

OBTENÇÃO DO $SrBi_2Ta_2O_9$ UTILIZANDO A SÍNTESE POR COMBUSTÃO

Oliveira, F. F.¹, Sousa, V. C.², Bergmann, C. P.¹

1. UFRGS/ DEMAT/ LACER Av. Osvaldo Aranha 99 sala 705C – CEP 90035190 - Porto Alegre, RS

2. UFRGS /DEMAT/ LABIOMAT e Cerâmicas Avançadas, Bento Gonçalves, 9500, Setor 4, Prédio 74, 91 509-900 – Porto Alegre, RS

RESUMO

A síntese por combustão é uma técnica de baixo custo para obtenção de compostos nanoestruturados homogêneos com elevada pureza. Os dispositivos de memória ferroelétrica vêm sendo amplamente estudadas pela indústria eletrônica por apresentarem alta velocidade de gravação, leitura e regravação. O PZT na forma de filmes finos é o mais utilizado para este fim, porém apresenta fadiga ferroelétrica. O $SrBi_2Ta_2O_9$ possibilita elevados ciclos de gravação o que representa boa aplicabilidade em relação ao PZT. O presente trabalho tem como objetivo obter o SBT utilizando a síntese de combustão tendo a uréia como agente redutor. Na caracterização do pó foi utilizada técnica de difração de raios x (DRX), para determinar as fases presentes e BET para avaliar a área superficial. O pó obtido após síntese apresentou baixa cristalinidade, sendo o BiOCl a única fase cristalina presente, porém um tratamento térmico a 800°C por 2 horas foi suficiente para a formação do $SrBi_2Ta_2O_9$.

Palavras chaves: síntese de pós, síntese de combustão, ferroelétricos, aurivillius.

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos com estrutura da perovskita são significativamente utilizados na indústria eletrônica. O desenvolvimento de capacitores para dispositivos de memórias vem despertando grande interesse na forma de filmes

finos, pois apresentam grande capacidade de armazenamento, alta frequência de relaxação, além de propiciar rapidez de gravação, leitura e regravação. Os materiais ferroelétricos apresentam dipolos elétricos na célula unitária devido ao deslocamento de um cátion dentro da célula, gerando uma assimetria eletrônica dos íons. O conjunto de células orientadas na mesma direção é chamado de domínio ferroelétrico (1,2).

O $SrBi_2Ta_2O_9$ apresenta uma estrutura do tipo perovskita *aurivillius*, onde o íon Ta^{+5} fica no sítio octaedral, os íons Sr^{+2} ficam nos vértices da estrutura da perovskita e o bismuto fica na forma de camadas $[Bi_2O_2]^{+2}$, envolvendo duas estruturas de perovskitas ($SrTa_2O_6$) (3). As estruturas do tipo *aurivillius* apresentam alta constante dielétrica, alta temperatura de curie (Tc). Materiais com alta Tc geralmente tem alto coeficiente de acoplamento (4,5). Os filmes finos de $SrBi_2Ta_2O_9$ apresentam boas características de retenção da polarização, baixa corrente de fuga e exibem fadiga ferroelétrica em ciclos acima de 10^{12} (3).

Diversas técnicas foram utilizadas na obtenção do tantalato de bismuto-estrôncio, sendo na maioria, técnicas de obtenção de filmes finos. O pó nanoestruturado de $SrBi_2Ta_2O_9$ foi obtido utilizando-se rotas químicas citadas por Panda *et al.* (5), Lu e Saha (6). Utilizando o processo sol-gel modificado, Yu *et al.* observaram que a formação do $SrBi_2Ta_2O_9$ com estrutura da perovskita se processa por uma reação entre o óxido de bismuto com estrutura cúbica e o tantalato de estrôncio com estrutura ortorrômbica (7).

A síntese por combustão envolve uma reação auto-sustentável de nitratos metálicos com diferentes combustíveis (uréia, sacarose, glicina, ácido cítrico, etc.), sendo um processo altamente exotérmico. As altas variações de temperatura apresentadas nas reações geram uma grande quantidade de gases e promove uma expansão rápida, aumentando o volume da reação. Com isso, ocorre a formação de materiais nanoparticulados de elevada pureza e com alta cristalinidade. Além disso, existe a possibilidade de obter estruturas metaestáveis e ou fases desejáveis sem necessidade de um tratamento térmico posterior (8, 9).

