

ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DA CERÂMICA SRBI2NB2O9 FABRICADA POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

E.O. Sancho^{1,2}; D.B. Freitas²; J.M. Silva Filho²; 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:
emmanuellesancho@hotmail.com

RESUMO

Sintetizou-se compostos de bismuto, SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) pelo método do estado sólido, por moagem de alta energia em reatores poliméricos com esferas de zircônia, e a ele foram adicionados concentrações de 3, 5, 10 e 15% de óxido de bismuto (Bi₂O₃) com o objetivo de promover modificações intencionais na estrutura química da cerâmica. Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e elétricas (na região de 10Hz a 100MHz). Foi obtido o difratograma evidenciando a formação da fase, e, através do refinamento Rietveld confirmou-se a estrutura cristalina ortorrômbica com parâmetro de rede ($a = 5,5129 \text{ \AA}$, $b = 5,5183 \text{ \AA}$ e $c = 25,0819 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) para índices de convergência $S = 1,59$ (goodness of fit), onde S é dado pela razão R_{wp}/R_{exp} . A permissividade dielétrica e perda dielétrica foram diretamente relacionadas com a porosidade através de medidas de densidade obtidas.

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

INTRODUÇÃO

Cerâmicas ferroelétricas têm atraído uma considerável atenção nos últimos anos, devido ao seu potencial de aplicação em memórias ferroelétricas não-voláteis e capacitores. O titanato zirconato de chumbo (PZT), é o material ferroelétrico mais popular utilizado nesses dispositivos de memória, entretanto este material está diretamente ligado à poluição ambiental devido ao chumbo durante a sua fabricação e a eliminação desse resíduo muito tóxico. Outro fator é sua propensão à fadiga ferroelétrica–dielétrica. Compostos de Bismuto, como o $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), que é livre de chumbo, é uma alternativa a utilização do 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 B podem ser cátions de metais de transição 3d, 4d ou 5d, e ocupam a posição octaedral. Os íons A podem ser terras raras, alcalinos terrosos ou outro cátion maior, como Pb^{+2} ou Bi^{+3} , que se adequa ao sítio dodecaedral da rede cristalina⁽³⁾.

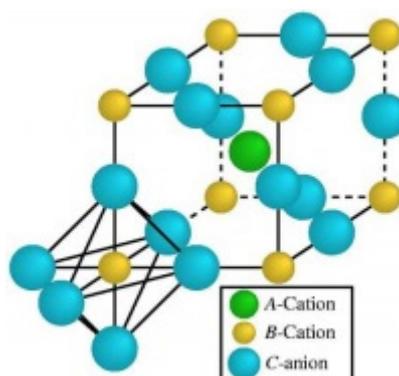


Figura 1 – Estrutura Perovskita

Outras estruturas perovskitas são bastante estudadas, como: SrTiO_3 , BaTiO_3 , ou CaTiO_3 ou $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, contudo não apresentam propriedades tão boas quanto o PZT. Este fato é considerado polêmico do ponto de vista teórico quanto experimental, pois contrariando todas as expectativas teóricas, perovskitas não

seguem uma rigorosa relação entre propriedades e estrutura, ou seja, estruturas bem próximas apresentam grandes diferenças nas propriedades dielétricas, sem uma tendência lógica relacionando os aspectos estruturais teóricos e experimentais com as propriedades observadas^(4,5).

Um aumento considerável tem sido realizado para o 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).

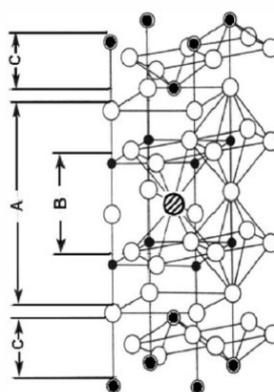


Figura 2 – Compostos do tipo Aurivillius.

