COMPORTAMENTO DIELÉTRICO DO ÓXIDO NIOBATO DE ESTRÔNCIO E POTÁSSIO DOPADO COM FERRO INVESTIGADO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

R.L. Grosso*; M.A.L. Nobre; S. Lanfredi Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT Universidade Estadual Paulista – UNESP R. Roberto Simonsen 305, C. P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-080 * robson lopes01@hotmail.com

RESUMO

Materiais óxidos, com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB), têm encontrado crescentes aplicações em tecnologia de ponta como materiais ferroelétricos, em particular na área de telecomunicações em microondas. Neste trabalho foi investigado o comportamento dielétrico da cerâmica ferroelétrica de niobato de estrôncio e potássio dopado com ferro com estequiometria $KSr_2(FeNb_4)O_{15-\delta}$, de estrutura TTB, preparados pelo método de moagem de alta energia. A caracterização dielétrica foi realizada por espectroscopia de impedância no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz, desde a temperatura ambiente até 300 °C. Elevados valores de permissividade, em torno de 2000, foram obtidos à temperatura ambiente para a cerâmica de $KSr_2(FeNb_4)O_{15-\delta}$. A permissividade dielétrica em função da frequência mostrou um fenômeno de dispersão abaixo de 1 kHz, o qual aumenta com o aumento da temperatura. O parâmetro tangente das perdas mostrou uma dispersão à baixa frequência. O comportamento dielétrico do $KSr_2(FeNb_4)O_{15-\delta}$ é discutido.

Palavras-chaves: KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}, espectroscopia de impedância, tetragonal tungstênio bronze, propriedades dielétricas.

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos com estrutura Tetragonal Tungstênio Bronze (TTB) fazem parte de uma importante classe de compostos dielétricos, que apresentam interessantes propriedades ferroelétricas, piroelétricas, piezelétricas e ópticas não lineares. Estas propriedades tornam estes materiais como um grande potencial tecnológico para aplicações industriais, tais como: transdutores, atuadores, capacitores, sensores piroelétricos, dispositivos eletro-ópticos e de memória ⁽¹⁾.

A maioria dos estudos, realizados em materiais com estrutura TTB, têm sido focados, em especial, nas suas propriedades ferroelétricas ⁽²⁻⁵⁾. Recentemente, devido ao rápido progresso na área de telecomunicações, desenvolvimento de satélites e outras tecnologias relacionadas, alguns óxidos paraelétricos à base de metais alcalinos terrosos, como Ba₂La(Ti₂Ta₃)O₁₅, Ba_{1,5}Nd_{1,5}(Ti_{2,5}Nb_{2,5})O₁₅ e Sr₂Nd(Ti₂Ta₃)O₁₅, com alta constante dielétrica, têm atraído a atenção, devido à utilização desses compostos na miniaturização de dispositivos microeletrônicos ⁽⁶⁾.

Embora a grande maioria dos compostos TTB apresente caráter semicondutor, materiais com composição (Ba/Sr/Ca/La)_{0,6}M_xNb_{1-x}O_{3-δ} (M = Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Ti, Sn) têm apresentado comportamento elétrico adequado para aplicação como ânodo de células a combustível de óxidos sólidos (CCOS, mais conhecido pela sigla em inglês, SOFC, que significa *Solid Oxide Fuel Cell*) devido à considerável condutividade eletrônica e adicional contribuição iônica ^(7,8). Interessante ressaltar que a substituição de íons Pb²⁺ por Li⁺ promove o caráter condutor ao Pb₅Ta₁₀O₃₀ ⁽⁹⁾. Essas características demonstram a grande variedade de compostos e soluções sólidas da família TTB, que podem ser obtidos com as mais distintas propriedades.

A estrutura TTB consiste em sítios octaédricos distorcidos de MO_6 arranjados de forma a criar túneis tetraedrais e pentagonais favoráveis à substituição por outros cátions e túneis trigonais, os quais na maioria dos compostos encontram-se vacantes ⁽¹⁰⁻¹³⁾. Esta estrutura pode ser descrita pela fórmula geral $A_2BC_2M_5X_{15}$ (X = O, F) onde A, B e C denotam os diferentes sítios da estrutura TTB, pentagonais, tetraedrais e trigonais, respectivamente. O tamanho desses sítios decresce seguindo a ordem A > B > C. Dessa forma, os sítios tetraedrais e pentagonais são ocupados por cátions grandes como, por exemplo, Na⁺, K⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, La³⁺ e Bi³⁺, e os sítios trigonais são ocupados por pequenos cátions como o Li⁺ e Ni^{2+ (10)}. Nos centros dos octaedros encontram-se cátions pequenos com maior valência, tais como: W⁶⁺, Mo⁶⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, V⁵⁺, Ti⁴⁺, Fe³⁺ e outros ⁽¹⁰⁾.

