

SÍNTESE E REFINAMENTO DA CERÂMICA FERROELÉTRICA $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) UTILIZANDO O MÉTODO RIETVELD

E.O. Sancho, H.N. Holanda, G.F.M. Pires Júnior, J.C. Sales, A.S.B. Sombra
LOCEM - Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais,
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do
Ceará, Campus do Pici - Bloco 714, Fortaleza - CE - 60455-760, e-mail:
eo.sancho@metalmat.ufc.br

RESUMO

O titanato zirconato de chumbo (PZT) tem potencial aplicação em memórias ferroelétricas não-voláteis e capacitores, contudo este material está ligado à poluição ambiental devido à eliminação de chumbo durante a sua fabricação. Neste trabalho foi sintetizado compostos de bismuto, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), devido às suas excelentes propriedades ferroelétricas, particularmente no que diz respeito a mudança de polarização. A síntese foi processada por moagem de alta energia durante 8 horas a 360 rpm, em reatores poliméricos com esferas de zircônia, que possuem baixo índice de contaminação. Foi realizado o tratamento térmico por 2 horas a temperaturas de 800, 850 e 900C. Em seguida, foi obtido o difratograma com os seguintes parâmetros: 2theta 20-80 e taxa de $\frac{1}{2}$ grau por minuto. Conclui-se que, o SBN foi obtido nas condições experimentais utilizadas, e, que todas as amostras produzidas foram identificadas e refinadas apresentando valores satisfatórios para os parâmetros de qualidade do refinamento Rietveld.

Palavras-chave: materiais ferroelétricos, moagem da alta energia, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

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 SBN 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.

Os ferroelétricos com camadas estruturadas de bismuto foram descobertos por Aurivillius e têm sua fórmula química representada por $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, 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 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 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^+) que se adequem 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 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 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 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$. No caso do $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ tem-se uma sub-rede de perovisquita completa.

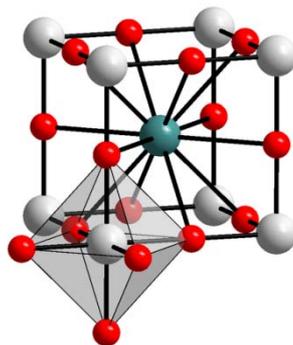


Figura 1 – Estrutura Perovisquita

Os materiais compostos de óxido de bismuto vêm se desenvolvendo nos últimos anos, como $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, e $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, 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).