Diversos óxidos complexos já foram obtidos usando síntese por combustão: assim como o $BaTiO_3$ (10), $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (11), $La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$ (12), etc. Além das

características descritas anteriormente, a simplicidade e baixo custo desta técnica motivam a tentativa de se obter novas cerâmicas ferroelétricas.

Zanetti *et al.* conseguiram obter o $SrBi_2Nb_2O_9$, material com mesma estrutura cristalina do $SrBi_2Ta_2O_9$, por combustão, utilizando uréia como combustível. Observaram um aumento do tamanho de cristalito com o aumento da proporção de uréia na reação. A medida da constante dielétrica foi igual a 800 na T_c (429°C) e com frequência de 1 KHz. Acima dessa temperatura, ocorre a transição ferroelétrica para a paraelétrica (13).

METODOLOGIA

Foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de estrôncio ($Sr(NO_3)_2$, Vetec 99%), nitrato de bismuto pentahidratado ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, Vetec 98%) e pentacloreto de tântalo ($TaCl_5$, Aldrich 99%) como precursores. A uréia ($CO(NH_2)_2$, Vetec) foi empregada como combustível.

O procedimento experimental visando a síntese do $SrBi_2Ta_2O_9$ utilizou a proporção dos íons $Sr^{+2} : Bi^{+3} : Ta^{+5}$ em 1:2:2 respectivamente. O número de mols de uréia necessários para uma reação estequiométrica é igual a 6,67 mols baseados na química dos propelentes, porém utilizou-se uma formulação com excesso de uréia. Preparou-se uma solução aquosa de $Sr(NO_3)_2$ e foram adicionados a esta solução o $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ e $CO(NH_2)_2$. Por fim, adicionou-se o $TaCl_5$ seguido de agitação. Posteriormente, a solução foi vertida sobre um recipiente metálico com 10cm de diâmetro e 12 cm de altura, sendo introduzida em forno pré-aquecido a 600°C e mantida por aproximadamente 10 min, até a ignição. As amostras obtidas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos variando de 650°C a 800°C.

A caracterização dos pós obtidos foi realizada utilizando um difratômetro com radiação $Cu - K_{\alpha}$, com passo de 0,05° e 1s em cada passo e ângulo (2θ) de varredura variando de 10° a 65°. A área superficial específica foi medida utilizando múltiplos pontos de adsorção de nitrogênio (BET) com o equipamento Autosorb Quantachrome (modelo 1200).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as fases presentes no material como-sintetizado e após os tratamentos térmicos realizados em temperaturas de 650°C, 750°C e 800°C por 2 horas. O material como-sintetizado apresentou planos cristalinos referentes ao BiOCl com estrutura tetragonal, sendo que os íons Sr^{+2} e Ta^{+5} não foram constatados nas fases cristalinas.

A amostra calcinada em 650°C apresenta três fases características, sendo uma fase majoritária de Ta_2O_5 com estrutura ortorrômbica. Também, observa-se a fase anortita e uma fase minoritária do óxido de bismuto-estrôncio ($Bi_{0,75}Sr_{0,25}O_{1,36}$) com estrutura romboédrica.

