

Síntese e caracterização estrutural de cerâmicas de BaTiO_3 modificadas com íons Gd^{3+}

DOI: 10.30609/JETI.2018-6296

Marco A. Oliveria^{1,2*}, Jean C. M'peko³, Antonio C. Hernandez³, Yanela Mendes-González^{1,4}, Jose D.S. Guerra¹

¹*Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais, Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia. 38408-100, Uberlândia – M G, Brazil*

²*Departamento de Física e Química, UNESP, Campus de Ilha Solteira. 15385-000. Ilha Solteira– SP, Brasil*

³*Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas, Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo (USP). 13560-970, São Carlos – SP, Brasil*

⁴*Facultad de Física–Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana. San Lázaro y L, Vedado. La Habana 10400, Cuba.*

Resumo

Síntese e caracterização estrutural em cerâmicas BaTiO_3 modificadas com os íons de gadolínio (Gd^{3+}) foram usados como modificadores na estrutura perovskita em substituição dos íons de bário (Ba^{2+}) no sítios A considerando a fórmula química: $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{TiO}_3$ (sendo $x = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004$ e 0.005). As propriedades estruturais foram investigadas através da técnica de DRX e análise pelo método de Rietveld à temperatura ambiente, os materiais foram obtidos a partir do método de Pechini (ou Método dos Precursores Poliméricos) os resultados obtidos através da técnica de difração de raio-x confirmarão a formação da fase ferroelétrica para todas as composições estudadas, com a presença da fase secundária de carbonato para as amostras calcinadas que são eliminadas durante o processo de sinterização. Os resultados obtidos pela técnica de refinamento Rietveld reporta o decréscimo do volume da célula unitária com o aumento da concentração de Gadolínio, que está associado à diferença dos raios iônicos dos íons (Gd^{3+} e Ba^{2+}), quando o íon dopante substitui o sítio da estrutura perovskita.

Palavras-Chave: BaTiO_3 , Cerâmica, Método de Pechini, Propriedades Estruturais.

1.- Introdução

O titanato de bário (BaTiO_3 , BT) é um material ferroelétrico com diversas aplicações, dentro do mercado de componentes eletrônicos, devido às excelentes propriedades físicas que manifesta em relação a outros sistemas ferroelétricos, continuando a atrair durante várias décadas o interesse científico e comercial, sendo o BT um dos materiais dielétricos mais pesquisados pela comunidade científica até hoje, sendo o mais estudado entre todos aqueles ferroelétricos livres de metais pesados, como chumbo (Pb) ou Bismuto (Bi). Isso se deve ao fato de que o BT é um ferroelétrico, que se destaca por sua alta permissividade dielétrica, baixas perdas dielétricas e ótimas propriedades piroelétricas e piezoelétricas [1] apresentando potencialidade para diversas aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como capacitores, atuadores, memórias, transdutores piezoelétricos, dispositivos eletro-ópticos, além de mostrar excelentes propriedades semicondutoras [2]. Dentre o grande número de trabalhos sobre o sistema BT reportados na literatura muitos são associados à vasta gama de aplicações para a indústria eletroeletrônica, dentre as quais se destacam o uso em dispositivos para capacitores, termistores, entre outros [3,4]. A dopagem do BaTiO_3 com íons doadores implica na mudança de algumas propriedades físicas, que conduzem a comportamentos anômalos em determinados parâmetros físicos, cuja natureza ainda não tem sido muito esclarecida entre elas as propriedades semicondutoras. Primeiramente propriedades estruturais do sistema BaTiO_3 serão investigadas considerando a adição de elementos doadores, no sítio A estrutura, sendo que os íons de gadolínio (Gd^{3+}) foram usados como modificador da estrutura perovskita em substituição dos íons de bário (Ba^{2+}), considerando as fórmula química: $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{TiO}_3$ e (sendo $x = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004$ e 0.005). Vários estudos têm mostrado a alta solubilidade dos dopantes na matriz BaTiO_3 , quando empregado o método dos precursores poliméricos no processo de síntese, quando comparado com métodos convencionais para síntese de materiais ferroelétricos policristalinos [5], qual suas propriedades dielétricas e elétricas são fortemente influenciadas pela essa rota de síntese as propriedades estruturais foram investigadas à temperatura ambiente, os materiais foram obtidos a partir do método de Pechini (ou Método dos Precursores Poliméricos).

