

# CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) DOPADO COM $\text{PbO}_2$

C.A.Rodrigues<sup>1,2</sup> Junior, J.M.S.Filho<sup>1,2</sup>, J. C. Sales<sup>1,2</sup>, M.A.S. Silva<sup>1,3</sup>,  
A. S. B. Sombra<sup>1</sup>  
[cauby@fisica.ufc.br](mailto:cauby@fisica.ufc.br)

<sup>1</sup>Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia dos Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (UFC), Campus do Pici, Caixa Postal 6030, CEP 60455-760 Fortaleza-Ceará, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Teleinformática, UFC, Caixa Postal 6007, CEP 60755-640, Fortaleza-Ceará, Brasil

<sup>3</sup>Departamento de Química, UFC, Campus do Pici, 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 do estado sólido. Obtida a partir da mistura, de Óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), Óxido de Titânio ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) e Carbonato de Estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ), em moinho planetário com bolas de alta energia. Em seguida, calcinada a  $850^\circ\text{C}$  por 3 h. Caracterizado por difratograma de raios-X. O SBTi foi dopado, nas proporções de 2%, 5%, 10% e 15%, com  $\text{PbO}_2$  em massa e sinterizado como pastilhas e em pó a  $950^\circ\text{C}$  por 3h. A partir dessas pastilhas foi realizado o estudo das propriedades elétricas e dielétricas.*

Palavra chave: caracterização da perovskite SBTi, estado sólido, radio frequência.

## INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são compostos entre elementos metálicos e não metálicos: eles são mais freqüentes entre óxidos, nitretos e carbetos. A grande variedade que enquadra nesta classificação inclui cerâmicos que são compostos por minerais argilosos, cimento e vidro. Estes materiais são tipicamente isolantes a passagem de eletricidade e calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes abrasivos do que metais e polímeros [1]. A estrutura cristalina de uma série de cerâmica do tipo

perovskite com deficiência de cátion  $A_5B_4O_{15}$  ( $A = \text{Ba, Sr, B} = \text{Nb, Ta}$ ) têm sido extensivamente estudados [2,3]. Estes compostos têm simetria hexagonal. O  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi) é uma típica perovskite com deficiência de cátions. É um material Ferroelétrico [4,5]. O SBTi tem uma estrutura cristalina semelhante a  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [BIT] que é outra estrutura típica ferroelétrica [6,7]. O SBTi possui uma maior resistência a fadiga que o BIT [8,9]

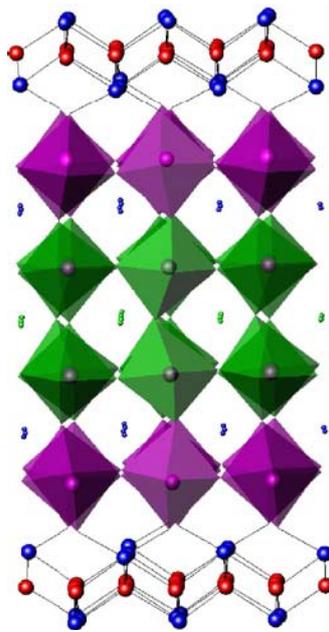


Fig. 1. Representation of the structure of the  $n=4$  Aurivillius oxides  $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $A = \text{Ca, Sr, Ba and Pb}$  [ ]).

## JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

Com os novos progressos das telecomunicações por microondas, radiodifusão por satélite e sistema de transporte inteligente (ITS), ocorreu um aumento na procura de ressonador dielétricos (DRs), que sejam de baixa perda. A recente revolução na telefonia móvel por satélite e sistema de comunicação usando microondas como transportador, contribuiu para o aumento em estudos de miniaturização de dispositivos. Tendo como desafio a descoberta de novos materiais, dentre eles estão às cerâmicas<sup>(9)</sup>. Dentre os objetivos desse estudo está a diminuição da temperatura de sinterização com a dopagem, assim como melhorar das propriedades elétricas e dielétricas na faixa de Radio frequência (RF).