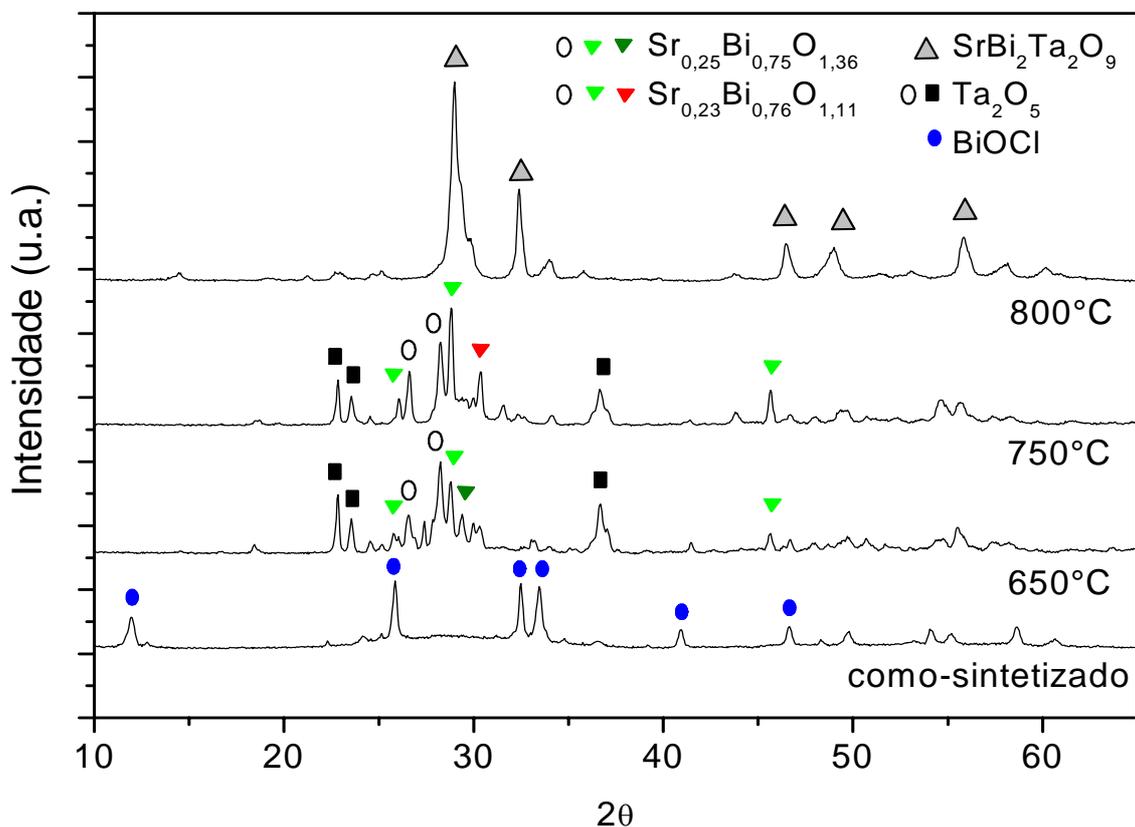


Fig. 1 – Difração do pó como-sintetizado e calcinado em 650°C, 750°C e 800°C por 2 h.

O material quando calcinado em 750°C promove uma inversão nos picos mais intensos, característicos do óxido de bismuto-estrôncio ($Bi_{0,76}Sr_{0,23}O_{1,11}$), diferindo do $Bi_{0,75}Sr_{0,25}O_{1,36}$ encontrado na amostra tratada em 650°C na intensidade relativa dos

picos. Isto sugere um arranjo levemente diferente na concentração de íons em sua composição, porém mantendo a mesma estrutura romboédrica.

Diversos trabalhos, utilizando rota química, emulsão coloidal (6), método Pecchini (7), dentre outros, apresentaram a formação do $SrBi_2Ta_2O_9$, em temperaturas de calcinação acima de 750°C por 2 horas. Neste trabalho, a formação do $SrBi_2Ta_2O_9$, com estrutura ortorrômbica foi obtida em calcinação a 800°C por 2h (Figura 1).

A Figura 2 apresenta os valores de área superficial específica (S) da amostra como-sintetizada e das amostras calcinadas. O valor verificado para o pó como-sintetizado foi de 14,62 m²/g. A calcinação do material promove uma diminuição esperada no valor de S devido ao crescimento de partícula provocado pelo aumento da temperatura. Os valores de área superficial para as calcinações em 650°C e 750°C se mantiveram praticamente constantes, respectivamente 5,93 m²/g e 5,74 m²/g. Quando calcinado em 800°C, a área superficial foi de 8,32 m²/g, área essa respectiva à fase $SrBi_2Ta_2O_9$.