Um óxido ferroelétrico de especial interesse, pertencente à classe TTB, é o óxido niobato de estrôncio e potássio, de estequiometria KSr₂Nb₅O₁₅ ^(2,11-13). Entretanto, há pouca informação sobre as propriedades elétricas e dielétricas deste composto na literatura.

Neste trabalho foi investigado o comportamento dielétrico da cerâmica ferroelétrica de niobato de estrôncio e potássio dopado com ferro com estequiometria KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}, de estrutura TTB, preparado pelo método de moagem de alta energia. A caracterização elétrica foi realizada por espectroscopia de impedância.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós monofásicos e nanométricos de KSr₂(FeNb₄)O₁₅₋₈ foram preparados por mistura mecânica de óxidos e carbonatos em um moinho mecânico de alta energia do tipo atritor ^(11,12). Os reagentes de partida utilizados para a preparação do pó precursor foram: óxido de nióbio tetrahidratado (Nb₂O₅.4H₂O), carbonato de potássio (K₂CO₃), carbonato de estrôncio (SrCO₃) e óxido de ferro III (Fe₂O₃). Após calcinação do precursor a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de oxigênio, obteve-se a fase KSr₂Nb₅O₁₅, relacionada com a ficha JCPDS 34-0108, de grupo espacial P4bm (No 100). Em seguida, o pó foi prensado uniaxialmente na forma de pastilhas e então sinterizado a 1250 °C durante 2 horas com uma taxa lenta de 2 °C/min, obtendo-se cerâmicas densas, em torno de 97 % 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 temperatura de cura das amostras foi de 800 °C durante 30 minutos.

A Figura 1 mostra o fluxograma das etapas de preparação das amostras cerâmicas para a caracterização elétrica.



Figura 1. Fluxograma das etapas de preparação do KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}.

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 ^(14,15). A grande vantagem da técnica de espectroscopia de impedância é a possibilidade de caracterizar diferentes regiões eletricamente ativas dos materiais, tanto de modo qualitativo quanto quantitativo com elevada precisão.

O estudo da impedância de um material cerâmico permite separar as contribuições elétrica e dielétrica do grão do material dos diferentes defeitos microestruturais presentes, como contorno de grão, poros, fissuras e segunda fase, e das interfaces entre o material e os eletrodos ^(16,17).

Os dados de impedância podem ser derivados para permissividade complexa $\epsilon^*(\omega)$ através da seguinte equação:

$$\varepsilon^{*}(\omega) = 1/(j\omega C_0 Z^{*}) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$$
 (A)

onde $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ são, respectivamente, as parte real e imaginária da permissividade. Os valores de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ podem ser extraídos através dos dados de impedância de acordo com as seguintes relações:

$$\varepsilon'(\omega) = \operatorname{Im}(Z^*)/Z^2(\omega\varepsilon_0 L/A) \tag{B}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \operatorname{Re}(Z^*)/Z^2(\omega\varepsilon_0 L/A) \tag{C}$$

onde Z é o módulo da impedância, L é a espessura da amostra e A é a área do eletrodo.

Um método alternativo para o cálculo da constante dielétrica é a partir da evolução do oposto da parte imaginária da impedância -Im(Z) em função do inverso da freqüência angular ω , no intervalo de altas frequências (10⁵ a 1,3x10⁷ Hz) segundo a relação ⁽¹⁸⁾:

$$-\operatorname{Im}(Z) = \frac{1}{jC_{e}\omega}$$
(D)

onde *j* é o operador complexo e C_e é a capacitância específica.

A Figura 2 mostra, como exemplo, a evolução do oposto da parte imaginária da impedância, -Im(Z), em função de $1/\omega$ da cerâmica de $KSr_2(FeNb_4)O_{15-\delta}$ a 200 °C. No intervalo de alta frequência a variação de -Im(Z) em função de $1/\omega$ é descrita por uma reta com coeficiente de correlação $\ge 0,9999$. A partir da inclinação da reta obtém-se o valor da capacitância específica para cada temperatura de medida.



