

PRODUÇÃO DA CERÂMICA FERROELÉTRICA $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SUA CARACTERIZAÇÃO

E.O. Sancho^{1,2}; G.F.M. Pires Júnior²; H.O. Rodrigues²; J.C. Sales³; A.S.B. Sombra²

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Campus do Pici - Bloco 714, CEP: 60455-760 Fortaleza-CE.

²Universidade Federal do Ceará, Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Física, Campus do Pici - Bloco 930, CEP: 60455-760 Fortaleza-CE.

³Universidade Estadual Vale do Acaraú, Departamento de Engenharia – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Acaraú – CE.

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

Compostos de Bismuto, como o $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), livre de chumbo, é uma alternativa ao uso do PZT devido suas excelentes propriedades ferroelétricas, particularmente quanto da mudança de polarização. Sintetizou-se o SBN pelo método do estado sólido, por moagem de alta energia em reatores poliméricos com esferas de zircônia, que foram dopados posteriormente com Bi_2O_3 e La_2O_3 com o objetivo de promover modificações intencionais na estrutura química da cerâmica, resultando em mudanças nas propriedades elétricas, magnéticas e óticas dos materiais. A análise quantitativa obtida pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina ortorrômbica com parâmetro de rede ($a = 5,5158 \text{ \AA}$, $b = 5,5133 \text{ \AA}$ e $c = 25,0765 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); para índices de convergência $S = 1,72$ (goodness of fit), onde S é dado pela razão R_{wp}/R_{exp} . E, os deslocamentos Raman em 174, 204, 570 e 834 cm^{-1} indicaram a formação do SBN tipo perovisquita.

Palavras-chave: método do estado sólido, moagem de alta energia, materiais ferroelétricos.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas ferroelétricas em forma de filmes finos e pós têm atraído uma considerável atenção nos últimos anos, devido ao seu potencial de aplicação em memórias ferroelétricas não-voláteis e capacitores. O material ferroelétrico mais popular utilizado nesses dispositivos de memória é o titanato zirconato de chumbo (PZT), entretanto uma possível desvantagem do PZT está ligada à poluição ambiental devido ao chumbo durante a sua fabricação e a eliminação desse resíduo por ser muito tóxico, além de ser muito propenso a fadiga ferroelétrica–dielétrica. Compostos de Bismuto, como o $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), que é livre de chumbo, pode ser uma alternativa ao PZT devido às suas excelentes propriedades ferroelétricas, particularmente no que diz respeito a mudança de polarização^(1,2).

Sua estrutura é do tipo perovskita, mostrado na Fig. 1, de fórmula química básica ABO_3 , onde A e B são cátions de diferentes tamanhos. O cátion menor B ocupa os sítios octaédricos no arranjo CFC e possui apenas o oxigênio. Os íons A podem ser terras raras, alcalinos terrosos ou outro cátion grande, como Pb^{+2} ou Bi^{+3} , que se adequa ao sítio dodecaedral da rede cristalina. Os íons B podem ser cátions de metais de transição 3d, 4d ou 5d, e ocupam a posição octaedral⁽³⁾.

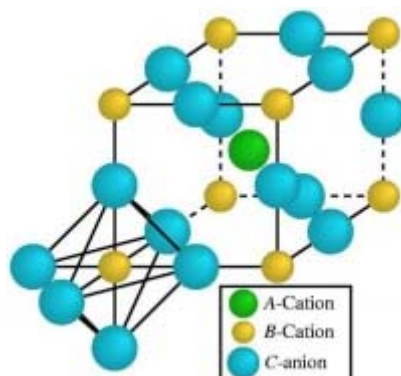


Figura 1 – Estrutura Perovskita

Podemos citar outras estruturas perovskitas como: SrTiO_3 , BaTiO_3 , ou CaTiO_3 ou $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, que não tem propriedades tão boas como o PZT. Este é um fato polêmico tanto teórico como experimentalmente, pois contrariando todas as expectativas teóricas, perovskitas não seguem uma rigorosa relação entre

propriedades e estrutura, ou seja, estruturas muito parecida apresentam grandes diferenças nas propriedades dielétricas, sem uma tendência lógica relacionando os aspectos estruturais teóricos e experimentais com as propriedades observadas. A utilização de compostos da família perovskita em materiais modernos gera opiniões diversas, devido sua importante propriedade ferroelétrica, e também pelo seu interesse em eletrocatalise e aplicações em supercondutores^(4,5).