2.- Materiais e Métodos

Foram preparadas amostras cerâmicas de titanato de bário modificadas com gadolínio (Gd_2O_3) de acordo com a formula químico: $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{TiO}_3$ sendo ($x = 0, 0.001, 0.002,$

0.003 e 0.005), as quais as amostras foram identificadas de acordo com a nomenclatura: BGT001, BGT002 BGT003, BGT004, BGT005. Na síntese dos materiais foi utilizando método de Pechini [5], a primeira etapa é dada pela preparação do citrato de titânio mediante a reação entre ácido cítrico ($C_6H_8O_7 + H_2O(d)$) com o isopropóxido de titânio, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, mantendo sob agitação constante em um agitador magnético em torno de 60°C para formação de uma mistura homogênea. Posteriormente, parte-se para próxima etapa que será a dissolução do óxido dopante de gadolínio em 20 ml de ácido nítrico, utilizado um agitador magnético à temperatura constante de 60°C. Separadamente, em outro agitador magnético, foi adicionado o ácido cítrico usando água destilada como solvente ($H_2O(d)$), acrescentando nesta ordem o acetato de bário $[(BaCH_3COO)_2]$, o óxido de gadolínio já dissolvido e o citrato de titânio. Após o processo de homogeneização da solução foi feito o controle de pH utilizando hidróxido de amônia (NH_4OH), mantendo a temperatura constante de 60°C. Para esta síntese o pH utilizado foi de aproximadamente 6. Após o controle de pH foi adicionado o etilenoglicol ($HOCH_2HC_2OH$), responsável pela polimerização do composto. Todo este processo foi mantido em um agitador magnético a uma temperatura constante de 120 °C, com o objetivo de promover a homogeneização do composto e eliminar o excesso de água, resultando em uma resina de cor amarelada, posteriormente é feito um tratamento térmico nesta solução a uma temperatura de 350 °C/4 h, formado um polímero de fase amorfa 'puff' partindo para o processo de calcinação 700 °C/2.5 h, seguindo uma rampa de 10 °C/min, terminado o processo de calcinação foi realizada a prensagem dos pós para garantir uma aglomeração uniforme das partículas, sendo a prensagem uniaxial e isostática. Os pós foram prensados em um molde na forma de cilindro na direção vertical, sendo utilizada uma prensa MacFort/3 Ton aplicando uma pressão de 2.0 MPa (prensagem uniaxial), e de 200 MPa (prensagem uniaxial), a sinterização foi realizada em um tratamento térmico de 1300 °C/2 h. A caracterização estrutural das amostras foi obtida a temperatura ambiente utilizando um difratômetro de raios-x da marca SHIMADZU, modelo XDR-6000, com radiação $K\alpha Cu$ e comprimento de onda $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. Os parâmetros utilizados nas medidas para as amostras na forma de pós-calcinados foram: intervalo de 2θ entre 20–80°.

3.- Resultados e Discussão

A investigação das propriedades estruturais durante o processo de síntese do sistema estudado BGT00x, caracterizações através da difratometria de raio-X tem sido analisadas em todas as etapas envolvidas (fase amorfa, calcinação e

sinterização). Figura 1 ilustra o padrão de difração DRX obtidos para as resinas precursoras do sistema BGT00x a temperatura ambiente. Esta caracterização é realizada para confirmação do início do processo de cristalização, essencial para a formação da fase final desejada. Observa-se para todas as composições um padrão de difração com banda larga, característico da fase amorfa, com a presença de alguns picos revelando indícios de cristalização. A formação destes picos adicionais com indícios de cristalização é favorável para a formação final da fase desejada, pois indica que o tratamento térmico realizado está próximo da temperatura ideal. Como pode ser visto a fase amorfa apresenta diversas fases intermediárias a base de BaCO_3 , de acordo com a carta cristalográfica ICSD-015196 [6], obtida do portal de pesquisa da CAPES, desta forma, as resinas obtidas estão com a qualidade esperada para ser usada como agente precursor das composições a serem sintetizadas.

