

## Análise da Temperatura de Curie em Niobatos Ferroelétricos por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

M. R. Besse\*, G. Palacio, 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, CEP: 19060-900  
Presidente Prudente – SP  
[\\*manobelabesse@terra.com.br](mailto:*manobelabesse@terra.com.br)

### Resumo

*Neste trabalho foi realizada a caracterização estrutural de nanopós de  $KSr_2Nb_5O_{15}$  (KSN) e  $KSr_2Nb_5O_{15}$  dopados com níquel, com estequiometrias  $KSr_2(Ni_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$ ,  $KSr_2(Ni_{0,50}Nb_{4,50})O_{15-\delta}$  e  $KSr_2(Ni_{0,75}Nb_{4,50})O_{15-\delta}$ , preparados pelo Método Poliol Modificado. A caracterização nanopós foi realizada por difração de raios X e espectroscopia no infravermelho. Os difratogramas mostraram a formação de pós monofásicos de  $KSr_2Nb_5O_{15}$  de estrutura tungstênio bronze. A adição dos cátions níquel na estrutura hospedeira do KSN resultou em um deslocamento das bandas associadas à ligação Nb–O para a região de menor número de onda. A partir da equação  $K = (\sqrt{2\pi c})^2 \mu$  determinou-se a constante de força  $K$  da ligação Nb–O. Com a determinação de  $K$ , o parâmetro  $\Delta z$ , que representa o deslocamento do Nb a partir da posição central do octaedro  $[NbO_6]$ , pôde ser determinado usando a equação clássica da energia para o oscilador harmônico. A partir dos parâmetros  $K$  e  $\Delta z$  determinou-se a Temperatura de Curie dos niobatos investigados.*

*Palavras-chave: Caracterização estrutural, Espectroscopia de absorção no infravermelho, Niobatos, Temperatura de Curie.*

### Introdução

Niobatos com estrutura do tipo tungstênio bronze (TB) têm apresentado interesse científico, tecnológico e industrial. A estrutura TB pode ser derivada da clássica estrutura perovskita e pode ser descrita pela fórmula geral  $(A1)_2(A2)_4(C_4)Nb_{10}O_{30}$ . A1, A2 e C referem-se aos sítios cristalográficos de coordenação tetragonal, pentagonal e trigonal, respectivamente. Considerando a estrutura do tipo TTB, uma ampla variedade de substituições de cátions tem sido possível devido à presença de vários interstícios

(1,2). A distribuição de cátions metálicos nos diferentes interstícios dos óxidos de estrutura TB pode modificar suas propriedades físicas tais como elétricas, ferroelétricas e pizoelétricas<sup>(3)</sup>. Além disso, alguns óxidos de estrutura TB exibem altas constantes dielétricas. Tais características tornam esses óxidos em atrativos materiais ferroelétricos, particularmente para a fabricação de dispositivos para aplicação em telecomunicações. Uma série de óxidos ferroelétricos policristalinos surgiu devido aos avanços em telecomunicações em micro-ondas, satélites e outros dispositivos relacionados<sup>(4)</sup>. Atualmente, niobatos com estrutura do tipo TB têm atraído a atenção principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina. Dentre os óxidos de estruturas TB, o óxido niobato de potássio e estrôncio é particularmente interessante, por possuir propriedades ferroelétricas e pertencer à classe de compostos cerâmicos que apresentam grande potencial de aplicação, atuando como sensores, atuadores, memórias, filtros e capacitores<sup>(5)</sup>. Apesar de vários estudos já realizados, não é reportado na literatura estudos sobre a caracterização desses materiais por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Neste trabalho, a caracterização por espectroscopia IV dos pós de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  e de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  dopado com níquel foi analisada correlacionando-a com suas características estruturais. A relação direta entre a ligação Nb-O apical no octaedro  $[\text{NbO}_6]$  com a magnitude do deslocamento do Nb, fora do centro do octaedro, foi correlacionada com a constante de força<sup>(6)</sup>.

## **Materiais e Métodos**

### *Procedimento de Síntese*

Pó monofásico nanoestruturado de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  foi sintetizado pelo método poliol modificado. De modo geral, este método oferece um melhor controle dos reagentes, baixas temperaturas de calcinação, material monofásico e pó com elevada área de superfície específica. Os reagentes de partida utilizados para a síntese dos pós foram o ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  (99,5% puro), carbonato do estrôncio,  $\text{SrCO}_3$  (99,0%), carbonato de potássio,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99,0%), etilenoglicol,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (98,0%) e oxalato de nióbio,  $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (CBMM-Brasil)<sup>(6)</sup>. Para os pós de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  dopados com níquel adicionou-se aos reagentes de partida óxido de níquel,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (99,0%).

