

## **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS DE AMOSTRAS DE TANTALATO DE BISMUTO – ESTRÔNCIO OBTIDAS POR MISTURA DE ÓXIDOS**

R.R. de Souza<sup>1</sup>; J.R.J Egea<sup>2</sup>; A. S. Pereira<sup>1</sup>; V. C. Sousa<sup>1</sup>  
UFRGS<sup>1</sup>; ICV\_CSIC<sup>2</sup>

Laboratório de Biomateriais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av.  
Bento Gonçalves 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre – RS – Brasil.  
ricson.souza@ufrgs.br,

A família de compostos com camadas de bismuto, conhecida como Aurivillius, se apresenta como ótima alternativa não somente pela ausência de chumbo na composição, mas pela capacidade de retenção da polarização, até mesmo substituindo o PZT em dispositivos FeRAM. O tantalato de bismuto – estrôncio,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , também conhecido pela sigla SBT, é um material ferroelétrico que tem atraído considerável interesse, já que apresenta elevada resistência à fadiga, suportando elevados ciclos de histerese, com a mudança na polarização. Verificando as correntes de polarização e despolarização estimuladas pela temperatura neste material é possível obter informações, por exemplo, sobre a natureza das cargas móveis presentes e sobre a energia de ativação para o processo de relaxação dielétrica. Para a análise das propriedades ferroelétricas deste composto, sintetizado por mistura de óxidos, é fundamental a obtenção de corpos de prova com densidade relativa em torno de 95%. Desta forma, se torna necessário buscar a otimização do processo de sinterização, visando à obtenção de um material cerâmico altamente densificado. A influência dos parâmetros de sinterização para a obtenção do tantalato de bismuto – estrôncio por mistura de óxidos, nas propriedades de polarização e na microestrutura de amostras sinterizadas, foi investigada por correntes termoestimuladas e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente. Resultados mostram que a variação destes parâmetros pode causar modificações nas propriedades ferroelétricas deste material.

Palavras-chave: Correntes termoestimuladas, SBT, polarização

## INTRODUÇÃO

O tantalato de bismuto estrôncio é um ferroelétrico de perovskita do tipo camada. Essa família foi a primeira sintetizada e investigada por Aurivillius em 1949. A fórmula geral para os compostos do tipo camada contendo bismuto é  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ . Para o  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $n$  é igual a 2, e A e B são Sr e Ta, respectivamente. A estrutura de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  contém um empilhamento ao longo do eixo com dois octaedros de  $\text{TaO}_6$  do tipo perovskita unidos entre camadas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , enquanto que cátions de estrôncio estão localizados no espaço entre octaedros de  $\text{TaO}_6$ . A estrutura do cristal tem simetria ortorrômbica com  $a = 0.5306$  nm,  $b = 0.55344$  nm, e  $c = 2.49839$  nm; a densidade teórica é 8.785 g/cm (Figura 1).

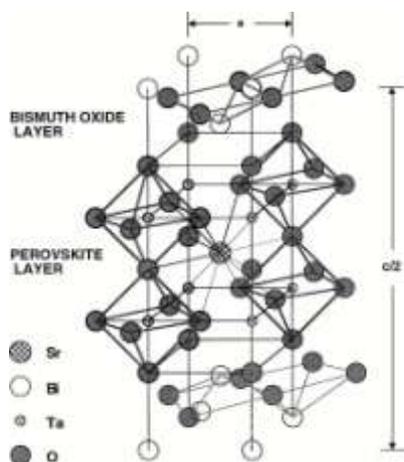


Figura 1: Estrutura do SBT <sup>(1)</sup>

A grande variedade de sistemas eletrônicos comumente utilizados é devido ao desenvolvimento de capacitores, semicondutores, supercondutores, entre outras propriedades avançadas. Os materiais cerâmicos ferroelétricos têm ligações iônicas ou covalentes e alta estabilidade química. Tais materiais são subdivididos com respeito à estrutura da célula unitária, sendo eles: bronze-tungstênio, perovskita e aurivillius <sup>(2)</sup>.