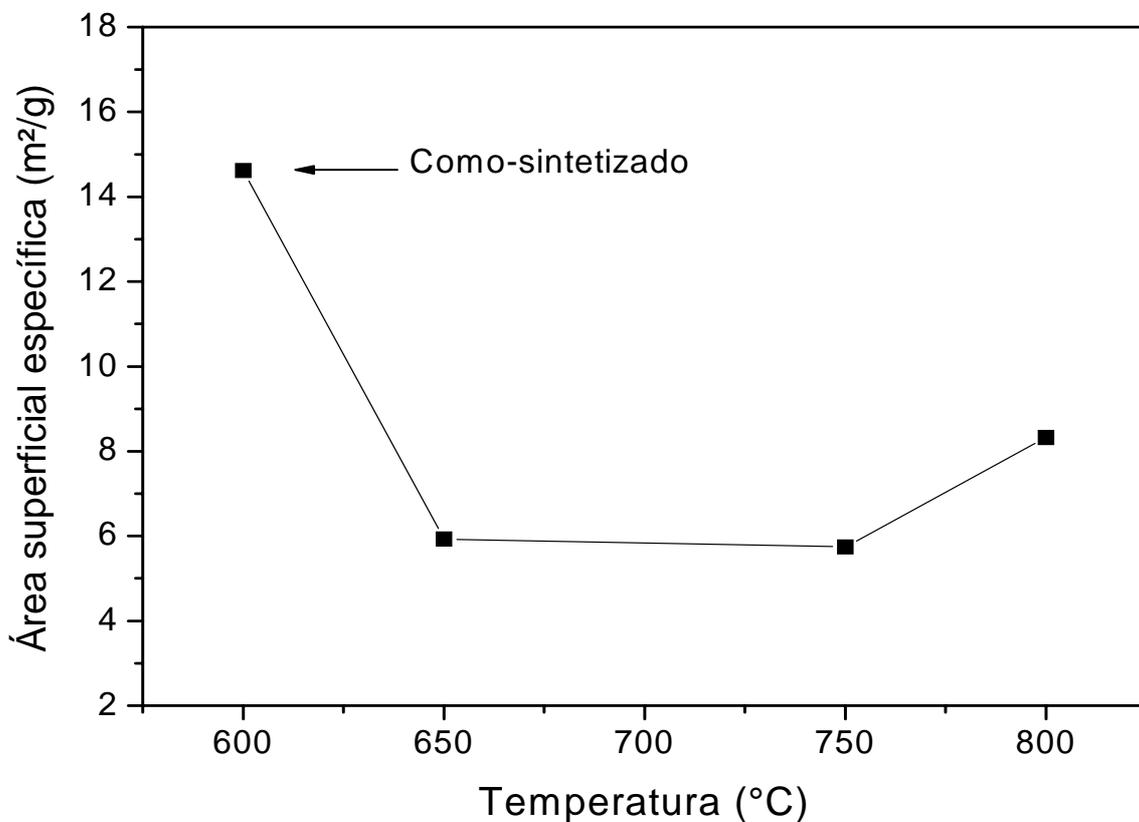


Figura 2 – Área superficial específica do pó como-sintetizado e calcinado em 650°C, 750°C e 800°C.

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os valores de tamanho de partícula pelo método BET para o material calcinado a diferentes temperaturas, obtidos por outros autores, e o valor estimado a partir da área superficial das partículas calcinadas a 800°C, considerando sua densidade teórica, obtido neste trabalho. O tamanho de partícula obtido foi maior em relação aos outros trabalhos. A rota pouco aquosa da síntese por combustão e a temperatura de síntese de 600°C pode ter propiciado a formação de partículas maiores.

Tabela 1 – Comparação entre os trabalhos realizados com o realizado neste.

Trabalho	Temperatura de calcinação (°C)	Tp* (nm)
<i>Yu et al. (7)</i>	500	30-50
<i>Yu et al. (7)</i>	800	50-70
<i>Lu e Saha (6)</i>	750	40
<i>Lu e Saha (6)</i>	800	40
<i>Neste trabalho</i>	800	82**

* Tp= tamanho de partícula.

**densidade teórica=8,80g/cm³.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível à obtenção de $SrBi_2Ta_2O_9$, por síntese por combustão, utilizando como precursores nitratos de estrôncio, bismuto e pentacloreto de tântalo, e uréia como combustível. A fase cristalina $SrBi_2Ta_2O_9$ foi obtida após tratamento térmico a 800°C por 2 horas do produto como-sintetizado. O tamanho de partícula foi estimado em 82 nm a partir da área superficial das partículas, determinada por BET. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por outros autores, porém utilizando outras técnicas de sintetização como sol-gel e emulsão coloidal, menos simples do que a técnica de SCS aqui investigada.

