

SINTESE E REFINAMENTO DA CERÂMICA FERROELÉTRICA $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BBT) UTILIZANDO O MÉTODO RIETVELD

P. M. O. Silva¹; E. O. Sancho²; A. J. M. Sales¹; J. C. S. Carneiro¹; J. C. Sales³;
A. S. B. Sombra⁴

¹ Departamento de Engenharia de Teleinformática (DETI), Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará (UFC), CEP: 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil.
email: paulo2003@gmail.com

² Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Fortaleza-CE, Brasil.

³ Universidade Estadual Vale do Acaraú, Departamento de Engenharia – Centro Fortaleza-Ceará, Brasil.

⁴ Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM), Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Fortaleza-Ce, Brasil.

RESUMO

O titanato zirconato de chumbo (PZT) tem potencial aplicação em memórias ferroelétricas não-voláteis e capacitores, porém está ligado à poluição ambiental. Com o intuito de sanar tal problema, propomos a síntese do composto, $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BBT), devido a similaridade ao PZT. A fase do BBT foi preparada pelo método do estado sólido. Os reagentes ($BaCO_3$, Bi_2O_3 e TiO_2) foram moídos durante 6 horas a 360 RPM em moinho de bolas planetário de alta energia e sofreram tratamento térmico por 2 horas nas temperaturas de 850, 900, 950 e 1000°C. O pó calcinado foi caracterizado por Difração de Raios-X (DRX) e refinado pelo programa DBWSTools 2.3 Beta baseado no método de Rietveld. Os resultados do refinamento confirmou a obtenção da fase única $BaBi_4Ti_4O_{15}$ com estrutura cristalina tetragonal para todas as amostras. A amostra calcinada a 950°C apresentou a melhor densificação (7,508g/cm³).

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

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 BBT 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⁽¹⁾.

Os ferroelétricos com camadas estruturadas de bismuto foram descobertos por Aurivillius e têm sua fórmula química representada por $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ ⁽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^+)⁽³⁾ que se adequem ao sítio dodecaédrico, o sítio B por cátions tetravalentes, penta valentes 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 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 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 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ tem-se uma sub-rede de perovisquita.

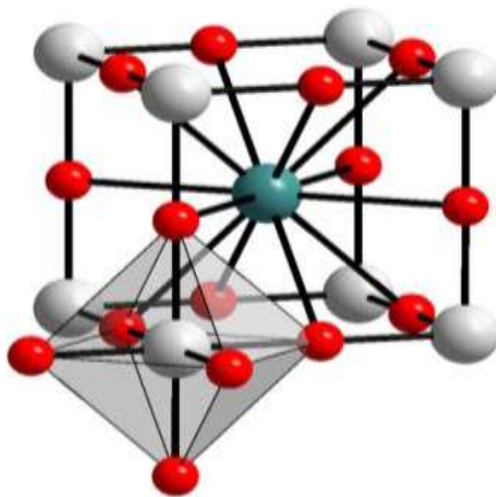


Figura 1 – Estrutura Perovisquita

Os materiais compostos de óxido de bismuto vêm se desenvolvendo nos últimos anos, como $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ e o $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ pouco utilizado em virtude do uso do chumbo, 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).

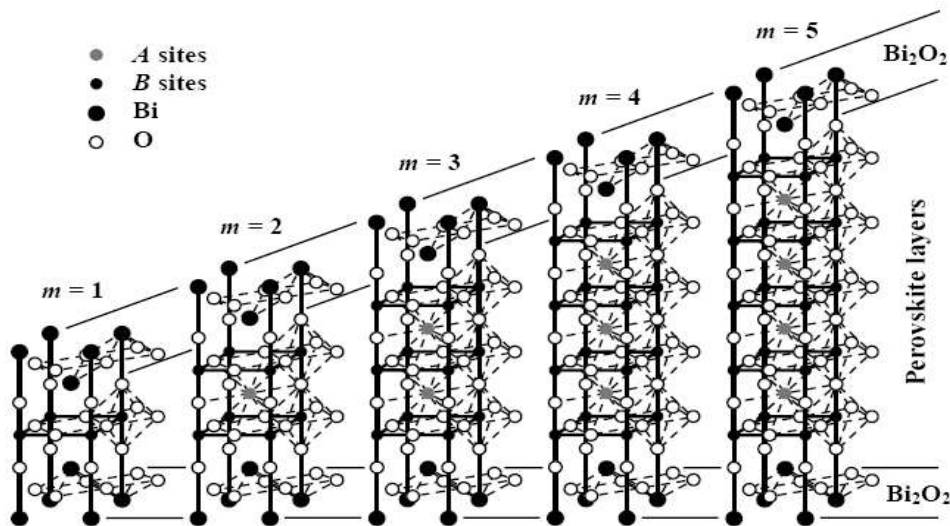


Figura 2 - Compostos do tipo Aurivillius

As propriedades apresentadas pelo BBT fazem com que ele seja um potencial candidato para utilização como memórias ferroelétricas do tipo (FRAMs)^(4,5), 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 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:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (A)$$

