

Síntese e sinterização de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ dopado com metais de transição

Tárcio de Castro Silva, Jesiel Freitas Carvalho

Universidade Federal de Goiás (UFG), CEP: 74.690-900, Brasil

tarciosabbath@hotmail.com, carvalho@if.ufg.br

PALAVRAS-CHAVE: sillenita, BTO:Al 5 e 10%, cerâmicas fotorrefrativas.

1 INTRODUÇÃO

Os compostos da família sillenita (Sillen, 1937) de fórmula geral $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, onde M pode ser Ti, Si, Ge, e outros, possuem estrutura cúbica de corpo centrado e grupo espacial I23. Os cristais desta família são bastante estudados devido às suas propriedades, como piezoeletricidade, efeitos eletro e magneto-óptico, fotocondutividade e efeito fotocromico. Em especial, a combinação do efeito eletro-óptico com a fotocondutividade resulta no efeito fotorrefrativo, o qual consiste em uma mudança reversível do índice de refração do cristal induzida por iluminação (Frejlich, 2007), permitindo o registro e processamento de informações luminosas sob a forma de hologramas.

O efeito fotorrefrativo nos cristais sillenita é de grande interesse devido à variedade aplicações potencialmente promissoras, como o processamento de dados em tempo quase real (Buse, 1997). Dentre eles, o $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) é mais promissor devido a sua alta fotocondutividade, baixa atividade óptica, alto coeficiente eletro-óptico e melhor sensibilidade para a luz vermelha comparado a outros materiais fotorrefrativos da família sillenita (Valley et al., 1988).

As propriedades ópticas e elétricas destes materiais são altamente afetadas pela introdução intencional de impurezas, como por exemplo, os cristais dopados com manganês (Mn) e cromo (Cr) são de grande interesse devido ao forte efeito fotocromico. Apesar deste efeito reduzir a profundidade de penetração da luz no cristal, ele pode ser promissor em aplicações como gravação de grade fotocromica (Carvalho et al., 2005). Já a dopagem com o alumínio (Al) e gálio (Ga) este efeito não é observado. Por isso, o estudo da influência de impurezas sobre as propriedades ópticas e elétricas tem atraído grande interesse visando as aplicações em optoeletrônica, memórias holográficas, entre outros (Pachenko e Snezhnoi, 1993; Petrova et al., 1995).

O crescimento de monocristais de BTO é um processo difícil e oneroso. Por apresentar ponto de fusão incongruente, o cristal requer crescimento por puxamento a partir de solução em altas temperaturas (Top seeded solution growth - TSSG), uma variação da técnica de Czochralski (Miyazawa e Tabata, 1998). Nesta técnica a solução de partida possui estequiometria diferente daquela do cristal, o que torna o processo de puxamento lento e aumenta a possibilidade de formação de defeitos de crescimento, como *core*, estrias e inclusões, que comprometem a qualidade óptica final do cristal e encarecem o processo (Ferreira, 2008).

O desenvolvimento de novas técnicas de preparação de materiais cerâmicos tem possibilitando a obtenção de cerâmicas transparentes. Recentemente, grupos de pesquisas têm direcionados seus esforços para produção destes materiais de modo a substituir os monocristais em determinadas aplicações ópticas e eletro-ópticas (Rabinovitch et al.; 2003; Yagi et al.; 2006 e Messing, 2008).

Neste trabalho apresentaremos a síntese, a sinterização de cerâmicas de BTO dopadas com 5 e 10% em mol de alumínio (Al), o preparo de cerâmicas translúcidas ou transparentes e a caracterização estrutural destes materiais.

2 METODOLOGIA

2.1 Síntese do BTO

O material de partida foi obtido através de reação no estado sólido, onde se utilizou a estequiometria $6 \text{ Bi}_2\text{O}_3 : x \text{ TiO}_2 : (1-x)/2 \text{ Al}_2\text{O}_3$, na qual, os valores de x utilizados foram de 5 e 10% em mol de Al. Inicialmente, os óxidos são pesados, obedecendo a relação estequiométrica e levados à moagem em moinho de bolas. O processo de moagem foi realizado a seco e úmido com álcool isopropílico, para recuperação do pó.

