

# CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA A ALTA TEMPERATURA DA CERÂMICA DE ÓXIDO NIOBATO DE ESTRÔNCIO E POTÁSSIO DOPADO COM NÍQUEL POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

D. H. M. Gênova\*; R. L. Grosso; M. A. L. Nobre; S. Lanfredi  
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT  
Universidade Estadual Paulista – UNESP  
Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB  
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF  
R. Roberto Simonsen 305, C. P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-900  
\*genovadh@gmail.com

## RESUMO

*Materiais óxidos isentos de chumbo, com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze, têm mostrado crescentes aplicações como promissores materiais ferroelétricos, despertando interesse na área de comunicação digital. Neste trabalho foram investigadas as propriedades elétricas da cerâmica de niobato de estrôncio e potássio dopado com níquel, de estequiometria  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ , preparado pelo método de moagem de alta energia. A caracterização elétrica foi realizada por espectroscopia de impedância, desde a temperatura ambiente até 690 °C, no intervalo de frequência de 500 mHz a 13 MHz. Os diagramas de impedância, obtidos no intervalo de temperatura investigado, mostraram a presença de dois semicírculos, o primeiro na região de alta frequência, associado à contribuição do grão e o segundo, na região de baixa frequência, atribuído ao contorno de grão. A condutividade do grão, em função da temperatura, segue a lei de Arrhenius. A evolução da condutividade elétrica do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  é discutida.*

Palavras-chave:  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ , espectroscopia de impedância, tetragonal tungstênio bronze.

## INTRODUÇÃO

Óxidos ferroelétricos isentos de chumbo, *lead free*, com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB) têm apresentado grande potencial de aplicações tecnológicas <sup>(1)</sup>. Estes compostos têm atraído interesse nos setores científicos e técnico-industriais, atuando como materiais para modulação de laser e multiplicidade de frequência, geração de segundo harmônico, aplicações em detectores piroelétricos e transdutores piezoelétricos <sup>(2)</sup>. Alguns óxidos polications da família TTB têm encontrado crescentes aplicações em telecomunicações em microondas, satélites e outros dispositivos relacionados, em particular na área de “*wireless telecommunication*”. Porém, a maioria desses materiais, com excelentes propriedades ferroelétricas e piezelétricas, são à base de chumbo. A toxicidade do chumbo tem levado ao aumento da demanda por materiais alternativos, menos agressivos ao meio ambiente.

Em geral, cerâmicas com estrutura TTB apresentam elevadas constantes dielétricas e alta polarização espontânea <sup>(3)</sup>. A flexibilidade estrutural e a versatilidade química propiciam, aos materiais com estrutura TTB, uma maior aplicabilidade, quando comparados com as perovskitas ferroelétricas <sup>(4)</sup>. A composição e a distribuição de cátions nos niobatos de estrutura TTB têm forte influência sobre as propriedades elétricas e dielétricas. Outros fatores como o processamento, estequiometria, homogeneidade química, textura e a densificação desses materiais podem influenciar suas propriedades elétricas <sup>(5)</sup>. Alguns niobatos com estrutura TTB têm sido desenvolvidos para aplicação eletro-óptica <sup>(6)</sup>.

Considerando o crescente interesse em aplicações em altas frequências, óxidos tungstênio bronze compõem uma classe importante de materiais ferroelétricos com aplicações em ressonadores, filtros, entre outros, pela elevada resposta dielétrica em torno de GHz .

Nos últimos anos, niobatos com estrutura tetragonal tungstênio bronze como  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  têm mostrado interessantes propriedades, principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina <sup>(7)</sup>. A estrutura tipo TTB pode ser considerada como uma derivada da perovskita clássica, onde uma ampla variedade de substituições de cátions é possível devido à presença de vários sítios intersticiais <sup>(8,9)</sup>. Em função do número de sítios, os niobatos TTB são candidatos naturais a estruturas hospedeiras. A estrutura

cristalina da fase TTB pode ser descrita pela fórmula química  $B_2A_4C_4Nb_{10}O_{30}$ , onde A, B e C correspondem aos diferentes sítios na estrutura TTB, sendo pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente. O tamanho destas cavidades decresce na ordem  $A > B > C$ . Nos compostos tipo TTB, metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos estão localizados nos sítios B e A, enquanto somente pequenos cátions como o  $Li^+$  são encontrados no sítio C <sup>(10)</sup>.

