

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO USO DE EXCESSO DE BISMUTO NAS PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS EM AMOSTRAS DE TANTALATO DE BISMUTO ESTRÔNCIO SINTERIZADAS POR DIFERENTES PROCESSOS.

R. K. Kirchner¹; R. R. de Souza¹; D. Thomazini²; M. V. Gelfuso²; J.R.J Egea¹; A. S. Pereira¹; V. C. Sousa¹

UFRGS¹; UNIFEI²

Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre – RS – Brasil.

rejanekirchner@hotmail.com

RESUMO

O tantalato de bismuto estrôncio ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.SBT) é uma cerâmica ferroelétrica do tipo Aurivillius. Como a sinterização é realizada em temperaturas acima de 1150°C , o óxido de bismuto tende a volatilizar, provocando perdas estequiométricas no composto. Este comportamento pode alterar a estrutura cristalina dos materiais e, conseqüentemente, suas propriedades ferroelétricas. Desta forma, foi estudada a influência do excesso de bismuto nas amostras sinterizadas pelo processo convencional e por microondas. A microestrutura e as fases obtidas foram investigadas pelas técnicas de microscopia de varredura com EDS acoplado e difração de raios X. Além disso, foram realizadas medidas de AC impedância ($25\text{-}525^\circ\text{C}$) e de DC condutividade nas temperaturas próximas à transição ferroelétrica ($350\text{-}425^\circ\text{C}$). Os resultados evidenciam uma maior densificação e estabilidade microestrutural nas amostras com excesso de bismuto sinterizadas por processo convencional, e por microondas obtemos a fase SBT a temperaturas mais baixas (1100°C). As amostras por microondas a 1200°C , apresentara uma fase secundária SrTa_2O_6 o que caracteriza um aumento de condutividade.

Palavras – chaves: excesso de bismuto, SBT, condutividade elétrica.

INTRODUÇÃO

O tantalato de bismuto estrôncio $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), é um material ferroelétrico com estrutura do tipo Aurivillius. Este composto contém um empilhamento ao longo do eixo com dois octaedros de 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 TaO₆. O SBT apresenta uma estrutura com simetria ortorrômbica com $a = 0.5306$ nm, $b = 0.55344$ nm e $c = 2.49839$ nm, a densidade teórica é 8.785 g/cm⁽¹⁾⁽⁶⁾.

As perovskitas são óxidos cerâmicos mistos com estrutura química do tipo ABO₃, onde os cátions com raios iônicos ocupam o sítio A, e os cátions menores ocupam o sítio B⁽²⁾. Estes óxidos apresentam a possibilidade de modificação na rede cristalina devido à dopagem dos sítios A e B, a fim de conferir características condutoras ao material. No caso do SBT, o sítio A é composto pelo Sr, o sítio B pelo Ta⁽⁷⁾. A fórmula geral para os compostos do tipo camada contendo bismuto é Bi₂O₂A_{n-1}B_nO_{3n+1}⁽¹⁾⁽⁸⁾.

Os materiais cerâmicos iônicos apresentam a característica de se comportarem como materiais isolantes à temperatura ambiente. Sendo assim, a condutividade elétrica total de um material iônico é a soma das contribuições eletrônica e iônica⁽⁵⁾.

A condução iônica se deve ao movimento dos cátions ou ânions, quando um campo elétrico é aplicado⁽⁵⁾. A condução eletrônica dessas perovskitas é do tipo p. Esse tipo de condução é feita através da formação de vacâncias catiônicas, compensada com o aparecimento de lacunas eletrônicas estruturais positivamente carregados⁽²⁾. Assim, a condução eletrônica no SBT ocorre devido ao transporte do elétron pelas vacâncias dos sítios de oxigênio⁽⁷⁾. No entanto, para a realização deste transporte, é necessário superar a energia de ativação (E_a).

