

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E DA MICROESTRUTURA DO ÓXIDO FERROELÉTRICO $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ OBTIDO VIA SÍNTESE POR COMBUSTÃO

F. F. de Oliveira¹, V. C. de Sousa², C. P. Bergmann¹

1. UFRGS/ DEMAT/ LACER Av. Osvaldo Aranha 99 sala 705C – CEP 90035190 - Porto Alegre, RS. e-mail: felipefernandesms@yahoo.com.br

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

RESUMO

Os materiais ferroelétricos são de grande interesse para a indústria eletrônica, sendo o titanato zirconato de chumbo (PZT) amplamente empregado, porém este apresenta chumbo em sua composição. O $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) é um material ferroelétrico que apresenta elevados ciclos de leitura e gravação comparado ao PZT. Neste trabalho, estuda-se a influência da temperatura de queima do pó obtido via síntese por combustão, correlacionando com suas propriedades elétricas e de microestrutura. Amostras com composição estequiométrica em bismuto (SBT) e com excesso de 4% (SBT4) foram sinterizadas a diferentes temperaturas. Foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de impedância (EI). O aumento da temperatura de sinterização promoveu maior densificação, observado por MEV. Porém, a análise de DRX sugere um processo de volatilização do bismuto em temperatura acima de 1000°C. A transição ferro-paraelétrica (T_c) ocorre em 450°C para a amostra SBT4 sinterizada a 1300°C por 2h.

Palavras chaves: cerâmicos ferroelétricos, sinterização, impedância elétrica.

INTRODUÇÃO

A grande diversidade de dispositivos eletrônicos atualmente empregados se deve ao desenvolvimento de capacitores, semicondutores, supercondutores dentre

outras com propriedades avançadas. Os materiais cerâmicos ferroelétricos apresentam ligações iônicas e ou covalentes, permitindo assim alta estabilidade química destes compostos.

Atualmente, um composto amplamente empregado é à base de *titanato de chumbo* (PZT). Porém, sua utilização acarreta geração de resíduos tóxicos que poluem o meio ambiente e são extremamente agressivos a saúde humana. A União Européia está planejando restringir a utilização de substâncias nocivas à saúde humana assim como o chumbo e outros metais pesados ⁽¹⁾.

A família de compostos com camadas de bismuto, conhecida como *aurivillius* é uma ótima alternativa por não apresentar o chumbo na composição, e principalmente por ter propriedades superiores ao PZT em relação à retenção de polarização, podendo este substituí-lo em dispositivos de memória de acesso aleatória ferroelétrica (*FeRAM*). Outras potencialidades destes materiais são dielétricos, piezoelétricos e piroelétricos ⁽¹⁾.

Além disso, as estruturas do tipo *aurivillius* apresentam alta constante dielétrica, elevada temperatura de Curie (T_c). Materiais com alta T_c geralmente apresentam alto coeficiente de acoplamento ^(2, 3). Os filmes finos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ apresentam boas características de retenção da polarização, baixa corrente de fuga e exibem fadiga ferroelétrica em ciclos acima de 10^{12} ⁽⁴⁾.

Portanto, este trabalho teve como motivação o estudo da microestrutura no processo de sinterização do composto cerâmico à base de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ obtido por síntese por combustão em solução (SCS) ⁽⁵⁾, buscando correlacionar com suas propriedades elétricas.

MATERIAIS E MÉTODOS

O pó utilizado no processo de conformação e sinterização foi obtido via síntese por combustão em solução (SCS). Para a síntese destes pós, foram utilizados nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Vetec 99%), nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Vetec 98%) e pentacloreto de tântalo (TaCl_5 , Aldrich 99%) como precursores. A uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Vetec) foi empregada como combustível. Para a síntese do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ foi utilizada a proporção dos íons $\text{Sr}^{+2}:\text{Bi}^{+3}:\text{Ta}^{+5}$ em 1:2:2 respectivamente e uma proporção rica em 500% de uréia e calcinação a 800°C por 2h, parâmetros estes definidos em trabalhos anteriores ⁽⁵⁾.

Devido à possível volatilização do bismuto em temperaturas acima de 1150°C, além de sintetizar pós com formulação estequiométrica em bismuto (SBT), também foi utilizada uma formulação com excesso de bismuto (4% de excesso) (SBT4).