Figura 2. Evolução de –Im(Z) em função de 1/ω da cerâmica de KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} a 200 °C.

A partir do valor da capacitância obtém-se a permissividade relativa através da Equação:

$$\varepsilon_r = \frac{C_{\theta}}{\varepsilon_0} x \frac{L}{A}$$
(E)

onde ε_0 é a permissividade do vácuo ($\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12}$ F/m), C_e é a capacitância específica, *L* é a espessura do material e *A* é a área do eletrodo depositado na superfície da amostra.

A caracterização elétrica das cerâmicas de KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} foi realizada por espectroscopia de impedância no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz, desde a temperatura ambiente até 300 °C, com um potencial aplicado de 500 mV, utilizandose 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra a permissividade relativa do KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}, calculada a partir das Equações (D) e (E), em função da temperatura. Um elevado valor de permissividade, em torno de 2000, foi obtido à temperatura ambiente para a cerâmica de KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}. Esse valor é muito superior ao encontrado em outros compostos com estrutura tetragonal tungstênio bronze, como pode ser observado na Tabela 1. A Tabela 1 apresenta a permissividade relativa aproximada, à temperatura ambiente, de alguns compostos com estrutura TTB. Cabe ressaltar que os parâmetros dielétricos dos materiais são fortemente influenciados pela etapa de preparação. Em relação ao niobato de estrôncio e potássio, a dopagem com ferro dobrou o valor da permissividade à temperatura ambiente.



Figura 3. Permissividade relativa do KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} em função da temperatura.

Tabela	1.	Permissividade	relativa	(ε _r),	à	temperatura	ambiente,	de	alguns	óxidos
		cerâmicos da fa	amília TT	В.						

Cerâmica com Estrutura TTB	ε _r a 25 °C
NaBa ₂ Ta ₅ O ₁₅ ⁽¹⁹⁾	40
NaBa ₂ Nb ₅ O ₁₅ ⁽¹⁹⁾	70
Ba ₅ Sm(Ti ₃ Nb ₇)O ₃₀ ⁽¹⁴⁾	200
$Sr_4Ln_2(Ti_4Ta_6)O_{30}$ (Ln = Nd e Sm) ⁽⁶⁾	240
Ba ₃ Na _{2,5} Pr _{0,5} Nb ₁₀ O ₃₀ ⁽³⁾	840
KSr ₂ Nb ₅ O ₁₅ ⁽²⁾	1000
Ba _{2,6} Na _{2,7} La _{0,7} Nb ₁₀ O ₃₀ ⁽³⁾	1400

A Figura 4 mostra a evolução dos parâmetros $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$, obtidos respectivamente a partir das Equações (B) e (C), com a frequência a várias temperaturas de medida. Uma dispersão na curva da permissividade real $\varepsilon'(\omega)$, na região de baixas frequencias (Figura 4a), é observada com o aumento da temperatura em todo o intervalo de medida. Em geral, essas dispersões, normalmente observadas em materiais dielétricos, são associadas a um mecanismo de condução do tipo *hopping* ^(20,21). A altas freqüências, (>1 kHz) a permissividade mostrou-se independente da frequência. Nenhum pico foi observado na curva da Figura 4a, em todo o intervalo de frequência investigado, o que pode indicar que não ocorre o fenômeno relacionado à polarização de rede, com formação de dipolos.

A curva da permissividade imaginária $\varepsilon''(\omega)$ em função da frequência é mostrada na Figura 4b. Uma diminuição de $\varepsilon''(\omega)$ é observada com o aumento da frequência em todas as temperaturas de medida. Elevados valores de $\varepsilon''(\omega)$ são observados com o aumento da temperatura a baixas frequências. O grau de dispersão da permissividade imaginária diminui para frequências maiores que 1 kHz.

Dispersões na curva da permissividade, a baixas frequências, podem estar associadas à presença de defeitos na estrutura cristalina ⁽²²⁾.



Figura 4. Permissividade complexa em função da frequência a várias temperaturas: (a) parte real e (b) imaginária.