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os pós de óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) [ALDRICH 99,9%], Óxido de Titânio ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) [VETEC 99,9%] e Carbonato de Estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ) [ALDRICH 99,9%] foram misturados estequiometricamente. Sendo para isso usado um moinho planetário, de bolas, de alta energia. O planetário com reatores de aço, no qual foram usadas esferas de aço, na proporção de 12 esferas para cada 5 gramas de amostra, movimentou-se com velocidade de 370 rpm durante 5 horas. A calcinação foi promovida a  $850^\circ\text{C}$  no pó em forno (EDG 3000) por 3 horas. Em seguida foram feitas pastilhas, as quais foram dopadas com  $\text{PbO}_2$  nas proporções de 2%, 5%, 10% e 15% em massa, com formas cilíndricas de 12 mm de diâmetro que foram levadas a uma prensa hidráulica e submetidas à pressão de 3 toneladas por 5 minutos. As pastilhas e uma parte do pó foram sinterizadas no forno a uma temperatura de  $950^\circ\text{C}$  por 3 horas. Com o pó sinterizado foi feito o difratograma de raios-X e nas pastilhas foram feitas as medidas de RF; condutividade elétrica, constante e perda dielétrica.



## RESULTADOS E ANALISES

O refinamento do difratograma de raios-X foi realizado pelo Método Rietveld apresentando resultado satisfatório, mostrado na figura 2 a seguir.

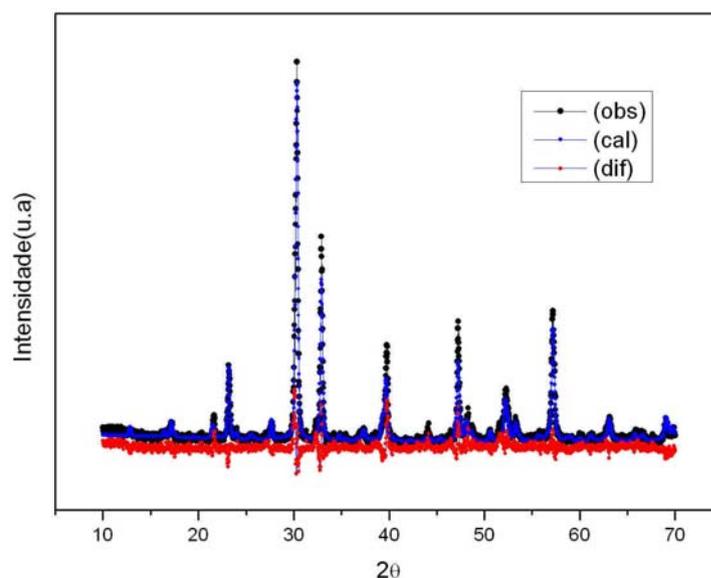


Fig. 2 Difratograma de raios-X da amostra SBTi

Através do refinamento constatamos que o SBTi é uma cerâmica com estrutura pertencente ao grupo espacial  $A2_1am$  ortorrômbica com seus parâmetros estruturais apresentados na tabela 1 abaixo e na tabela 2 a densidade e fator de qualidade do refinamento.

Tabela 1. Tabela 4.4 Parâmetros estruturais para SBTi: posições atômicas (x,y,z), parâmetros térmicos isotrópicos (B) refinados e fatores de ocupação  $S_0$  não foram refinados para Ba e Sr.

