EFEITO DA DOPAGEM NÃO ISOVALENTE SOBRE A PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA DE CERÂMICA DE NIOBATO DE POTÁSSIO E ESTRÔNCIO

S. Lanfredi*; D. H. M. Gênova; M. A. L. Nobre 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 **silvania@fct.unesp.br*

RESUMO

Materiais óxidos isentos de chumbo, com estrutura tipo tungstênio bronze, têm atraído interesse em áreas de comunicação digital de base móvel ou fixa. Neste trabalho foram investigadas as propriedades dielétricas das cerâmicas de $KSr_2(MNb_4)O_{15-5}$, onde M = Nb, Fe e Ni, preparadas pelo método de moagem de alta energia. A caracterização dielétrica foi realizada por espectroscopia de impedância, desde a temperatura ambiente até 690 °C, no intervalo de frequência de 500 mHz a 13 MHz. A substituição de 1/5 de átomo de nióbio por átomo de ferro, na estrutura hospedeira do $KSr_2Nb_5O_{15}$, mostrou um aumento dos valores de permissividade em todo intervalo de temperatura investigado, duplicando seu valor para 2000 à temperatura ambiente. A solução sólida com níquel mostrou valores similares ao do $KSr_2Nb_5O_{15}$ (1000) à temperatura ambiente. A evolução da permissividade do $KSr_2Nb_5O_{15}$ com a dopagem com metais de transição é discutida.

Palavras-chave: niobatos, permissividade dielétrica, espectroscopia de impedância, tungstênio bronze

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos com estrutura tipo Tungstênio Bronze (TB), assim como os materiais com estrutura perovskita, possuem alta constante dielétrica, alta polarização, propriedades ferroelétricas e piezoelétricas⁽¹⁾.

A estrutura TB pode ser descrita pela fórmula geral $[(A_1)_2(A_2)_4(C)_4][(B_1)_2(B_2)_8]O_{30}$, onde o sítio A normalmente é preenchido por cátions divalentes e trivalentes e os sítios B por átomos pentavalentes.

Essa estrutura consiste de um arranjo complexo de octaedros BO₆ distorcidos de modo que três tipos de interstícios diferentes (A, B e C) são disponíveis para substituições de cátions metálicos ⁽²⁾, como mostra a Figura 1.



Figura 1. Exemplo de uma estrutura tipo tungstênio bronze (TB) observada ao longo do eixo ferroelétrico c. O símbolo "a" representa os octaedros NbO₆. Os sítios A, B e C estão situados em um plano a c/2 acima dos íons Nb^{5+ (2)}.

Dessa forma, a composição e a distribuição de cátions metálicos nos diferentes interstícios da estrutura TB tem forte influência nas propriedades físicas desses materiais, tais como as propriedades ferroelétricas, eletro-ópticas, piroelétricas, elétricas e dielétricas. Na região ferroelétrica, niobatos do tipo TB possuem elevada polarização espontânea à temperatura ambiente (20-40) μ C/cm² ao longo do eixo *c*. Além disso, outros fatores como o processamento, estequiometria, homogeneidade química, textura e a densificação desses materiais podem influenciar suas propriedades elétricas.

Óxidos com estrutura tipo TB, similar aos óxidos K_xWO_3 e Na_xWO₃ (x<1), têm encontrado aplicações em tecnologia de ponta, seja como materiais monocristalinos ou policristalinos ^(3,4). 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 piezelétricos ⁽⁵⁾. Além destas propriedades, os materiais niobatos TB exibem grande potencial para aplicação como materiais dielétricos em filmes e capacitores. Nos últimos anos, com o desenvolvimento da tecnologia digital e funcionamento de componentes para frequências cada vez maiores, um novo tipo de capacitor (aliado a novos processos de fabricação e integração) tem sido necessário. Estes capacitores apresentam alta permissividade (1000-10000), tensão de trabalho elevada (12 a 50V) e baixas perdas dielétricas com frequência de operação de até 50 GHz. De forma geral, cerâmicas dielétricas de alto desempenho, apresentam-se como importantes materiais para ressonadores, capacitores e filmes.

Alguns óxidos policátions da família TB têm encontrado crescentes aplicações em telecomunicações em microondas, satélites e outros dispositivos relacionados, em particular na área de "*wireless telecommunication*". Entretanto, a maioria desses materiais é à base de chumbo. Materiais contendo chumbo são amplamente utilizados pela indústria eletroeletrônica em atuadores, transdutores e outros componentes eletromecânicos, devido às suas excelentes propriedades ferroelétricas e piezelétricas. Porém, a toxidez do chumbo tem levado ao aumento da demanda por materiais alternativos menos agressivos ao meio ambiente.