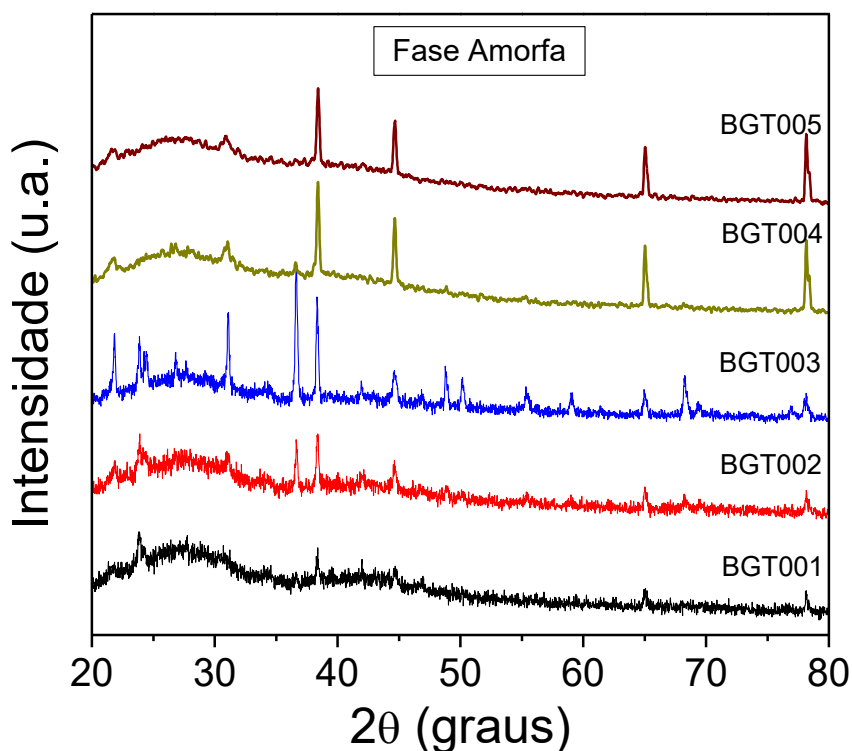


Figura 1: Padrão de difração de raios-x para as resinas precursoras das amostras de BGT00x.

A Figura 2 mostra os padrões de difração de raios-x para as amostras calcinadas a 700°C/2.5h, pode-se observar que para todos os casos foi confirmada a fase cristalina total, sem indícios de fase amorfa. Para todas as composições foi confirmada a fase do BT, quando comparada com a ficha cristalográfica ICSD-67520

[7]. Os resultados relevam claramente a formação da estrutura de BaTiO_3 para todas as composições analisadas, porém com a presença de picos adicionais que se correspondem com a fase minoritária de BaCO_3 (ficha cristalográfica CAPES ICSD 15196) [6], conforme indicado na mesma Figura 2. Observa-se que a composição BGT003 foi a que apresentou a maior quantidade de BaCO_3 para as amostras calcinadas como ilustrado na Figura 2, em correspondência com os resultados obtidos para a mesma composição na fase amorfa. A presença desta fase secundária foi reportada na literatura na síntese BaTiO_3 em diferentes condições de calcinação [8], e os estudos indicam que é difícil de ser eliminada nesta etapa do processo de síntese. Alguns autores têm tentando explicar as possíveis causas da formação do BaCO_3 , sendo em alguns casos atrelada ao processo de homogeneização com o ácido cítrico durante a síntese, pois este possui uma longa cadeia carbônica, outra explicação é devido à grande concentração de carbono presente na resina polimérica, que pode levar à formação de fases secundárias [9] e também pela absorção do CO_2 atmosférico [10].

