Caracterização Dielétrica a Alta Temperatura da Cerâmica de Óxido Niobato de Estrôncio e Potássio Dopado com Ferro por Espectroscopia de Impedância

C. V. Lima*, M. A. L. Nobre, S. Lanfredi

Departamento de Física, Química e Biologia, Faculdade de Ciências e

Tecnologia – FCT, Univ. Estadual Paulista – UNESP, C.P.: 467,

Presidente Prudente - SP, Brasil.

caiovlima@hotmail.com

RESUMO

Niobatos de estrutura tungstênio bronze (TB) têm atraído interesse pela alta anisotropia da estrutura cristalina. Neste trabalho foi investigada a caracterização dielétrica de niobato de estrutura TB dopado com ferro, com estequiometria $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$, preparada pelo método Poliol Modificado. Pós monofásicos nanocristalinos foram obtidos após a calcinação do pó precursor a 1150 °C por 10 horas em atmosfera de oxigênio. A caracterização dielétrica foi realizada por espectroscopia de impedância, desde a temperatura ambiente até 600 °C, no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz. Os valores de permissividade obtidos para o $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$ mostraram-se superiores aos da estrutura hospedeira do $KSr_2Nb_5O_{15}$ em todo intervalo de temperatura investigado. À temperatura ambiente, o valor da permissividade (4000) do $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$ é quatro vezes maior ao valor da permissividade do $KSr_2Nb_5O_{15}$. A substituição de cátions nióbio por cátion ferro na estrutura hospedeira do $KSr_2Nb_5O_{15}$ mostrou a supressão da transição de fase ferroelétrica (P4bm) \rightarrow paraelétrica (P4/mbm).

Palavras Chave: Estrutura Tungstênio Bronze, Espectroscopia de Impedância, Propriedades Dielétricas, Niobato.

INTRODUÇÃO

Óxidos ferroelétricos contendo chumbo têm sido utilizados pela indústria componentes eletro-eletrônica como atuadores, transdutores е outros eletromecânicos em função de suas propriedades piezoelétricas.⁽¹⁾ Entretanto, a toxidade do chumbo tem levado ao aumento da demanda por materiais alternativos menos agressivos ao ambiente. De forma geral, os óxidos ferroelétricos isentos de chumbo de estrutura tipo Tungstênio Bronze (TB) com simetria tetragonal possuem alta constante dielétrica, alta polarização e propriedades piezoelétricas. Estas propriedades tornam estes óxidos materiais de grande interesse tecnológico, em particular em áreas de constante expansão, como telecomunicações na região das microondas, satélites e outros dispositivos relacionados.

Óxidos niobatos isentos de chumbo, lead-free, de estrutura tungstênio bronze (TB) e simetria tetragonal, como por exemplo, o KSr₂Nb₅O₁₅, NaSr₂Nb₅O₁₅, KBa₂Nb₅O₁₅, NaBa₂Nb₅O₁₅ e o K₃Li₂Nb₅O₁₅, têm despertado interesse, principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina. Compostos à base de nióbio e metais alcalinos e alcalinos terrosos vêm sendo considerados um dos mais promissores entre os materiais ferroelétricos, entretanto, somente nos últimos anos eles têm atraído a atenção. Este fato sugere que existe um potencial para a descoberta de novos materiais ferroelétricos ⁽²⁾.

A estrutura TB consiste de sítios octaédricos distorcidos de NbO₆ arranjados de forma a criar tuneis pentagonais e tetragonais favoráveis a substituição por outros cátions e tuneis trigonais vazios. Esta estrutura pode ser descrita pela fórmula geral $B_2A_4C_4Nb_{10}O_{30}$, onde A, B e C denotam os diferentes sítios da estrutura TB, pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente. O tamanho destes sítios descresse seguindo a ordem A>B>C. Os sítios A e B podem ser ocupados por cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, como Sr²⁺ e Ba²⁺, e os sítios C vazios ou pequenos cátions como o Li ^(3, 4). A Figura 1 mostra o esquema da estrutura cristalina TB, com os sítios pentagonais e tetragonais ocupados por cátions Sr²⁺ e Na⁺, respectivamente, os sítios trigonais vacantes e octaedrais ocupados por Nb⁵⁺.