Os pós foram conformados uniaxialmente com pressão de compactação de 190 MPa sobre as amostras na forma de discos, medindo 10 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura.

Posteriormente, as amostras SBT foram aquecidas em forno elétrico com taxa de aquecimento de 10°C/min a temperaturas de 1000°C por 2h, 1200°C por 2h e 4h. Por outro lado, as amostras SBT4 foram sinterizadas em forno elétrico com taxa de aquecimento de 10°C/min a temperaturas de 1200°C por 2h e 1300°C por 2h.

Os valores de porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e densidade aparente (DA) foram obtidas utilizando o Método de Arquimedes ⁽⁶⁾. As medidas foram realizadas em balança analítica METTLER TOLEDO, modelo AL204.

A microestrutura das cerâmicas obtidas com a sinterização dos pós sintetizados via SCS foi avaliada utilizando imagens de MEV. O equipamento utilizado foi um JEOL (modelo JSM 6060). Um *software* de imagem (Image Tool) foi aplicado na determinação dos tamanhos de grão das cerâmicas.

Para o estudo dielétrico por espectroscopia de impedância (EI), foi utilizado um impedâncímetro, AGILENT 4294 (40 Hz – 110MHz), variando a frequência de 40 Hz até 1 MHz e a temperatura de 25°C até 800°C. Para realizar o ensaio foi utilizado um forno acoplado a um controlador de marca EUROTHERM. Medidas estas realizadas no Instituto de Cerâmicas e Vidros do CSIC, em Madri (Espanha).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a sinterização das amostras SBT (sem excesso de bismuto) e SBT4 (4% em excesso de bismuto) em diferentes temperaturas, foram medidos os valores de porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e densidade aparente (DA), cujos valores são mostrados na Tabela 1.

A amostra SBT submetida à temperatura de queima a 1000°C com 2h de patamar não alcançou maior densificação, o que foi constatado pela elevada absorção de água (9,92%) e porosidade aparente próxima de 44%.

Ainda para a amostra SBT, aumentando a temperatura de queima para 1200°C e mantendo-se o mesmo patamar de 2 horas houve um aumento da densificação: a porosidade foi reduzida para 27%, indicando uma sinterização incipiente. Mantendo a temperatura de 1200°C e aumentando o patamar para 4 horas, foi observada uma redução na porosidade de 27% para 13% e um aumento na densidade relativa para 82%, mas ainda abaixo do esperado para materiais com propriedades ferroelétricas de interesse.

Como acima de 1000°C existe a tendência de volatilização do bismuto, manteve-se a temperatura de 1200°C e o patamar de 2 horas e foi adicionado 4% em excesso de bismuto (SBT4) para compensar esta volatilização, e conseguir obter amostras densas. Com isso, houve uma redução mais significativa da porosidade em relação à amostra SBT submetida às mesmas condições de queima. A densidade relativa foi de 75%, levemente maior do que a amostra SBT queimada nas mesmas condições. Isso se deve, possivelmente, ao auxílio de sinterização via fase líquida do bismuto (ponto de fusão próximo a 824°C).

Na tentativa de aumentar a densidade das amostras e manter o bismuto no composto, a amostra SBT4 foi sinterizada a 1300°C, mantendo o patamar de 2 horas. Esta temperatura permitiu obter amostras com densidade relativa superior a 90%, como requerida para caracterização ferroelétrica.

Tabela 1 - Porosidade aparente (PA), absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e densidade relativa (DR) das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e patamares.

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Patamar (h)	PA (%)	AA (%)	DA (g/cm ³)	DR (%) *
SBT	1000	2	43,67 ± 3,29	9,92 ± 0,69	4,40 ± 0,10	50,1 ± 1,2
SBT	1200	2	27,01 ± 1,41	4,31 ± 0,31	6,27 ± 0,15	71,4 ± 1,7
SBT	1200	4	13,71 ± 3,43	1,91 ± 0,57	7,25 ± 0,30	82,5 ± 3,4
SBT4	1200	2	23,30 ± 0,68	3,54 ± 0,15	6,59 ± 0,14	75,0 ± 1,6
SBT4	1300	2	3,07 ± 1,74	0,38 ± 0,22	8,11 ± 0,11	92,3 ± 1,3

*em relação à densidade teórica (8,785 g/cm³).