Durante o processo de sinterização das amostras de tantalato de bismuto estrôncio SrBi₂Ta₂O₉, ocorre a decomposição em tantalato de estrôncio (SrTa₂O₆), devido à volatilização do bismuto em temperaturas acima de 1150°C⁽¹⁾⁽⁸⁾. Sendo assim, obtêm-se amostras heterogêneas, apresentando diferença microestrutural entre a superfície e o interior, o que pode influenciar nas propriedades ferroelétricas deste composto⁽⁸⁾. Conforme a literatura, está sendo investigada a possibilidade de adição de excesso de óxido de bismuto para compensar a decomposição em amostras de SBT, principalmente, quando sinterizadas pelo processo convencional. Este procedimento visa melhorar a densificação e reduzir as perdas estequiométricas inerentes a este processo⁽¹⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾. Portanto, através deste trabalho, buscou-se investigar a influência do uso de excesso de bismuto no comportamento elétrico (AC impedância e DC

condutividade) de amostras de SBT, quando sinterizadas pelo processo convencional. Além disso, verificou-se a viabilidade de utilizar o processo de microondas, com rápidas taxas de aquecimento, como alternativa ao processo convencional, buscando otimizar o processo de sinterização.

METODOLOGIA

Inicialmente, o Bi_2O_3 (P.A., Vetec) e o Ta_2O_5 (99%, Vetec) foram misturados em um jarro de PEAD com bolas de zircônia e água destilada, por 6 horas, com a adição de 2 mol % de excesso de bismuto. O pó resultante foi calcinado em $900^\circ\text{C}/2\text{h}$ com uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, obtendo assim o BiTaO_4 .

O pó de BiTaO_4 foi misturado em proporções estequiométricas com o SrCO_3 seguindo os mesmos processos anteriores. Por fim, o pó resultante foi prensado uniaxialmente em 190MPa, em forma de pellets (amostras) com 10 mm de diâmetro e 3,5 mm de espessura.

As amostras foram sinterizadas a 1200°C , com patamar de 1h, por dois processos diferentes: convencional (C) com excesso e sem excesso e de microondas (M) com excesso de bismuto. Em seguida, as densidades foram medidas pelo método de Arquimedes. A estrutura cristalográfica foi identificada por análise da difração de raios X. A microestrutura (fases) foi investigada pelo microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi empregada para obter os espectros das amostras de tantalato de estrôncio bismuto (SBT). Para tanto, aplicou-se um potencial elétrico variável conhecido, e variou-se a frequência da corrente alternada, obtendo como resposta uma corrente. Para se obter os eletrodos de contato, foi depositada uma camada de tinta prata sobre as faces das amostras sinterizadas seguido de calcinação a $600^\circ\text{C}/15$ min. Para realizar a caracterização elétrica as amostras foram colocadas em um forno acoplado ao Autolab. O range de frequência utilizado foi entre 1 Hz e 1MHz, e foram registrados seus espectros na faixa de 25°C até 525°C , com um intervalo de 25°C a 25°C para cada medida, com uma temperatura de estabilização de 15 minutos.

A partir dos resultados de EIS, pode-se obter o valor da energia de ativação (E_a) das amostras através da equação de Arrhenius (A),

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/KT) \text{ (A)}$$

sendo σ a condutividade (Ω/m)⁻¹, σ_0 a condutividade na temperatura absoluta (Ω/m)⁻¹, E_a a energia de ativação (eV), K a constante de Boltzmann ($1,380658 \times 10^{-23}$ J/K), e T a temperatura (Kelvin), sendo medida em eV.

Além disso, uma fonte contínua de 0 a 100V (Keithley 237) foi utilizada para determinar a resistência e a condutividade elétrica das amostras pelo método de duas pontas. Foram realizadas medidas de corrente elétrica na faixa de 350°C até 425°C, mantendo a temperatura constante, com um intervalo de 25°C a 25°C entre as medidas, e com um campo elétrico de 0 a 100V para cada medida.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta os resultados referentes à densidade e à porosidade aparente das amostras sinterizadas, com e sem excesso de bismuto, sinterizadas por dois métodos. Observou-se que a adição de excesso de bismuto nas amostras sinterizadas pelo processo convencional favoreceu uma densidade relativa superior às amostras sem excesso de bismuto. Porém, a adição de excesso de bismuto nas amostras sinterizadas pelo processo de microondas a 1200°C não favorece a densificação. De acordo com Senthil e et al ⁽¹³⁾ o processo de microondas parece favorecer a densificação do SBT a temperaturas não superiores a 1100°C, como também indicam Souza et al ⁽¹⁴⁾.