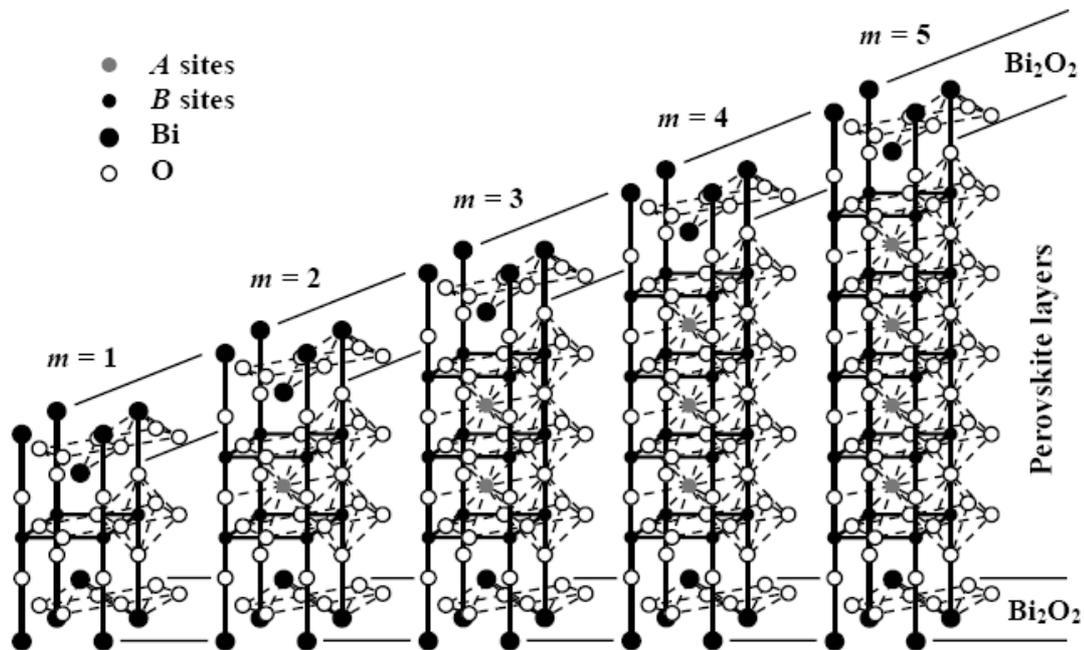


Figura 2 – Compostos do tipo Aurivillius

As propriedades apresentadas pelo SBN fazem com que ele seja um potencial candidato para utilização como memórias ferroelétricas do tipo (FRAMs), de acesso aleatório, pois possui uma alta constante dielétrica, alta temperatura de Curie, boa resistência à fadiga e retenção de polarização.

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 theta (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:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (A)$$

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 SBN foi produzido através do método cerâmico convencional utilizando um moinho Fritsch Pulverisette 5, classificado como moinho planetário de alta energia. Os óxidos foram pesados em balança analítica e homogeneizado em almofariz, em seguida foi colocado em reatores poliméricos fabricado em poliacetal, um material muito utilizado em engenharia por possuir baixa tendência à ruptura por fadiga, que se adapta às aplicações que no passado eram reservadas exclusivamente aos metais. Foram moídos com esferas de zircônia, que possuem baixo índice de contaminação na reação. A moagem foi processado por 8 horas a uma velocidade de 360 rpm, e o produto obtido foi submetido a tratamento térmico por 2 horas a temperaturas de 800, 850 e 900^oC, respectivamente. Para a realização das medidas de raios-x utilizamos o difratômetro modelo X'Pert Pro MPD da Panalytical, com tubo de KalphaCo, o material foi scaneado, 2theta de 20-80 a uma taxa de ½ grau por minuto. Todas as amostras foram identificadas pelo programa X'Pert HighScore 1.0. para identificação dos picos e para o refinamento o programa DBWS Tools 2.3Beta baseado no método de Rietveld.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os produtos foram caracterizados estruturalmente por difração de raios - X, pois é uma técnica versátil, não-destrutiva que revela informações detalhadas sobre a composição química e a estrutura cristalográfica de materiais. As três amostras calcinadas a 800, 850 e 900^oC, foram identificadas utilizando o ICSD – Inorganic Crystal Structure Database n. 82-280, disponível no portal da Capes, para o refinamento de estrutura. As Figuras 3, 4 e 5 mostram os difratogramas obtidos dos pós calcinados a 800, 850 e 900^oC, respectivamente, comprovando a formação da fase isolada SBN, e os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 1.