A microestrutura investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada a 1000°C com 2 horas de patamar é apresentada na Figura 1(a).

Pode-se verificar a elevada porosidade aparente, conforme resultados apresentados na Tabela 1. Observa-se uma sinterização incipiente, apresentando grãos de tamanho inferior a 1 μm .

A difração de raios X mostrada na Figura 1(b) confirma a fase ferroelétrica $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, permanecendo ainda a fase pirocloro, observada pelos picos em 29,5° e 34°.

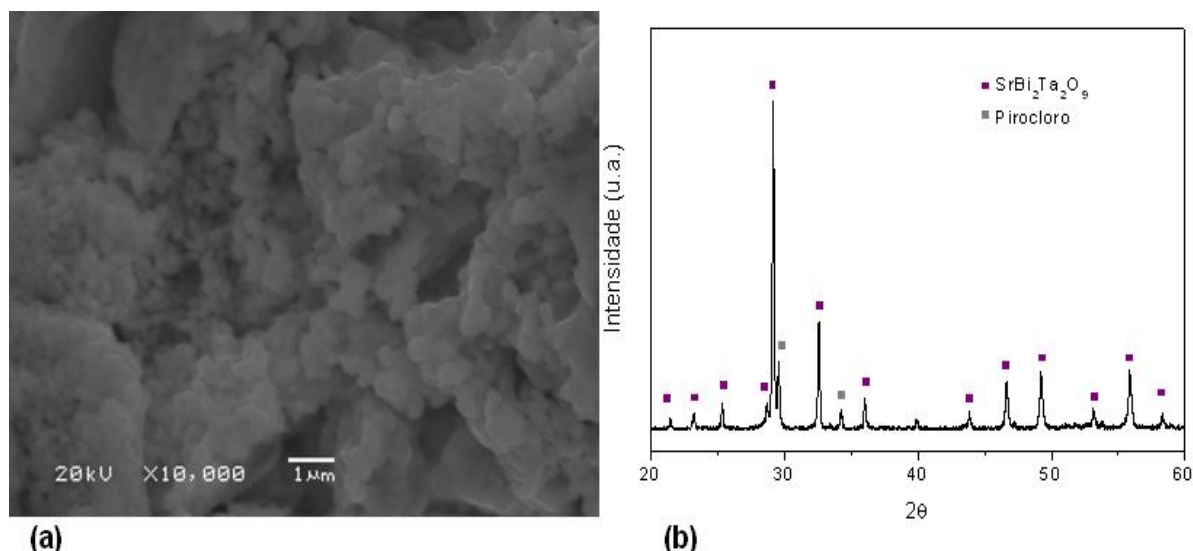


Figura 1 - Micrografia de MEV (a) e DRX (b) da amostra SBT queimada a 1000°C por 2h com ampliação de X10000 e 20kV.

O MEV da amostra SBT queimada a 1200°C por 2 horas e 4 horas é apresentado nas Figuras 2(a) e 2(b), respectivamente. Quando ocorre o aumento da temperatura de queima para 1200°C, percebe-se a formação de grãos maiores que 1 μm juntamente com o aumento da presença de contornos de grão. Porém, ainda se observa uma porosidade significativa na amostra sinterizada por 2 horas, mostrando um estágio intermediário na sinterização.

Na amostra SBT, queimada por 4 horas, observa-se o crescimento acentuado do grão, e uma presença de poros bem inferior à obtida por queima por 2 horas de patamar, resultado verificado pelos valores de porosidade aparente da Tabela 1.

Além disso, a análise das fases cristalinas, por difração de raios X (Figura 2(c)), indica que houve um processo de decomposição térmica para a amostra SBT queimada por 2h e 4h, fenômeno este já anteriormente relatada na literatura para temperaturas acima de 1150°C ^(7, 8).