Todos os reagentes foram dissolvidos em ácido nítrico com agitação contínua. Em seguida, 100 ml de etilenoglicol foram adicionados. A solução foi aquecida a  $90^\circ\text{C}$ , promovendo o desprendimento de gases do grupo  $\text{NO}_3$ , similar ao processo desenvolvido pelo método Pechini<sup>(7,8)</sup>. Depois da reação de poliesterificação obteve-se

um gel polimérico. O polímero mantido no béquer foi submetido à primeira calcinação em um forno tipo mufla. O ciclo de aquecimento ocorreu em duas etapas de calcinação, partindo da temperatura ambiente. Na primeira etapa, a temperatura foi aumentada numa taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 150°C. A partir desse ponto, a temperatura manteve-se constante por 30 min. Na segunda etapa, aumentou-se a temperatura para 300°C e manteve-se o aquecimento constante por 1h. Todo tratamento térmico foi realizado sob fluxo de nitrogênio a 500 ml/min. Após o tratamento térmico, o material foi desaglomerado (350 mesh) em um almofariz de ágata, obtendo-se assim o pó precursor. O precursor foi calcinado em um forno tubular com fluxo de oxigênio de 300 ml/min. O tempo e a temperatura de tratamento térmico do pó precursor foi otimizada para obter pós monofásicos de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  com alta cristalinidade. A calcinação foi realizada entre 350 a 1150°C por 1h e a 1150°C por 12h, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

#### Caracterização estrutural.

A determinação dos parâmetros estruturais foi realizada por difratometria de raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54060$ ) e um monocristal de grafite no intervalo de  $5 \leq 2\theta \leq 80$ . O refinamento estrutural foi realizado a partir do método de Rietveld, utilizando o programa FullProf. As ligações químicas foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR). As amostras foram diluídas em KBr na proporção de 1:100. Medidas foram realizadas em uma resolução instrumental de  $1\text{cm}^{-1}$  no intervalo de  $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , utilizando um espectrômetro com transformada de Fourier modelo Digilab Excalibur (série FTS 3100 HE). O intervalo de medida utilizado corresponde ao infravermelho médio, onde são observadas as bandas características da ligação Nb-O. Uma análise quantitativa do espectro de infravermelho foi realizada por deconvolução dos perfis de absorção utilizando o programa Peak-Fit. O procedimento de deconvolução determina a posição das bandas com melhor precisão, permitindo obter mais informações sobre a posição e a intensidade das mesmas. O espectro de IV foi corrigido dos ruídos de fundo utilizando uma linha base de dois pontos. Para um melhor ajuste foram utilizadas, como bandas de partida, as bandas detectadas previamente a partir do espectro de transmitância, que são compostas por máximos aparentes. O ajuste dos dados foi realizado a partir das funções Gaussianas para cada banda de absorção. A posição do parâmetro da largura média a meia altura (FWHM) e a

intensidade de cada banda foram ajustadas automaticamente pelo programa. A rotina de ajuste foi baseada na minimização de desvios entre o espectro experimental e o teórico. Os dados sobre as posições de pico (números de onda), detectadas automaticamente pelo espectrômetro, foram utilizados como base de dados. Este procedimento reduziu o número de ensaios realizados até serem encontrados os melhores ajustes dos dados.