A maioria dos estudos, realizados em materiais com estrutura TB, tem sido focada, em especial, nas suas propriedades ferroelétricas ⁽⁶⁾. 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 $Ba_2La(Ti_2Ta_3)O_{15}$, $Ba_{1,5}Nd_{1,5}(Ti_{2,5}Nb_{2,5})O_{15}$ e $Sr_2Nd(Ti_2Ta_3)O_{15}$, com alta constante dielétrica, têm atraído a atenção, devido à utilização desses compostos na miniaturização de dispositivos microeletrônicos.

Este trabalho tem como objetivo a preparação e a caracterização dielétrica, por espectroscopia de impedância, de cerâmicas de estrutura tungstênio bronze de estequiometria $KSr_2(MNb_4)O_{15-\delta}$, onde M = Nb, Fe e Ni.

1698

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de $KSr_2(MNb_4)O_{15-\delta}$, com M = Nb, Fe, e Ni, foram preparados por mistura mecânica de óxidos e carbonatos, pelo método de moagem de alta energia ⁽⁷⁾, em um moinho mecânico de alta energia do tipo atritor. A Figura 2 apresenta o Fluxograma das etapas de preparação das amostras cerâmicas para a caracterização elétrica.



Figura 2. Fluxograma de preparação das cerâmicas de KSr₂(MNb₄)O₁₅₋₅.

Os reagentes de partida utilizados para a preparação do pó precursor foram: Nb₂O₅.4H₂O, M₂O₃, onde M = Fe e Ni, SrCO₃ e K₂CO₃. O pó precursor foi calcinado a 1150 °C por 10 h, em atmosfera de oxigênio, obtendo-se pós nanométricos e monofásicos de KSr₂(MNb₄)O_{15- δ}. Em seguida, os pós de KSr₂(MNb₄)O_{15- δ} foram prensados uniaxialmente na forma de pastilhas.

Para a compactação das amostras foi necessária a utilização de 2 % de ligante álcool polivinílico. A sinterização da amostra sem dopante, KSr₂Nb₅O₁₅, foi realizada a 1300 °C por duas horas, obtendo-se cerâmicas densas, em torno de 97% da densidade teórica. A amostra contendo íons ferro, KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}, e íons níquel, KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}, foram sinterizadas a 1250 °C e 1280 °C, respectivamente, por duas horas. As densidades obtidas foram em torno de 98 % da densidade teórica. A taxa de aquecimento foi de 2 °C/min para todas as cerâmicas estudadas. 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 caracterização dielétrica das cerâmicas de $KSr_2(MNb_5)O_{15-\delta}$, onde M = Nb, Fe, Ni, foi realizada por espectroscopia de impedância no intervalo de frequência de 500 mHz a 13 MHz. As medidas elétricas foram realizadas entre a temperatura ambiente e 690 °C, com uma tensão aplicada de 500 mV. O tempo de estabilização da temperatura entre cada medida foi de duas horas.

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 ⁽⁸⁾. 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 ⁽⁹⁾. Em geral, o comportamento dielétrico é investigado através da permissividade complexa. A função da permissividade complexa $\varepsilon^*(\omega)$ e suas componentes real e imaginária $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ"(\omega)$ podem ser obtidas por transformação da função impedância na função permissividade complexa de acordo com a equação:

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \frac{1}{j\omega\varepsilon_{0}\Lambda Z^{*}(\omega)} = \begin{cases} \varepsilon^{'}(\omega) = -\frac{1}{\Lambda\omega\varepsilon_{0}} \left(\frac{Z^{''}(\omega)}{|Z^{*}|^{2}}\right) \\ \varepsilon^{''}(\omega) = \frac{1}{\Lambda\omega\varepsilon_{0}} \left(\frac{Z^{'}(\omega)}{|Z^{*}|^{2}}\right) \end{cases}$$
(A)