Nos últimos anos, observou-se um desenvolvimento de materiais compostos de óxido de bismuto, como $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), e $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), sendo que todos estes materiais têm em comum uma estrutura do tipo pseudo-perovskita da camada de bismuto, conhecida como o tipo estrutura de Aurivillius (Fig. 2)^(6,7).

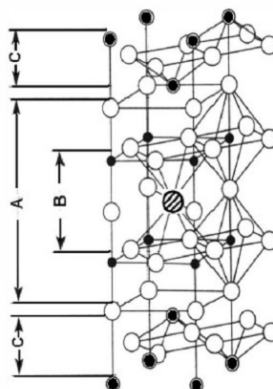


Figura 2 – Compostos do tipo Aurivillius.

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. O desenvolvimento de uma maneira simples de compreender e prever os fenômenos da difração por um cristal foi apresentado 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, na Eq. (A):

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

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.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese foi processada pelo método cerâmico convencional no moinho Fritsch Pulverisette 5, classificado como moinho planetário de alta energia. O material primeiramente foi pesado em balança analítica e homogeneizado em almofariz. Em seguida, foi colocado em reatores poliméricos e moído com esferas de zircônia, que possuem baixo índice de contaminação da reação. A moagem foi processado por 8 horas a uma velocidade de 360 rpm, e o material obtido foi submetido a tratamento térmico por 2 horas a temperaturas de 800, 850 e 900°C, respectivamente. Para a realização das medidas de raios-x utilizamos o difratômetro modelo XPert Pro MPD da Panalytical, com tubo de KalphaCo. O material foi scaneado, 2θ de 20-80 a uma taxa de $\frac{1}{2}$ 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. Os espectros Raman das amostras de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ puros e dopados foram realizadas nas amostras em forma de disco por meio de um espectrômetro T64000 da Jobin-Yvon, a temperatura ambiente num intervalo de 20 a 1000 cm^{-1} . Os discos dopados com Bi_2O_3 foram sinterizados a 900°C/2h tendo 5% de glicerina como ligante, e os discos dopados com La_2O_3 foram sinterizados a 1000°C/2h e como ligante foi utilizado 5% de PVA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização estrutural dos materiais geralmente começa com sua difração de raios X, porque é uma técnica versátil, não-destrutiva que revela informações detalhadas sobre a composição química e a estrutura cristalográfica de materiais.

A difração de raios-x das amostras de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ calcinado a 800, 850 e 900°C por 2h são apresentadas na Fig. 3. Foram identificados utilizando o ICSD – Inorganic Crystal Structure Database n. 82-280, disponível no portal da Capes, para o refinamento de estrutura. Os difratogramas obtidos dos pós calcinados comprovam a formação da fase isolada SBN, sendo que os picos de difração concordam com a literatura.