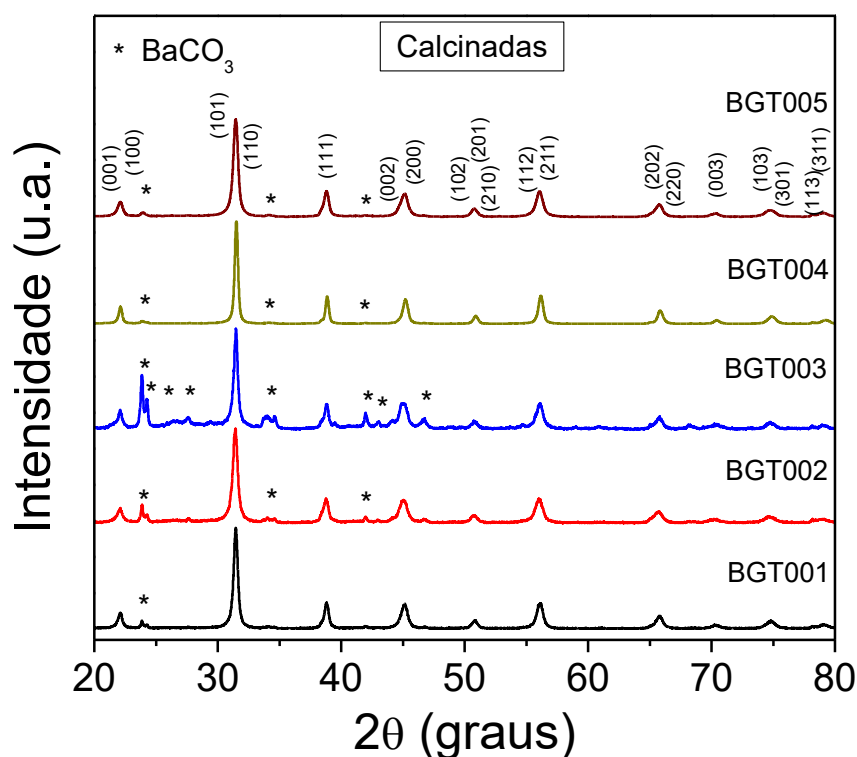


Figura 2: Padrão de difração de raios-x para as amostras de BGT00x calcinadas.

Desta forma, embora a fase ferroelétrica tenha-se formado, a reação não foi completada durante o processo de calcinação, devido principalmente às baixas temperaturas de calcinação empregadas pelo método de Pechini [11] que não foi suficiente para decompor o BaCO_3 formado durante o processo de síntese, sendo necessário um tratamento térmico em temperaturas mais altas. As amostras, portanto foram sujeitas ao processo de sinterização na temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Os resultados de difração de raios-x das amostras sinterizadas são mostrados na Figura 3. Pode-se observar que após a sinterização em altas temperaturas, como era de se esperar a fase secundária de BaCO_3 foi totalmente eliminada para todas as composições, confirmando fase única do sistema BaTiO_3 .

