

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIÉLETRICAS DO $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) DOPADO COM PbO.

C.A.RodriguesJunior^{1,2}, J.M.S.Filho^{1,2}, D.B.Freitas¹, R.G.M.Oliveira¹, J.C.Sales³, A. S. B. Sombra^{1,2,4}

¹Departamento de Engenharia de Teleinformática, Centro de Tecnologia,
Universidade Federal do Ceará, CEP: 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil

²Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais
(LOCEM), Universidade Federal do Ceará.

³Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual Vale do Acaraú
(UVA), CEP 62040-370, Sobral, Ceará Brasil.

⁴Departamento de Física, Centro de Ciências, Caixa Postal 6030, CEP: 60455-
760, Fortaleza, Ceará, Brasil

RESUMO

A cerâmica $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi), perovskite com deficiência de cátion $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$, foi preparada pelo método de reação em estado sólido e em seguida dopado com PbO (na faixa de 2 - 10% em peso). As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância a temperatura ambiente. A análise de raios-X foi realizada pelo refinamento Rietveld. As micrografias das amostras mostram grãos em forma globulares (dopado com PbO). As propriedades dielétricas: constante dielétrica (K' ou ϵ') e tangente de perda dielétrica ($\text{tg}\delta$), foram medidas à temperatura ambiente na faixa de frequências de 100 Hz – 1 MHz. Nessas propriedades dielétricas em 1 MHz a amostra dopada com 10% de PbO apresentou a constante dielétrica $K' = 168.34$ e tangente de perda dielétrica $\text{tg}\delta = 7,1 \cdot 10^{-2}$. Esses resultados mostram uma boa possibilidade de miniaturização de dispositivos eletrônicos tais como capacitores.

INTRODUÇÃO

A estrutura cristalina de uma série de cerâmicas do tipo perovskite com deficiência de cátion $A_5B_4O_{15}$ ($A = Ca, Ba, Sr$ e Pb . $B = Nb, Ta$.) têm sido extensivamente estudados. O $SrBi_4Ti_4O_{15}$ (SBTi) é uma típica perovskite com deficiência de cátions^{1,2,3}. O SBTi é um membro da família chamada Aurivillius com formula geral $Bi_4A_{m-1}B_mO_{3m-1}$. Essa estrutura cristalina pode ser considerada com a junção das camadas de $(Bi_2O_2)^{2+}$ e $(A_{m-1}B_mO_{3m-1})$ uma perovskite, onde A pode ser um elemento mono, di ou trivalente permitindo coordenação dodecaédrico, B é um elemento de transição adequado para coordenação octaédrica e m é um inteiro que representa o numero de perovskite⁴. Sua alta temperatura de Curie ($T_c = 520^\circ C$ á $620^\circ C$) faz com que seja mais útil em uma ampla faixa de temperatura^{5,6}.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar e estudar as propriedades dielétricas de uma série do material $SrBi_4Ti_4O_{15}$ (SBTi) dopado de óxido de chumbo (PbO) nas concentrações (2% e 10% em peso) . A escolha de um aglutinante orgânico, Álcool Polivinílico (PVA) é também importante em vista da possibilidade da formação de imperfeições que podem se localizar dentro dos poros, e vir a desenvolver estados de tensão na amostra⁷.

Diversas técnicas experimentais foram empregadas visando caracterizar a cerâmica e estudar as propriedades dielétricas das amostras produzidas. Podemos citar a Difratomia de Raios-X (DRX) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Um estudo baseado em Espectroscopia de Impedância foi realizado. As amostras foram investigadas a temperatura ambiente quanto as propriedades; constante dielétrica (K') e perda dielétrica ($tg\delta$) com vistas à aplicação em circuitos eletrônicos operando na faixa de RF. Nesta região do espectro eletromagnético, a miniaturização dos componentes é desejável e, neste sentido, a aplicação destes materiais já vem sendo discutida em outros trabalhos. As aplicações comerciais das cerâmicas com propriedades ferroelétricas, podem ser encontradas em memórias de acesso randômico afim de substituir memórias magnéticas, assim como, na fabricação de capacitores para a indústria eletrônica devido as suas altas constantes dielétricas, o que é

importante diante da tendência efetiva de miniaturização e grande funcionalidade de produtos eletrônicos⁸.