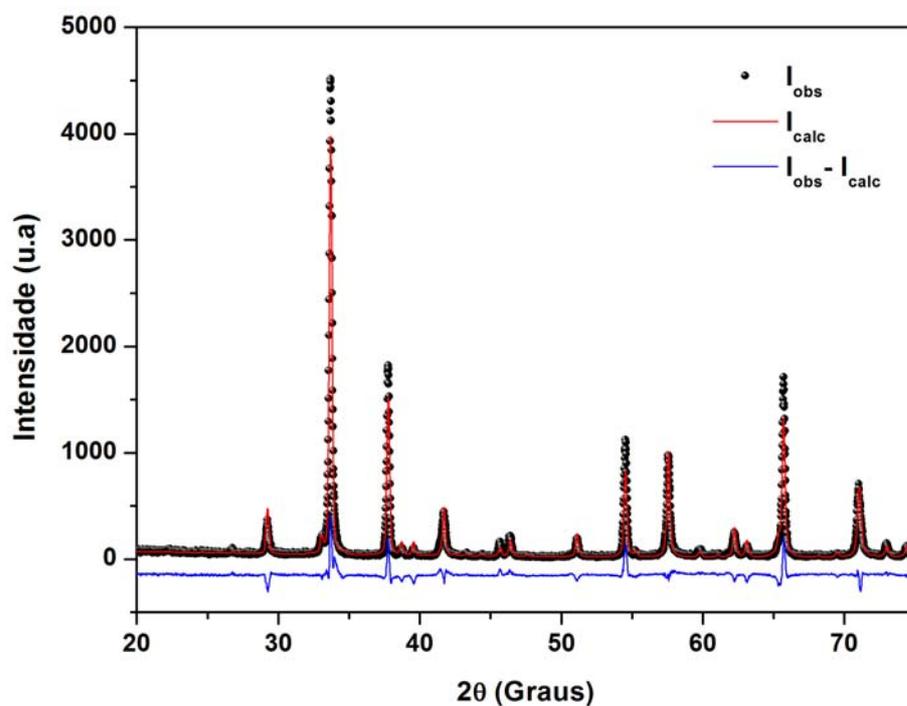


Figura 3 – Refinamento de Rietveld para o SrBi₂Nb₂O₉ calcinado a 800^oC.

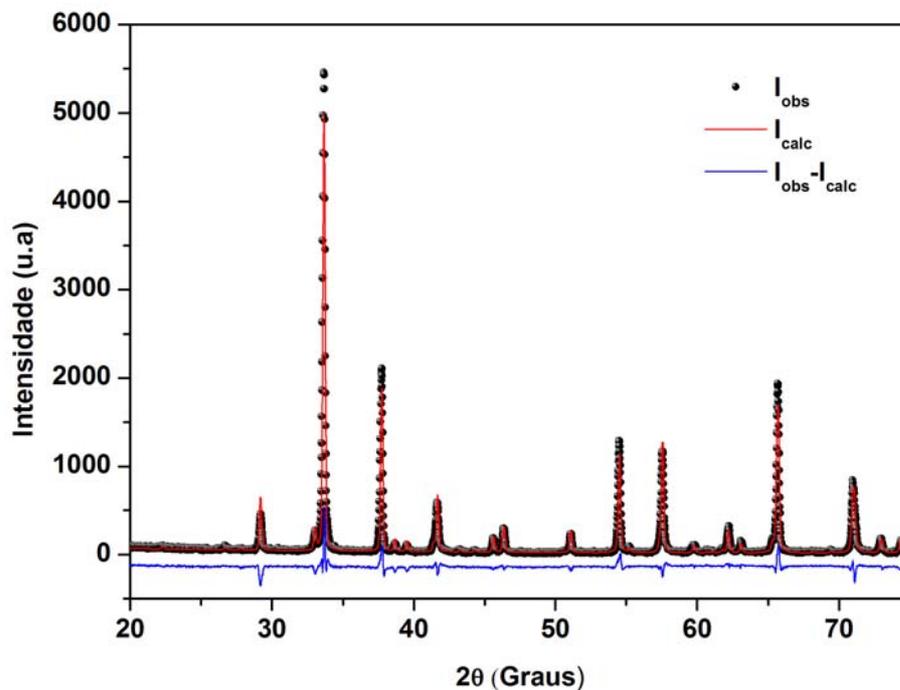


Figura 4 – Refinamento de Rietveld para o SrBi₂Nb₂O₉ calcinado a 850⁰C.