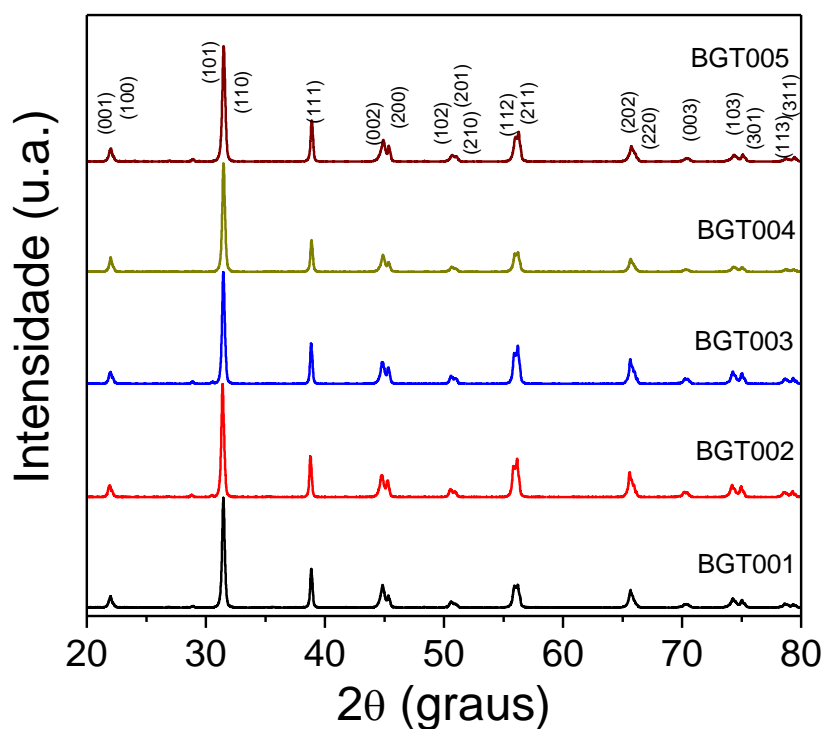


Figura 3: Padrões de difração de raios-x para as composições de BGT00x sinterizadas, obtidos à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos através da difração DRX das amostras sinterizadas obtidos a temperatura ambiente estão ilustrados na Figura 3. A divisão dos picos em torno $2\theta \approx 45^\circ$, corresponde as reflexões (002) e (200), indicando a formação da fase tetragonal ($P4mm$) do sistema BaTiO_3 , essas reflexões foram indexadas de acordo com a data base ICSD-15196 [12,13]. Pode observar que a fase secundária de carbonato foi totalmente eliminada durante a sinterização devido às altas

temperaturas. Este resultado mostra que a reação ocorreu totalmente para formar a fase desejada, fato que era de se esperar, pois estudos mostram que concentrações menores que 0.5 mol% ($x=0.005$) de íons dopantes na matriz do BaTiO_3 não são suficientes para a formação de uma outra fase secundária, pelo menos que sejam detectável pelos métodos de caracterizações convencionais de DRX e análise química. Conforme mostrado na Figura 3, não houve mudança aparente no perfil de difração com o aumento do conteúdo do dopante, confirmando a solubilidade do Gd_2O_3 na estrutura do BaTiO_3 . Para melhor investigar as propriedades estruturais das amostras estudadas, os padrões de difração foram analisados por refinamento usando o método de Rietveld que oferece informações mais detalhadas sobre as características estruturais e será abordado a seguir. A Figura 4 mostra o resultado do refinamento estrutural dos padrões de difração experimental, os símbolos de cor vermelha representam os dados experimentais; a linha contínua de cor preta corresponde aos dados teóricos (calculados); a linha inferior de cor verde corresponde à diferença entre os dados experimentais e os teóricos, em quanto às barras verticais de cor azul, representam as reflexões de Bragg. Para todos os casos, os dados experimentais foram refinados considerando uma estrutura com simetria tetragonal e grupo espacial $P4mm$ (ICSD- 15453) [14].

Os resultados do refinamento estão reportados tabela 1 apresenta os valores obtidos para os parâmetros do refinamento: parâmetros de rede ($a=b$ e c) o volume da célula unitária (V), os índices de tetragonalidade (c/a) bem como os valores do parâmetro χ^2 ao redor de 10% (Demonstrado na Tabela 1), sugerindo um refinamento satisfatório.