onde Λ representa o fator geométrico da célula, ω representa a frequência angular ($\omega = 2\pi f$), ε_0 corresponde à permissividade do vácuo (8.8542 x 10⁻¹² F/m), j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$; Z'(ω), Z"(ω) e |Z*| representam a parte real, imaginária e o módulo da impedância, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra a parte real (ε) da permissividade complexa ε (ω), em função da temperatura, das cerâmicas de $KSr_2Nb_5O_{15}$, $KSr_2(FeNb_4)O_{15-\delta}$ e KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}, a 1KHz e 100 KHz, obtidas a partir da equação (A). À temperatura ambiente, o valor da permissividade (ϵ ') do KSr₂(FeNb₄)O_{15- δ} é em torno de 2000, o dobro do valor da permissividade encontrado para o KSr₂Nb₅O₁₅ e KSr₂(NiNb₄)O_{15-5.} em torno de 1000 e 1200 respectivamente, nas duas frequências de medida. Na curva (ɛ') do KSr₂Nb₅O₁₅ um pico de polarização de alta intensidade é observado a 138 °C com valor igual a 1700. Este pico também é observado na curva de permissividade do $KSr_2(NiNb_4)O_{15-\delta}$ a 129 °C. O pico de máximo de maior intensidade observado nas curvas do KSr₂Nb₅O₁₅ e KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ} tem sido atribuído à temperatura de Curie⁽¹⁰⁾, a qual é acompanhada da transição de fase ferroelétrica (P4bm) - paraelétrica (P4/mbm). Não ocorreram mudanças no pico de polarização com o aumento da frequência de medida, de 1 KHZ para 100 KHz, implicando que o comportamento dielétrico do KSr2Nb5O15 e KSr2(NiNb4)O15-6 é muito próximo de um ferroelétricio clássico. No entanto, um pico de máximo, a baixa temperatura, é ausente na curva (ɛ') do KSr₂(FeNb₄)O_{15-ō}, indicando que a adição de átomos de ferro inibe esta espécie de polarização. Pico de polarização na curva da permissividade (ɛ') do KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} é observado na região de mais alta temperatura, centrado em torno de 537 °C. Neste mesmo intervalo de temperatura também é observado fenômeno de polarização na curva de (ε') do KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}, representado pelo pico difuso de baixa intensidade em torno de 516 °C. A intensidade desses picos diminuem com o aumento da freqüência de 1KHz para 100 KHz. Estes picos são ausentes na curva do KSr₂Nb₅O₁₅. Em niobatos de estrutura tipo perovskita, um pico definido ou difuso na curva da permissividade em função da temperatura tem sido atribuído à transição de fase estrutural ou a um conjunto de transições de primeira ordem ⁽¹¹⁾.

Aqui a simetria tetragonal do KSr₂Nb₅O₁₅ parece ser invariante, no intervalo de temperatura investigado, devido a alta anisotropia estrutural. Transições de fase do tipo ordem-desordem são também favoráveis na estrutura tungstênio bronze, devido ao caráter aberto da estrutura e ao grande número de sítios vacantes.



Figura 3. Evolução da permissividade real com a temperatura das cerâmicas de KSr₂Nb₅O₁₅, KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ} e KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}: (a) 1 KHz e (b) 100 KHz.

As curvas da permissividade imaginária ε "(ω) em função da temperatura das cerâmicas de KSr₂Nb₅O₁₅, KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} e KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}, a 1KHz e 100 KHz, obtidas a partir da equação (1), são mostradas na Figura 4. Uma maior dispersão na curva da permissividade imaginária é observada a baixa frequência (1 KHz) e a alta temperatura, acima de 300 °C, para as três cerâmicas investigadas. Em geral, estas dispersões observadas em dielétricos lineares são associadas ao mecanismo de condução ⁽¹²⁾. A baixa frequência (1KHz) as permissividades ε "(ω) das cerâmicas de KSr₂Nb₅O₁₅, KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} e KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}, mostraram independentes da temperatura (< 300 °C). Os maiores valores de dispersão foram observados para a cerâmica de KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ} e os menores valores encontrados foram para a cerâmica de KSr₂Nb₅O₁₅.

Dispersões na curva da permissividade, a baixas frequências, podem estar associadas à presença de defeitos na estrutura cristalina ⁽¹³⁾.



Figura 4. Evolução de $\varepsilon''(\omega)$ com a temperatura para o KSr₂Nb₅O₁₅, KSr₂(NiNb₄)O_{15- δ} e KSr₂(FeNb₄)O_{15- δ}: (a) 1KHz, (b) 100 KHz.

A estrutura TTB exibe um grande número de sítios atômicos vacantes, proporcionando uma grande mobilidade estrutural e a capacidade de formação de soluções sólidas ^(2,7). A substituição de cátions Nb⁵⁺ por outros metais de transição como o Fe³⁺ e o Ni³⁺ 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(MNb₄)O₁₅ onde M = Fe, Ni, obtidas pelo programa CaRine Crystallography $3.1^{(14)}$. A desordem e as distorções do material.





