

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA BBT ($BaBi_4Ti_4O_{15}$) DOPADA COM 1% DE Nb_2O_5

P. M. O Silva¹; A. J. M. Sales¹; D. B. Freitas¹; R. G. M. Oliveira¹; M. A. S. Silva³;
J. C. Sales²; A. S. B. Sombra³

¹ Departamento de Engenharia de Teleinformática (DETI), Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará (UFC), CEP: 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil.
email: paulo2003@gmail.com

² Universidade Estadual Vale do Acaraú, Departamento de Engenharia – Centro Fortaleza-Ceará, Brasil.

³ Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM), Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Fortaleza-Ce, Brasil.

RESUMO

Este estudo objetiva sintetizar e caracterizar a cerâmica BBT ($BaBi_4Ti_4O_{15}$) dopada com 1% em massa de Nb_2O_5 para melhorar a densificação dos produtos. A fase do BBT foi encontrada por reação de estado sólido. Os óxidos de partida misturados sofreram moagem de alta energia em moinho planetário com reatores poliméricos e esferas de zircônia e foram calcinados a 850°C/3h. Posteriormente, “bulks” preparados com o pó calcinado, foram sinterizados a 950°C/3h. O pó calcinado foi caracterizado por difração de raios-X e os dados refinados pelo programa DBWSTools 2.3 Beta usando o método de Rietveld. A morfologia dos grãos e distribuição dos poros na superfície dos “bulks” foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura. O resultado do refinamento confirmou a obtenção da fase única $BaBi_4Ti_4O_{15}$ com estrutura cristalina tetragonal de densidade de célula unitária calculados em 5.088g/cm³. A análise das micrografias por MEV mostraram uma melhor densificação da amostra dopada.

Palavras-chave: BBT, método convencional cerâmico, difração de raios – X.

INTRODUÇÃO

Estes materiais podem ser sintetizados pelo método convencional cerâmico, também conhecido por método do estado sólido, o qual foi utilizado para a síntese do BBT neste trabalho. A moagem dos pós cerâmicos a seco em relação ao sistema úmido oferece muitas vantagens, como menores custos energéticos, sobretudo de energia térmica, eliminação dos custos referentes aos defloculantes e aditivos, menores custos de manutenção, e menor impacto ambiental. O melhoramento do ponto de vista tecnológico do processo de moagem a seco está ligado ao fato que é possível alcançar granulometrias consideravelmente menores que as obtidas com os sistemas tradicionais⁽¹⁾.

Materiais ferroelétricos constituem uma classe especial de cerâmicas eletrônicas, caracterizadas por apresentarem polarização espontânea e remanescente que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico, com sentido contrário ao do campo utilizado para a polarização. Este comportamento estabelece uma relação não linear entre a polarização e o campo aplicado dando origem a uma curva conhecida como histerese ferroelétrica.

Além disso, estes materiais apresentam em geral, alta constante dielétrica, alta temperatura de Curie, boa resistência à fadiga podendo armazenar grande quantidade de carga elétrica em volumes relativamente pequenos. Propriedades estas que permitem uma série de aplicações dos materiais ferroelétricos, tais como: sensores, atuadores transdutores, capacitores, dispositivos eletro-ópticos e em memórias de acesso aleatório - FeRAMs, tanto na forma de monocristais quanto policristalina^(2,3).

Recentemente, a tecnologia LTCC (low-temperature co-fired ceramic) tem se destacado por desempenhar um papel cada vez mais importante no desenvolvimento de circuitos integrados em multicamadas. Essa tecnologia utiliza cerâmicas com baixa temperatura de sinterização, condutores de baixo ponto de fusão, materiais dielétricos com alta constante dielétrica (ϵ_r), alto valor de fator de qualidade (Q_f) e baixo valor para coeficientes de temperatura de frequência de ressonância. Cerâmicas dielétricas a base de Bismuto são candidatas como materiais de baixa temperatura de sinterização (low-firing temperature) e tem sido estudadas em aplicações como materiais piezoelétricos e em capacitores cerâmicos⁽⁴⁾. Para baixar a temperatura de sinterização das cerâmicas dielétricas e

melhorar as propriedades dielétricas, usam-se comumente algum dos três métodos a seguir: Adição de óxidos; tratamento químico; ou utilização de materiais de partículas de tamanho reduzido.