Estes materiais podem ser sintetizados pelo método convencional cerâmico, também conhecido por método do estado sólido, que foi utilizado para a síntese do SBN aqui proposto. Henry e Lawrence Bragg em 1913 desenvolveram uma maneira simples de compreender e prever os fenômenos da difração por um cristal. 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 Equação (A):

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

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.

MATERIAIS E MÉTODOS

O SBN foi sintetizado pelo método cerâmico convencional, para isso foi utilizado um moinho planetário de alta energia, Fritsch Pulverisette 5,. O material 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, a fim de encontrarmos a melhor temperatura de calcinação.

A equação química para obtenção do SBN é descrita abaixo na Equação (B):



Ao SBN foram adicionados 3, 5, 10 e 15% de óxido de bismuto (Bi_2O_3), a fim de estudar o efeito desses materiais em diferentes composições no SBN. A adição dos dopantes foi realizada ao SBN calcinado a 900°C, por ter sido o melhor resultado da temperatura de calcinação. Os materiais foram prensados e sinterizados a 850°C/2h tendo 5% de glicerina como ligante.

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, 2theta de 20-80 a uma taxa de 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.

As medidas da permissividade dielétrica (ϵ'_r), da tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta_E$) e da capacitância foram realizadas em um analisador de impedância HP *Agilent* 4294A, equipado com o acessório *HP16047D Test Fixture*, na faixa de frequência 40 MHz a 110 MHz a temperatura ambiente.

O valor da constante dielétrica (k) foi calculado a partir da capacitância medida $C(\omega)$, da espessura das amostras (t) e da área dos eletrodos (A), de acordo com a Equação (C). A capacitância medida $C(\omega)$ foi obtida a partir da impedância elétrica $Z(\omega)$, e é uma quantidade complexa cujas partes real e imaginária são às componentes real (k') e imaginária (k'') da constante dielétrica, respectivamente:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \left(\frac{A}{t}\right) [k'(\omega) - jk''(\omega)] \quad (C)$$

A tangente do ângulo de perdas é dada pela Equação (D):

$$\text{tg } \delta = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} = \frac{k''(\omega)}{k'(\omega)} \quad (D)$$

As amostras utilizadas foram prensadas em forma de discos com uma pressão uniaxial de 294 MPa, com um diâmetro de 12mm e espessura aproximada de 1,3mm, sinterizadas a 850°C/2h e resfriados a temperatura ambiente. Em seguida os discos foram pintados em ambos os lados e a eles foram colados eletrodos de cobre com tinta condutora de prata (*Joint Metal PC-200*).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A difração de raios-x das amostras de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ calcinadas 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.

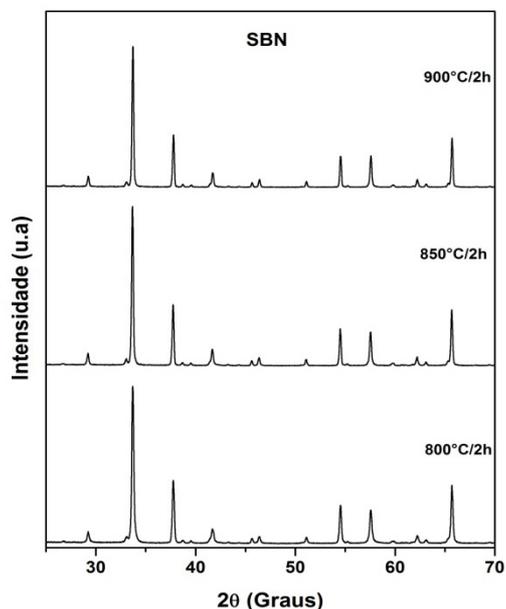


Figura 3 – Difração de raios-x das amostras de SrBi₂Nb₂O₉ calcinado a 800, 850 e 900°C por 2h.

Na Fig. 4 é apresentado o resultado do refinamento obtido para o SBN calcinado a 900°C por 2h, 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.