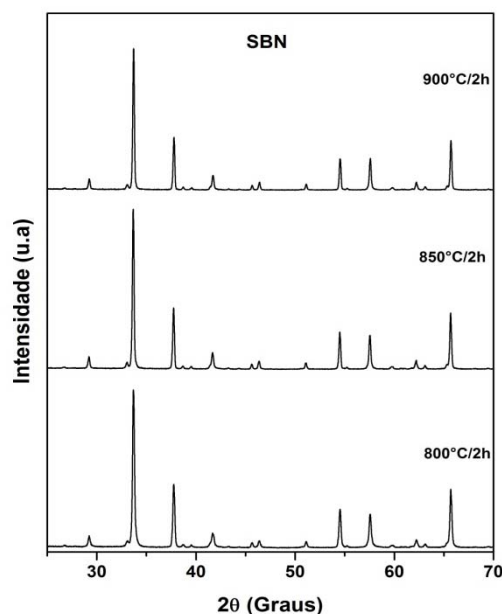
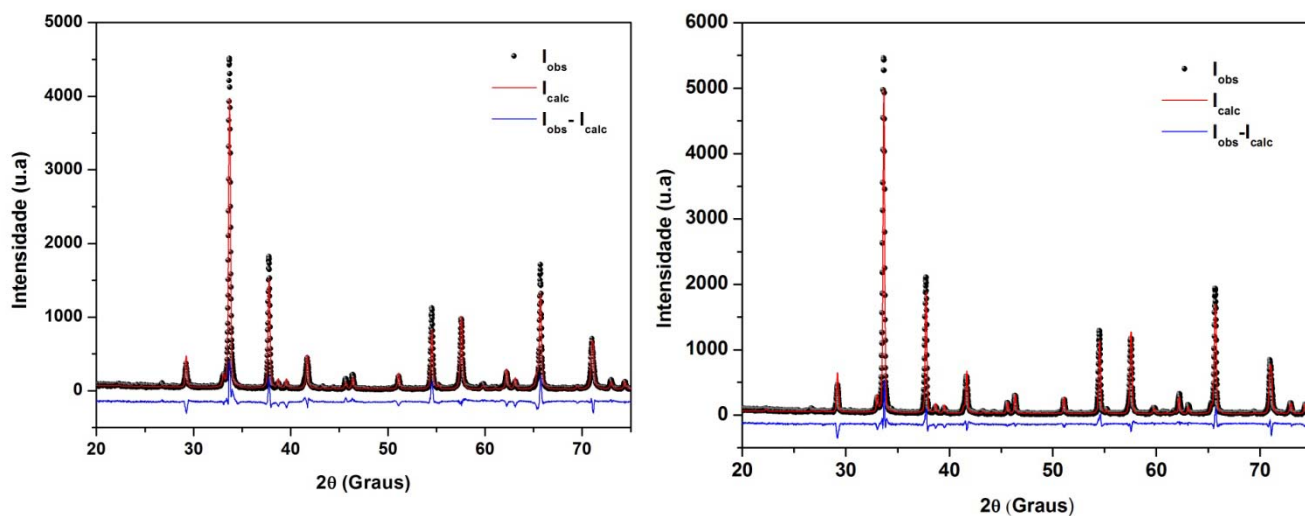


Figura 3 – Difração de raios-x das amostras de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ calcinado a 800, 850 e 900°C por 2h.

As Figs. 4, 5 e 6 apresentam os resultados do refinamento obtido para as três amostras, e baseado na análise gráfica da identificação dos picos e nos parâmetros obtidos do refinamento, apresentado na Tabela I observamos que a melhor temperatura de calcinação foi a de 900°C.



Figuras 4 e 5 – Refinamento de Rietveld para o $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ calcinado a 800 e 850 $^\circ\text{C}$, respectivamente.

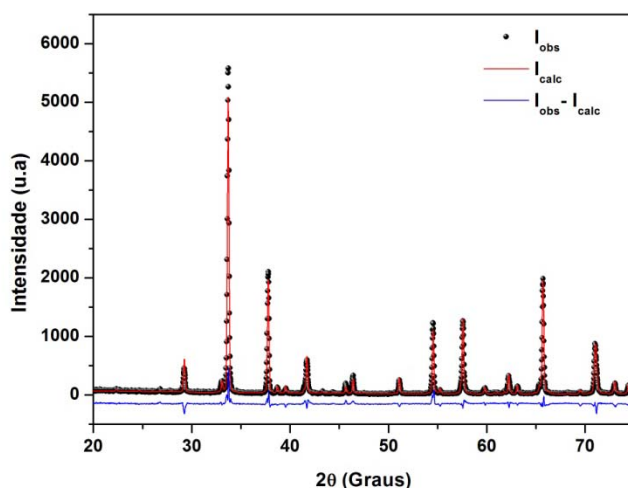


Figura 6 – Refinamento de Rietveld para o $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ calcinado a 900 $^\circ\text{C}$.

A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina ortorrômbica com parâmetro de rede ($a = 5,5141 \text{ \AA}$, $b = 5,5158 \text{ \AA}$ e $c = 25,0789 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); densidade (calculada) = 7,277g/cm 3 e volume da cela unitária = 762,778 \AA^3 para índices de convergência $R_{wp} = 16,43\%$ (*weighted residual error*), $R_{exp} = 12,40\%$ (*value expected for R_{wp}*), $S = 1,62$ (*goodness of fit*), onde S é dado pela razão R_{wp}/R_{exp} .