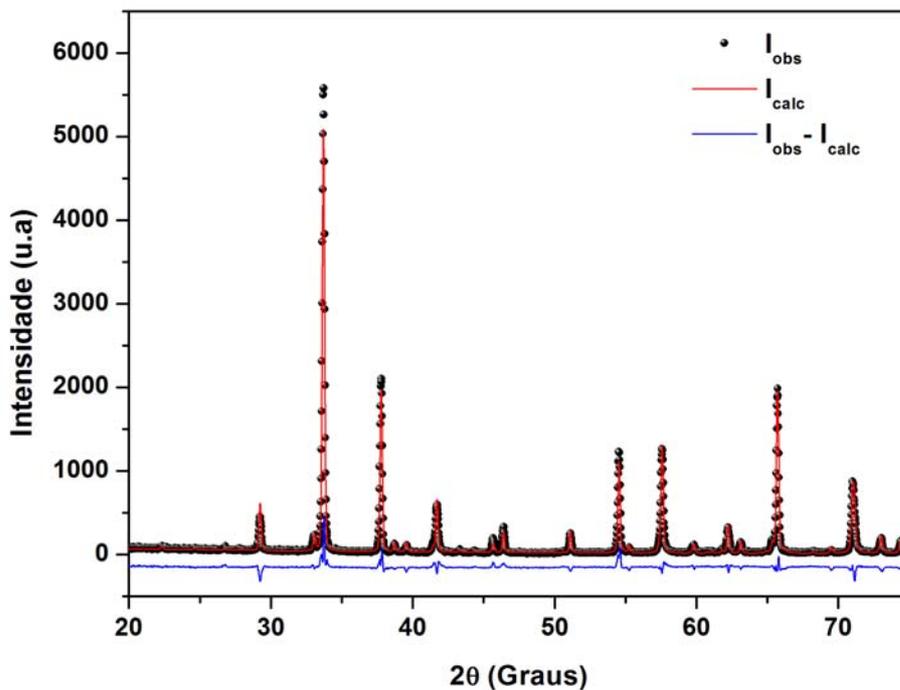


Figura 5 – Refinamento de Rietveld para o SrBi₂Nb₂O₉ calcinado a 900⁰C.

Tabela 1- Parâmetros obtidos no Refinamento de Rietveld para o $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ em diferentes temperaturas de calcinação

| T | Parâmetros de rede | R_{EXP} (%) | R_{WP} (%) | S | d_{WD} | V (Å^3) | ρ_{teo} (g/cm^3) |
|--------|--|----------------------|---------------------|------|-----------------|--------------------|---|
| 800 °C | a = 5,5132 Å, b = 5,5180 Å c = 25,0816 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 15,64 | 19,95 | 2,00 | 0,07 | 763,048 | 7,274 |
| 850 °C | a = 5,5158 Å, b = 5,5133 Å c = 25,0765 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 13,03 | 17,24 | 1,72 | 0,10 | 762,589 | 7,279 |
| 900 °C | a = 5,5141 Å, b = 5,5158 Å c = 25,0789 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 12,40 | 16,43 | 1,62 | 0,16 | 762,778 | 7,277 |

T = temperatura de calcinação; R_{exp} = valor esperado; R_{wp} = erro residual; S = qualidade do refinamento; d_{WD} = Durbin-Watson; V = volume da célula; ρ_{teo} = densidade teórica;

CONCLUSÕES

Concluimos pelos resultados obtidos através da técnica de difração de raios-x que o método cerâmico convencional e os parâmetros utilizados, como o tempo de moagem, temperatura e tempo de calcinação, foram eficazes para a síntese do SBN, pois para as três temperaturas estudadas foi identificada uma única fase de estrutura ortorrômbica (grupo espacial: A21am) que foram refinadas obtendo-se parâmetros de confiança aceitáveis nos três casos.

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, em especial a Joseane Alves pela realização dos difratogramas e valiosa colaboração.

REFERÊNCIAS

AURIVILLIUS, B. and FANG, P.H., *Phys. Rev.* 126(3): 893, 1962.

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.

RICHERSON, D.W., **Modern Ceramic Engineering – Properties, Processing, and Use in Design**, Taylor & Francis Group, New York, 2006.

SCOTT, J.F., *"Ferroelectric memories"*, 2000.

SYNTHESIS AND REFINEMENT OF FERROELECTRIC CERAMIC SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) USING RIETVELD METHODS

ABSTRACT

The lead zirconate titanate (PZT) has potential application in nonvolatile ferroelectric memories and capacitors, however this material is linked to environmental pollution due to the elimination of lead during manufacturing. This work was synthesized bismuth compounds, SrBi₂Nb₂O₉ (SBN), due to its excellent ferroelectric properties, particularly as regards the change of polarization. The synthesis was processed by high energy milling for 8 hours at 360 rpm, in reactors with polymer beads of zirconium, which have a low rate of contamination. Heat treatment was performed for 2 hours at temperatures of 800, 850 and 900C. Then, the diffractogram was obtained with the following parameters: 20-80 2theta and rate of ½ degree per minute. We conclude that the SBN was obtained in the experimental conditions used, and that all samples produced were identified and refined satisfactory values for the parameters of quality of Rietveld refinement.

Keywords: ferroelectric materials, milling of high-energy, SrBi₂Nb₂O₉.