Tabela 1 – Propriedades físicas das amostras

Amostra	Porosidade Aparente (%)	Absorção de água (%)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
Convencional com excesso	4,48	0,59	7,55	86
Convencional sem excesso	13,77	1,93	7,12	81
Microondas com excesso	6,11	0,84	7,32	83
Microondas sem excesso	-	-	-	92 ⁽¹³⁾

Com os resultados apresentados pela técnica de difração de raios X, ilustrado na Figura 1, observou-se que em ambos os gráficos ocorreu a formação do SrBi₂Ta₂O₉ (SBT). No entanto, ocorreu também a formação de SrTa₂O₆ devido à volatilização do bismuto. Desta forma, o uso do processo por microondas, como alternativa ao convencional, não mostrou-se eficiente na obtenção de amostras densificadas de SBT nesta temperatura de sinterização 1200°C, portanto o processo de microondas deve ser utilizado a temperaturas de 1100°C ⁽¹⁴⁾ ou ainda mais baixas.

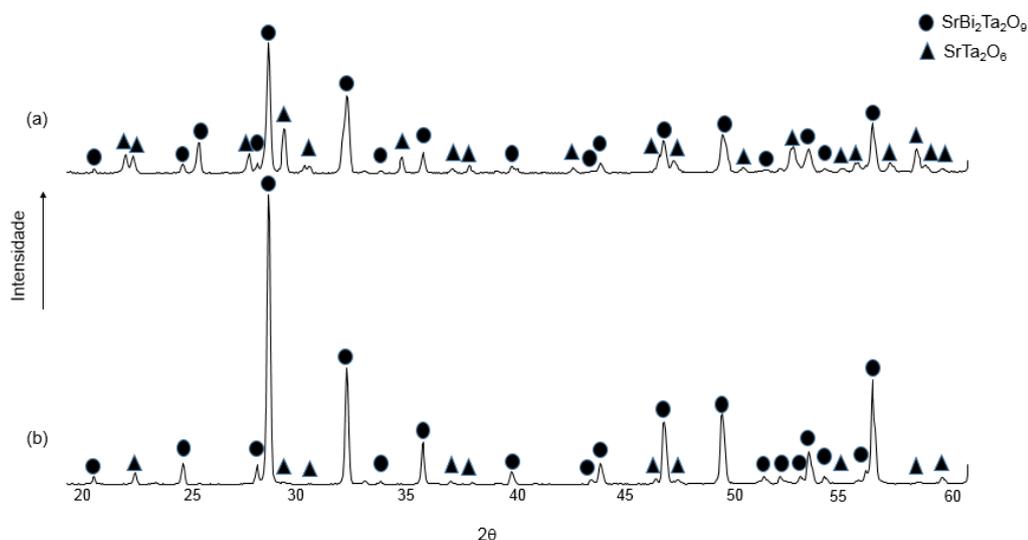
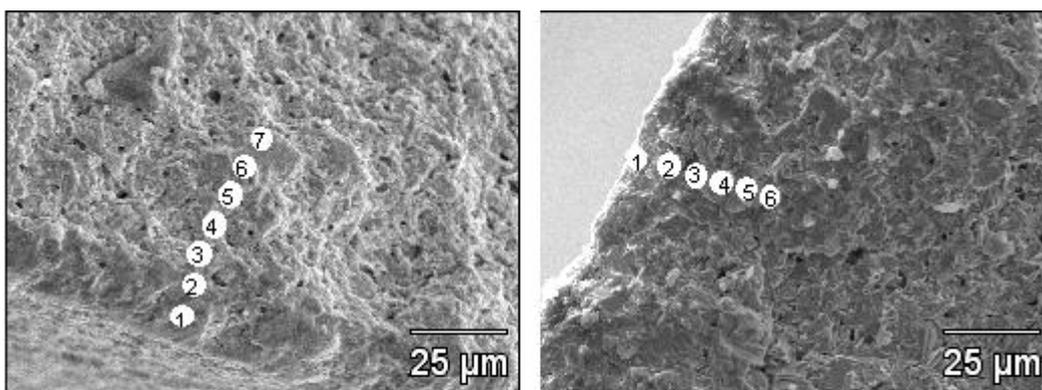


Figura 1 – Difração de Raios X. (a) Amostra com excesso de bismuto sinterizada (1200°C) pelo processo de microondas (M). (b) Amostra com excesso de bismuto sinterizada (1200°C) pelo processo convencional (C).