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

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

Na Figura 7 temos os espectros de espalhamento Raman para o $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ não-dopado, e dopados com 5 e 10% de Bi_2O_3 sinterizados a 900^oC/2h e a Figura 8 temos o $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ não-dopado e dopados com 5 e 10% de La_2O_3 , sinterizados a 1000^oC/2h, respectivamente.

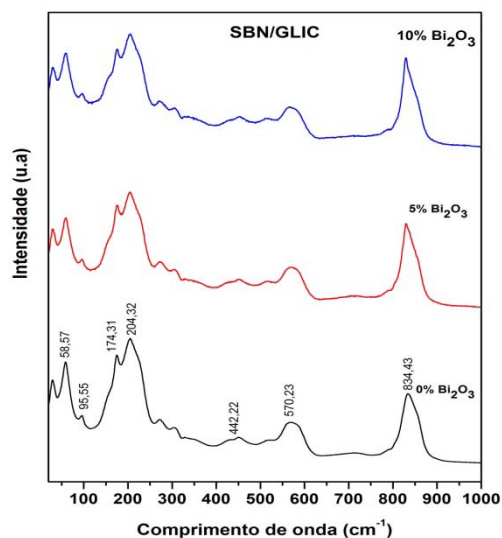


Figura 7 – Espectro de Raman para o $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ não-dopado, e dopados com 5 e 10% de Bi_2O_3 sinterizados a $900^\circ\text{C}/2\text{h}$.

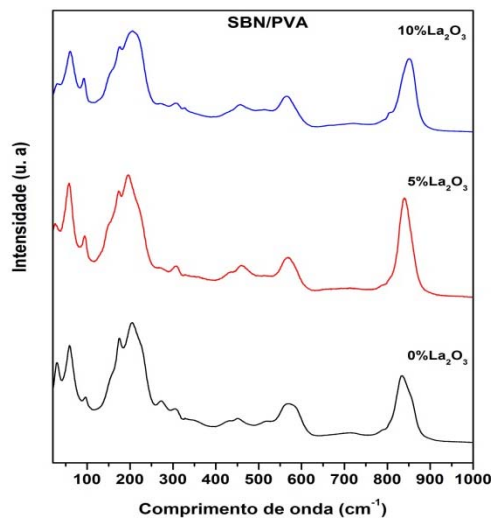


Figura 8 – Espectro de Raman para o $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ não-dopado, e dopados com 5 e 10% de La_2O_3 sinterizados a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Os deslocamentos Raman em 174 , 204 , 570 e 834 cm^{-1} indicam a formação do $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ tipo perovisquita^{8,9}. Para os modos acima de 300 cm^{-1} , e o modo em 570 cm^{-1} corresponde a um modo de subrede rígida na qual todos os deslocamentos de íons positivos são iguais e opostos, e o modo em 834 cm^{-1} reflete o modo de estiramento do octaedro NbO_6 ¹⁰. O deslocamento em 834 cm^{-1} é atribuído ao estiramento do octaedro NbO_6 , e, torna-se mais simétrico com a adição do dopante Bi_2O_3 , que provavelmente é devido a inclusão dos átomos de Bismuto. Os modos a 95 e 204 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações de íons Bi^{3+} . Quatro picos apresentam diferentes exibições dependendo das mudanças na composição na escala de $50\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, segundo as indicações da Figura 7. O modo em 58 cm^{-1} é atribuído a uma camada rígida refletindo o modo de vibração de íons Bi^{3+} em camadas de Bi_2O_2 . Situação semelhante também é observado no deslocamento a baixa frequência, em 174 cm^{-1} , correspondendo a vibrações do eixo-z do Nióbio. Os modos a 95 e 204 cm^{-1} são relacionados com a vibração dos íons no sítio-A dos blocos pseudoperovisquita. Com a adição do La_2O_3 ocorre uma diminuição na intensidade em 204 cm^{-1} , e está de acordo com os resultados encontrados por LIU, 2007¹¹.