A Figura 6 mostra a curva da tangente das perdas, tan $\delta = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega)$, em função da temperatura, das cerâmicas de KSr₂Nb₅O₁₅, KSr₂(FeNb₄)O_{15- δ} e KSr₂(NiNb₄)O_{15- δ}, a 1 KHz e 100 KHz. Todas as curvas mostram um comportamento similar em temperaturas abaixo de 300 °C. Entretanto, para temperaturas acima de 300 °C, um aumento das perdas é observado para as três amostras investigadas. Uma diminuição da magnitude das perdas ocorre com o aumento da frequência para 100 KHz. As maiores perdas foram observadas para a cerâmica de KSr₂(FeNb₄)O_{15- δ}, na região de alta temperatura.



Figura 6. Evolução de tang δ com a temperatura para o KSr₂Nb₅O₁₅, KSr₂(NiNb₄)O_{15- δ} e KSr₂(FeNb₄)O_{15- δ}: (a) 1KHz, (b) 100 KHz.

CONCLUSÕES

Soluções sólidas podem ser obtidas a partir da dopagem do $KSr_2Nb_5O_{15}$ por uma substituição não isovalente de 20 % de cátions nióbio. Um aumento da permissividade ocorre com a substituição de uma parte dos cátions de nióbio por cátions de ferro, sendo este aumento da permissividade observado em todo intervalo de temperatura investigado. A substituição de cátions de nióbio por cátions de níquel na estrutura hospedeira do $KSr_2Nb_5O_{15}$ não mostrou uma mudança significativa nos valores de permissividade. A dopagem do $KSr_2Nb_5O_{15}$ com ferro leva a uma supressão da transição de fase ferroelétrica (P4bm) \rightarrow paraelétrica (P4/mbm). AGRADECIMENTOS: CNPq, FAPESP e FUNDUNESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

⁽¹⁾ 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 tungstenbronzes structure. *Journal of Applied Physics*, v. 104, p. 024101 2008.

⁽²⁾ 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 Science*, v. 4, p. 933-940, 2002.

⁽³⁾ RAVEZ, J.; SIMON, A. Some solid state aspects of lead-free relaxor ferroelectrics. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 162, p. 260-265, 2001.

⁽⁴⁾ 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.

⁽⁵⁾ KARAKI, T., MIYASHITA, K.; NAKATSUJI, M.; ADACHI, M. Growth and optical properties of ferroelectric K₃Li₂Nb₅O₁₅ single crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 37, p. 5277, 1998.

(6) ABRAHAMS, S. C.; JAMIESON, P. B.; BERNSTEIN, J. L. Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures III – potassium lithium niobate $K_{(6-x-y)}Li_{(4+x)}Nb_{(10+y)}O_{30}$. *Journal of Chemical Physics*, v. 54, 2355, 1971.

⁽⁷⁾ 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.

(8) 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.

⁽⁹⁾ 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.

⁽¹⁰⁾ LEVIN, I.; STENNETT, M. C.; MILES, G. C.; WOODWARD, D. I.; WEST, A. R.; REANEY, I. M. Coupling between octahedral tilting and ferroelectric order in tetragonal tungsten bronze-structured dielectrics. *Applied Physics Letter*, v.89, p. 122908, 2006.

⁽¹¹⁾ NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S., Impedance Spectroscopy Analysis of High-Temperature Phase Transitions in Sodium Lithium Niobate Ceramic. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 12, p. 7833, 2000.

⁽¹²⁾ 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, 2457 (2003).

⁽¹³⁾ NOBRE, M.A.L., LANFREDI, S. Dielectric properties of Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ ceramics at high temperature. *Materials Letters*, v. 47, p. 362-366, 2001.

⁽¹⁴⁾ BOUDAIS, C.; MONCEAU, D. CaRIne Crystallography 3.1[®], 1989-1998, France.

EFFECT OF THE NON-ISOVALENT DOPING ON THE DIELECTRIC PERMISSIVITY OF POTASSSIUM STRONTIUM NIOBATE CERAMIC

ABSTRACT

Oxide materials lead free with tetragonal tungsten bronze (TTB-type) structure have emerged due to the progress of microwave telecommunications involving satellite broadcasting and related devices. In this work were investigated the dielectric properties of KSr₂(MNb₄)O_{15- δ} ceramics, where M = Nb, Fe and Ni, prepared by the high energy ball milling method. Dielectric characterization was investigated by impedance spectroscopy from room temperature up to 690 °C, in the frequency range from 500 mHz to 13 MHz. The substitution of 1/5 of niobium atom for iron atom, in the KSr₂Nb₅O₁₅ host structure showed an increasing of the average permittivity values identified at all temperature investigated, being the permittivity value at room temperature equal to 2000. The solid solution with nickel showed permittivity value close to that of the KSr₂Nb₅O₁₅ (1000) at room temperature. The evolution of the permittivity of nickel-doped potassium strontium niobate with transition metals is discussed.