A Figura 1 mostra a representação esquemática da estrutura tetragonal tungstênio bronze do  $KSr_2Nb_5O_{15}$  e  $KSr_2(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15-\delta}$  <sup>(11)</sup>. De modo comparativo, observa-se que a dopagem com  $Ni^{3+}$  promove a distorção dos octaedros de  $NbO_6$ .

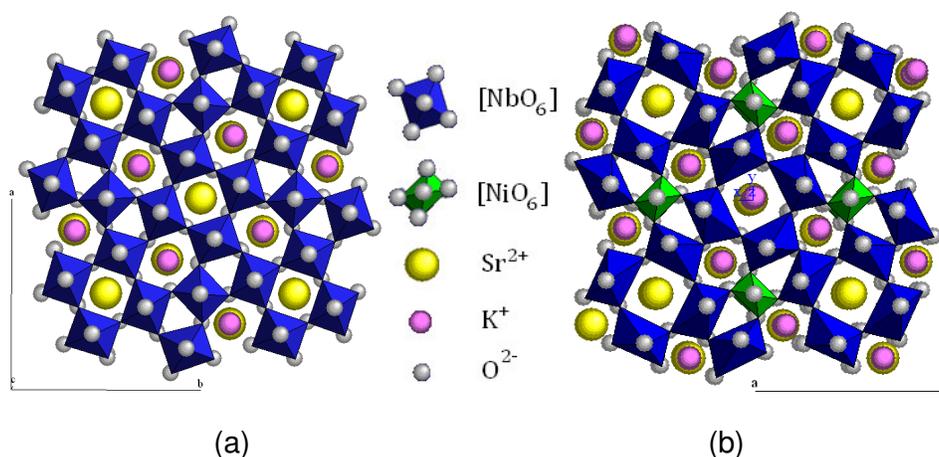
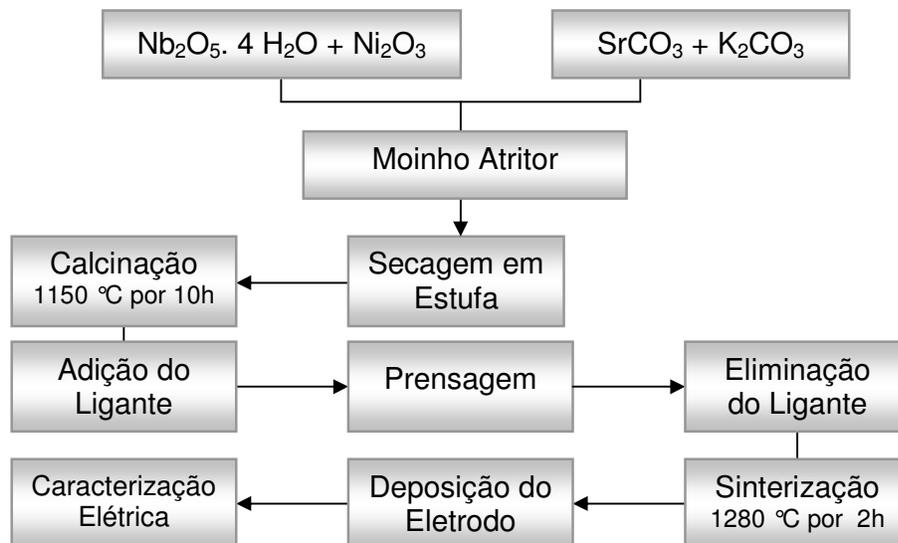


Figura 1. Representação esquemática da estrutura tetragonal tungstênio bronze das soluções sólidas: (a)  $KSr_2Nb_5O_{15}$  e (b)  $KSr_2(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15-\delta}$  <sup>(11)</sup>.