Para investigar a microestrutura e a composição semiquantitativa pontual de bismuto da superfície para o interior das amostras, foi usado o microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada. Foram realizados espectros em diferentes pontos das amostras, a partir de sua superfície até o seu interior, destacados na Figura 2. Observou-se que a proporção de bismuto, em ambas as amostras, tem um valor quantitativo semelhantes nos pontos 1, 2 e 3 na superfície e tende a aumentar para o seu interior, ponto 6 (20,93%) para a amostra convencional (C), e no ponto 6 (33,99%) para a amostra de microondas (M), conforme a Tabela 2.

A fase de tantalato de estrôncio aparece mais cristalizada pelo método de microondas, este fenômeno pode estar ligado ao processo de volatilização do bismuto. A Figura 3, apresenta as curvas obtidas por MEV e espectroscopia dispersiva de Raios-X, onde podemos observar os picos (EDS) de Ta, Bi, Sr.



Amostra Convencional (C)

Amostra Microondas (M)

Figura 2 – Fotomicrografia de fratura obtida por MEV e espectroscopia dispersiva de Raios-X (EDS) das amostras com excesso de bismuto sinterizadas pelo processo convencional (C) e microondas (M).

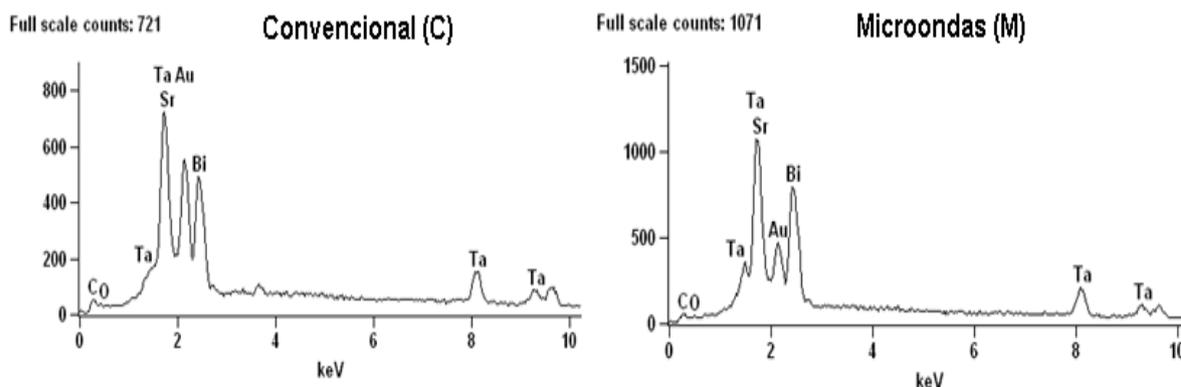


Figura 3 – Curvas obtida por MEV e espectroscopia dispersiva de Raios-X (EDS) das amostras com excesso de bismuto sinterizadas pelo processo convencional (C) referente ao ponto 7, e de microondas (M) referente ao ponto 6.

Tabela 2 – Dados adquiridos pelo EDS, da amostra sinterizada pelo processo convencional (C) e de microondas (M).

Pontos da superfície para o interior da amostra	Proporção de bismuto (%) na composição da amostra C	Proporção de bismuto (%) na composição da amostra M
1	16,83	12,22
2	18,83	22,47
3	24,73	22,24
4	22,48	28,44
5	24,43	32,29
6	20,93	33,99
7	20,94	-

Analisando os dados obtidos pela medida de impedância (EIS) observou-se que, em temperatura ambiente, a amostra convencional (C) e a amostra de microondas (M) se comportaram como um isolante elétrico, apresentando um grande valor de resistência elétrica superior a $10^8 \Omega$.