Os ferroelétricos com camadas estruturadas de bismuto foram descobertos por Aurivillius e têm sua fórmula química representada por $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_3\text{O}_{m+1})^{2-}$ ⁽⁵⁾, de tal forma que a estrutura cristalina destes compostos é formada por camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ [intercaladas por blocos de perovisquitas $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_3\text{O}_{m+1})^{2-}$] como mostrado na Figura 1 e 2. Nesta fórmula geral, o sítio A pode ser ocupado por cátions monovalentes, divalentes ou trivalentes (por exemplo: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Na^+ ou K^+)⁽⁶⁾ que se adéqüem ao sítio dodecaédrico, o sítio B por cátions tetravalentes, pentavalentes ou hexavalentes de um metal de transição (por exemplo: Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} ou W^{6+}) e ocupam a posição octaedral, m é o número de camadas de perovisquita ($m = 1, 2, 3, 4, 5$). Dessa forma, o $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ pode ser considerado como uma estrutura do tipo perovisquita intercalada com camadas de bismuto. O Bismuto forma a camada de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ entre as estruturas perovisquitas $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_3\text{O}_{m+1})^{2-}$. No caso do $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ tem-se uma sub-rede de perovisquita completa.

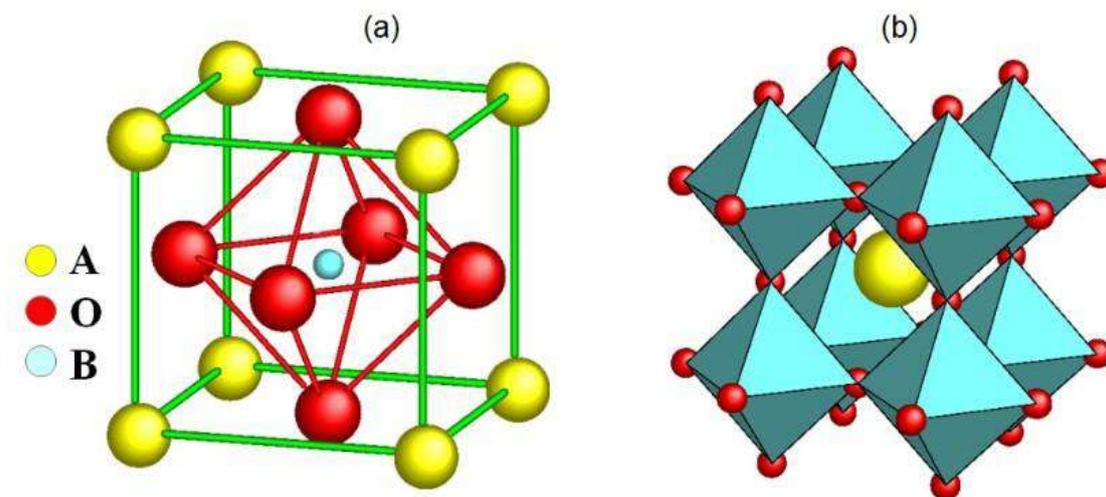


Figura 1 - Célula unitária de uma estrutura perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b)

Os materiais compostos de óxido de bismuto vêm se desenvolvendo nos últimos anos, como $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ e o $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ pouco utilizado em virtude do uso do chumbo, e todos estes materiais têm em comum uma estrutura do tipo pseudo-perovskita da camada de bismuto, conhecida como o tipo estrutura de Aurivillius (Figura 2).