Figura 1. Exemplo de Estrutura Tungstênio Bronze (TB) e ocupação dos sítios pentagonais e tetragonais por cátions Sr²⁺ e Na⁺, respectivamente, e sítios octaédricos ocupados por Nb^{5+ (5)}.

A composição e a distribuição dos cátions em estruturas tipo tungstênio bronze (TB) têm uma forte influência sobre as propriedades ferroelétricas, as quais têm sido, até o momento, apenas parcialmente relacionadas às propriedades estruturais. Neste sentido, há poucas informações sobre as características estruturais e elétricas destes compostos. Este trabalho tem como objetivo investigar a influência dos íons Fe³⁺ nas propriedades dielétricas da estrutura hospedeira do KSr₂Nb₅O₁₅.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$ foram sintetizados via rota química pelo método Poliol modificado (MPM) ⁽⁶⁾. A Figura 2 mostra o Fluxograma da preparação do pó de $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$. Os reagentes de partida foram: óxido de nióbio, Nb₂O₅.3,28 H₂O, carbonato de estrôncio, SrCO₃, carbonato de potássio, K₂CO₃ e óxido de ferro, Fe₂O₃.

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°C, promovendo o desprendimento de gases do grupo NO₃, similar ao processo desenvolvido pelo método Pechini ^(7,8). 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 mantevese 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 KSr₂Nb₅O₁₅ com alta cristalinidade. A calcinação foi realizada a 1150°C



Figura 2. Fluxograma da preparação do pó de $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$ pelo método Poliol Modificado.

Em seguida, o pó foi prensado uniaxialmente na forma de pastilhas. As pastilhas foram tratadas termicamente a uma temperatura de 1150 °C e permaneceram nesta temperatura por um período de 2 horas. Este tratamento permitiu eliminar gases adsorvidos nas interfases das partículas, bem como eliminar eventual *stress* sofrido pelos pós durante a compactação.

Para a caracterização elétrica da cerâmica realizou-se a deposição de eletrodos em faces opostas das pastilhas com a aplicação de uma tinta de platina (TR-7905 –Tanaka). Após a deposição dos eletrodos, as amostras foram tratadas termicamente a 800 °C por 30 minutos para a completa eliminação do solvente.

Caracterização Dielétrica

A caracterização dielétrica da cerâmica de KSr₂(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-δ} foi realizada por espectroscopia de impedância em função da temperatura. Esta técnica tem sido aplicada no estudo das propriedades específicas dos materiais como a detecção de fenômenos correlacionados à caracterização de defeitos, transições de fases. ⁽⁹⁾ A vantagem da técnica de espectroscopia de impedância é a possibilidade de caracterizar as diferentes regiões eletricamente ativas dos materiais, tanto de forma qualitativa quanto quantitativo. A permissividade complexa $ε^*(ω)$ podem ser obtidos a partir da impedância (Z*(ω)) através da seguinte equação: ⁽¹⁰⁾

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

onde $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ representam as partes real e imaginária da permissividade, respectivamente. Os valores de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ podem ser calculados através dos dados de impedância de acordo com as seguintes relações: ⁽¹¹⁾

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

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

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

Um método alternativo foi utilizado para o cálculo da constante dielétrica, a partir da capacitância específica C_e . O parâmetro C_e é obtido através da evolução do oposto da parte imaginária da impedância -Im(Z) em função do inverso da frequência angular ω , no intervalo de altas frequências (10⁵ a 1,3x10⁷ Hz). ⁽¹²⁾

A partir do valor da C_e obtém-se a permissividade relativa através da equação:

$$\varepsilon = \frac{C_e}{\varepsilon_0} x \frac{L}{A} \tag{D}$$

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 dielétrica da cerâmica de KSr₂(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-δ} foi realizada no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz, com um potencial aplicado de 500 mV, utilizando-se um analisador de impedância Alpha N High Resolution Dielectric Analyzer da Novocontrol. A amostra foi caracterizada em um porta-amostras com a configuração de dois eletrodos. As medidas foram realizadas desde a temperatura ambiente até 600 °C. A taxa de aquecimento foi de 2 °C/min. Antes de cada medida utilizou-se um tempo de estabilização térmica de 2 horas. Os valores de permissividade dielétrica da cerâmica de KSr₂(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-δ} foram determinados a partir da equação (D).⁽¹²⁾