No entanto, após caracterização a 525°C , obtivemos um comportamento ilustrado pela Figura 4. O espectro indica um processo distributivo no qual observa três contribuições associadas aos dois processos de sinterização. O primeiro arco (contribuição de alta frequência entre $10^5 - 10^6$ Hz) pode ser atribuído à contribuição da condutividade do interior dos grãos devido principalmente ao SBT, o segundo arco (contribuição de média frequência entre $10^4 - 10^2$ Hz) que pode estar associada à contribuição da condutividade

do contorno de grão e interfaces e, finalmente, o terceiro arco (contribuição da baixa frequência entre $10^2 - 1$ Hz) corresponde às interações que o SBT tem com o eletrodo. A 525°C aparece uma reação eletroquímica associada a um loop indutivo entre o eletrodo, a prata e o SBT.

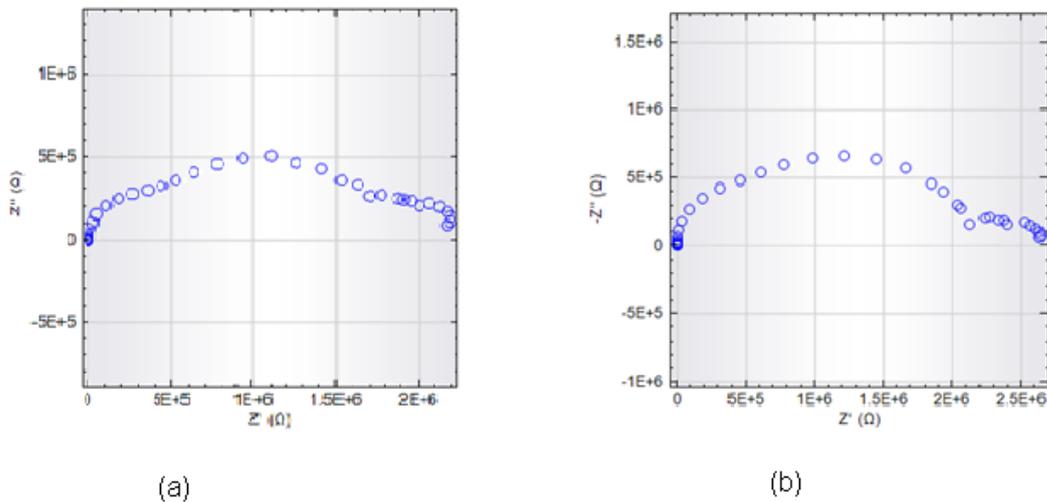


Figura 4- Espectros da medida de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) na temperatura de 525°C . (a) Amostra com excesso de bismuto convencional (C), (b) Amostra com excesso de bismuto microondas (M).

Analisando os resultados ilustrados no gráfico da Figura 5 ($\log \sigma \times 1000/T$), observou-se que a E_a para as duas amostras apresentaram um valor próximo. Para a amostra sinterizada pelo processo convencional (C), $E_a = 1,22$ eV, e para a amostra sinterizada pelo processo de microondas (M), $E_a = 1,13$ eV. Pode-se afirmar que, conseqüentemente, a condutividade elétrica tem um valor maior para o processo de microondas. Conforme a literatura, estes valores para a energia de ativação estão dentro do esperado para um material como o SBT, ferroelétrico ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.

A energia de ativação (E_a) é a barreira energética para a condutividade dependente do movimento dos elétrons e íons ⁽³⁾. Portanto, o aumento da temperatura, leva conseqüentemente, ao aumento na condutividade do material. Isto ocorre porque a temperatura influencia diretamente nas vibrações da rede ⁽³⁾. O mecanismo de condução eletrônica predomina em altas

temperaturas e é caracterizado por alta condutividade e baixa energia de ativação ⁽⁴⁾.