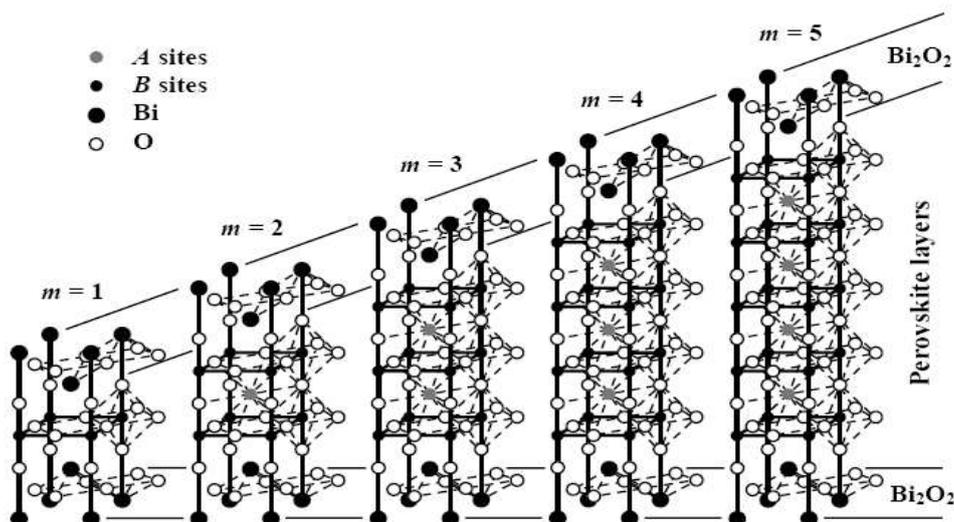


Figura 2 – Compostos do tipo Aurivillius

Neste trabalho, nosso objetivo maior é estudar a influência da adição de 1% de Nb_2O_5 na sinterização e densificação do material cerâmico $BaBi_4Ti_4O_{15}$. Técnicas experimentais como a Difratomia de Raios-X (DRX) para identificação e análises de fases do material e a análise através de microscopia eletrônica de varredura para identificação de melhoramento de grãos na superfície do material, foram usadas neste trabalho^(7,8).

Uma maneira simples de compreender e prever os fenômenos da difração por um cristal foi proposta por Henry e Lawrence Bragg em 1913. Eles mostraram que uma estrutura de cristal é uma distribuição tridimensional regular (cúbico, rômica, etc.) dos átomos no espaço. Estes são arranjados de modo que dêem forma a uma série de planos paralelos separados um do outro por uma distância d , que varia de acordo com a natureza do material. Quando um feixe de raios X monocromático com um comprimento de onda λ é projetado em um material cristalino formando um ângulo θ , a difração ocorre somente quando a distância percorrida pelos raios refletidos pelos planos sucessivos difere por um número n do inteiro de comprimentos de onda. Esta condição é expressa pela conhecida lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

onde d é a distância entre os planos e (hkl) , são os índices de Miller. Variando o θ do ângulo, as condições da lei de Bragg são satisfeitas para diferentes distâncias d em materiais policristalinos. Traçando as posições angulares e as intensidades dos

picos difratados resultantes da radiação, produzimos um teste padrão, característico da substância analisada.

MATERIAL E MÉTODOS

O BBT foi sintetizado através do método convencional cerâmico, também conhecido por método do estado sólido. Este método apresenta uma série de vantagens em comparação ao sistema úmido (Sol – Gel), dentre estas vantagens podemos citar os menores custos energéticos, sobretudo de energia térmica, eliminação dos custos referentes aos defloculantes e aditivos, menores custos de manutenção, e menor impacto ambiental. A moagem a seco está ligada a possibilidade de alcançarmos granulométricas consideravelmente menores que as obtidas com os sistemas tradicionais.

Para a síntese do BBT, os reagentes passaram por uma moagem e em seguida o material foi calcinado a 850°C. Foi Utilizado um moinho Fritsch Pulverisette 5, classificado como moinho planetário de alta energia. Para a moagem foram utilizadas esferas de zircônia, que possuem baixo índice de contaminação por reação. A moagem foi processado por 6 horas a uma velocidade de 360 RPM, e o produto obtido foi submetido a tratamento térmico a 850°C por 3h. Após a etapa de calcinação, foi adicionada ao pó calcinado 1% em massa de óxido de nióbio, Nb₂O₅ (Aldrich, 99,9%), com o propósito de aumentar a densidade das peças e diminuir a temperatura de sinterização, assim como também estudar as mudanças de tamanho de grão na superfície das amostras, provocadas pela adição, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). O Álcool Polivinílico (PVA) foi adicionado (cerca de 5% em massa) como ligante para promover plasticidade ao pó cerâmico, facilitando a sua compactação e posterior retirada do molde após o processo de prensagem uniaxial que foi realizado a 147 MPa. Os moldes formatam a mistura em pastilhas cilíndricas, cujo diâmetro é da ordem de 10 mm e espessura cerca de 2 mm. Após a prensagem, as pastilhas foram ao forno para sinterização à temperatura de 950°C por 3 h, com um degrau intermediário a 200°C por 60 min. Esse degrau intermediário existe para eliminar umidade, resultando em quase completa densificação (> 89% da densidade teórica). As análises de tamanho de grão, porosidade e densificação foram elucidadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). O tempo de manutenção em forno de 3h, de taxa de aquecimento de 5°C/min, foram aplicados, de modo a investigar a formação de BaBi₄Ti₄O₁₅ (BBT) que apresentou formação de