Após a secagem do pó, este foi submetido a uma pré-síntese com rampa de aquecimento e resfriamento à taxa de 3°C por minuto e mantido em um patamar de 750°C por 10 horas, de acordo com o esquema da figura 1a.

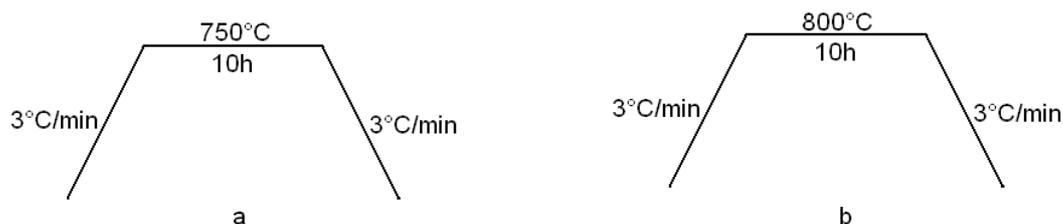


Figura 1. Tratamentos térmicos utilizados para síntese do BTO. Pré-síntese do BTO, figura 1a, e tratamento térmico final para síntese do BTO, figura 1b.

O pó foi novamente submetido ao processo de moagem a seco, e à úmido com álcool isopropílico. O processo final da síntese consiste no tratamento térmico com o patamar de 800°C durante 10 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de 3°C por minuto, conforme mostrado no esquema da figura 1b. Para a confirmação da obtenção do produto, foi realizada medidas de difração de raios-X pelo método do pó, utilizando o difratômetro SHIMADZU XRD – 6000 (Instituto de Química – UFG).

2.2 Prensagem das Pastilhas

Utilizando o pó obtido por reação do estado sólido, foram moldadas duas pastilhas, uma com 5% em mol de alumínio e outra com 10% em mol de alumínio. As pastilhas foram denominadas de BTO:Al 01.05, BTO:Al 01.10, onde 01 corresponde a numeração de cada pastilha e 05 e 10 correspondem ao percentual de dopagem em mol de alumínio. As pastilhas foram moldadas utilizando o pastilhador a vácuo (Figura 2), conformadas em uma prensa uniaxial, com pressão de 250MPa e, posteriormente, foram prensadas isostaticamente a 350MPa.



Figura 2. Pastilhador a vácuo.

2.3 Sinterização das Pastilhas

No processo de sinterização observa-se difusão de massa através da superfície, do volume e dos contornos de grãos. Este processo faz com que as partículas unidas durante a prensagem, se soldem e cresçam até formar uma massa compacta, de alta densidade, esperando-se que seja livre de poros. A sinterização é dependente das condições de temperatura e do tamanho original dos grãos, entre outros fatores.

Neste projeto, a sinterização das pastilhas foi realizada em duas etapas. A primeira consiste na sinterização a baixa pressão, utilizando bomba a vácuo (Adixen modelo Pascal 2005 SD) até atingir 10^{-5} torr. A sinterização em vácuo foi realizada seguindo o tratamento térmico mostrado na figura 3a. Neste, as amostras são aquecidas a uma taxa de $1,5^{\circ}\text{C}$ por minuto até atingir 300°C , onde permanecem 150 minutos. O objetivo desta etapa é a queima de material orgânico remanescente. A etapas posteriores de aquecimento e resfriamento são realizadas sob baixa pressão.