ÁTOMO	x	y	z	B	$S_0$
$SrBi_4Ti_4O_{15}$					
Bi-1	0.25	0.24675	0.0	2.29138	0.66042
Bi-2	0.29211	0.22390	0.10690	0.0	0.68816
Bi-3	0.28991	0.26825	0.21819	0.0	0.94436
Sr-1	0.25	0.25284	0.0	0.0	0.37965
Sr-2	0.255	0.248	0.10409	0.25383	0.31394
Ti-1	0.28684	0.25	0.44875	3.9764	0.98944
Ti-2	0.28176	0.242	0.34134	0.0	1.08579
O-1	0.306	0.203	0.5	0.0	1.18287
O-2	0.64787	0.53687	0.05223	0.0	1.07502
O-3	0.31685	0.27991	0.42081	3.00693	1.25586
O-4	0.50573	0.73328	0.14906	27.33613	1.09861
O-5	0.286	0.27507	0.31117	3.44176	1.3012
O-6	0.51	1.01235	0.2372	0.5348	1.68759
O-7	-0.12455	-0.05792	0.04166	0.0	1.31911
O-8	0.047	0.016	0.1479	0.0	1.46762

Tabela 2. Através do refinamento obtivemos os seguintes dados da tabela

SBTi	DENSIDADE	S	RWP(%)	REX(%)
	7.751 g/cm <sup>3</sup>	1,69	22,63	13,37

As medidas elétricas e dielétricas foram realizadas no Agilent 4294A precision Impedance Analyzer na faixa de 40 Hz e 110 MHz a temperatura ambiente.

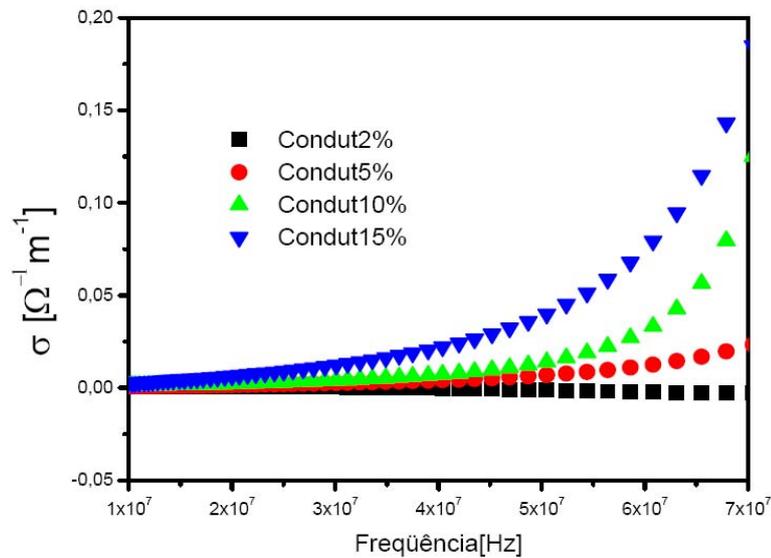


Fig. 3 Variação condutividade com frequência para o SBTi dopado com 2%, 5%, 10% e 15% de  $PbO_2$ .

A condutividade elétrica permanece nula, em todas as amostras na faixa de  $1 \cdot 10^7$  kHz à  $2,5 \cdot 10^4$  kHz, quando então, passa a crescer. A amostra SBTi com 15% de  $PbO_2$  é a que apresenta os maiores valores de  $\sigma$  na faixa de  $1 \cdot 10^7$  kHz e  $1 \cdot 10^8$  MHz, já a amostra SBTi com 2% de  $PbO_2$ , não variou os valores da condutividade elétrica na faixa de frequência citada acima.