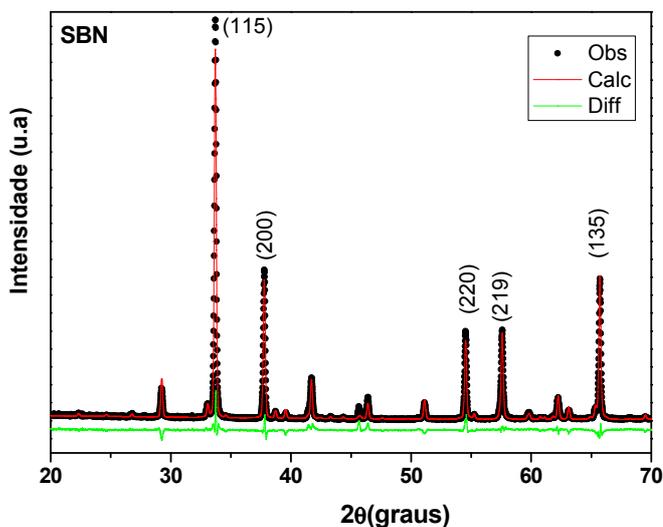


Figura 4 – Refinamento de Rietveld para o SrBi₂Nb₂O₉ calcinado a 900°C.

A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina ortorrômbica com parâmetro de rede ($a = 5,5129 \text{ \AA}$, $b = 5,5183 \text{ \AA}$ e $c = 25,0819 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); densidade (calculada) = $7,277 \text{ g/cm}^3$ e volume da cela unitária = $763,05 \text{ \AA}^3$ para índices de convergência $R_{wp} = 16,15\%$ (*weighted residual error*), $R_{exp} = 11,61\%$ (*value expected for R_{wp}*), $S = 1,59$ (*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

T	Parâmetros de rede	R-P (%)	R-WP (%)	S	D-WD	V (\AA^3)	Densidade teórica (g/cm^3)
800 °C	$a = 5,5132 \text{ \AA}$, $b = 5,5180 \text{ \AA}$ $c = 25,0816 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	15,64	19,95	2,00	0,07	763,048	7,274
850 °C	$a = 5,5158 \text{ \AA}$, $b = 5,5133 \text{ \AA}$ $c = 25,0765 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	13,03	17,24	1,72	0,10	762,589	7,279
900 °C	$a = 5,5129 \text{ \AA}$, $b = 5,5183 \text{ \AA}$ $c = 25,0819 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	11,61	16,15	1,59	0,07	763,05	7,277

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

Na Fig. 5 temos o resultado do refinamento das amostras de SBN adicionadas com 3, 5, 10 e 15% de Bi_2O_3 sinterizadas a 850°C por 2h, e os resultados estão condensados na Tabela II. Podemos dizer que os refinamentos foram satisfatórios, já que os valores de R-WP obtidos no refinamento ficaram na faixa entre 16 e 22 %, atingindo um limite esperado para os dados das difrações experimentais.