REFERÊNCIAS

(1)- Yet-Ming Chiang; Dunbar Birnie III; W. David Kingery. *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons. 1997. p 38-49.

-
- (2)- Z, Lazarević; B,D, Stojanović; J,A, Varela; *An Approach to Analyzing Synthesis, Structure and Properties of Bismuth Titanate Ceramics*. **Science of Sintering**, v. 37, p 199-216, 2005.
- (3)-Nalwa, H. S.; *Handbook of thin film materials – vol. 3: Ferroelectric and Dielectric thin films*. Academic Press 2002. p.78 p. 313-314.
- (4)-Moure, A.; Alemany, C.; Pardo, L.; Temperature Dependence of Piezoelectric, Elastic and Dielectric Coefficients at Radial Resonance of Piezoceramics with an Aurivillius-Type Structure. **IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control**. v 52 n° 4, abril 2005.
- (5)-A,B, Panda; A, Tarafdar; P, Pramanik; Synthesis, characterization and properties of nano-sized SrBi₂Ta₂O₉ ceramics prepared by chemical routes. **Journal of the European Ceramic Society**. v 24, p 3043-3048, 2004.
- (6)-Lu C,H; Saha S,K; *Synthesis of ferroelectric nanocrystalline SrBi₂Ta₂O₉ powder by the colloid-gel process*. **Materials Research Bulletin**. V 35 p 2135-2143, 2000.
- (7)-Yu Z.; Wen W.; Dechang J.; Feng Y.; *Synthesis of SrBi₂Ta₂O₉ nanocrystalline powder by a modified sol-gel process using bismuth subnitrate as bismuth source*. **Materials chemistry and physics**. v 77 p 60-64, 2002.
- (8)-Patil K,C; Aruna S,T; Ekambaram S. Combustion Synthesis. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. v. 2, p 158-165, 1997.
- (9)-Mukasyan A, S; Epstein P; Dinka P, *Solution combustion synthesis of nanomaterials*. **Proceedings of the Combustion Institute**. v.31 p. 1789-1735, 2007.
- (10)- Anukadha T, V; Ranganathan S; Mimani T; Patil K, C; *Combustion synthesis of nanostructured Barium Titanate*. **Scripta Materialia**. v. 44 p. 2237-2241, 2001.
- (11)-Aruna S, T; Muthuraman M; Patil K, C; *Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0 ≤ X ≤ 0,3)*. **Journal of Materials Chemistry**. v. 7 p. 2499-2503, 1997.
- (12)-Manoharan S,S; Prasad V; Patil K,C; *Combustion synthesis and properties of fine particle La₂CuO₄ and La_{1,8}Sr_{0,2}CuO₄*. **Physica C**. v 190 p 225-228, 1992.
- (13)-Zanetti S,M; Santiago E,I; Bulhões L,O,S; Varela J,A; Leite E,R; Longo E; *Preparation and characterization of nanosized SrBi₂Nb₂O₉ powder by the combustion synthesis*. **Materials Letters**. v 57 p 2812-2816, 2003.

SYNTHESIS OF $SrBi_2Ta_2O_9$ BY COMBUSTION SYNTHESIS

ABSTRACT

The combustion synthesis is a low cost technique for obtaining homogeneous nanostructures compounds with high purity. The ferroelectric memory devices have been widely studied by the electronics industry by presenting high-speed recording, read and rewrite. The PZT, in the form of thin films, is the ceramic materials most used for this purpose, but it presents ferroelectric fatigue. $SrBi_2Ta_2O_9$ has a high cycle enables the recording which is good applicability in the PZT. Therefore, this work aims to obtain the $SrBi_2Ta_2O_9$ using the combustion synthesis and urea as a reducing agent. The characterization of the powder was realized used the technique of x-ray diffraction (XRD) to determine the phases present and to evaluate surface area by the BET method. The powder obtained after synthesis showed low crystallinity presenting just the BiOCl like the crystalline phase present, but heat treatment at 800 ° C for 2 hours was sufficient for the formation of $SrBi_2Ta_2O_9$.

Key-words: synthesis of powders, combustion synthesis, ferroelectrics, aurivillius.