Neste trabalho foi investigado o comportamento elétrico da cerâmica de  $KSr_2(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15-\delta}$ , com estrutura TTB, preparada por moagem de alta energia. A caracterização elétrica da cerâmica de  $KSr_2(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15-\delta}$  foi realizada utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de  $KSr_2(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15-\delta}$  foram preparados por mistura mecânica de óxidos e carbonatos em um moinho mecânico de alta energia do tipo atritor <sup>(12)</sup>. A Figura 2 apresenta o Fluxograma das etapas de preparação das amostras cerâmicas para a caracterização elétrica.



**Figura 2.** Fluxograma de preparação da cerâmica de  $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ .

Os reagentes de partida utilizados para a preparação do pó precursor foram:  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . O pó precursor foi calcinado a  $1150\text{ °C}$  por 10 h, em atmosfera de oxigênio, obtendo-se pós nanométricos e monofásicos de  $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ . Em seguida, os pós de  $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  foram prensados uniaxialmente na forma de pastilhas. Para a compactação das amostras foi necessária a utilização de 2 % de ligante álcool polivinílico. A sinterização das amostras foi realizada a  $1280\text{ °C}$  durante 2 horas com uma taxa de aquecimento de  $2\text{ °C/min}$ , obtendo-se cerâmicas densas, em torno de 98 % da densidade teórica.

Para a caracterização elétrica das cerâmicas realizou-se a deposição dos eletrodos em faces opostas das amostras com aplicação de tinta de platina tipo TR-7905, marca Tanaka.

A espectroscopia de impedância tem sido aplicada como um dos instrumentos mais versáteis e sensíveis no estudo das propriedades específicas dos materiais como: propriedades elétricas, dielétricas, caracterização de defeitos e transições de fases <sup>(13-16)</sup>. Esta técnica constitui um dos meios mais completos de caracterização elétrica e dielétrica de materiais.

A modelagem dos dados de impedância é realizada usualmente através de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material. Os dados de impedância podem ser representados na forma de diagrama de impedância ou de Nyquist, o qual apresenta o oposto de parte

imaginária da impedância,  $-\text{Im}(Z^*)$ , em função da parte real,  $\text{Re}(Z^*)$ , para cada frequência medida.

De modo geral, os diagramas são constituídos por uma sucessão de semicírculos descentralizados por um ângulo  $\alpha$  em relação ao eixo das abscissas, podendo estar presentes também semi-retas inclinadas na região de baixas frequências, graficamente região mais à direita no gráfico ou região de maiores valores de resistência. Ainda, os diagramas de impedância denotam curvas características de associações de circuitos elétricos  $RC$  submetidos a uma diferença de potencial senoidal. Assim, a resposta elétrica pode ser modelada a partir de um circuito equivalente ou associação de circuitos.

A técnica de espectroscopia de impedância consiste em submeter a amostra a ser analisada a uma tensão senoidal  $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$  de frequência variável fornecendo como resposta a corrente  $I(t) = I_{\max} \exp(j\omega t + j\varphi)$ , onde  $\varphi$  é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente. A impedância complexa  $Z^*(\omega)$  pode então ser escrita segundo a equação:

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z^*) + j\text{Im}(Z^*) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (\text{A})$$

onde  $\text{Re}(Z^*)$  é a parte real,  $\text{Im}(Z^*)$  a parte imaginária da impedância  $Z$  e  $j$  é o operador imaginário  $\sqrt{-1}$ . Assim temos:

$$\text{Re}(Z^*) = Z'(\omega) = |Z| \cos \varphi \quad (\text{B})$$

$$-\text{Im}(Z^*) = Z''(\omega) = |Z| \sin \varphi \quad (\text{C})$$

Com o ângulo de fase:

$$\varphi = \text{arctg} \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (\text{D})$$

e portanto:

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (\text{E})$$

A caracterização elétrica das cerâmicas de  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  foi realizada por espectroscopia de impedância no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz, desde a temperatura ambiente até 690 °C, com um potencial aplicado de 500 mV,

utilizando-se um analisador de impedância Alpha N High Resolution Dielectric Analyzer da Novocontrol. A amostra foi colocada em um porta-amostras com a configuração de dois eletrodos. Para cada medida utilizou-se um tempo de estabilização térmica de 2 horas. As medidas de impedância do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  foram realizadas em um ciclo térmico (aquecimento-resfriamento). O ajuste dos diagramas de impedância obtidos foi realizado utilizando-se o programa Equivcrt<sup>(17)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3(a) mostra os diagramas de impedância do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  obtidos a várias temperaturas. Todos os diagramas mostram a formação de dois semicírculos. O primeiro semicírculo, na região de alta frequência, é associado à contribuição do grão e o segundo, na região de baixas frequências, associado à contribuição de contorno de grão. Em todas as temperaturas de medida, todos os semicírculos apresentaram algum grau de descentralização, com pequeno ângulo de depressão, ao invés de um semicírculo centrado sobre o eixo das abscissas. Este comportamento obedece ao formalismo de Cole-Cole<sup>(18)</sup>. A Fig. 3(b) mostra o diagrama de impedância do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  obtido a 600 °C com seu respectivo ajuste teórico, linha contínua.

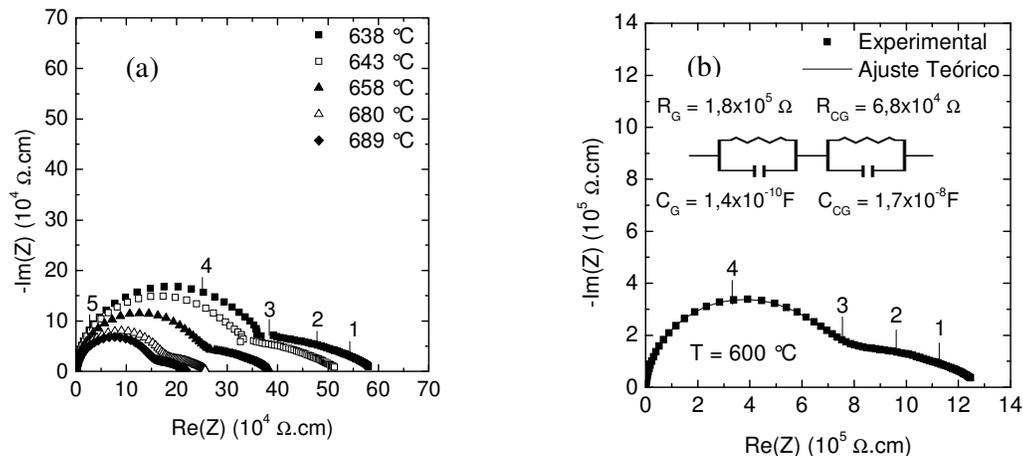


Figura 3. Diagramas de impedância da cerâmica de  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  obtido a várias temperaturas. (b) Ajuste do diagrama de impedância obtido a 600 °C com o respectivo circuito elétrico equivalente. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 equivalem ao  $\log_{10}$  da frequência de medida.

A resposta elétrica é bem representada por dois circuitos elétricos equivalentes *RC* em série. Um excelente acordo foi obtido entre dados experimentais e ajuste teórico.

A Figura 4 mostra o diagrama de Arrhenius da condutividade do grão do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ . A condutividade do grão segue a lei de Arrhenius:

$$\sigma_g = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (\text{F})$$

onde  $\sigma_0$  representa um fator pré-exponencial e  $E_a$ ,  $k$  e  $T$  são, respectivamente, a energia de ativação para condução, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta. Três regiões distintas podem ser identificadas no diagrama de Arrhenius, com energias de ativação aparente do processo de condução iguais a 0,63, eV, 0,94 eV e 1,06 eV. As temperaturas onde ocorrem as anomalias são em torno de 50, 160 e 473 °C. Essas anomalias podem estar associadas a fenômenos de transições de fases do tipo ordem-desordem ou mudança de grupo espacial. O mesmo comportamento foi encontrado no  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  para temperaturas acima de 316 °C.