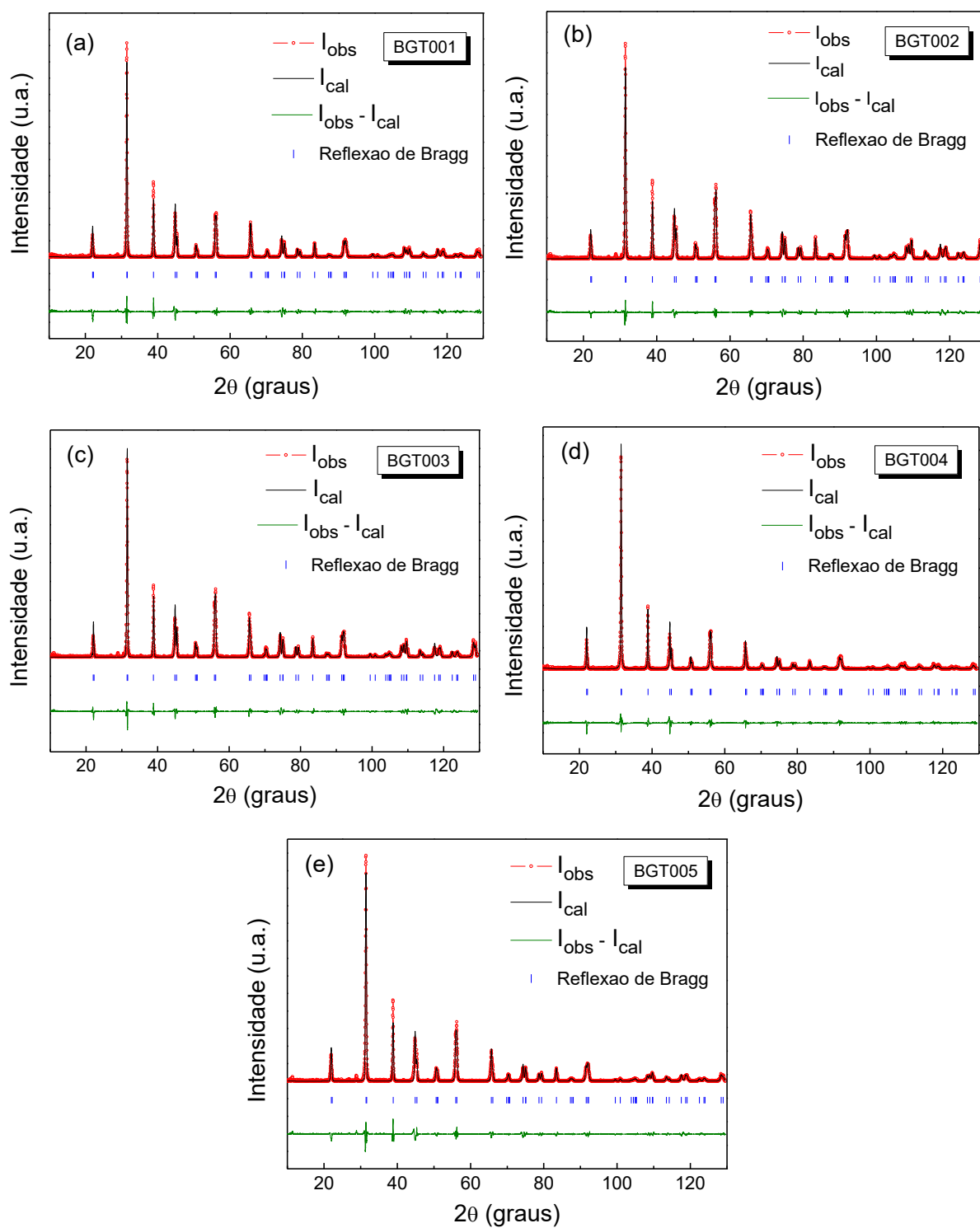


Figura 4: Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as composições de BGT00x estudadas.

Tabela 1: parâmetros do refinamento.

	BGT001	BGT002	BGT003	BGT004	BGT005
	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
SG	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>
<i>a</i> (Å)	3.997(7)	3.998(6)	3.997(3)	3.997(8)	3.996(3)
<i>b</i> (Å)	3.997(7)	3.998(6)	3.997(3)	3.997(8)	3.996(3)
<i>c</i> (Å)	4.038(8)	4.038(9)	4.037(8)	4.033(3)	4.036(6)
<i>c/a</i> – 1	0.010(2)	0.010(0)	0.010(1)	0.008(8)	0.010(0)
<i>V</i> (Å ³)	64.57(6)	64.54(5)	64.51(6)	64.46(0)	64.46(4)
χ^2	12.7	13.6	13.5	11.9	10.6

Os valores obtidos para a tetragonalidade estão da ordem dos reportados na literatura para o BaTiO₃ na sua forma pura [15], e dopados com outro lantanídeo, o érbio [16]. No entanto, observa-se na mesma tabela que o volume da célula unitária teve uma tendência de diminuição com o aumento da concentração de gadolínio, que pode ser explicado em função do raio iônico dos elementos envolvidos [17]. Os íons de terras-raras, devido ao seu tamanho relativamente grande quando comparado com outros elementos, tendem a ocupar majoritariamente o sítio A da estrutura perovskita, enquanto íons de maior tamanho tendem a ocupar o sítio B da estrutura perovskita para alcançar a estabilidade estrutural [18]. A diminuição do volume observada neste trabalho é consistente com o esperado uma vez que o íon Gd³⁺ possui raio iônico de 1.27 Å, enquanto o íon de Ba²⁺ possui raio iônico de 1.61 Å, de maneira que como o sítio do bário está sendo ocupado por um íon de menor tamanho, o volume da célula unitária tende a diminuir. Este efeito de diminuição se intensifica ao aumentar a concentração do dopante, e está em concordância com os modelos teóricos [19].