O uso desses materiais como capacitores requerem alta constante dielétrica ( $\epsilon'$ ). Os compostos promissores são materiais com estrutura Aurivillius e podem ser usados em dispositivos FeRAM, por causa da baixa polarização, baixa perda de corrente e baixa fadiga com eletrodos de prata <sup>(3)</sup>.

O tantalato de bismuto estrôncio (SBT) tem vantagens sobre o PZT, tais como alta temperatura de Curie ( $T_c$ ), alta constante dielétrica, entre outras. Filmes finos de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  apresentam boas características de retenção de polarização e mostram resistência à fadiga acima de 1012 ciclos de histerese. Também, a substituição de compostos baseados em chumbo por materiais menos danosos à saúde humana é uma tendência <sup>(4)(5)(6)(7)(8)</sup>.

Existem um numero de técnicas disponíveis para a investigação das propriedades dielétricas dos materiais. A detecção das correntes termoestimuladas constitui um método conveniente de medida da espectroscopia de materiais isolantes ou semicondutores <sup>(9)</sup>. A utilização da técnica de corrente termoestimulada (TSC) requer amostras com boa densificação (em torno de 95%). A decomposição de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  em tantalato de estrôncio ( $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ ) devido a volatilidade do bismuto em temperaturas acima de 1150°C obtida via reação de estado sólido foi investigada <sup>(10)</sup>. A adição de excesso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  melhora a sinterização por causa da baixa temperatura de fusão do óxido de bismuto (824°C), o que permite uma sinterização via fase líquida, reduzindo a temperatura de sinterização do composto <sup>(11)(12)(13)(14)(15)(16)</sup>.

Através da verificação da dependência da temperatura e das correntes de polarização e despolarização é possível obter informação, por exemplo, sobre a natureza das cargas móveis, tempo de relaxação para a polarização e a energia de ativação para o processo de relaxação dielétrica.

Do mesmo modo a variação de temperatura pode ajudar a estudar com respeito ao comportamento elétrico e dielétrico do material quando sujeito a aquecimento.

## MATERIAIS E MÉTODOS

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  (P.A., Vetec) e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (99%, Vetec) foram misturadas em igual fração molar (1:1), usando um jarro de PEAD, com água destilada por 6h usando bolas de zircônia. Todo o conteúdo do jarro foi removido e peneirado em mesh 60. A mistura foi então secada em 110°C por 24h e calcinada em um forno elétrico em uma taxa de aquecimento de 10°C/min e calcinada a 900°C por 2h para obter  $\text{BiTaO}_4$  puro.

O pó de  $\text{BiTaO}_4$  obtido foi subseqüentemente misturado com  $\text{SrCO}_3$  em frações estequiométricas, seguido por similares processos de moagem e

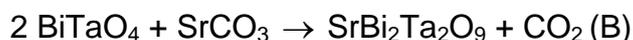
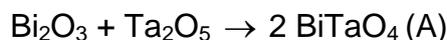
secagem. Os pós preparados foram prensados uniaxialmente em 190 MPa em pellets com 10 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura.

Para uma melhor sinterabilidade, foi adicionado 2 mol% de excesso de bismuto e as amostras foram sinterizadas em três condições diferentes:

Tabela I: Formulações adotadas no trabalho

	Formulação A	Formulação B	Formulações C
Calcinações	1 calcinação	1 calcinação	2 calcinações
Temperatura de sinterização	1250°C	1250°C	1250°C
Patamar de sinterização	2h	1h	2h

A formulação C corresponde as amostras que sofreram uma calcinação antes da prensagem (900°C/2h), isto é, após a mistura de BiTaO<sub>4</sub> com SrCO<sub>3</sub>. A formação observada de SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> por mistura de óxidos segue a sequência de reações abaixo:



Após a sinterização, as densidades das amostras sinterizadas foram medidas e a fase e estrutura cristalográfica foram identificadas por análise por difração de raios X. A evolução microestrutural durante a sinterização foi investigada por microscopia eletrônica por varredura (MEV).