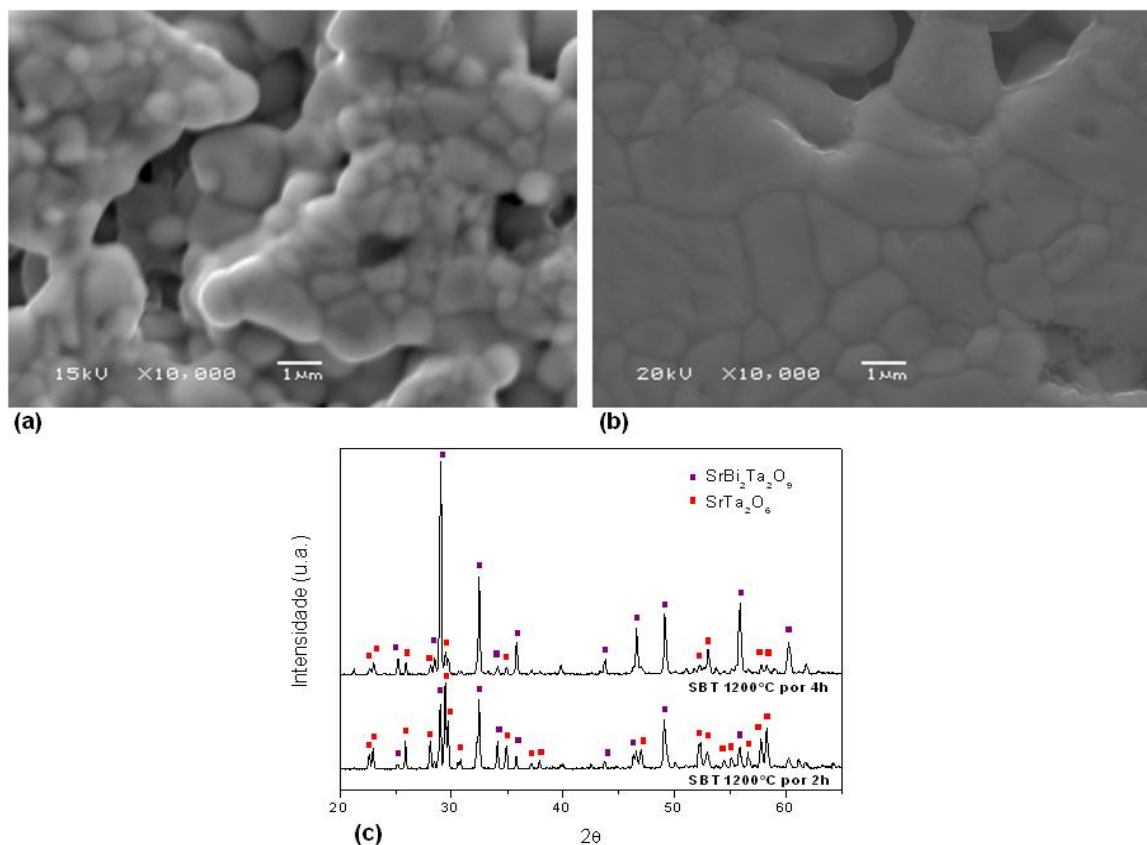


Figura 2 - Micrografias de MEV da amostra SBT sinterizada a 1200°C por: a): 2h com ampliação X10000 e 15kV, b): 4h com ampliação X10000 e 20kV e (c) DRX das mesmas, respectivamente.

A Figura 3(a) apresenta a imagem de MEV da amostra SBT4 queimada a 1200°C por 2h. Destaca-se uma heterogeneidade nos tamanhos de grão, variando de diâmetros submicrométricos a grãos de 2 μm. Pela análise por DRX (Figura 3(b)), percebe-se que mesmo com excesso de bismuto, verifica-se a presença da fase SrTa_2O_6 , evidenciando o processo de decomposição do composto $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ em altas temperaturas.

Na Figura 4(a), as imagens de MEV mostram que com o aumento na temperatura de queima para o material SBT4 ocorre uma boa densificação da amostra, sendo possível, no entanto, identificar-se a presença de poros intergranulares e intragranulares. Percebe-se uma maior densificação e maior crescimento de grão, quando comparado com a amostra queimada a 1200°C (Figura 3(a)).

A difração de raios X apresentada na Figura 4(b) sugere um processo de volatilização do bismuto, como pôde ser visto anteriormente em outras amostras.

Nota-se ainda, uma melhor definição dos planos característicos da fase $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, enquanto os planos do SrTa_2O_6 apresentam baixa contagem. Isso pode estar relacionado com o fato de que o processo de volatilização do bismuto é mais acentuado na região de superfície e ou em contornos de grão, o que explicaria a diferença de intensidades entre as fases, já que a relação *bulk*/contorno de grão aumenta com a temperatura.