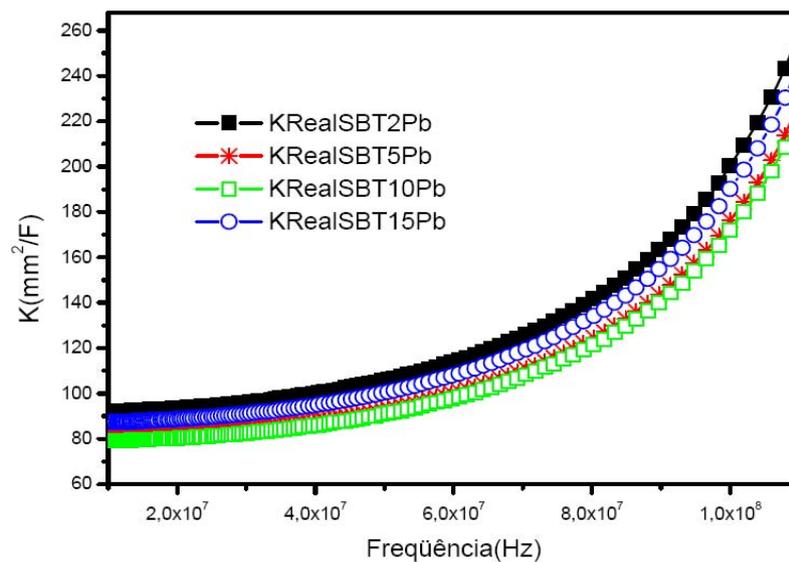


Fig.4 Variação da constante dielétrica com frequência para o SBTi dopado com 2%, 5%, 10% e 15% de  $PbO_2$ .

Todas as amostras variaram aumentando a constante dielétrica com o aumento da frequência, porém, aquela que mais cresceu foi a amostra SBTi com 2 % de PbO<sub>2</sub> e aquela que menos aumentou foi amostra SBTi com 10% de PbO<sub>2</sub>

#### BIBLIOGRAFIA

1. CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 5ª Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro – RJ, 2002.
- 2 F. Galasso and L. Katz. Preparation and structure of Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. Acta Crystallogr.14(1961)647–650.
- 3 F. S. Galasso. Structure and Properties of Inorganic Solids. Pergamon Press, NY 1970.
4. M. Hirose, T. Suzuki, H. Oka, K. Itakura, Y. Miyauchi, T. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5561–5563.
5. Jun Zhu, Xianf-Yu Mao, Xiao-Bing Chen, Solid State Commun. 130(2004) 363–366.
6. Brendan J. Kennedy, Qingdi Zhou, Ismunandar, Yoshika Kubota, Kenichi Katod
7. M. Hirose, T. Suzuki, H. Oka, K. Itakura, Y. Miyauchi, T. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5561–5563.
8. Jun Zhu, Xianf-Yu Mao, Xiao-Bing Chen, Solid State Commun. 130 (2004) 363–366.
9. S.T. Zhang, B. Yang, Y.F. Chen, Z.G. Liu, X.B. Yin, Y. Wang, M. Wang, N.B. Ming, SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> thin films and their ferroelectric fatigue behaviors under varying switching pulse widths and frequencies, J. Appl. Phys. 91 (2002) 3160.
10. S.T. Zhang, B. Sun, B. Yang, Y.F. Chen, Z.G. Liu, N.B. Ming, Mater.Lett. 47 (2001) 334.

#### STUDY AND CHARACTERIZATION ELECTRICAL PROPERTIES OF THE SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (SBTi) DOPED WITH PbO<sub>2</sub>

#### ABSTRACT

$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi) ceramic, a perovskite with cation deficient system as in  $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$  was prepared by high-temperature solid-state reaction method using high purity ingredients (carbonates and oxides): Oxide of Bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), Oxide of Titan ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), and Strontium Carbonate ( $\text{SrCO}_3$ ), in required stoichiometry. The previous powders were mixed and ball-milled thoroughly in an agate mortar for 2h and calcined in air atmosphere at 850°C for 3h. The mixing and calcinations were repeated several times. Then the calcination was finally completed. The compounds were checked by X-ray diffraction (XRD) techniques. SBTi was doped, in following proportions: 2%, 5%, 10% and 15% of  $\text{PbO}_2$  mass and sintered as pellets that were made under a uniaxial pressure using a press and in powder at 950°C for 3h. Polyvinyl alcohol (PVA) was used as a binder to reduce the brittleness of the pellets. Finally, the studies of electric and dielectric properties were accomplished by using these pellets.

Keywords: characterizations of perovskite SBTi, solid-state, radio frequency.