A técnica de correntes termoestimuladas envolve a polarização da amostra por um campo estático em alta temperatura. A amostra é então resfriada em uma temperatura no qual o campo externo é removido e aquecido em uma taxa constante. A corrente correspondente a relaxação do dipole é gravada como uma função do tempo e da temperatura.

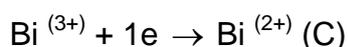
Para realizar as medidas elétricas, inicialmente, as amostras foram pintadas manualmente com tinta prata sobre ambas superfícies e depois calcinadas a 400°C por 15 minutos. Uma fonte de corrente contínua de 0 a 100V (Keithley) foi utilizada para a geração do campo elétrico. Foram usados

um voltímetro, um amperímetro e a amostra foi colocada dentro de um forno contendo um sistema de contato por duas pontas. Primeiro, a temperatura foi elevada a uma taxa de 15°C/min até 700°C sem aplicação de campo elétrico. A temperatura foi mantida por 15 minutos e durante este período, o circuito foi montado para realizar as medidas elétricas, ainda sem aplicação de campo elétrico. Depois deste período de patamar, o forno foi sendo resfriado até a temperatura ambiente e ao mesmo tempo iniciaram-se as medidas de voltagem, tempo e corrente, anotando os valores em intervalos de 10°C, com campo elétrico aplicado entre os dois eletrodos de prata da amostra.

Quando o resfriamento atingiu aproximadamente 400°C, o circuito foi fechado e a temperatura foi elevada a uma taxa de 10°C/min. O tempo, corrente e voltagem foram também registrados neste estágio. Portanto, o abaixamento de temperatura de 700°C a 400°C pode mostrar informações sobre a polarização do material (TSPC) e a elevação da temperatura de 400°C até 700°C (TSDC) sobre a despolarização do material.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram observados picos de polarização e despolarização durante o ensaio por correntes termoestimuladas, isto é, cargas de espécies móveis foram acumuladas durante o resfriamento de amostras de SBT quando o campo elétrico foi aplicado. Após, sem campo elétrico e durante resfriamento, carregadores de carga foram liberados de defeitos microestruturais e/ou interfaces (porosidades, trincas ou contorno de grão). O espectro de TSPC da condição com melhor densificação obtida por mistura de óxidos é mostrada na Figura 2. Primeiramente, devido a alta corrente (mA) encontrada durante o processo de TSPC, a espécie móvel deve ser elétron, provavelmente criada por volatilização de bismuto promovida pela equação que representa o mecanismo de oxidação – redução em altas temperatura de sinterização (1250°C).



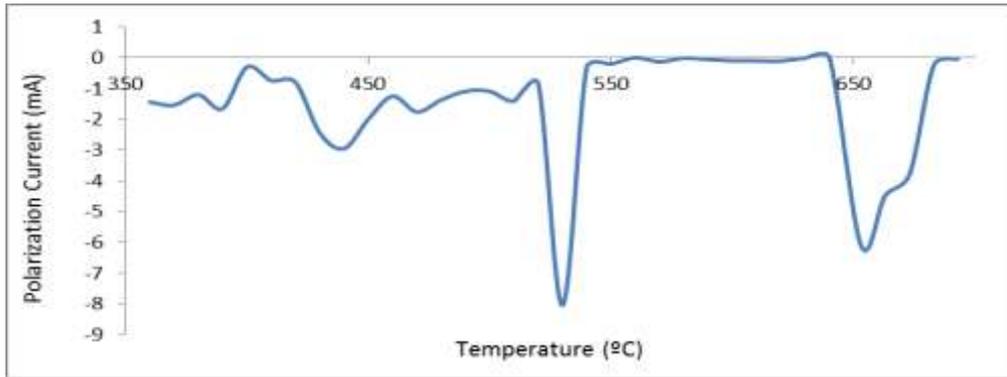


Figura 2: Espectro de polarização da formulação A

Três picos de polarização foram observados em 650°C, 550°C e 450°C na Figura 2, todos indicando a presença de diferentes interfaces na amostra. Figura 2 indica também que o pico em 650°C se refere a interface com alta porosidade onde o elétron está facilmente bloqueado e a mobilidade é reduzida. Já os picos em 550°C e 450°C são associados a interface, onde o elétron se move através do interior da cerâmica e do contorno de grão. O circuito equivalente de cada pico está exibido na mesma figura, indicando subcircuitos com um tempo de relaxação (550°C) e um tempo de relaxação distributiva em 650°C e 450°C. Pelas observações no MEV a formação de trinca, porosidade no grão e outros defeitos podem ser associados às medidas elétricas. A maior densificação na formulação A contribui para uma melhor resposta elétrica (Figura 3).