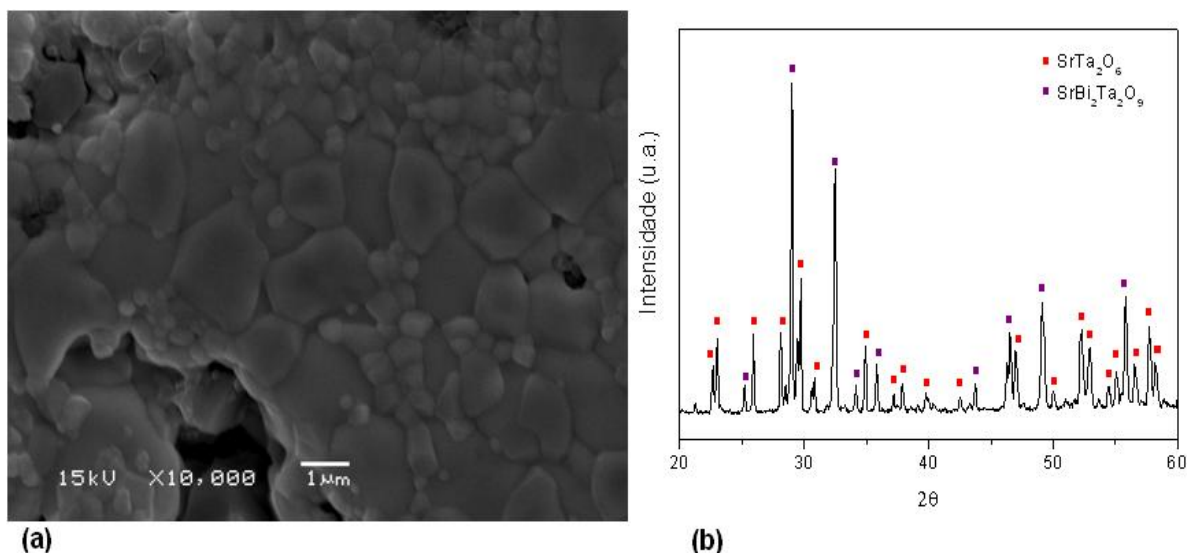


Figura 3 – Micrografia de MEV (a) e DRX (b) da amostra SBT 4 queimada a 1200°C por 2h com ampliação X10000 e 15kV.

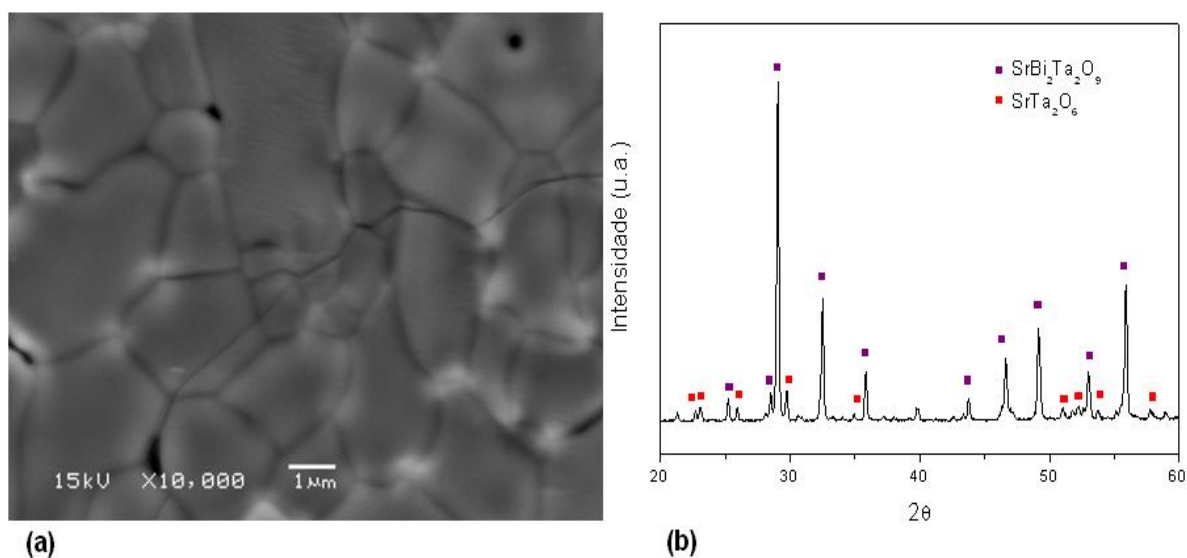


Figura 4 - Micrografia de MEV (a) e DRX (b) da amostra SBT4 queimada a 1300°C por 2h com X10000 e 15kV.