A estrutura TTB exibe um grande número de sítios atômicos vacantes, proporcionando uma grande mobilidade estrutural e a capacidade de formação de soluções sólidas ^(10,11,13). A substituição de cátions Nb⁵⁺ por Fe³⁺ promove certo grau de desordem estrutural e distorções dos octaedros de nióbio, como pode ser observado na Figura 5. A Figura 5 mostra as representações estruturais do KSr₂Nb₅O₁₅ e KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} obtidas pelo programa CaRine Crystallography 3.1[®] ⁽²³⁾. A desordem e as distorções promovidas pela dopagem influenciam diretamente nas propriedades dielétricas do material.



Figura 5. Representações das estruturas tetragonal tungstênio bronze do KSr₂Nb₅O₁₅ e KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} ao longo do eixo *c*.

A Figura 6 mostra a curva da tangente das perdas, tan $\delta = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega)$, em função da temperatura, a várias frequências. Todas as curvas mostram um comportamento similar em temperaturas abaixo de 100 °C. Entretanto, para temperaturas acima de 100 °C, um aumento das perdas é observado. Uma diminuição da magnitude das perdas ocorre com o aumento da frequência. Este fenômeno de dispersão, identificado na curva tan $\delta(\omega)$ em função da frequência, pode ser associado às perdas por condução ^(20,21), característico a baixas frequências.



Figura 6. Evolução da tangente das perdas tan δ com a temperatura a várias frequências.

CONCLUSÃO

A técnica de moagem de alta energia mostrou-se adequada para a obtenção de nanopós monofásicos de KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}. A partir da espectroscopia de impedância foi possível investigar as propriedades dielétricas da cerâmica de niobato de estrôncio e potássio dopado com ferro. A permissividade dielétrica do KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} apresentou um valor de 2000 à temperatura ambiente. As perdas dielétricas, observadas a baixas freqüências, podem ser associadas a fenômenos de condução. O comportamento dielétrico mostra que o KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} apresenta um potencial para aplicações na região do microondas.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro e a Novocontrol GmbH pelas facilidades.

REFERÊNCIAS

⁽¹⁾ KARAKI, T.; MIYASHITA, K.; NAKATSUJI, M.; ADACHI, M. Growth and optical properties of ferroelectric K₃Li₂Nb₅O₁₅ single crystals. Japan Journal Applied Physics, v. 37, p. 5277, 1998.

- ⁽²⁾ GIESS, E. A.; BURNS, G.; O'KANE, D. F.; SMITH, A. W. Ferroelectric and optical properties of KSr₂Nb₅O₁₅. **Applied Physics Letters**, v. 11, n. 7, p. 233-234, 1967.
- ⁽³⁾ SUBBA RAO, P. S. V.; SAMBASIVA RAO, K.; BHANUMATHI. Dielectric behaviour of modified ferroelectric Ba₄Na₂Nb₁₀O₃₀ ceramics. Journal of Materials Science Letters, v. 6, p. 299-300, 1987.
- ⁽⁴⁾ SHANMING, K. E.; HUIQING, F.; HUANG, H.; CHAN, H. L. W.; YU, S. Dielectric, ferroelectric properties, and grain growth of Ca_xBa_{1-x}Nb₂O₆ ceramics with tungsten-bronzes structure. **Journal of Applied Physics**, v. 104, p. 024101 2008.
- ⁽⁵⁾ RAVEZ, J.; SIMON, A. Some solid state aspects of lead-free relaxor ferroelectrics. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 162, p. 260-265, 2001.
- ⁽⁶⁾ ZHANG, H.; LIU, Z. Q.; FANG, L.; DIAO, C. L.; YUAN, R. Z. Structural and dielectric properties of $Sr_4Ln_2Ti_4Ta_6O_{30}$ (Ln = Nd and Sm) ceramics. **Materials Letters**, v. 56, p. 2634-2637, 2005.
- ⁽⁷⁾ SLATER, P. R.; IRVINE, J. T. S. Synthesis and electrical characterisation of the tetragonal tungsten bronze type phases, (Ba/Sr/Ca/La)_{0,6}M_xNb_{1-x}O_{3-δ} (M = Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Sn): evaluation as potential anode materials for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 124, p. 61–72, 1999.
- ⁽⁸⁾ SLATER, P. R.; IRVINE, J. T. S. Niobium based tetragonal tungsten bronzes as potential anodes for solid oxide fuel cells: synthesis and electrical characterisation. **Solid State Ionics**, v. 120, p. 125–134, 1999.
- ⁽⁹⁾ HORNEBECQ, V.; RÉAU, J. M.; RAVEZ, J. New Li⁺ ferroelectric conductors with tetragonal tungsten bronze structure. **Solid State Ionics**, v. 127, p. 231-240, 2000.
- ⁽¹⁰⁾ SIMON, A., RAVEZ, J. Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, p. 1268-1276, 2006.
- ⁽¹¹⁾ LANFREDI, S.; CARDOSO, C. X.; NOBRE, M. A. L. Crystallographic properties of KSr₂Nb₅O₁₅. **Materials Science and Engineering B**, v. 112, p. 139–143, 2004.
- ⁽¹²⁾ 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.

