017). Tem experiência na área de Engenharia de Materiais, com ênfase em materiais cerâmicos, atuando principalmente nos seguintes temas: alumina, dopagem, propriedades microestruturais e propriedades elétricas. Atualmente desenvolve pesquisas em síntese e caracterização de biocompósitos. E-mail: [goncalves.pamella@hotmail.com](mailto:goncalves.pamella@hotmail.com)

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6529-0203>

##### M. C. CASTRO JUNIOR

Possui graduação em Física pela Universidade Federal do Maranhão (2006), mestrado em Física pela Universidade Federal do Maranhão (2008) e doutorado em Física pela Universidade Federal do Ceará (2013). Tem experiência na área de Física, com ênfase em Metrologia, Técnicas Gerais de Laboratório, Sistema de Instrumentação, atuando principalmente nos seguintes temas: impedância, automontador, espectroscopia, asfaltenos, filmes e perovskitas. E-mail: [manoel.castro@ifma.edu.br](mailto:manoel.castro@ifma.edu.br)

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3108-4337>

##### F. H. S. SALES

Licenciado em Física pela Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Mestre e Doutor em Física da Matéria Condensada pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Pesquisador do Grupo de Pesquisa de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Departamento de Física Teórica e Experimental da UFRN (Cadastrado no CNPq e certificado pelo IFMA). Líder de dois grupos de pesquisa cadastrados no CNPq, voltados para a Iniciação Científica Junior e o Ensino de Física do Instituto Federal de Educação, Ciência e





Tecnologia do Maranhão (IFMA). Vic-e- Coordenador do Mestardo Nacional Profissional em Ensino de Física - Pólo 63 (IFMA). Membro efetivo do Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais do IFMA (PPGEM/IFMA). E-mail: [fsales@ifma.edu.br](mailto:fsales@ifma.edu.br)  
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8662-4479>

**Editor(a) Responsável:** Francinaide de Lima Silva Nascimento

**Pareceristas *Ad Hoc*:** JOSÉ GOMES RANGEL E FRANCISCO MANOEL GARRIDO