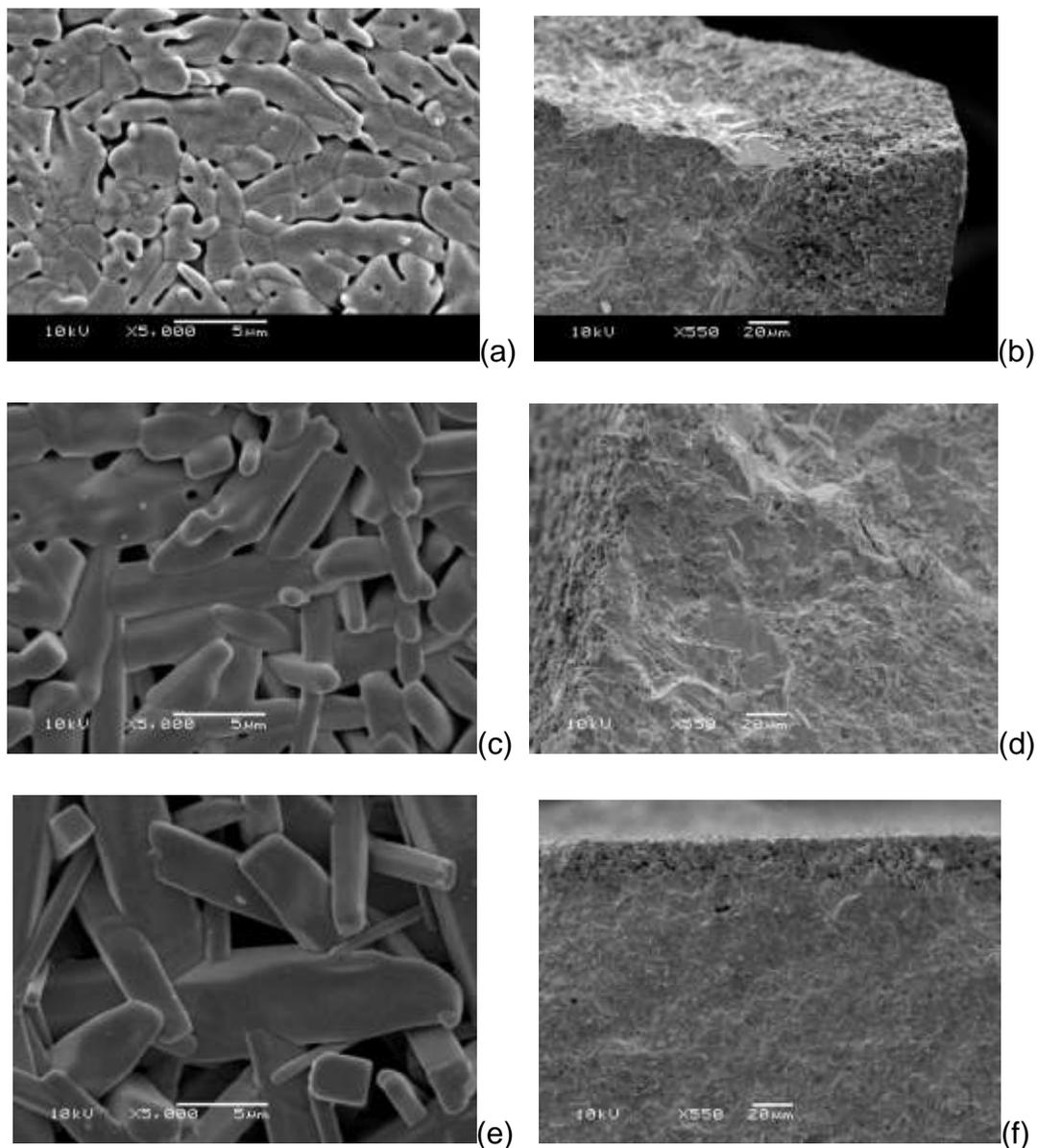


Figura 3: Análise por microscopia eletrônica de varredura das formulações: A (a) e (b), B (c) e (d) e C (e) e (f)