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra as curvas de permissividade dielétrica do de $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$ e do $KSr_2Nb_5O_{15}$, em função da temperatura. Os valores de permissividade obtidos para a cerâmica de KSr₂(Fe_{0.25}Nb_{4.75})O_{15-δ} mostraram-se superiores aos da cerâmica de KSr₂Nb₅O₁₅ em todo intervalo de temperatura investigado. À temperatura ambiente, o valor da permissividade (4500) do KSr₂(Fe_{0.25}Nb_{4.75})O_{15-δ} é quatro vezes maior que o valor da permissividade do KSr₂Nb₅O₁₅. A curva de permissividade do KSr₂Nb₅O₁₅ mostra um pico de polarização de alta intensidade em 140 °C, com valor de permissividade igual a 1800. Este ponto de máximo na permissividade tem sido associada à temperatura de Curie ($T_{\rm C}$ = 157 °C) do KSr₂Nb₅O₁₅ ⁽¹³⁾, a qual é acompanhada de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Ainda, um pico assimétrico de baixa intensidade é observado na curva da permissividade do KSr₂Nb₅O₁₅ ao redor de 365 °C, enquanto que na curva da permissividade do KSr₂(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-δ} três picos assimétricos e de baixa intensidade são identificados ao redor de 180 °C, 370 °C e 480 °C. Em niobatos de estrutura do tipo perovskita, picos definidos ou difusos na curva da permissividade em função da temperatura tem sido atribuído às transições de fases estruturais ou a um conjunto de transições do tipo primeira ordem ⁽¹⁴⁾. Aqui, a simetria tetragonal do KSr₂Nb₅O₁₅ é invariante devido à anisotropia estrutural. Portanto, transições de fases podem ocorrer via evolução de grupo espacial, a partir do grupo não centrossimétrico para um grupo centrossimétrico. Porém, na curva de permissividade do $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$ não é observado o pico de alta polarização em torno da temperatura de 140 °C.



Figura 3. Curvas de permissividades das cerâmicas de $KSr_2Nb_5O_{15}$ e $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$ em função da temperatura.

A variação da constante dielétrica do $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$ com a frequências foi investigada a partir das componentes real $\epsilon'(\omega)$ e da componente imaginária $\epsilon''(\omega)$ a várias temperaturas. As Figuras 4 (a) e (b) mostram a variação da componente real e imaginária com a temperatura nas frequências de 1, 5, 10, 50 e 100 KHz, respectivamente.

Uma maior dispersão em ambas as curva da permissividade real e imaginária é observada a baixa frequência (1 KHz) e a alta temperatura, acima de 400 °C. Em geral, estas dispersões observadas em dielétricos lineares são associadas ao mecanismo de condução ⁽¹⁰⁾. A baixa temperatura (< 400 °C) as curvas das permissividades $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ mostraram independentes da temperatura em todas as frequência investigadas. Nenhum pico foi observado na curva da permissividade real $\varepsilon'(\omega)$ em todo intervalo de temperatura investigado, a várias frequências, o que indica ausência de fenômeno de polarização específico, como polarização de dipolos. A curva da permissividade imaginária $\varepsilon''(\omega)$ em função da temperatura mostra uma diminuição de magnitude com o aumento da frequência.

Dispersões na curva da permissividade, a baixas frequências, podem estar associadas à presença de defeitos na estrutura cristalina ⁽¹⁵⁾.



Figura 4. (a) Evolução de $\epsilon'(\omega) e$ (b) $\epsilon''(\omega)$ com a temperatura a várias frequências.

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 10 kHz. Em todo o intervalo de frequência investigado, não foi observado nas curvas de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ da cerâmica de KSr₂(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-δ} picos relacionados a fenômenos de polarização.

A estrutura TB exibe um grande número de sítios atômicos vacantes, proporcionando uma grande mobilidade estrutural e a capacidade de formação de soluções sólidas ^(16, 17). A substituição de cátions Nb⁵⁺ por outros metais de transição como o 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 do KSr₂(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-δ}. A desordem e as distorções promovidas pela dopagem influenciam diretamente nas propriedades dielétricas do material.



Figura 5. Representações das estruturas tungstênio bronze do $KSr_2Nb_5O_{15}$ e do $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$, ao longo do eixo *c*.