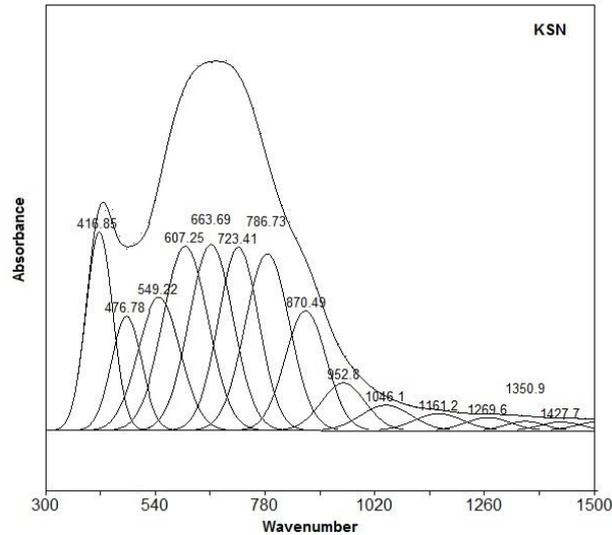
## Resultados e Discussões

A Tabela 1 lista os parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld dos pós de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (KSN) e de suas soluções sólidas  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$  (KSNNi-x), onde  $x = 0,25; 0,50$  e  $0,75$ , calcinados a  $1150^\circ\text{C}$  por 12h em atmosfera de oxigênio. Os difratogramas mostraram somente um conjunto de linha de difração associadas à fase  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  de simetria tetragonal e grupo espacial  $P4bm$  (No. 100), identificada pela ficha JCPDS 34-0108.

**Tabela 1:** Dados cristalográficos do  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  e  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  dopados com níquel  
**Dados cristalográficos**

Fórmula	KSN	KSNNi-0,25	KSNNi-0,50	KSNNi-0,75
a [Å]	12,46663	12,46370	12,46141	12,46201
c [Å]	3,94185	3,93633	3,93660	3,92215
v [Å]	612,629	611,485	622,302	609,116
$\chi^2$	3,22	5,57	4,85	8,64

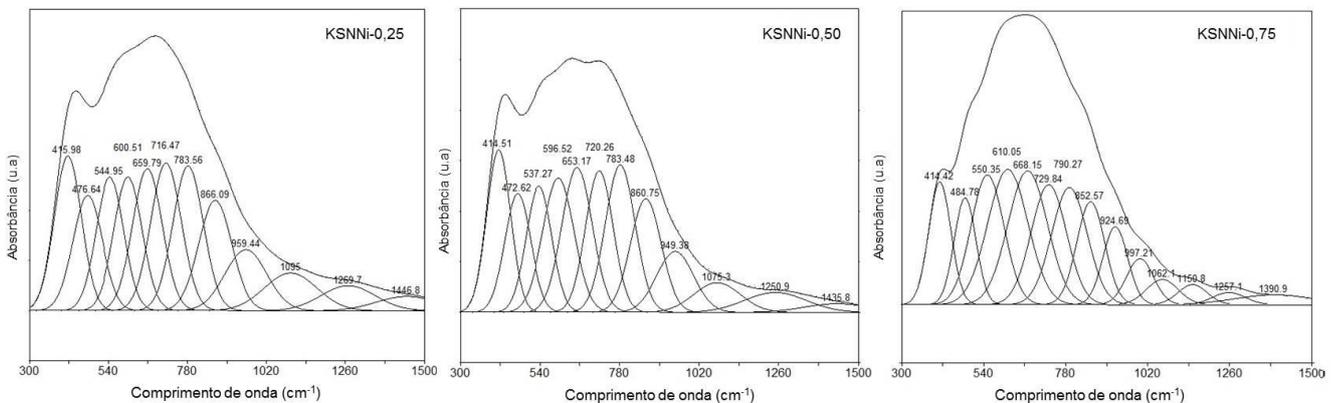
A Figura 1 mostra o espectro de absorção no infravermelho e a curva do ajuste teórico do pó de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  nanoestruturado obtido após o processo térmico a  $1150^\circ\text{C}$  por 12h.



**Figura 1.** Espectro de absorção no infravermelho do  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  e o ajuste teórico.

Foram observados, na estrutura hospedeira do  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , um conjunto de 8 bandas entre  $400$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , sendo seis bandas largas e assimétricas na região de mais alta frequência localizadas a  $549$ ,  $607$ ,  $663$ ,  $723$ ,  $786$  e  $870\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e duas bandas estreitas na região de baixa intensidade a  $476$  e  $416\text{ cm}^{-1}$ . Todas as bandas foram atribuídas à ligação Nb–O<sup>(9,10)</sup>. De acordo com a Fig. 1, a banda vibracional de maior intensidade centralizada a  $416\text{ cm}^{-1}$ , exibe uma significativa contribuição do espectro.

A Figura 2 mostra os espectros de absorção no infravermelho e as curvas do ajuste teórico dos pós de  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ ,  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,50}\text{Nb}_{4,50})\text{O}_{15-\delta}$  e  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ .



**Figura 2.** Espectro de absorção no infravermelho dos pós de  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ ,  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,50}\text{Nb}_{4,50})\text{O}_{15-\delta}$  e  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  com as respectivas curvas dos ajustes teóricos.