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 BBT 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 6 horas a uma velocidade de 360 RPM, e o produto obtido foi submetido a tratamento térmico por 2 horas a temperaturas de 850, 900, 950 e 1000°C, 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 0.5 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 2.3 Beta 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 quatro amostras calcinadas a 850, 900, 950 e 1000°C, foram identificadas utilizando o ICSD – Inorganic Crystal Structure Database n. 96607, disponível no portal da Capes, para o refinamento de estrutura. As Figuras 3, 4, 5 e 6 mostram os difratogramas obtidos dos pós calcinados a 850, 900, 950 e 1000°C, respectivamente, comprovando a formação da fase isolada BBT, os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 1.

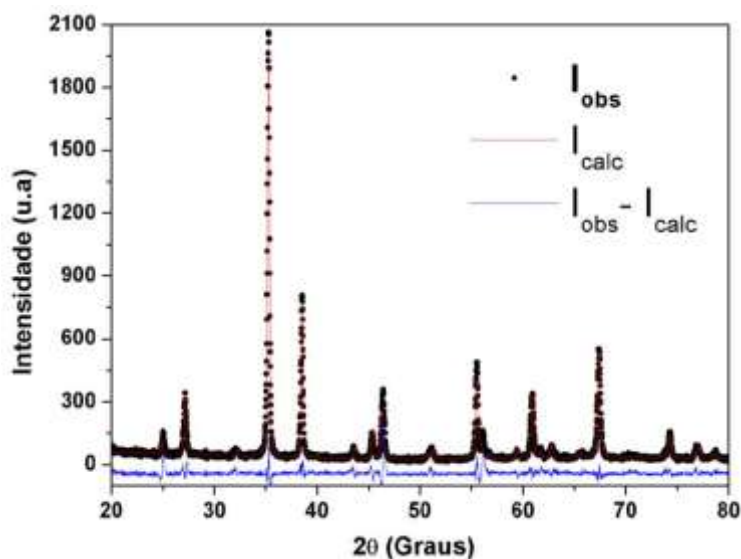


Figura 3 - Refinamento de Rietveld para o BaBi₄Ti₄O₁₅ calcinado a 850°C.

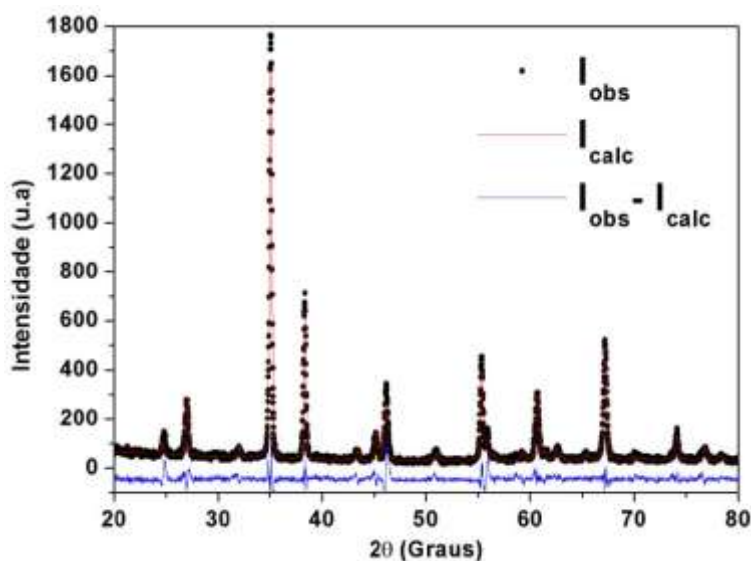


Figura 4 - Refinamento de Rietveld para o BaBi₄Ti₄O₁₅ calcinado a 900°C.

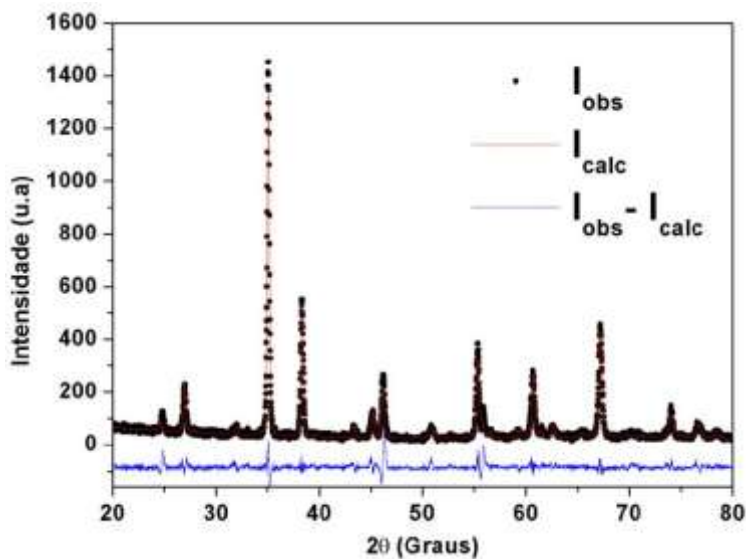


Figura 5 - Refinamento de Rietveld para o BaBi₄Ti₄O₁₅ calcinado a 950°C.