Já que o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  é altamente volátil, isto é, vaporiza da superfície da amostra em temperaturas maiores do que  $1150^\circ\text{C}$ , gerando perdas estequiométricas na composição e uma microestrutura heterôgena.

Os resultados da análise para difração de raios – X mostram a presença de duas fases nos corpos de prova sinterizados das três formulações, o tantalato de bismuto estrôncio e o tantalato de estrôncio, com adição de 2 mol% de excesso de bismuto. (Figura 4).

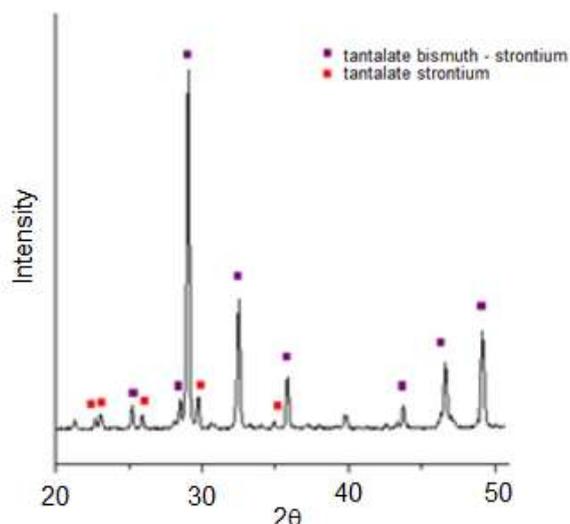


Figura 4: Padrão de raios X típico apresentado por todas as formulações sinterizadas

A tabela III mostra as propriedades físicas obtidas com as 3 formulações adotadas neste trabalho.

Tabela III: Propriedades físicas das formulações (valores médios)

Formulação	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade relativa (%)
A	4,74	0,59	8,10	92,3
B	3,57	0,46	7,70	87,7
C	2,85	0,37	7,88	89,7

## CONCLUSÕES

Resultados mostram que os parâmetros de sinterização influenciam na microestrutura e também na curva polarização-despolarização do material. De acordo com as medidas de densificação, a calcinação anterior à prensagem se mostra desnecessária para promover um aumento na densidade relativa, desde que o patamar seja de 2h. Desta forma, a formulação A, com maior densidade relativa, apresentou a melhor resposta elétrica. Devido à perda

estequiométrica pronunciada em amostras sintetizadas por mistura de óxidos, em virtude da volatilização do bismuto, foi gerada uma alta porosidade e, portanto, a formação de uma nova fase indesejável, que é o tantalato de estrôncio. Pelo fato da volatilização promover uma alta corrente de polarização, pode indicar que as espécies móveis são devido ao fluxo de elétrons na reação de oxidação-redução do bismuto. Esta hipótese pode se conectada à presença de interfaces bem definidas nas amostras, o que é relacionado à quantidade de polarização dos picos principais no material. Basicamente nas três formulações as amostras se revelaram bastante heterogêneas. Desta forma, o trabalho está em progresso para melhorar o processo de sinterização.