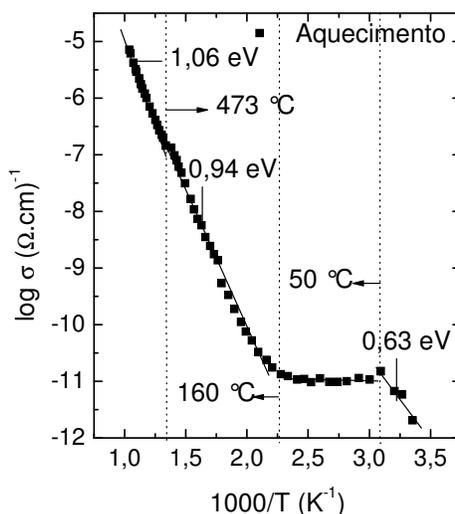


Figura 4. Diagrama de Arrhenius para condutividade elétrica do grão do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ .

Considerando o extenso intervalo de temperatura de transição do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  pode-se pensar que o fenômeno é influenciado por eventos físico-químicos, por exemplo, um processo de oxi-redução dos íons níquel.

A transição de fase na estrutura TTB é favorável devido ao caráter aberto da estrutura e o grande número de sítios vacantes. O mecanismo de condução do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  pode ser considerado do tipo *hopping*, devido às suas características envolvendo resistência com coeficiente de temperatura negativo. Este mecanismo requer que cátions de valências distintas ocupem os buracos octaédricos. No entanto, pode-se esperar que o maior número de defeitos ocorra no contorno de grão. Ainda, a anomalia observada em torno de 473 °C coincide com a temperatura onde é observado o aparecimento da contribuição do contorno de grão.

A Figura 5 mostra a evolução da resistividade do grão em função da temperatura. Uma diminuição acentuada da resistividade do grão, em torno de 6 ordens de magnitude, foi observada com o aumento da temperatura, desde a temperatura ambiente até 690 °C. Esse comportamento da resistência é típico de termistor com coeficiente de temperatura negativo (NTCR) <sup>(19)</sup>. Em geral, o comportamento NTCR está correlacionado a um mecanismo de condução do tipo *hopping* <sup>(19)</sup>. De acordo com a Figura 5, a curva da resistividade do grão do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  começa a decrescer a partir de 166,7 °C. A baixa temperatura, entre 160 e 50 °C é observado um patamar, mostrando pequena variação da resistividade com a temperatura. Duas anomalias com mudança de inclinação da curva ocorrem em torno de 294 °C e 473 °C.

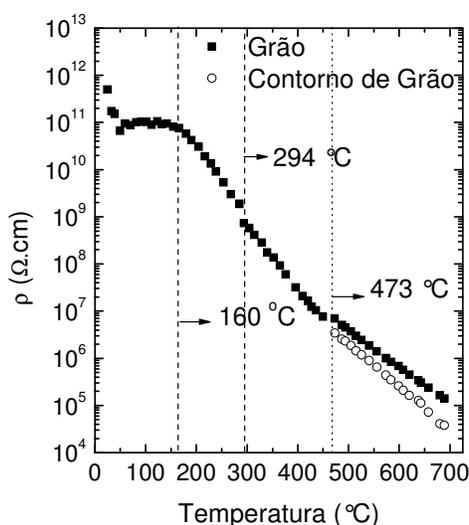


Figura 5. Curva de resistividade do grão e contorno de grão em função da temperatura.

Na temperatura da segunda anomalia identifica-se o início da formação de um segundo semicírculo nos diagramas de impedância, associado à contribuição do contorno de grão. Uma boa correlação é observada entre as curvas de resistividade do grão e contorno de grão.