CONCLUSÕES

A síntese do $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ foi realizada pelo método cerâmico convencional, e os parâmetros utilizados, como o tempo de moagem, temperatura e tempo de calcinação foram eficientes para a formação do material desejado, pois foi identificada uma única fase de estrutura ortorrômbica (grupo espacial: $A21am$) que foi refinada obtendo-se parâmetros de confiança aceitáveis. A caracterização pelo método Rietveld foi um fator decisivo para a identificação da estrutura do material. A espectroscopia Raman confirmaram a estrutura do $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, assim como a dopagem com o Bi_2O_3 e La_2O_3 .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LOCEM - Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais.

E um agradecimento especial ao CNPq (CNPq/Multi-usuários, processo: 402561/2007-4) pelas medidas no Laboratório de Raios-X da UFC (Difratômetro XPert MPD da Panalytical) e a Joseane Alves pela imensa colaboração.

REFERÊNCIAS

- 1 AURIVILLIUS, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: I. The Structure Type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$. *Arkiv Kemi*, 463-480, 1949.
- 2 AURIVILLIUS, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: II. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Arkiv Kemi*, 499-512, 1949.
- 3 PAZ DE ARAUJO, C.A., CUCHIARO, J.D., MACMILLAN, L.D. and SCOTT, M.C.. *Nature*. v.374, p. 627, 1995.

- 4 ISMUNANDAR, B.J., KENNEDY, GUNOWAN, MARSONGKOHADI. Structure of $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (A = Sr, Ba): Refinement of Powder Neutron Diffraction Data. **J. Solid State Chem.** v.126, p.135, 1996.
- 5 KINGON, A.I. and MARIA, J.-P. and STREIFFER, S.K. Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices. **Nature**, v.406, p.1032-1038, 2000.
- 6 SCOTT, J.F. **Ferroelectric memories**, EUA: Hardcover, 2000.
- 7 SCOTT, J.F., DAWBER, M., JIANG, A.Q., MORRISON, F.D. New developments in ferroelectric thin films. **Ferroelectrics**, v.286, p.945-957, 2003.
- 8 KOJIMA, S., SAITOH, I., YAMAMOTO, T.. IEEE Inter. **Symp. Appl. Ferroelectron.**, p. 471, 1998.
- 9 VOLANTI, D.P. , CAVALCANTE, L.S. , PARIS, E.C. , SIMÕES, A.Z. , KEYSON, D. , LONGO, V.M., DE FIGUEIREDO, A.T., LONGO, E. , VARELA, J.A., DE VICENTE, F.S., HERNANDES, A.C.. **Appl. Phys.Lett.** 90, 2007.
- 10 NELIS, D., CALDERON-MORENO, J.M., POPOA, M. , VAN BAELE, M.K., MULLENS, J., VAN POUCKE, L.C.. **J. Eur. Ceram. Soc.** 26, p. 409, 2006.
- 11 LIU, G.Z., WANG, C., GU, H.S., LU, H.B.. Raman scattering study of La-doped $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics, **J. Phys.** v. 40, 7817, 2007.

PRODUCTION OF FERROELECTRIC CERAMIC $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) BY HIGH ENERGY MILLING AND THEIR CHARACTERIZATION

ABSTRACT

Bismuth compounds, such as $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), lead-free, is an alternative to the use of PZT because of its excellent ferroelectric properties, especially regarding the change of polarization. SBN is synthesized by the method of the solid state by high energy ball milling in reactive polymer with zirconia beads, which were subsequently doped with Bi_2O_3 and La_2O_3 aiming to promote intentional changes in the chemical structure of the ceramic, resulting in changes in properties electrical, magnetic and optical materials. The quantitative analysis obtained by Rietveld refinement confirmed the orthorhombic crystal structure with lattice parameters ($a = 5.5158 \text{ \AA}$, $b = 5.5133 \text{ \AA}$ and $c = 25.0765 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) for indices convergence $S = 1.72$ (goodness of fit), where S is given by the ratio RWP / Rexp . And, the Raman shifts at 174, 204, 570 and 834 cm^{-1} indicated the formation of SBN perovskite type.

Keywords: method of solid state, high energy milling, ferroelectric materials.