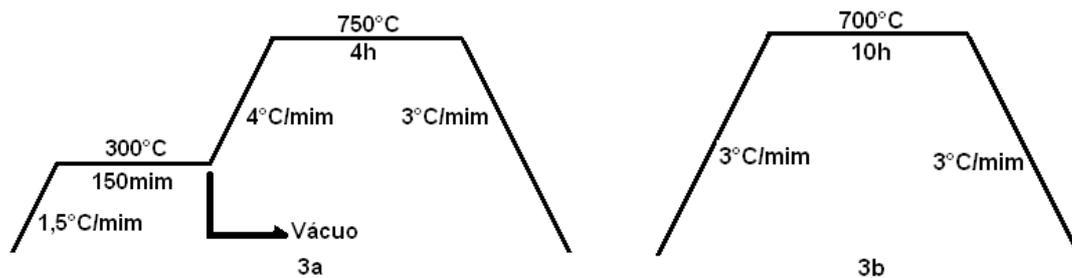


Figura 3. Programa de tratamento térmico das pastilhas BTO:Al 5 e 10%. Programa de tratamento em vácuo, figura 3a, e programa de tratamento térmico em atmosfera ambiente, figura 3b.

A segunda etapa de sinterização consiste na oxidação da amostra, que reverte a ação provocada pela baixa pressão. A sinterização em atmosfera ambiente foi realizada seguindo o tratamento térmico mostrado na figura 3b. As etapas de redução e oxidação foram realizadas em um forno EDG 10P-S F1700-I com um tubo cerâmico e flanges de refrigeração nas extremidades.

2.4 Medida de Densidade Relativa

A técnica de Arquimedes foi utilizada para as medidas de densidade das cerâmicas. Esta técnica consiste em medir o empuxo nas amostras ao mergulhá-las em um líquido de densidade conhecida (no caso, água) e calcular sua densidade. Tendo a densidade

da cerâmica, ela é comparada com a densidade teórica do BTO ($9,08\text{g/cm}^3$), resultando no que chamamos de densidade relativa dos corpos sinterizados.

A figura 4 mostra o aparato utilizado na medida de densidade relativa das cerâmicas.



Figura 4. Aparato utilizado para medir a densidade relativa.

Pode-se dividir o processo em três etapas. Na primeira etapa, as cerâmicas foram pesadas a seco sobre o prato assinalado por 1. A segunda etapa consiste na pesagem das massas úmidas, após duas horas imersas em água em ebulição. O objetivo desta etapa é medir a massa com líquido em seus poros abertos para descontar o empuxo na terceira etapa do método, que consiste em medir a massa das amostras imersas em água (no prato vazado, assinalado por 2), subtraída do empuxo do fluido com densidade conhecida (no caso, água).

Após as pesagens, as densidades relativas das pastilhas foram calculadas utilizando a seguinte equação:

$$\rho_r = \frac{m_s}{m_u - m_{ap}}$$

em que m_s é a massa seca, m_u é a massa úmida e m_{ap} , a massa aparente.

3 RESULTADOS

3.1 Síntese do BTO:Al 5 e 10%

O pó de BTO obtido foi analisado por difração de raios-X para verificar a formação da fase desejada. O resultado é mostrado na figura 5a e 5b, demonstrando que foi obtida a fase do BTO:Al 5 e 10%.