A região da evolução linear da resistividade do grão do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-6}$  com a temperatura mostra uma característica intrínseca de material com resistência, possuindo um coeficiente de temperatura negativo (NTCR). A relação entre resistência e temperatura para um semiconductor com NTCR é expressa pela seguinte equação:

$$R_T = R_N \exp \left[ \beta \left( \frac{T_N - T}{TT_N} \right) \right] \quad (\text{G})$$

onde  $R_T$  é a resistência a temperatura  $T$ ,  $R_N$  é a resistência a temperatura  $T_N$  conhecida e  $\beta$  é um parâmetro característico do termistor. Reescrevendo e rearranjando os termos da Equação (C)  $\beta$  pode ser derivado por:

$$\beta = \left[ \left( \frac{TT_N}{(T_N - T)} \right) \right] \ln \left( \frac{R_T}{R_N} \right) \quad (\text{H})$$

A sensibilidade do termistor é definida pelo coeficiente de temperatura da resistividade  $\alpha$ , o qual pode ser expresso em função do parâmetro  $\beta$ , de acordo com a seguinte relação:

$$\alpha = \left( \frac{1}{R} \right) \left[ \frac{d(R)}{dT} \right] = -\frac{\beta}{T^2} \quad (\text{I})$$

De acordo com as equações (H) e (I) no intervalo entre 25 °C e 160 °C,  $\beta$  é igual a 1797 K e entre 473 e 690 °C,  $\beta$  é igual 8644 K. Os valores de  $\alpha$  calculados a 160 °C e 473 °C são iguais a  $-0,0096 \text{ K}^{-1}$  e  $-0,015 \text{ K}^{-1}$ , respectivamente.

## CONCLUSÃO

A partir da espectroscopia de impedância foi possível investigar as propriedades elétricas do grão do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ . A análise da resistividade em função da temperatura mostrou que o grão de  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  apresenta propriedades semicondutoras, com coeficiente de temperatura negativo de resistência. O mecanismo de condução é atribuído à condução do tipo *hopping*. Distintas energias de ativação, obtidas a partir da curva da condutividade elétrica do grão do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ , podem ser associadas a fenômenos de transição de fase e oxidação do cátion Ni.

## AGRADECIMENTOS

CNPq – PIBIC e FAPESP pelo apoio financeiro e a Novocontrol GmbH pelas facilidades.

## REFERÊNCIAS

- (1) D'YACHENKO, O. G. *et al.* Structure and properties of  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ , Ln = La, Ce and Nd compounds. ***Material Resource Bulletin***, v. 32, p. 409, 1997.
- (2) KARAKI, T. *et al.* Growth and optical properties of ferroelectric  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  single crystals. ***Japan Journal Applied Physics***, v. 37, p. 5277, 1998.
- (3) YANG, B. *et al.* Structural, dielectric and optical properties of barium strontium sodium niobate  $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  single crystals ***Journal of Physics D***, v. 37, p. 921–924, 2004.
- (4) GUO, R.; CROSS L. E.; BHALLA, A. S. Electric field-induced orthogonal polarization switching in morphotropic phase boundary  $\text{Pb}_{0.57}\text{Ba}_{0.43}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (PBN57) single crystals. ***Applied Optics***, v. 29, p. 904-906, 1990.
- (5) CHEN, R. Z. *et al.* Microstructural and dielectric properties of ceramic based on  $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  and  $\text{BaTiO}_3$ . In: ***Proceedings of the 13<sup>th</sup> IEEE international symposium on applications of ferroelectrics***, Nara, Japan, 28 maio – 01 jun. 2002, p. 251–254.
- (6) FERRIOL, M. Crystal growth and structure of pure and rare-earth doped barium sodium niobate (BNN). ***Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials***, v. 43, p. 221-244, 2001.