Com a adição dos cátions níquel na estrutura hospedeira observou-se um deslocamento das bandas associadas à ligação Nb–O para a região de um menor número de onda, nos espectros do  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ ,  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,50}\text{Nb}_{4,50})\text{O}_{15-\delta}$  e  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  em relação à estrutura hospedeira. No entanto, em todos os espectros investigados, uma banda vibracional de elevada intensidade foi observada em torno de  $416 \text{ cm}^{-1}$ , exibindo uma significativa contribuição <sup>(6)</sup>. Com base no fato que a unidade  $[\text{NbO}_6]$  compõe a estrutura hospedeira do niobato de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , as características desta banda são compatíveis com um modo normal de vibração, o qual pode ser atribuído à ligação de nióbio com oxigênio apical do octaedro  $[\text{NbO}_6]$  <sup>(9)</sup>. O deslocamento das bandas para a região de menor número de onda no  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ ,  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,50}\text{Nb}_{4,50})\text{O}_{15-\delta}$  e  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$  implica em um aumento do caráter covalente da ligação Nb–O–Nb. A Eq.(A) descreve os parâmetros físicos que influenciam na frequência de estiramento da ligação covalente, onde K é a constante de força,  $\nu$  é a frequência e  $\mu$  a massa reduzida <sup>(11)</sup>.

$$K = (\bar{\nu}2\pi c)^2 \mu \quad (\text{A})$$

A partir da determinação de K, o parâmetro  $\Delta z$ , que representa o deslocamento do Nb a partir da posição central do octaedro  $[\text{NbO}_6]$ , pode ser determinado a partir da equação clássica da energia do oscilador harmônico, Eq. (B), a qual é uma aproximação da Lei de Hooke <sup>(12)</sup>.

$$E(z) = \frac{1}{2} K (\Delta z)^2 \quad (\text{B})$$

Utilizando o valor de energia E (z) encontra-se o valor de  $\Delta z$ , como mostrado na Tabela 2, os quais se aproximam dos valores derivados das análises estruturais <sup>(13)</sup>.

A partir de ambos os parâmetros K e  $\Delta z$  foi determinado, neste trabalho, a Temperatura de Curie dos niobatos investigados, utilizando a Eq. (C), onde k representa a constante de Boltzmann ( $1,3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ).

$$T_c = \frac{K}{2k} (\Delta z)^2 \quad (\text{C})$$

Os parâmetros calculados e a Temperatura de Curie para o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  e  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  dopado com níquel são listados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Dados calculados a partir das equações A, B e C

Fórmula	KSN	KSNNi-0,25	KSNNi-0,50	KSNNi-0,75
E (λ) (J)	$5,7702 \times 10^{-21}$	$5,4928 \times 10^{-21}$	$5,3441 \times 10^{-21}$	$5,2234 \times 10^{-21}$
K (Kg/s <sup>2</sup> )	$1,3936 \times 10^2$	$1,3869 \times 10^2$	$1,3802 \times 10^2$	$1,3802 \times 10^2$
Δz (Å)	0,091	0,089	0,088	0,087
T <sub>c</sub>	417 K	398 K	387 K	378 K

Com o aumento da concentração de cátions níquel na estrutura hospedeira do  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  observa-se uma diminuição da temperaturas de Curie. A adição de cátions níquel na estrutura provoca uma diminuição do valor de  $\Delta z$ , o qual está relacionado com a magnitude do deslocamento do Nb a partir da posição central do octaedro  $[\text{NbO}_6]$ . Este fenômeno pode ser associado com a diminuição do carácter covalente em consequência do aumento do carácter iônico da estrutura, implicando assim na diminuição da polarização espontânea. Neste sentido, os cátions nióbio tendem a ocupar a posição central do octaedro quando isso ocorre na mesma direção ou próximo do eixo polar.

### Conclusões

Uma boa correlação é observada entre a energia de comprimento de onda e a energia do oscilador harmônico com o deslocamento  $\Delta z$ , quando este ocorre na mesma direção ou próximo ao eixo de polarização. A determinação prévia da constante de força K é fundamental, assim como o carácter covalente da ligação. A partir da determinação de K,  $\Delta z$  também pode ser determinado. Conhecendo-se os valores de K e  $\Delta z$  pode-se então determinar um dos parâmetros mais importantes que caracterizam a polarização ferroelétrica, que é a temperatura de Curie. Esta pode ser facilmente determinada pela equação universal  $T_c = \frac{K}{2k}(\Delta z)^2$ , onde k representa a constante de Boltzmann.