MATERIAL E MÉTODOS

O SrBi₄Ti₄O₁₅ perovskite foi preparado pelo método cerâmico. Os pós de óxido de Bismuto (Bi₂O₃), Óxido de Titânio (TiO₂) e Carbonato de Estrôncio (SrCO₃) foram pesados e misturados estequiometricamente. Sendo para isso usado um moinho planetário, de bolas, de alta energia. O pó moído foi posto em um cadinho e a calcinação foi promovida a 850°C em forno por 3 horas, partindo da temperatura ambiente com uma taxa de 5°C/min. Em seguida foram feitas pastilhas com formas cilíndricas de 12 mm de diâmetro e espessura em torno de 1.0 mm a 1.5 mm, sendo adicionado 3% em massa de Álcool Polivinílico (PVA) em cada pastilha para promover uma melhor aglutinação. As pastilhas foram sinterizadas a uma temperatura de 950°C por 3 horas. A Tabela 1 possui o resumo da identificação das amostras sinterizadas.

Tabela I. Resumo da identificação das amostras sinterizadas.

AMOSTRAS	DOPAGEM	AGLUTINADOR (3wt.%)
SBTi	-	PVA
SBTi2P	2%PbO	PVA
SBTi10P	10%PbO	PVA

No Difratoograma de Raios-X foi usado um Difrátômetro para amostras policristalinas (DMAXB/Rigaku) com radiação CuK α ($\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$) operado a 40 kV e 25 mA, usando a geometria de Bragg – Brentano numa taxa de 0.5°/min e uma ampla faixa linear de 20° a 80° em 2 θ . Os parâmetros estruturais foram refinados pelo método Rietveld com sucesso para determinar quantitativamente a presença da fase^{9,10,11}. O refinamento continua até a convergência ser alcançada com fator de qualidade de ajuste (S_{GoF}) muito próximo de 1, o que confirma a boa qualidade do refinamento¹². As amostras foram coladas em forma de discos em uma placa metálica com uma tinta condutora de prata (Joint Metal PC-200). Para realização dessa técnica de

micrografia foi utilizado Microscópio Eletrônico de Varredura (*Vega XMU/Tescan, Bruker*), operando com um grupo de elétrons primários com energia variando de 12 a 20 keV. As medições dielétricas foram obtidas de um analisador de impedância HP 4194A em conjunto com um analisador de HP 4194 impedância, que em conjunto cobrem a região de 100 Hz a 40 MHz, à temperatura ambiente. As medições dielétricas foram efetuados em amostras polidas com diâmetro de 12 mm e 1 mm de espessura. Eléttodos de prata foram aplicados sobre ambos os lados da amostra para garantir um bom contato elétrico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra a difração de raios-X da amostra SBTi, padrão ICSD - Inorganic Crystal Structure Database/ Capes, número 51863¹², obtido a temperatura ambiente. A identificação de todos os picos mais intensos pela difração obtida indica a presença isolada da fase $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) com simetria espacial $A2_1am$ ortorrômbica e estrutura de quatro camadas Aurivillius com comportamento ferroelétrico. A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina com parâmetro de rede $a = 5.4400 \text{ \AA}$, $b = 5.4326 \text{ \AA}$ e $c = 41.2169 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; Densidade calculada = 7.751 gr/cm^3 ; Volume da cela unitária = 1218.085 \AA^3 .

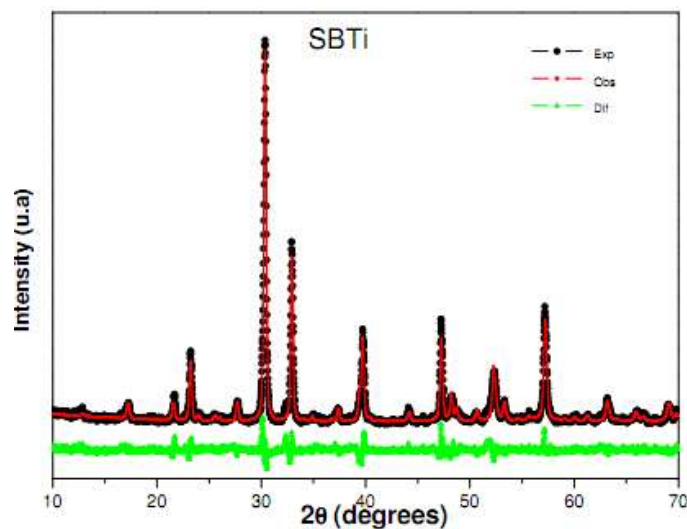
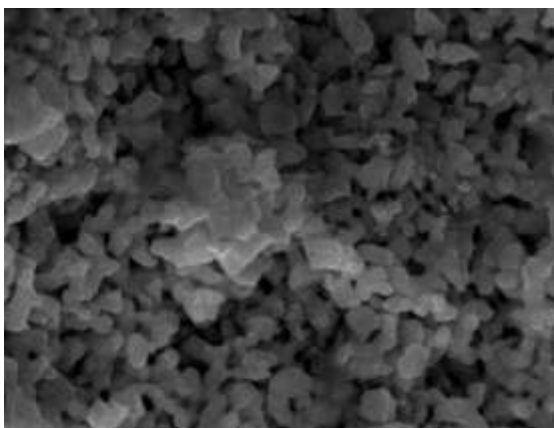


Figura1. Refinamento de raios-X de Rietveld $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ perovskita (SBTi). As diferenças entre as intensidades observados e calculados são mostrados por pontos que figuram na parte inferior.