Utilizando um *software* para análise de imagem (Image Tool 3.0), foi possível estimar os tamanhos médios de grão a partir das micrografias de MEV da amostra SBT, queimada a 1000°C por 2h, a 1200°C por 2h e a 1200°C por 4h, e SBT4, queimada a 1300°C por 2h. Os resultados são apresentados na Tabela 2. Pôde-se verificar um crescimento no tamanho médio de grão com o aumento da temperatura de queima.

Nota-se que para uma mesma temperatura de queima (1200°C), aumentando o tempo de patamar de 2 horas para 4 horas houve aumento no tamanho médio de grão de 0,97µm para 1,33 µm, como verificado anteriormente nas micrografias.

Tabela 2 - Tamanho de grão médio em função da temperatura e tempo de patamar utilizado na sinterização das amostras SBT e SBT4.

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Patamar (h)	Tamanho de grão médio (µm)
SBT	1000	2	0,46
SBT	1200	2	0,97
SBT	1200	4	1,33
SBT4	1200	2	1,26
SBT4	1300	2	2,28

A medida de impedância em função da temperatura permite a determinação da temperatura no pico máximo da constante dielétrica ($\epsilon_{máx}$). A Figura 5 apresenta o comportamento da constante dielétrica em função da temperatura e frequência.

A T_c determinada para a amostra SBT foi de 400°C, onde ocorre a transição de fase ferroelétrica para a paraelétrica, perdendo as características ferroelétricas. Para a amostra SBT4 queimada a 1200°C por 2h, se observa o mesmo valor para T_c , já quando a queima ocorre a 1300°C por 2h, houve um aumento para 450°C na temperatura de transição. Esses resultados são próximos ao reportados por S.M. Zanetti *et al.* ⁽⁹⁾ para a síntese por combustão do sistema $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($T_c = 430^\circ\text{C}$).

Fujioka *et al.* ⁽¹⁰⁾ estudaram o sistema $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, prensando o pó sem excesso de bismuto a 190 MPa e temperatura de queima a 1200°C por 2h, utilizando a técnica por mistura de óxidos, e obtiveram valores de constante dielétrica similar a este trabalho, porém a T_c obtida foi de 330°C, enquanto o observado neste trabalho foi de 400°C.