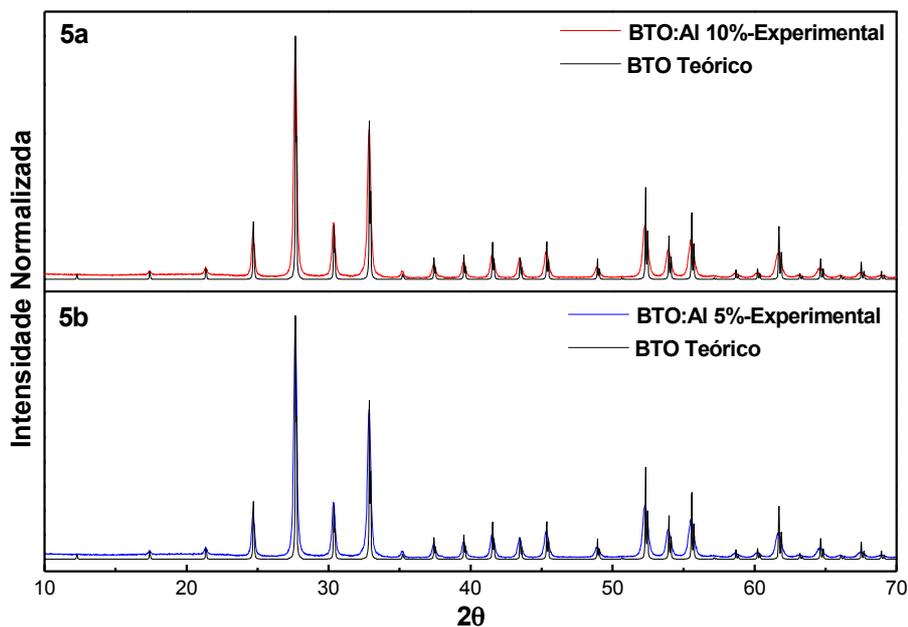


Figura 5. Difratomogramas do pó de BTO:Al 10% (figura 5a) e BTO:Al 5% (figura 5b).

3.2 Sinterização das pastilhas

As amostras submetidas no programa de sinterização em vácuo ficaram cobertas por uma fina camada de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ monoclinico, como mostrado na figura 6a e 6b, que foi identificada através da difração de raios-X, figura 7a e 7b. A formação do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ monoclinico está relacionada com a perda de Bi_2O_3 pelo BTO nas condições de altas temperaturas e baixa pressão durante a sinterização das amostras.

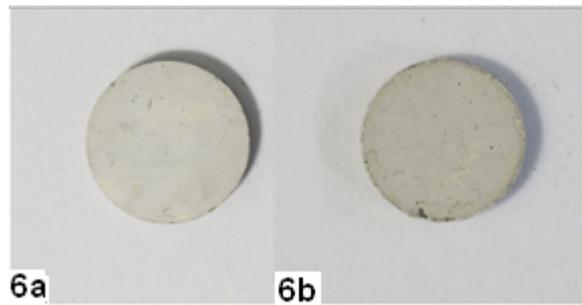


Figura 6. Resultado após sinterização em vácuo. As imagens mostram uma camada de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ monoclinico na cerâmica BTO:Al 5% (6a) e cerâmica BTO:Al 10% (6b).

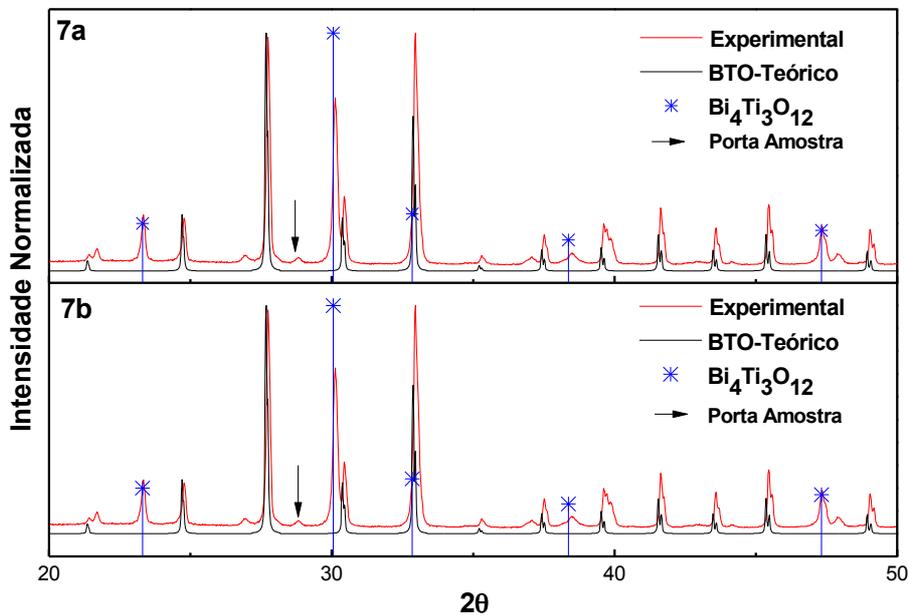


Figura 7. Difratomogramas da superfície das amostras BTO:Al 5%, figura 7a e BTO:Al 10%, figura 7b. Os picos em azul correspondem a formação de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ monoclinico.