A Figura 2 mostra as micrografias do MEV da superfície das amostras. Com a sinterização as pastilhas das amostras que foram dopadas com PbO se apresentam bem densificadas e com poucos poros. As amostras dopadas de PbO, se apresentam amorfas e heterogêneas de tamanho entre ~ 1 a $2 \mu\text{m}$.

a)



b)

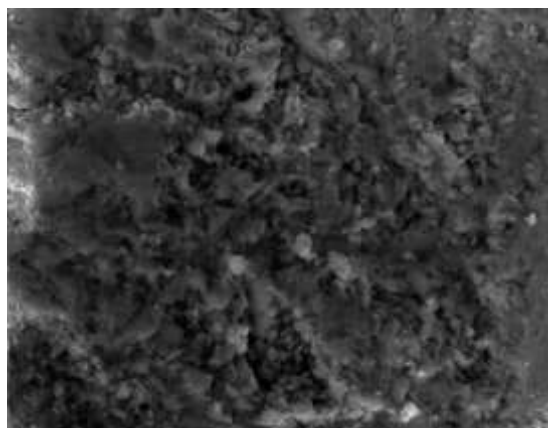


Figura 2. Micrografia das amostras: a) padrão SBTi com ampliação 10000x e b) SBTi2P com ampliação 5000x

Com a utilização do computador e do analisador de impedância Agilent 4294A, foram feitas as medidas de capacitância em função da frequência (100 Hz a 1 MHz). O valor da constante dielétrica, K , foi calculado a partir da capacitância medida $C(\omega)$, da espessura das pastilhas (t) e da área dos eletrodos. $C(\omega)$ foi obtido a partir da impedância elétrica $Z(\omega)$, e é uma quantidade complexa cujas partes real e imaginária correspondem diretamente às componentes real e imaginária da permissividade complexa:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \left(\frac{A}{d}\right)[K'(\omega) - jK''(\omega)] \quad (1)$$

Onde

$$K' = C'(\omega) \cdot \left(\frac{d}{A}\right) \quad (2)$$

$$K'' = C''(\omega) \cdot \left(\frac{d}{A}\right) \quad (3)$$

$K'(\omega)$ corresponde a capacitância ordinária (energia armazenada), enquanto a componente imaginária $K''(\omega)$ é a perdas dielétricas (energia dissipada), A e d são área transversal e espessura das amostras, $j = (-1)^{1/2}$, $\omega = (2\pi f)$ frequência angular. A permissividade dielétrica relativa é dada por:

$$K^* = C^*(\omega)/C_0 \quad (4)$$

onde C_0 (capacitância geométrica) = $\epsilon_0(A/d)$, onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo e A e d são a área e espessura da pastilha, respectivamente¹³. O valor da constante dielétrica (ϵ' ou K'), tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ nas frequências de 100Hz, 100KHz e 1MHz são mostrados na Tabela II.

Tab. II Constante dielétrica (K') e tangente de perda dielétrica ($tg \delta$) das amostras SBTi, SBTi2P e SBTi10P em 10kHz, 100kHz e 1MHz.

SAMPLES	100Hz		100KHz		1MHz	
	K'	$tg(\delta_E)$	K'	$tg(\delta_E)$	K'	$tg(\delta_E)$
SBTi	15.55	0.114	14.20	0.007	22.09	0.0513
SBTi2P	71.01	0.037	65.69	0.013	65.22	0.0060
SBTi10P	187.91	0.019	173.49	0.021	168.34	0.0710

A constante dielétrica relativa ou permissividade relativa K' e a tangente de perda dielétrica ($tg\delta$) das amostras dopadas com PbO em função da frequência são mostradas na Figura 3.