- (7) LANFREDI, S.; CARDOSO, C. X.; NOBRE, M. A. L. Crystallographic properties of  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . **Materials Science and Engineering B**, v. 112, p. 139–143, 2004.
- (8) TRIBOTTÉ, B.; HAUSSONNE, J. M.; DESGARDIN, G.  $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ -based Dielectric Ceramics Having the Tetragonal Tungsten Bronze Structure and Temperature-stable High Permittivity, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 1105-1109, 1999.
- (9) LANFREDI, S.; TRINDADE, L. R.; BARROS, A. R.; FEITOSA, N. R.; NOBRE, M. A. L. Síntese e Caracterização Estrutural do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze (TTB), **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 151-156, 2005.
- (10) ABRAHAMS, S. C.; JAMIESON, P. B.; BERNSTEIN, J. L. Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures III – potassium lithium niobate  $\text{K}_{(6-x-y)}\text{Li}_{(4+x)}\text{Nb}_{(10+y)}\text{O}_{30}$ . **Journal Chemical Physics**, v. 54, 2355, 1971.
- (11) LIMA, A. R. F. ; NOBRE, M. A. L. ; LANFREDI, S. . Investigação dos parâmetros estruturais da cerâmica de  $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15}$ -delta de estrutura tetragonal tungstênio bronze em função da temperatura de tratamento térmico. In: 52 CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2008, Florianópolis, SC.
- (12) Manual de instruções: Moinho Molinex Netzsch PE075, Netzsch do Brasil: Indústria – Comércio Ltda.
- (13) LANFREDI, S.; RODRIGUES, A. C. M. Impedance spectroscopy study of the electrical conductivity and dielectric constant of polycrystalline  $\text{LiNbO}_3$ . **Journal Applied Physics**, v. 86, n. 4, p. 2215, 1999.
- (14) LANFREDI, S.; DESSEMOND, L. RODRIGUES, A. C. M. Effect of porosity on the electrical properties of polycrystalline sodium niobate: I, electrical conductivity. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, p. 291-298, 2003.
- (15) MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy emphasizing solid material and systems. New York, **Wiley Interscience**, 1987.
- (16) BÖTTCHER, C. J. F. Theory of Electric Polarization. Amsterdam, **Elsevier Science**, 1978.
- (17) BOUKAMP, B. A. - **Manual de instruções: Equivalent circuit - EQUIVCRT Program**, v. 3, University of Twente-Holand, Enschede, p. 97, 1989.
- (18) COLE, KENNETH S.; COLE, ROBERT H. Dispersion and absorption in dielectrics: I. Alternating current characteristics. **Journal of Chemical Physics**, v. 9, p. 341–351, 1941.
- (19) NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Negative temperature coefficient thermistor based on  $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$  ceramic: an oxide semiconductor at high temperature. **Applied Physics Letter**, v. 82, n. 14, p. 2284-2286, 2003.

# ELECTRICAL CHARACTERIZATION AT HIGH TEMPERATURE OF THE CERAMIC OF POTASSIUM STRONTIUM NIOBATE OXIDE DOPED WITH NICKEL BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY

## ABSTRACT

Lead-free oxide materials with tetragonal tungsten bronze type structure have shown an increasing number of applications in technological areas as ferroelectric, pyroelectrics and piezoelectrics materials. In particular some expansion areas, as wireless telecommunications devices. In this work was investigated electrical properties of potassium strontium niobate ceramic doped with nickel of  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0.75}\text{Nb}_{4.25})\text{O}_{15-\delta}$  stoichiometry prepared by the high energy ball milling. Electrical characterization was performed by impedance spectroscopy, from room temperature up to 690 °C, in the frequency range from 500 mHz to 13 MHz. Impedance diagrams derived in the temperature range investigated show the presence of two semicircles. The first one at high frequency range was assigned to the grain contribution while the second one, at low frequency region, assigned to the grain boundary contribution. The grain conductivity as a function of temperature follows the Arrhenius' law. The evolution of the electrical conductivity of  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0.75}\text{Nb}_{4.25})\text{O}_{15-\delta}$  is discussed.

**Key-words:**  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0.75}\text{Nb}_{4.25})\text{O}_{15-\delta}$ , impedance spectroscopy, tetragonal tungsten bronze.