## REFERÊNCIAS

- (1) AUCIELLO, O. et al. "Studies of multicomponent oxide films and layered heterostructure growth processes via in situ, time-of-flight ion scattering and direct recoil spectroscopy". Annual Review of Materials Science 28, p.375–96, 1998.
- (2) Cavalheiro, A. A.; Influência dos dopants potássio e lítio na cerâmica relaxora niobato de chumbo e magnésio (PMN). Tese de doutorado. UNESP. Araraquara, 2002.
- (3) Kim, W. K. et al. "Low-frequency dielectric relaxation and ac conduction of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin film grown by pulsed laser deposition". Applied Physic Letters, v. 80, nº 21, 2002.
- (4) Paz de Araujo, C.A. et al. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. Nature. v. 374 p. 627-629, 1995.
- (5) Jain, R. et al. "Piezoelectric properties of nonstoichiometric Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>2+2x/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics". Journal of Applied Physics 97, p.124101, 2005.
- (6) Takeda, H. et al. "Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Strontium Bismuth Tantalate Ceramics". Key Engineering Materials, vol. 264 – 268, p.1169-1172, 2004.

- (7) Takeda, H. et al. "Enhanced piezoelectric properties of off-stoichiometric strontium bismuth tantalite  $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$  ceramics". Journal of Applied Physics 81, p.131–135, 2005.
- (8) Takeda, H. et al. "Piezoelectric Properties of Strontium Bismuth Tantalate  $\text{Sr}_x\text{Bi}_{3-x}\text{Ta}_2\text{O}_9$  Dense Ceramics". Journal of the Ceramic Society of Japan 112, p.S510-S513, 2004.
- (9) Salehi, S. M. A. "Determination of activation energies from thermally stimulated currents: application to the CdS crystal containing cupric ions". Phys. Stat. Sol., v.204, nº 10, p. 3438–3444, 2007.
- (10) Lu, C. and Chen, Yi. "Sintering and Decomposition of Ferroelectric Layered Perovskites: Strontium Bismuth Tantalate Ceramics". Journal of the European Ceramic Society, v.19, p.2909-2915, 1999.
- (11) Ayoage, R. et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of bismuth layered – structure ferroelectric (Sr, Na, Bi)  $\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ceramics. Materials science and engineering B., v. 116, p. 156-160, 2005.
- (12) Li, A. et al. "Effect of excess bismuth on the microstructures and electrical properties of strontium bismuth tantalate (SBT) thin films". Thin Solid Films 375, issues 1-2, p.215-219, 2000.
- (13) Lee. J. K. et al. "Effect of excess  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the ferroelectric properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ceramics" J. Appl. Phys. 88, 2825, 2000.
- (14) Fujioka, C. et al. "Effect of non-stoichiometry on ferroelectricity and piezoelectricity in strontium bismuth tantalate ceramics". Journal of the European Ceramic Society 25, Issue 12, p.2723-2726, 2005.
- (15) Costa, M. E. V. et al. "Texture development and dielectric properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ceramics processed by templated grain growth". Journal of the European Ceramic Society 25, p. 2453–2456, 2005.

(16) Choy, C. L. et al. "Preparation and electrical properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ceramic". Journal of Materials Science 35, p.1793 – 1797, 2000.

### **INFLUENCE OF SINTERING PARAMETERS IN THE FERROELECTRIC PROPERTIES OF STRONTIUM BISMUTH TANTALATE SAMPLES OBTAINED BY OXIDE MIXTURE**

The family of compounds layered-type perovskite, know como Aurivilius presents as great alternative not only bt the absence of lead in the composition, but because the polarization retention, replacing PZT in FeRAM devices. The strontium bismuth tantalate ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) or SBT is ferroelectric material that has attracted considerable interest, since it has high fatigue resistance, supporting high hysteresis loops, with the change in polarization. Checking polarization and despolarization currents stimulated by temperature it is possible to obtain, for example, informations about the nature of charges and about the activation energy for the process of dielectric relaxation. For analysis of ferroelectric properties of this compound, it is essential to obtain specimens with a relative density around 95%. Thus, it is important the optimization of the sintering process in order to obtain a ceramic body with a high densification. The influence of sintering parameters to obtain  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  in the polarization properties and in the microestructure of sintered samples was investigated by thermoestimated currents and electronic microscopy, repectively. Results show that variation of these parameters may cause changes in the ferroelectric properties of the material.

Key-words: Termoestimated currentes, SBT, polarization