fase única. Para a realização das medidas de raios-x utilizamos o difratômetro modelo X'Pert Pro MPD da Panalytical, com tubo de K α Co, o material foi scaneado, 2theta de 20-80° a uma taxa de 0,5°/min. A identificação da fase foi feita utilizando o programa X'Pert HighScore 1.0 com a identificação dos picos. Para o refinamento utilizamos o programa DBWS Tools 2.3 baseado no método de Rietveld, no qual selecionamos apropriadamente uma sequência de vários ajustes nos grupos de parâmetros globais, de fase, estruturais, polinomiais e intensidade de picos. A figura 3 mostra os padrões de difração da amostra observada e calculada pela diferença destes espectros do BaBi₄Ti₄O₁₅ (BBT), depois de um refinamento usando o método de Rietveld, como descrito anteriormente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para caracterização da cerâmica BBT, a técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi indispensável. A Figura 3 ilustra o difratograma obtido pela moagem mecânica de alta energia com a temperatura e tempo de calcinação para o pó do BBT. A identificação de todos os picos mais intensos no perfil de difração obtido confirma a presença isolada da fase BaBi₄Ti₄O₁₅ que foi de fundamental importância para o posterior refinamento da amostra.

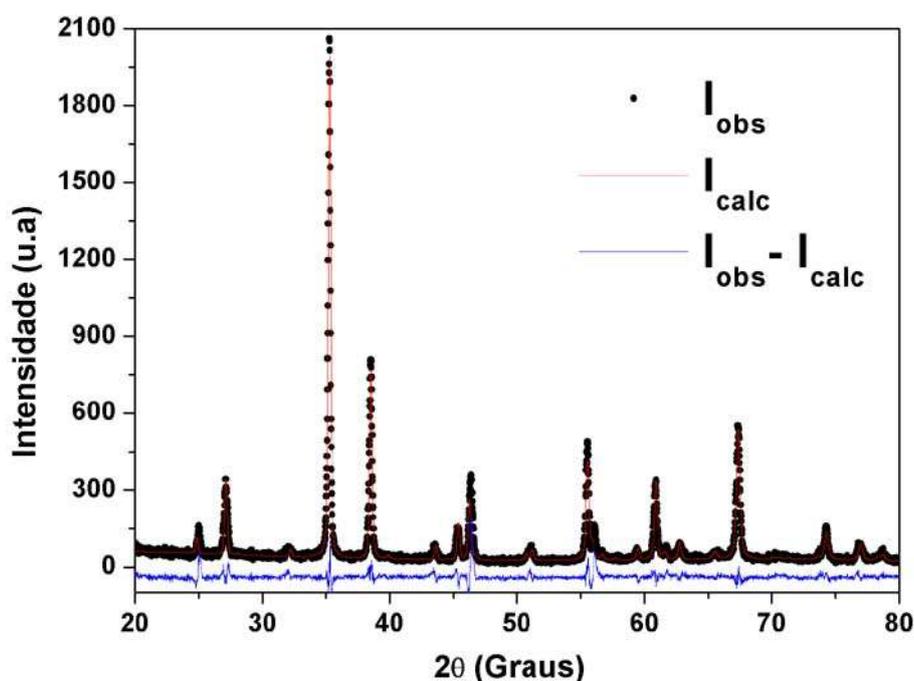


Figura 3 - Os padrões de difração do observado, calculado da diferença do pó BBT.

Os resultados obtidos através da Difração de Raios-x confirmam o aparecimento da estrutura cristalina tetragonal desejada como mostra a Figura 3. A tabela 1, apresenta os parâmetros estruturais do refinamento onde há a reafirmação do aparecimento da simetria cristalina tetragonal com os parâmetros estruturais obtidos. Os índices de confiança para o refinamento dessa estrutura R_{wp} , R_{exp} e S (“Goodness-of-fit”) mostram uma boa convergência para os valores calculados^(9,10).

Tabela 1 – Parâmetros Estruturais do BBT refinado pelo método de Rietveld.