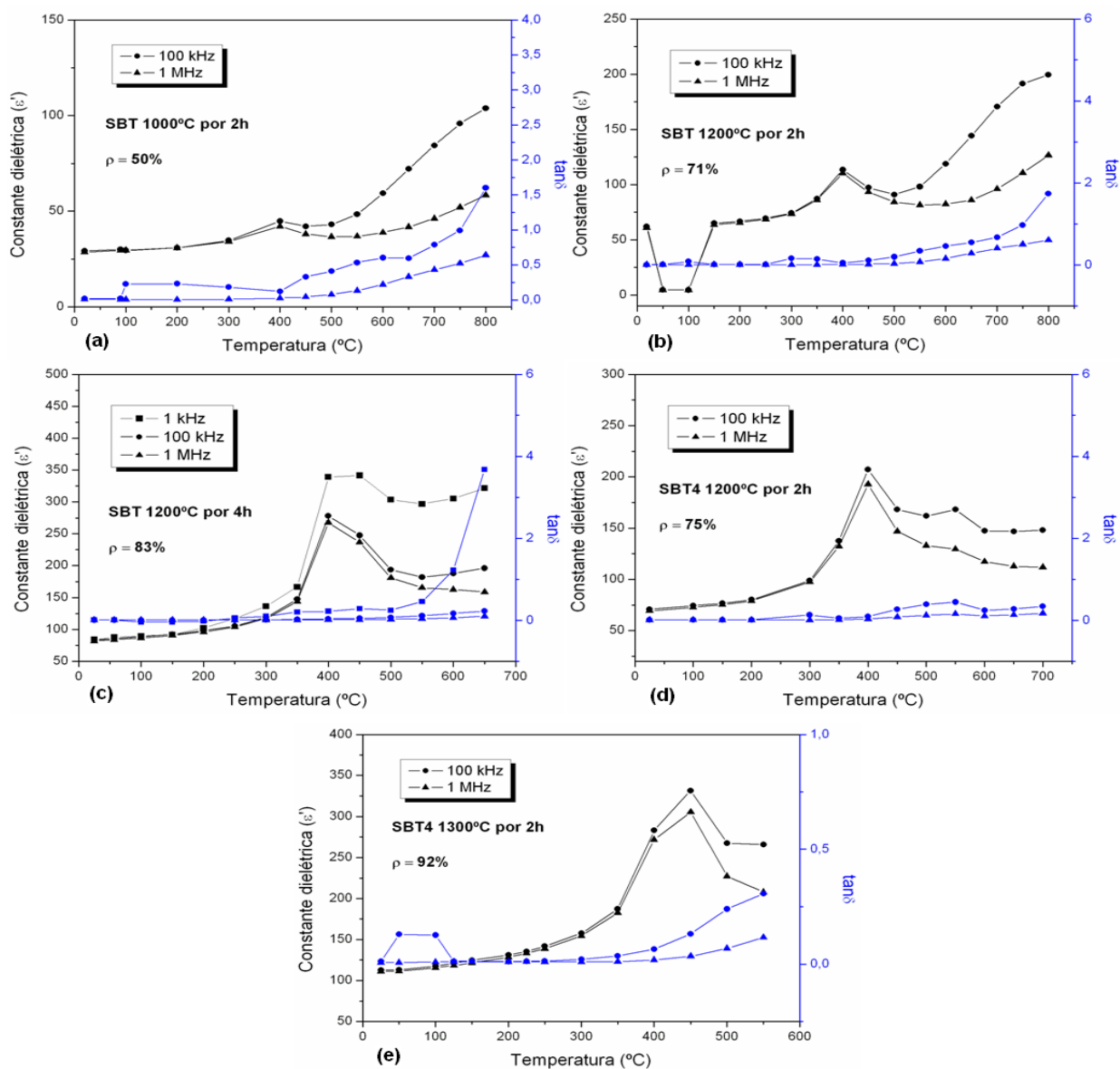


Figura 5 - Constante dielétrica e fator de dissipação em função da temperatura, para as amostras: (a) SBT 1000°C por 2h, (b) SBT 1200°C por 2h, (c) SBT 1200°C por 4h, (d) SBT4 1200°C por 2h, (e) SBT4 1300°C por 2h.

A Figura 6 apresenta a tendência da $\epsilon_{m\acute{a}x}$ em função da densificação da amostra SBT. Observa-se melhora significativa nos valores da constante dielétrica máxima com o aumento da densidade relativa da amostra SBT.

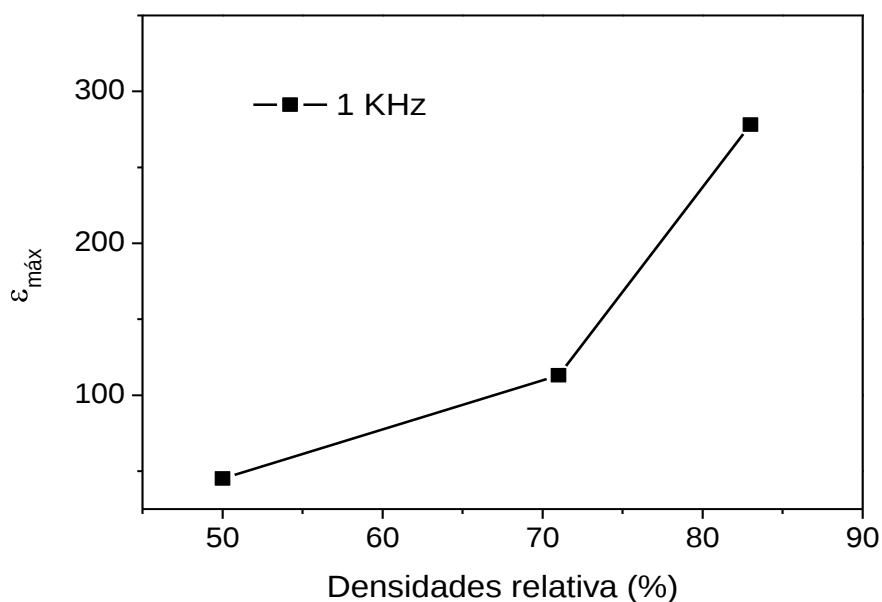


Figura 6 – Constante dielétrica máxima em função da densidade relativa da amostra SBT.