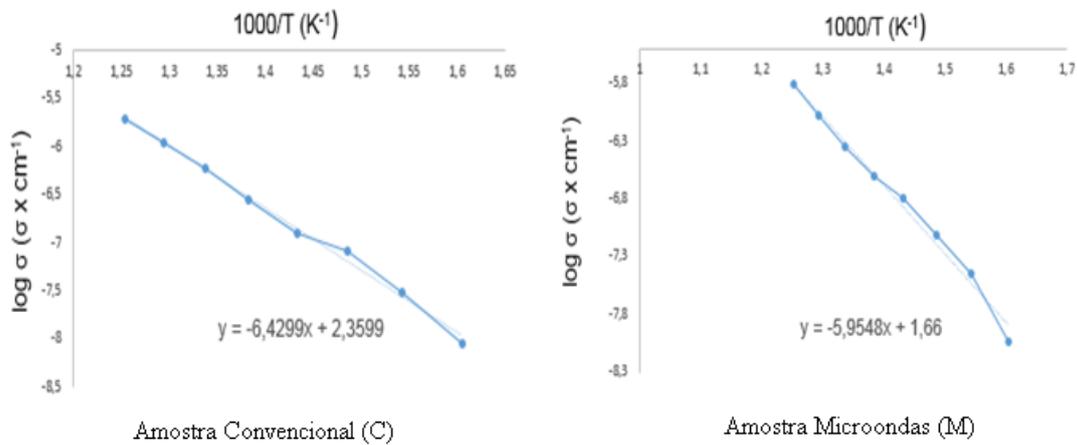


Figura 5 – Curvas obtidas através dos dados de EIS para calcular a energia de ativação (E_a). Amostra convencional (C) e amostra de microondas (M).

Através do método de duas pontas para caracterização elétrica ($\sigma \times T$) de amostras, foram plotadas curvas (Figura 6) visando determinar a condutividade nas temperaturas próximas à transição ferroelétrica ⁽¹⁰⁾.

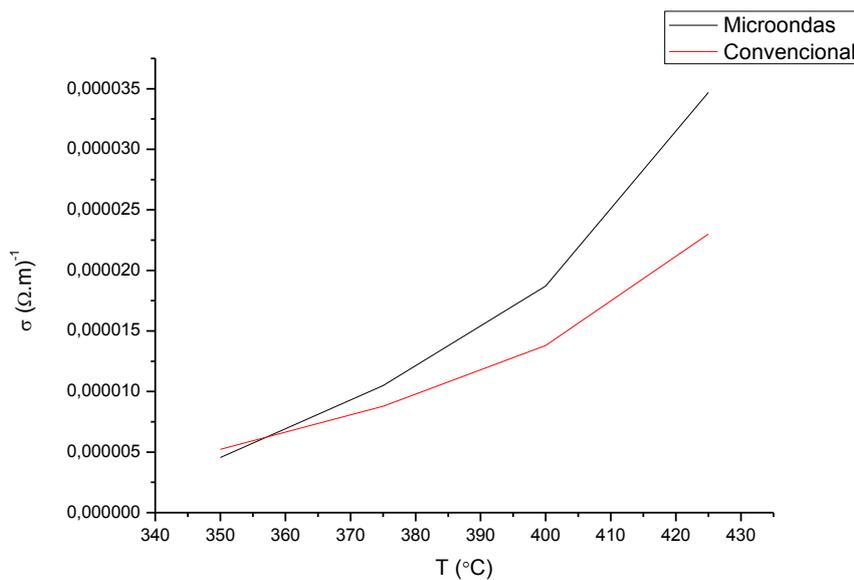


Figura 6—Influência do processo de sinterização na condutividade elétrica das amostras de SBT, obtido via método de duas pontas, considerando uma voltagem de 100 volts durante a caracterização.

Analisando o gráfico na Figura 6, observou-se que a condutividade tem um valor baixo em temperaturas mais baixas, típico de um material cerâmico. No entanto, conforme a temperatura aumentou a condutividade também aumentou, o que está relacionado com a diminuição da resistividade. Sendo assim, a temperatura tem influência na condutividade elétrica. Ainda, pode-se observar que a condutividade é maior na amostra sinterizada a 1200°C pelo processo de microondas. Portanto, pode-se dizer que a fase formada de tantalato de estrôncio, SrTa₂O₆ favoreceu a condutividade elétrica.

CONCLUSÃO

Resultados mostram que o processo de microondas se mostrou uma boa alternativa ao processo convencional para a sinterização de amostras de SBT na temperatura de 1100°C ou ainda mais baixas. Desta forma, foi constatado que tanto a microestrutura quanto as propriedades elétricas deste composto em estudo sofrem influência direta do processo de sinterização, evidenciada por uma diferença na condutividade elétrica em favor das amostras sinterizadas por microondas, devido a presença da fase de SrTa₂O₉. Além disso, o uso de excesso de bismuto nas amostras sinterizadas pelo processo convencional mostrou-se necessário para compensar as perdas estequiométricas inerentes a este processo.