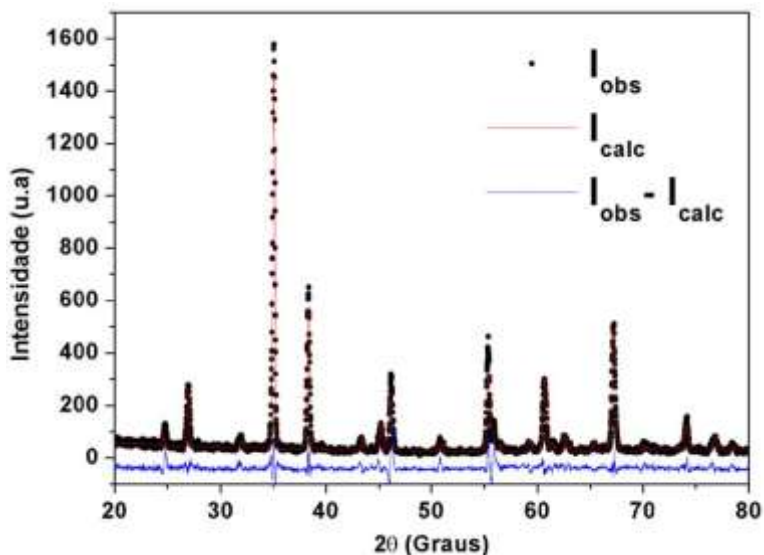


Figura 6 – Refinamento de Rietveld para o BaBi₄Ti₄O₁₅ calcinado a 1000°C.

Tabela 1- Parâmetros obtidos no Refinamento de Rietveld para o BaBi₄Ti₄O₁₅ em diferentes temperaturas de calcinação.

Temp.	Parametros de Rede	R _{EXP} (%)	R _{WP} (%)	S	DWD	V (Å ³)	P _{teo} (g/cm ³)
850°C	a = 3,8519Å, b = 3,8519Å c = 1,8917Å; α = β = γ = 90°	12,90	18,94	1,53	0,24	621,578	5,088
900°C	a = 3,8553Å, b = 3,8553Å c = 41,9324Å;	13,42	18,18	1,49	0,28	623,255	7,423

	$\alpha = \beta = \gamma$ =90°						
	a = 3,8536Å, b = 3,8536Å						
950°C	c =41.9159Å;	12,70	17,78	1,35	0,37	622,461	7,508
	$\alpha = \beta = \gamma$ =90°						
	a = 3,8551Å, b = 3,8551Å						
1000°C	c =41.9377Å;	13,97	19,31	1,47	0,37	623,297	6,230
	$\alpha = \beta = \gamma$ =90°						

T = temperatura de calcinação; **R_{exp}** = valor esperado; **R_{wp}** = erro residual; **S** = qualidade do refinamento; **dwb** = 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 BBT, pois para as quatro temperaturas estudadas foi identificada uma única fase de estrutura tetragonal (grupo espacial: I 4/M M M) que foram refinadas obtendo-se parâmetros de confiança aceitáveis nos quatro 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.

REFERÊNCIAS

- [1] 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.

- [2] AURIVILLIUS, B. and FANG, P. H. *Phys. Rev.* 126(3): 893, 1962.
- [3] S. LANFREDI, R. L. GROSSO, A. C. ANTUNES, S. R. M. ANTUNES, M. A. L. NOBRE. *Solid State Sciences* 11 (2009) 1144–1149.
- [4] RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering – Properties, Processing, and Use in Design*. Taylor & Francis Group, New York, 2006.
- [5] SCOTT, J.F. *"Ferroelectric memories"*, 2000.

SYNTHESIS AND REFINEMENT OF FERROELECTRIC CERAMIC
 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBT) USING RIETVELD METHODS

ABSTRACT

The lead zirconate titanate (PZT) has potential application in nonvolatile ferroelectric memory and capacitors, however this material is linked to environmental pollution. In order to remedy this problem, we propose the synthesis of the compound, $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBT) because of similarity to PZT. The phase of the BBT has been prepared by the method of solid state. Reagents (BaCO_3 , Bi_2O_3 and TiO_2) were ground for 6 hours at 360 rpm in a planetary ball mill and suffered high energy heat treatment for 2 hours at temperatures of 850, 900, 950 and 1000 ° C. The calcined powder was characterized by X-ray diffraction (XRD) and refined by the program DBWSTools 2.3 Beta based on the Rietveld method. The results obtained confirmed the refinement of the single-phase with tetragonal structure $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ for all samples. The sample calcined at 950 °C presented the best densification (7.508 g/cm³).

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