Parâmetros Estruturais					
a	3,8519	b	3,8519	c	41,8917
α	90	β	90	γ	90
Density (g/cm ³)	5,088	Mass(%)	100	Molar (%)	100
R-P (%)	12,90	R-WP(%)	18,92	R-EXPECTED(%)	12,31
S	1,53	D-W	0,24	Space-group	I4/MMM

A morfologia dos grãos das amostras sinterizadas foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 4a e 4b ilustra as micrografias da amostra padrão de BBT com fator de ampliação de 5000x e 10000x, respectivamente.

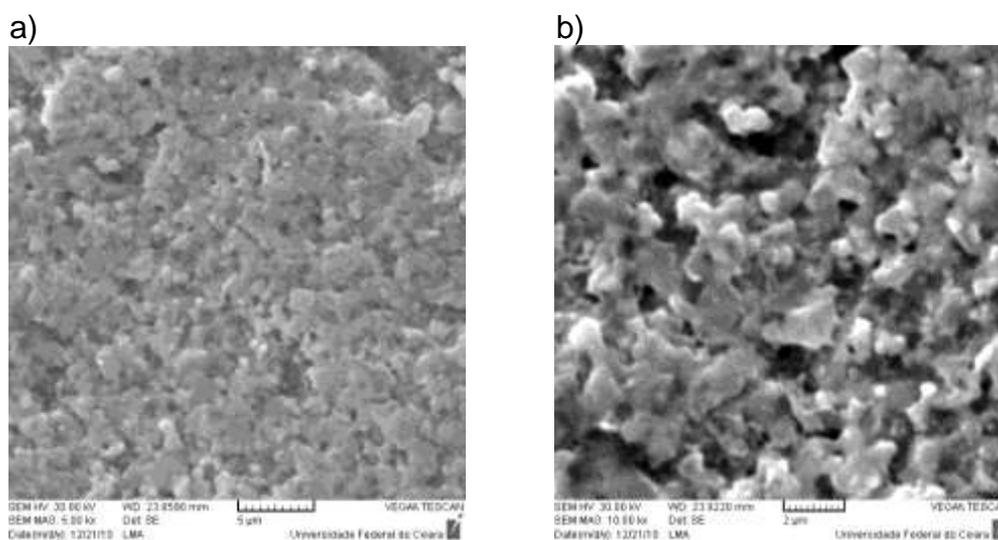
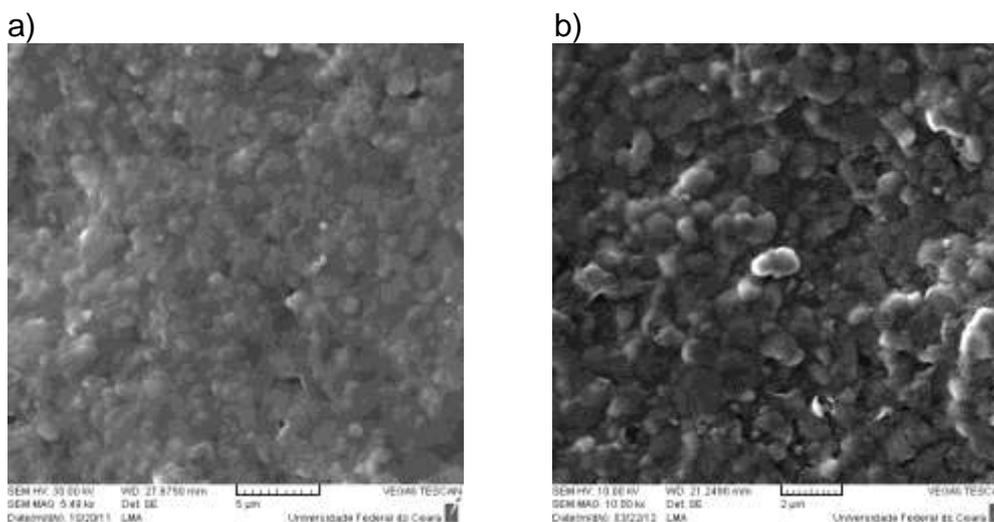


Figura 4 – Micrografias da amostra padrão BBT com ampliação (a) 5000x e (b) 10000x.

É perceptível a forte incidência dos indesejáveis poros que tornam a cerâmica menos densa, e que por sua vez, influenciam negativamente nas propriedades dielétricas do material. Os grãos, em inspeção visual, variam aproximadamente entre 1-5 μ m.