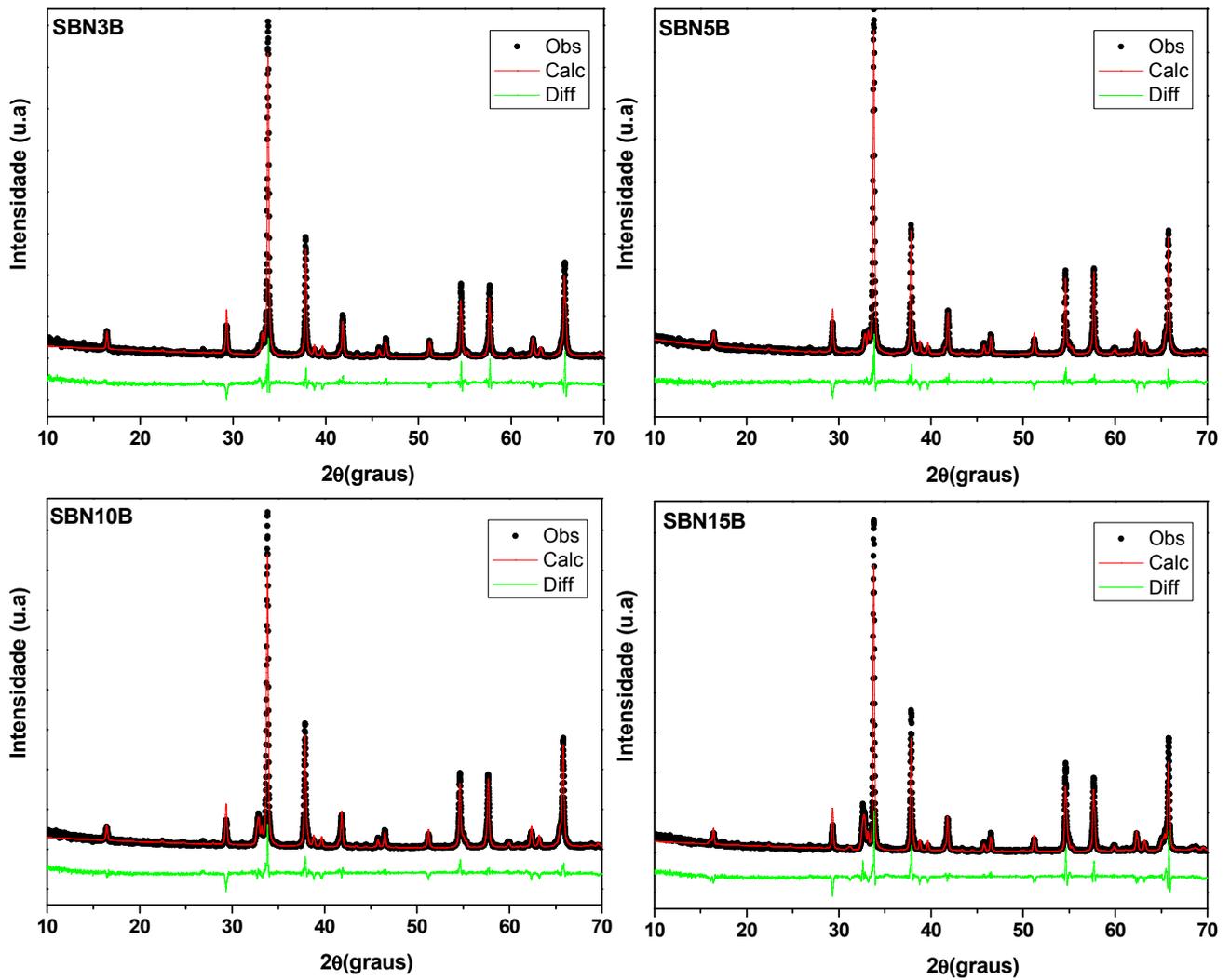


Figura 5 – Refinamento de Rietveld das amostras de SBN adicionadas com Bi₂O₃ sinterizadas a 850°C

Tabela II - Parâmetros obtidos no Refinamento de Rietveld para o $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ adicionadas com Bi_2O_3 sinterizadas a 850°C

Amostras	R-P	R-WP	S	D-WD	Densidade teórica (g/cm ³)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade relativa (g/cm ³)
SBN0	12,43	17,19	1,90	0,13	7,27	6,65	91,47
SBN3Bi	15,95	20,41	1,46	0,11	7,27	6,90	94,91
SBN5Bi	12,04	16,52	1,21	0,30	10,95	6,98	63,74
SBN10Bi	13,74	18,08	1,34	0,10	8,39	6,82	81,28
SBN15Bi	17,43	22,07	1,61	0,06	7,61	6,93	91,06

As amostras adicionadas com Bi_2O_3 foram prensadas em forma de discos com uma pressão uniaxial de 294 MPa, com um diâmetro de 12mm e espessura aproximada de 1mm, sinterizadas a $850^\circ\text{C}/2\text{h}$. Os discos foram pintados com tinta condutora de prata (Joint Metal PC-200) e foram colados eletrodos de cobre, pois possuem uma alta condutividade ($6,0 \times 10^7 \Omega\text{m}^{-1}$)⁽¹²⁾.