REFERÊNCIAS

(1) SOUZA, R. R. de. et al. *Estudo da influência dos parâmetros de sinterização nas propriedades ferroelétricas de amostras de tantalato de bismuto – estrôncio obtidas por mistura de óxidos*. Anais do 56º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56, Curitiba/PR, 2012.

(2) SILVA, Adney Luis Anjos da. *Síntese e caracterização de cromitas de lantânio dopadas com estrôncio e bário para aplicação em células a*

combustível de óxido sólido. 2011. Tese (Doutorado em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

(3)BOSSA, Thiago H. S. et al. *Estudo da condutividade elétrica de vidros de isoladores de linhas de transmissão HVDC dopados*. Anais do CONGRESSO DA ACADEMIA TRINACIONAL DE CIÊNCIAS, Foz de Iguaçu/PR, 2007

(4)CORRÊA, Rd. R. et al. *Caracterização da Ferrita*. Anais do 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 53, 2009, Guarujá/SP. 6 p; 7-10; Jun 2009; INS-BR—10311.

(5)CALLISTER, Willian D. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. Nova Jersey: 5 ed. John Wiley & Sons, Inc. 2000. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

(6)Oliveira, F. F. de. *Síntese por combustão de pós de $SrBi_2Ta_2O_9$, produção de corpos cerâmicos e sua caracterização quanto à microestrutura e propriedades elétricas*. Dissertação. Porto Alegre, 2010.

(7)Palanduz, C. A. and Smyth, D.M. “The Effect of Cation Place Exchange on the Electrical Conductivity of $SrBi_2M_2O_9$ (M = Ta, Nb)”. Journal of the European Ceramic Society, v.19, p.731-735, 1999.

(8)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.

(9)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.

(10)Dias, A. and Moreira, R. L. “Production of Sr-deficient bismuth tantalates from microwave-hydrothermal derived precursors: Structural and dielectric properties”. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.68, p.645-649, 2007.

(11)Yun, W. et al. “Impedance study of $SrBi_2Ta_2O_9$ and $SrBi_2(Ta_{0.9}V_{0.1})_2O_9$ ferroelectrics”. Materials Science and Engineering, B86, p.70-78, 2001.

(12)Indrani, C. et al. “Impedance spectroscopy and conductivity studies in $SrBi_2(Ta_{1-x}W_x)_2O_9$ ferroelectric ceramics”. Physica, B 407, p.4712-4720, 2012.

(13)Senthil, V. et al. “Impedance and Electrical Modulus Study of Microwave-Sintered $SrBi_2Ta_2O_9$ Ceramic”. International Scholarly Research Network Ceramics, v.2012, Artigo ID 943734, 6 páginas.

(14)Souza, et al. Impress.

STUDY ON THE INFLUENCE OF THE USE OF BISMUTH EXCESS IN FERROELECTRIC PROPERTIES IN STRONTIUM BISMUTH TANTALATE SAMPLES SINTERED BY DIFFERENT PROCEDURES.

The strontium bismuth tantalate ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ - SBT) is a ferroelectric ceramic Aurivillius type . As the sintering is performed at temperatures above 1150°C , the bismuth oxide tends to volatilize , causing losses in stoichiometric compound. This behavior can change the crystal structure of the materials and consequently their ferroelectric properties. Thus , the influence of excess bismuth samples was studied in the conventional procedure and sintered by microwaves. The microstructure and the phases obtained were investigated by the techniques of scanning electron microscopy coupled with EDS and X-ray diffraction also measures AC impedance ($25\text{-}525^\circ\text{C}$) and DC conductivity at temperatures close to the ferroelectric transition ($350\text{ were made} - 425^\circ\text{C}$). The results showed greater densification and microstructural stability in samples with excess bismuth sintered by conventional process, and microwave obtain SBT phase at lower temperatures (1100°C). Samples by microwaves at 1200°C , presented a secondary phase SrTa_2O_6 what characterizes an increase of conductivity.

Key - words : excess bismuth, SBT , electrical conductivity .