Em experimentos preliminares visando o estudo da sinterização e obtenção de cerâmicas transparentes de BTO puro, houve a redução do corpo cerâmico após o processo de sinterização em vácuo. Esta redução ocorre devido à remoção do oxigênio da superfície dos grãos, favorecendo desta forma, a formação de bismuto metálico. Para a obtenção de cerâmicas transparentes, a redução é extremamente importante, pois, ela limita o transporte de massa entre os grãos, evitando seu crescimento e, conseqüentemente, permitindo que a

densificação ocorra acompanhada da minimização do risco de aprisionamento de poros no interior de grãos que coalescem durante o processo (Amaral; 2011).

Devido às possíveis falhas de calibração do forno, não foi observada a redução das cerâmicas BTO:Al 5% e 10%, como mostra os difratogramas da figura 8a e 8b. Nestes, observa-se apenas os picos de difração do BTO:Al 5 e 10%.

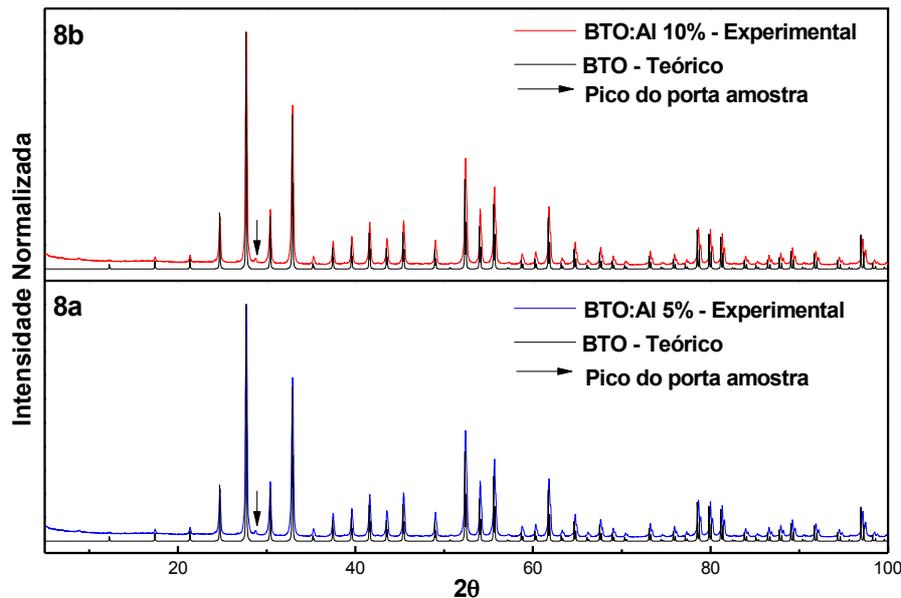


Figura 8. Difratogramas das faces dos corpos cerâmicos BTO:Al 5% (8a) e BTO:Al 10% figura (8b), após a remoção da camada de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Observa-se somente os picos de difração do BTO:Al 5 e 10%.

A figura 9 mostra o aspecto obtido após o programa de sinterização em vácuo. A figura 9a corresponde a amostra BTO:Al 5% e a figura 9b a amostra BTO:Al 10%.

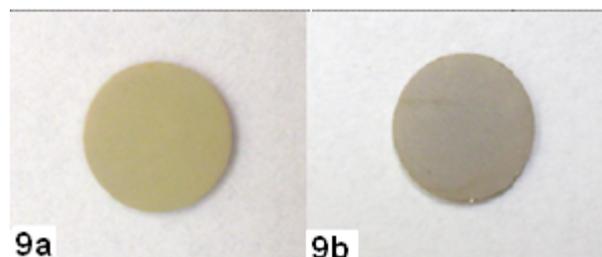


Figura 9. Amostras cerâmicas após o programa de sinterização em vácuo. As imagens mostram a não redução das cerâmicas BTO:AL 5 e 10%.