- ⁽¹³⁾ BELGHITI, H. E. A.; SIMON, A.; GRAVEREAU, P.; VILLESUZANNE, A.; ELAATMANI, M.; RAVEZ, J. Ferroelectric and crystallographic properties of the Sr_{2-x}K_{1+x}Nb₅O_{15-x}F_x solid solution. **Solid State Sciences**, v. 4, p. 933-940, 2002.
- ⁽¹⁴⁾ GANGULY, P.; JHA, A. K.; DEORI, K. L. Complex impedance studies of tungstenbronze structured Ba₅SmTi₃Nb₇O₃₀ ferroelectric ceramics. Solid State Communications, v. 146, p. 472-477, 2008.
- ⁽¹⁵⁾ 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.
- ⁽¹⁶⁾ LANFREDI, S.; GROSSO, R. L.; ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M.; NOBRE, M. A. L. Comportamento elétrico a alta temperatura de termistor cerâmico alfa-Fe₂O₃ com coeficiente de temperatura negativo. **Cerâmica**, v. 54, p. 443-450, 2008.
- ⁽¹⁷⁾ BEHERA, B.; NAYAK, P.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural and impedance properties of KBa₂V₅O₁₅ ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 401-410, 2008.
- ⁽¹⁸⁾ NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Phase transition in sodium lithium niobate polycrystal: an overview based on impedance spectroscopy. **Journal Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, p. 1999-2006, 2001.
- ⁽¹⁹⁾ BEHERA, B.; NAYAK, P.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural, dielectric and electrical properties of NaBa₂X₅O₁₅ (X=Nb and Ta) ceramics. **Materials Letters**, v. 59, p. 3489-3493, 2005.
- ⁽²⁰⁾ NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Dielectric loss and phase transition of sodium potassium niobate ceramic investigated by impedance spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 78, p. 529-538, 2003.
- ⁽²¹⁾ NOBRE, M.A.L., LANFREDI, S. Dielectric spectroscopy on Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ ceramic: an approach based on the complex impedance. Journal Physics and Chemistry of Solids, v. 64, p. 2457-2464, 2003.
- ⁽²²⁾ NOBRE, M.A.L., LANFREDI, S. Dielectric properties of Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ ceramics at high temperature. **Materials Letters**, v. 47, p. 362-366, 2001.
- ⁽²³⁾ BOUDAIS, C.; MONCEAU, D. CaRIne Crystallography 3.1[®], 1989-1998, France.

DIELECTRIC BEHAVIOR OF THE POTASSIUM STRONTIUM NIOBATE OXIDE DOPED WITH IRON INVESTIGATED BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY

ABSTRACT

Oxide materials with tetragonal tungsten bronze (TTB) type structure have found increasing applications in technologic sectors as ferroelectric materials, in particular in the wireless telecommunication. In this work was investigated the dielectric behavior of the ferroelectric ceramic of potassium strontium niobate doped with iron of KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} stoichiometry, with TTB structure, prepared by conventional method from high energy ball milling. Dielectric characterization was performed by impedance spectroscopy in the fequency range from 5 Hz to 13 MHz, from room temperature up to 300 °C. High permittivity values, around 2000, were obtained at room temperature for the KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} ceramic. Dielectric permittivity as a function of frequency showed a dispersion phenomenon below 1 kHz, which increase with temperature increasing. The tangent loss parameter showed a dispersion at low frequency. Dielectric behavior of KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} is discussed.

Key-words: $KSr_2(FeNb_4)O_{15-\delta}$, impedance spectroscopy, tetragonal tungsten bronze, dielectric properties.