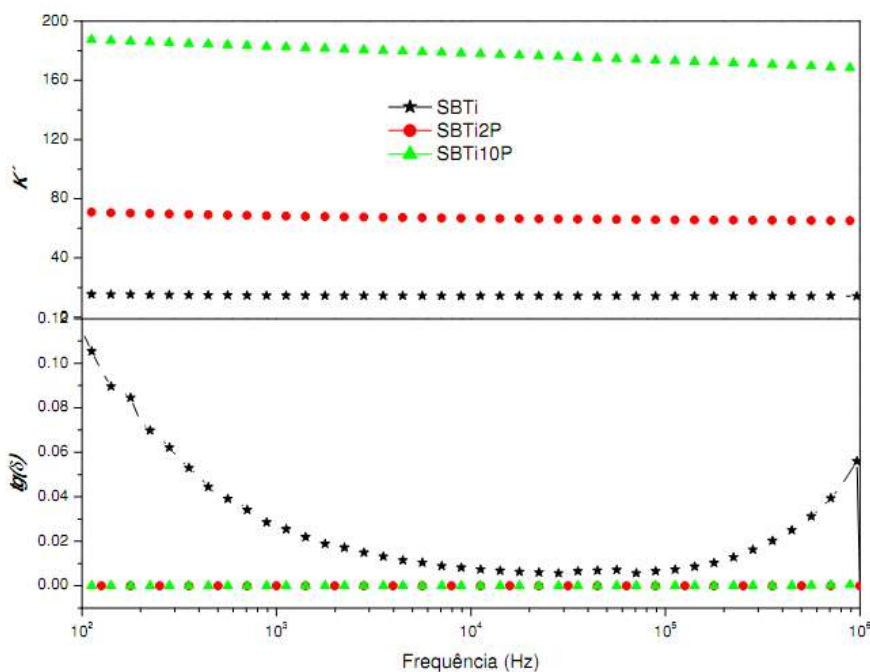


Figura 3. Constante dielétrica relativa K' e a tangente de perda dielétrica ($tg\delta$) das amostras dopadas com PbO em função da frequência

. Em 1 MHz podemos destacar a amostra SBTi10P na propriedade constante dielétrica ($K' = 168.34$) e a amostra SBTi2P na propriedade tangente de perda ($tg\delta = 6.10^{-3}$). Mostrando com isso uma boa possibilidade em miniaturização em dispositivos eletrônicos tais como capacitores, transdutores...

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

- ¹M. T. Sebastian. Dielectric Materials for Wireless Communications. Publication Date: September 26, 2008 | ISBN-10: 0080453309 | ISBN-13: 978-0080453309 | Edition: 1
- ²F. Galasso and L. Katz. Preparation and structure of Ba₅Ta₄O₁₅. *Acta Crystallogr.* 14(1961)647–650.
- ³F. S. Galasso. Structure and Properties of Inorganic Solids. Pergamon Press, NY 1970.
- ⁴Y. Xu. "Ferroelectric materials and their application.", North-Holland (1991).
- ⁵H. Lrie, M. Miyayama, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 251.
- ⁶Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Kudo, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3639
- ⁷A. J. Moulson and J. M. Herbert (Eds.). *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 2nd. Edition. John Wiley & Sons, Ltd. (2003).
- ⁸Varadan, V. K. Jose, K. A. and Varadan, V. V. (1999). "Design and development of electronically tunable microstrip antennas", *Smart Materials and Structures*, 8 (2)
- ⁹H. M. Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.* **22** (1967) 151-152.

¹⁰H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65-67.

¹¹R. A. Young. The Rietveld Method. Oxford University Press/IUCr, Oxford, 1996, p.1-38.

¹²R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos. *DBWS-9411* - an upgrade of the *DBW** programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. *J. Appl. Cryst.*, **28** (1995), 366-367.

¹³SCHMIDT, Walfredo. *Materiais elétricos*. São Paulo: E. Blucher, c1979. 2v

STUDY OF SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBTi) DIELECTRIC PROPERTIES OF DOPED PbO.

ABSTRACT

The ceramic SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBTi), cation-deficient perovskite A₅B₄O₁₅, was prepared by the method of solid state reaction and then doped with PbO (in the range 2-10% by weight). The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and impedance spectroscopy at room temperature. The X-ray analysis was performed by the Rietveld refinement. The micrographs of the samples show globular-shaped grains (doped PbO). The dielectric properties: dielectric constant (K' or ϵ') and dielectric loss tangent ($\tan \delta$), were measured at room temperature in the frequency range 100 Hz - 1 MHz dielectric properties of these 1 MHz sample doped with 10 % PbO showed the dielectric constant $K' = 168.34$ and dielectric loss tangent $\tan \delta = 7,1.10^{-2}$. These results show a good possibility of miniaturization of electronic devices such as capacitors.