4.- Conclusão

Os resultados oriundos da técnica de DRX confirmaram a fase ferroelétrica desejada para todas as amostras estudadas, com a presença de fases secundárias de BaCO_3 para as amostras calcinadas, que foram quase totalmente eliminadas após o processo de sinterização, demonstrando a eficiência da rota utilizada. Os resultados obtidos do refinamento Rietveld indicaram uma diminuição do volume da célula unitária para as amostras de BGT00x. Tal diminuição está associada à diferença entre os raios iônicos do íon usado como dopante, promovendo a variação esperada do volume. Estes resultados sugerem uma boa qualidade dos corpos cerâmicos, porém estudos mais detalhados precisam ser realizados, entre eles, o estudo das propriedades elétricas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES pelo apoio financeiro, ao programa de em Ciências dos Materiais (PPGCM), UNESP, Ilha Solteira, Brasil e ao Instituto de Física da UFU, Uberlândia Brasil.

5.- Bibliografia

- [1]. XU, Y. Ferroelectric Materials and their Applications. Netherlands: Elsevier Science Publisher, 1991.
- [2]. Petrović MMV, Bobić JD, Stojanović BD: History and Challenges of Barium Titanate: Part I. Science of Sintering 2008;40: 155–165.
- [3]. Sayer M, Sreenivas K: Ceramic Thin Films: Fabrication and Applications. Science 1990;247: 1056–1060.
- [4]. Cohen RE: Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. Nature 1992;358: 136–138.
- [5]. Pechini MP: Method of preparing lead alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S patent. 3.330.697, July 1967.

- [6]. Villiers JPRD: Crystal Structures of Aragonite, Strontianite, and Witherite. *The American Mineralogist* 1971;56: 758–767.
- [7]. BUTTNER, R. H.; MASLEN, E. N. Structural Parameters and Electron Difference Density in BaTiO₃. *Acta Crystallographica*, v. B48, p. 764 –769, May 1992
- [8]. Fang TT; Tsay JD: Effect of pH on the Chemistry of the Barium Titanium Citrate Gel and Its Thermal Decomposition Behavior. *J Am Ceram Soc.* 2001;84: 2475–2478.
- [9]. Brito SLM; Gouvêa D: Obtenção de BaTiO₃ livre de resíduos de carbonato de bário pelo método dos precursores poliméricos. *Cerâmica* 2011; 57: 338 –347
- [10]. Prado LR, Resende NS, Silva RS, Egues SMS, Salazar-Banda GR: Influência do método de síntese para preparação de nanopartículas de titanato de Bário. In: *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014* (Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2). São Paulo: Blucher, 2015: 13902–13909.
- [11]. Pechini MP: Method of preparing lead alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor. U.S patent. 3.330.697, July 1967.
- [12]. Villiers JPRD: Crystal Structures of Aragonite, Strontianite, and Witherite. *The American Mineralogist* 1971;56: 758–767.
- [13]. Tomaszewski PE: Structural phase transition in crystals I. Database. *Phase Transitions* 1992;38: 127–220.
- [14]. EVANS, H. T. Jr. An X-Ray Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate. *Acta Cryst*, v.14, p. 1019–1026, 1961.
- [15]. Ben L, Sinclair DC: Anomalous Curie temperature behavior of A-site Gd-doped BaTiO₃ ceramics: The influence of strain. *Appl Phys Lett.* 2011;98: 092907.
- [16]. Buscaglia MT, Viviani M, Buscaglia V, Bottino C: Incorporation of Er³⁺ into BaTiO₃. *J Am Ceram Soc.* 2002;85: 1569 –1575
- [17]. Shannon RD: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographic. A* 1976;32: 751–762
- [18]. Tsur Y, Dunbar TD, Randall CA: Crystal and Defect Chemistry of Rare Earth Cations in BaTiO₃. *J Electroceram.* 2001;7: 25–34
- [19]. Denton AR, Ashcroft NW: Vegard's law. *Phys Rev. A* 1991;43: 3161–3164.