A Figura 5a e 5b ilustra as micrografias da amostra BBT adicionada com 1% de Nb₂O₅ e com fator de ampliação de 5000x e 10000x, respectivamente.



As micrografias da amostra BBT adicionada com 1% de Nb_2O_5 , apresentam uma melhor densificação, ampla distribuição de tamanho de grãos sem ocorrência de vazios e formação de uma estrutura uniformemente compacta. Em inspeção visual, os grãos apresentam um aumento significativo e variam aproximadamente entre 2-10 μm . Assim, sugere-se que tenha sido atingida boa sinterização e conseqüentemente amostra bem densificada.

CONCLUSÃO

As conclusões do nosso trabalho podem ser listadas abaixo:

- * As amostras de BBT puderam ser obtidas através do método convencional de reação de estado sólido a baixas temperaturas, assim como também foram sinterizadas sob temperaturas abaixo da literatura.
- * A Difração de Raios-X e o posterior refinamento de Rietveld confirmaram o aparecimento isolado da fase com estrutura cristalina tetragonal.
- * A análise estrutural através da Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou que o Nb_2O_5 melhora a densificação e aumenta os tamanhos de grãos do material.
- * A amostra de BBT com adição de 1% de Nb_2O_5 apresentou uma boa densificação, e pode atender a propriedades exigidas como: alta permissividade dielétrica e baixas perdas elétricas com aplicabilidade como capacitores cerâmicos ou antenas ressoadoras em microondas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LOCEM - Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais e ao Laboratório de Raios-X, Departamento de Física da UFC.

REFERÊNCIAS

- [1] BORBA, C. D. G., RODRIGUES NETO, J. B., OLIVEIRA, A, P. N., ECHUDE, E. C. F., ALARCÓN, O. E. Estudo de Matérias Primas Fundentes, *Cerâmica Industrial*, 01 (02) Maio/Junho, 1996.
- [2] AUCIELLO, O.; RAMESH, R. *Materials Research Bulletin*. 21(6): 31, 1996.
- [3] PINTILIE, L. et al. *Applied Physics Letters*, 73(3): 342-344, 1998.
- [4] D. ZHOU, H. WANG, X. YAO, X. WEI, F. XIANG, L. PANG. *Applied Physics Letters*, 90, (2007) 172910.
- [5] AURIVILLIUS, B. and FANG, P.H., *Phys. Rev.* 126(3): 893, 1962.
- [6] S. LANFREDI, R. L. GROSSO, A. C. ANTUNES, S. R. M. ANTUNES, M. A. L. NOBRE. *Solid State Sciences* 11 (2009) 1144–1149.
- [7] M. T. SEBASTIAN (Eds.). *Dielectric Materials for Wireless Communications*. 1nd. Edition. Elsevier Ltd. (2008).
- [8] Y. C. LIOU, W. C. TSAI, H. M. CHEN, *Ceramics International*, 35 (2009) 2119–2122.
- [9] PAIVA SANTOS, C. O. *Aplicações do Método de Rietveld*, Instituto de Química, Unesp.
- [10] R. A. YOUNG. LARSON, A. C. PAIVA SANTOS, C. O. *Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns – user’s guide to program DBWS 9807a*, 2000.

STUDY AND CHARACTERIZATION OF THE BBT ($\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)
CERAMIC ADDED WITH 1 wt. % Nb_2O_5

ABSTRACT

This study aims to synthesize and characterize the ceramic BBT ($\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) doped with 1% by mass of the densification Nb_2O_5 to improve the products. The phase of the BBT has been found by solid state reaction. The mixed oxides starting processed by high-energy milling in planetary mill reactor polymer and spheres of zirconia and calcined at $850^\circ\text{C}/3\text{h}$. Later, "bulks" prepared with the calcined powder were sintered at $950^\circ\text{C}/3\text{h}$. The calcined powder was characterized by X-ray diffraction data and refined by the beta 3.2 DBWSTools program using the Rietveld method. The grain morphology and distribution of pores on the surface of the "bulks" were analyzed by Scanning Electron Microscopy. The result confirmed the refined to obtain the single phase with tetragonal structure $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ density of 5.088 g/cm^3 calculated in the unit cell. SEM analysis by SEM showed improved densification of the doped.

Keywords: BBT, conventional ceramic method, X-ray diffraction