CONCLUSÃO

A caracterização do óxido ferroelétrico $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, obtido via síntese por combustão, indicou que uma maior densificação da microestrutura melhora substancialmente as propriedades dielétricas, como a constante dielétrica.

As temperatura de queima do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ acima de 1000°C levam ao surgimento de um processo de volatilização do bismuto e a conseqüente decomposição térmica do composto $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.

A microestrutura do material $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ evidenciou grãos de tamanho pequeno, variando entre $0,46\mu\text{m}$ e $2,28\mu\text{m}$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro oferecido a este trabalho. Também ficamos gratos ao Centro de Microscopia eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Instituto de Cerâmica e Vidros (ICV) do Conselho Superior de Investigações Científicas (CSIC)- Madrid.

REFERÊNCIAS

- (1) - Panda, P. K. *Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials*. **Journal of Materials Science**. v 44, p. 5049-5062, 2009.
- (2) - 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.
- (3) - Panda A, B; Tarafdar A; Pramanik P. *Synthesis, characterization and properties of nano-sized $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics prepared by chemical routes*. **Journal of the European Ceramic Society**, v 24, p 3043-3048, 2004.
- (4) - Paz de Araujo, C. A.; Cuchiari, J. D.; McMillan, L. D.; Scott, M. C.; Scott, J. F. *Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes*. **Nature**, v 374, p 627-629, 1995.
- (5) - Oliveira, F. F; Sousa, V. C; Bergmann, C. P. *Obtenção do $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ utilizando a síntese por combustão*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 53. ref. 02-058, Guarujá, SP, 2009.
- (6) – Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **NBR 6220**: determinação da massa específica aparente, porosidade aparente, absorção de água e massa aparente da parte sólida, 1989.
- (7) - Aoyage R; Takeda H; Okamura S; Shiosaki T. *Ferroelectric and piezoelectric properties of bismuth layered – structure ferroelectric $(\text{Sr},\text{Na},\text{Bi})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics*. **Materials science and engineering B**, v 116, p 156-160, 2005.
- (8) - Lu, C. H.; Chen, Y. C. *Sintering and decomposition of ferroelectric layered perovskites: strontium bismuth tantalate ceramics*. **Journal of the European Ceramic Society**, p 2909-2915, 1999.
- (9) - Zanetti S. M; Santiago E. I; Bulhões L. O. S; Varela J. A; Leite E. R; Longo E. *Preparation and characterization of nanosized $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder by the combustion synthesis*. **Materials Letters**, v 57, p 2812-2816, 2003.
- (10) – Fujioka, C; Aoyagi, Rintaro; Takeda, H; Okamura, S; Shiosaki, T. *Effect of non-stoichiometry on ferroelectricity and piezoelectricity in strontium bismuth tantalate ceramics*. **Journal of Thermal European Ceramic Society**, v 25, p 2723-2726, 2005.

MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF OXIDE FERROELECTRIC $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ SINTERED OBTAINED BY COMBUSTION SYNTHESIS

ABSTRACT

The ferroelectric materials have been development for industries of electronic devices. Nowadays, the lead zirconate titanate (PZT) is used in that devices, but it presents lead in its composition. The $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) is a ferroelectric material with aurivillius structure. It has high read and write cycles compared to PZT. This work investigates the sintering process of SBT-powders obtained by the combustion synthesis in order to correlate its microstructure to electrical properties. Samples with stoichiometric composition (SBT) and rich 4% bismuth (SBT4) were burned at different temperatures. Characterization of samples was obtained by X-ray diffraction (XRD), scanning microscope electronic (SEM), spectroscopy impedance (SI). The increase of sintering temperature promotes more densification, showed by SEM. However, XRD suggests a volatilization process of bismuth at temperature above 1000°C. The Curie temperature (T_c) was known by SI technique. The sample SBT4 burned at 1300°C for 2h presented $T_c = 450^\circ\text{C}$.

Key-words: ferroelectric ceramics, sintering, electrical impedance.