A variação da permissividade dielétrica (ϵ'_r) em função da frequência é apresentada na Figura 6. A série SBNBi (0, 3, 5, 10 e 15% de Bi_2O_3) apresenta uma pequena diminuição nos valores de ϵ'_r em toda faixa de frequência, conforme mostrado na Tabela III. Fato que é explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado^(13,14).

O SBNBi apresentou um aumento nos valores de ϵ'_r com adição do dopante nas concentrações de 3% e 5%, e uma diminuição nos valores de ϵ'_r nas concentrações de 10% e 15%. Indicando que a partir dessa quantidade de dopante adicionado apareceu uma região de saturação, ou seja, o número de poros nessa região é aproximadamente igual ao número de átomos de impurezas que causam a dopagem⁽¹⁵⁾. Os valores da permissividade dielétrica (ϵ'_r), tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) do SBNBi nas frequências 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz são detalhados na Tabela III.

Para a série de SBNBi, os valores de tangente de perda dielétrica, também chamado de fator de dissipação ($\tan \delta$) apresentaram uma pequena diminuição acima de 1 kHz, seguido de pequeno aumento em frequências maiores. Podemos visualizar na Figura 7, que com a adição de 3% de Bi_2O_3 ocorreu uma diminuição nos valores de

$\tan \delta$, e em seguida foi aumentando com o aumento da concentração de Bi_2O_3 . Provavelmente porque o aumento da concentração de dopantes pode ter aumentado a condutividade dielétrica do material. E, que o uso da glicerina como ligante ou aglutinante promoveu uma redução da tangente de perdas ao longo de toda a faixa de frequências.

Figura 6 - Permissividade dielétrica (ϵ_r') das amostras SBNBiG, sinterizadas a $850^\circ\text{C}/2\text{h}$.

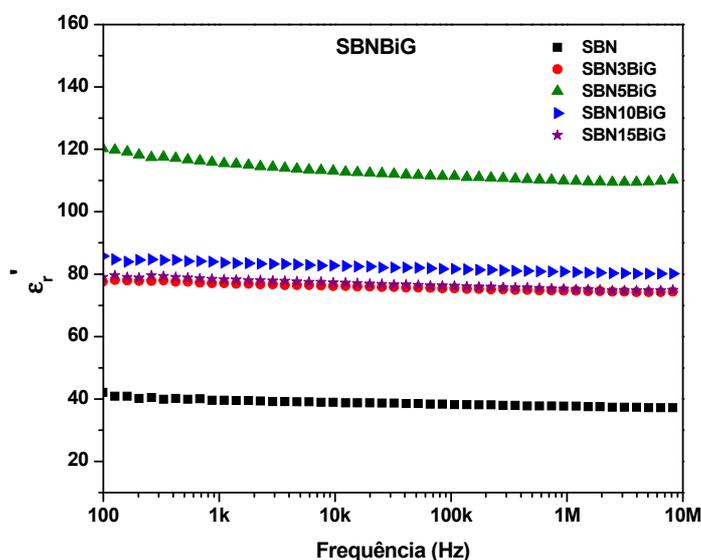
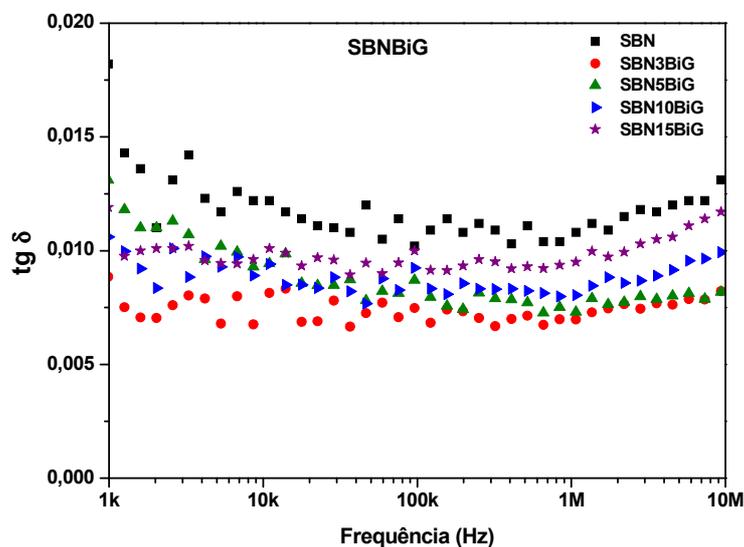