Após o processo de sinterização em atmosfera ambiente, não foi observado qualquer mudança no aspecto das cerâmicas. As medidas de densidade relativa para as amostras, obtiveram baixos valores, 95% para a cerâmica BTO:Al 5% e 97% para a cerâmica BTO:Al 10%, comparadas com as cerâmicas transparentes obtidas anteriormente, estas, obtiveram aproximadamente 100% de densidade relativa. No entanto, as amostras obtidas foram translúcidas, como mostra a figura 10.

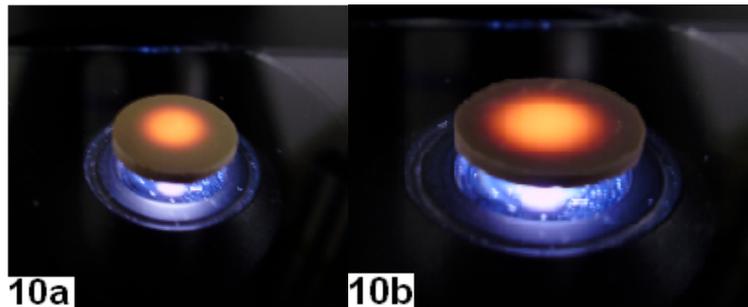


Figura 10. Imagens das cerâmicas BTO:Al 5% (figura 10a) e BTO:Al 10% (figura 10b) em um microscópio óptico.

4 CONCLUSÃO

A síntese do BTO:Al 5 e 10% foi obtida com sucesso, após tratamentos térmicos adequados. A não redução das amostras cerâmicas predominou para a não obtenção de cerâmicas transparentes, ocasionada pela baixa densidade relativa das amostras que, no entanto, foram translúcidas.

REFERÊNCIAS

SILLEN, L.G. Ark.Kemi.Mineral.Geol.,12A (1937)1.

BUSE, K. Appl. Phys. B: Lasers Opt. 64, 391 (1997).

FREJLICH, J. **“Photorefractive materials: fundamental concepts, holographic recording, and material characterization”**.1ª edição. Editora Wiley – Interscience.2007.

VALLEY,G.C.; KLEIN.M.B.; MULLEN,R.A.; RYTZ.D.; WESCHSLER.B.; Ann. Rev. Mater. Sci, 18 (1998) 165.

PETROVA, D.; GOSPODINOV, M.; SVECHTAROV, P.; Materials Research Bulletin. Vol.

30. No 10, pp. 1201-1206. 1995.

CARVALHO, J.F; HERNANDES, A.C; Crystal of Research Technology. 40. No. 9,847-851. 2005.

PACHENKO, T.; SNEZHNOI, G. V.; Physics Solid State. 35(11). 2945-2952. 1993

MIYAZAWA, S.; TABATA, T. Journal of crystal Growth, 191(1998)512-516.

FERREIRA, K. D. **Estudo de fases e crescimento de monocristais no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$** , Dissertação de mestrado, UFG, 2008.

MESSING, G. L.; STEVENSON. A. J.; Science. Vol. 322, p. 383-384, Oct. 2008.

RABINOVITCH, Y.; TETARD, D.; FAUCHER, M.D.; PHAM-THI, M., v. 24, p. 345-351, Feb 2003.

YAGI, H.; YANAGITANI, T.; TAKAICHI, K.; UEDA, K.; KAMINSKII, A.A. Japan, v. 29, p. 1258-1262, Sep 2006.

AMARAL, T.M.; **Estudos da Sinterização de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) visando obter cerâmicas transparentes**. Dissertação de mestrado, UFG, 2011.