## Referências

- <sup>1</sup> Garcia, G. E.; Torres, P.A.; Jimenez, R.; Gonzalez, C. J. M., Structural Singularities in Ferroelectric  $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ , **Chemistry of Materials**, 19, No. 14, 3575–3580 (2007).
- <sup>2</sup> Simon, A.; Ravez, J., Solid-State Chemistry and Non-Linear Properties of Tetragonal Tungsten Bronzes materials, **Comptes Rendus Chimie**, 9, No. 10, 1268–1276 (2006).
- <sup>3</sup> Chandramouli, K.; Koduri, R., Dielectric and Pyroelectric Studies of Li-modified Rare-earth Dysprosium-doped Barium Strontium Sodium Niobate Ceramics, **Journal Of Materials Science**, 44, No. 7, 1793–1799 (2009).
- <sup>4</sup> Kolar, D.; Gaberscek, S.; Stadler, Z.; Suvorov, D.; High Stability, Low loss Dielectrics in the system  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_5$ , **Ferroelectrics**, 27, No. 6, 269–272 (1980).
- <sup>5</sup> Giess, E. A.; Burns, G.; O’Kane, D. F.; Smith, A. W., Ferroelectric and Optical Properties of  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , **Applied Physics Letters**, 11, No. 7, 233–234 (1967).
- <sup>6</sup> LANFREDI, S.; BRITO, I., A., O.; POLINI, C.; NOBRE, M., A., L.; Deriving The Magnitude Of Niobium Off-Center Displacement In Ferroelectric Niobates From Infrared Spectroscopy, **Journal of Applied Spectroscopy**, 79, 254-260, (2012).
- <sup>7</sup> Pechini, M. P.; **U.S. Patent**, No. 3.330.697 (1967).
- <sup>8</sup> 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**, 112, No. 2–3, 139–143 (2004).
- <sup>9</sup> Farrel, F.J.; Maroni, V. A.; Spiro, T.G.; *Inorganic Chemistry*, 8, No. 12, 2638–2642 (1969).
- <sup>10</sup> Jehng, J. M.; Wachs, I. E.; Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides, **Chemistry of Materials**, 3, No. 1, 100–107 (1991).
- <sup>11</sup> Lei, J.-H.; Xing, P.-F. Tang,; Y.-J.; Wu, W.-D.; Wang, F.; **Journal Applied Spectroscopy**, 77, No. 1, 140–143 (2010). 259
- <sup>12</sup> Atkins, P. W., **Physical Chemistry**, Oxford University Press, New York (1998).
- <sup>13</sup> Lanfredi, S.; Genova, D. H. M.; Brito, I. A. O.; Lima, A. R. F.; Nobre, M. A. L., Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured power, **Journal of Solid State Chemistry**, 184, No.5, 990–1000 (2011)

---

## Analysis of the Curie Temperature in Ferroelectric Niobates by Infrared Spectroscopy

M. R. Besse \*, G. Palacio, M. A. L. Nobre, S. Lanfredi  
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT  
Universidade Estadual Paulista – UNESP  
C.P. 467, CEP: 19060-900, Presidente Prudente – SP  
[\\*manoelabesse@terra.com.br](mailto:manoelabesse@terra.com.br)

### Abstract

*In this work was performed the structural characterization of  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (KSN), and Nickel-doped  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  nanopowders with stoichiometry  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ ,  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,50}\text{Nb}_{4,50})\text{O}_{15-\delta}$  and  $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,50})\text{O}_{15-\delta}$  prepared by modified polyol method. Nanopowders were characterized by X-ray diffraction and mid-infrared spectroscopy (FTIR). X-ray diffraction patterns showed only a set of diffraction lines ascribed to the  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  of TTB-type structure. The addition of nickel cations in the KSN host structure resulted in a displacement of the bands associated with Nb-O bond to the region of lower wavenumber. From equation  $K = \frac{1}{(\sqrt{2}\pi c)^2} \mu$  was derived the force constant  $K$  of Nb-O bond. From  $K$  determining, the  $\Delta z$  parameter that represents the Nb displacement from the central position of the  $[\text{NbO}_6]$  octahedron can be also determined using the classic equation of the energy for harmonic oscillator. From both  $K$  and  $\Delta z$  parameters, one of most important parameter that characterize the ferroelectric polarization, that is the Curie temperature, was determined for the niobates investigated.*

**Keywords:** Structural characterization, Infrared spectroscopy, Niobates, Curie Temperature.