Tabela III - Permissividade dielétrica (ϵ_r') e fator de dissipação ($\tan \delta$) das amostras SBNBi sinterizadas a $850^\circ\text{C}/2\text{h}$ a temperatura ambiente.

SBN	1 kHz		100 kHz		1 MHz	
	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$	ϵ_r'	$\tan \delta$
SBN0BiG	39,61	0,0131	38,21	0,0106	37,66	0,0106
SBN3BiG	77,24	0,0082	75,44	0,0069	74,68	0,0067
SBN5BiG	115,87	0,0123	111,17	0,0072	109,91	0,0075
SBN10BiG	83,82	0,0106	81,67	0,0082	80,59	0,0086
SBN15BiG	78,42	0,0105	76,16	0,0084	75,17	0,0094

Figura 7 - Fator de dissipação ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para as amostras SBNBi, sinterizadas a 850°C/2h.



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. O aumento da concentração de dopantes revelou um possível aumento na condutividade dielétrica do material, que foi visto através do estudo de permissividade dielétrica e tangente de perdas do material. E, que o uso da glicerina como ligante ou aglutinante promoveu uma redução da tangente de perdas ao longo de toda a faixa de frequências.

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 5 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 SrBi₂Nb₂O₉ ceramics, **J. Phys.** v. 40, 7817, 2007.
- 12 CALLISTER, W.D.. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5ªed., LTC Editora, 2002.
- 13 WANG, D. H., GOH, W. C., NING, M., ONG, C. K. Appl. Phys. Lett. 88, 2006, p. 212907.
- 14 KUMAR, M. M., YADAV, K. L. J. Phys.: Condens. Matter 18, 2006, p. L503.
- 15 GERRERO, F., PORTEJES, J.J., AMORIN, H., FUNDORA, A., SIQUEIROS, J., HIRATA, G.. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.18, p.745, 1998.

STUDY OF STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF CERAMICS
SRBI₂NB₂O₉ MANUFACTURED BY HIGH ENERGY MILLING

ABSTRACT

Was synthesized compounds of bismuth, SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) by the method of solid state by high energy milling reactor polymeric beads zirconia, and to it were added to concentrations of 3, 5, 10 and 15% bismuth oxide (Bi₂O₃) in order to promote intentional changes in the chemical structure of the ceramic. In this work we studied the structural and electrical properties (in the region of 10Hz to 100MHz). Was obtained diffractograms showing the formation of phase, and by Rietveld refinement confirmed the orthorhombic crystal structure with lattice parameter ($a = 5.5129\text{\AA}$, $b = 5.5183\text{\AA}$ and $c = 25.0819\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) convergence rates for $S = 1.59$ (goodness of fit), where S is given by the ratio R_{wp}/R_{exp} . The dielectric permittivity and dielectric loss were directly related to the porosity using density measurements obtained.

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