CONCLUSÕES

O método poliol modificado mostrou-se adequado para a síntese de compósitos cerâmicos nanoestruturados e monofásicos. Um aumento da permissividade, da ordem de quatro vezes o valor da permissividade do KSr₂Nb₅O₁₅, ocorreu com a substituição de uma parte dos cátions de nióbio por cátions de ferro na estrutura hospedeira do KSr₂Nb₅O₁₅. Este aumento da permissividade foi observado em todo intervalo de temperatura investigado. A dopagem do KSr₂Nb₅O₁₅ com ferro levou a uma supressão da transição de fase ferroelétrica (P4bm) \rightarrow paraelétrica (P4/mbm).

AGRADECIMENTOS

CNPq – PIBIC e FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

⁽¹⁾ GUERRA, J. DE LOS S.; VERNET, M.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A. Dielectric properties of $PbNb_2O_6$ ferroelectric ceramics at cryogenic temperatures, Appl. Phys. Lett., v.91, p.062951, 2007.

⁽²⁾ ROTARU, A.; ARNOLD, D., C.; DAOUD-ALADINE, A.; MORRISON, F., D. Origin and Stability of the Dipolar Response in a Family of Tetragonal Tungsten Bronze Relaxor, Phys. Rev. B, v.83, p.184302, 2011.

⁽³⁾ LANFREDI,S.; PALACIO, G.; BELLUCCI, F.S.; COLIN, C. V.; NOBRE, M. A. L. Thermistor behaviour and electric conduction analysis of Ni-doped niobate ferroelectric: the role of multiple β parameters, J. Phys. D: Appl. Phys., v.45, p. 435302, 2012.

⁽⁴⁾ LANFREDI, S. *et al.* Síntese e Caracterização Estrutural do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze (TTB), Cerâmica, v.51, p.151-156, 2005.

⁽⁵⁾ LANFREDI, S.; GÊNOVA, 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 ferroelectric nanostructured powder. J. Solid State Chem., v.184, p. 990-1000, 2011.

⁽⁶⁾ 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, J. Appl. Spectros., v.79, p. 254-260, 2012.

⁽⁷⁾ PECHINI, M. P.; **U.S. Patent**, No. 3.330.697 (1967).

⁽⁸⁾ LANFREDI, S.; CARDOSO, C. X.; NOBRE, M. A. L.; Crystallographic properties of KSr₂Nb₅O₁₅, *Mater. Sci. Eng. B*, v.112, p.139–143, 2004.

⁽⁹⁾ NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Negative temperature coefficient thermistor based on Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ ceramic: An oxide semiconductor at high temperature, Appl. Phys. Lett., v. 82, p.2284-2286, 2003.

⁽¹⁰⁾ NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S.; Dielectric spectroscopy on $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$ ceramic: an approach based on the complex impedance. J. Phys. Chem. Solids. v. 64, p. 2457 (2003).

⁽¹¹⁾ NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Dielectric loss and phase transition os sodium postassium niobate ceramic investgated by impedance espectroscopy. Catal. Today, v.78, p.529, 2003.

⁽¹²⁾ NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Phase transition in sodium lithium niobate polycrystal: an overview based on impedance spectroscopy. J. Phys. Chem. Solids, v.62, p.1999-2006, 2001.

⁽¹³⁾ 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. Appl. Phys. Lett., v.89, p. 122908, 2006.

⁽¹⁴⁾ NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S., Impedance Spectroscopy Analysis of High-Temperature Phase Transitions in Sodium Lithium Niobate Ceramic. J. Phys. Condens. Matter, v. 12, p. 7833, 2000.

⁽¹⁵⁾ NOBRE, M.A.L., LANFREDI, S. Dielectric properties of Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ ceramics at high temperature. Mater. Lett., v. 47, p. 362-366, 2001.

⁽¹⁶⁾ BELGHITI, H. E. A.; SIMON, A.; GRAVEREAU, P.; VILLESUZANNE, A.; ELAATMANI, M.; RAVEZ, J. Ferroelectric and crystallographic properties of the $Sr_{2-x}K_{1+x}Nb_5O_{15-x}F_x$ solid solution. Solid State Sci., v. 4, p. 933-940, 2002.

⁽¹⁷⁾ 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.

DIELECTRIC CHARACTERIZATION AT HIGH TEMPERATURE OF IRON DOPED POTASSIUM STRONTIUM NIOBATE CERAMIC BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY

ABSTRACT

Tetragonal Tungsten Bronze structure TTB-type structure has attracted interest by the high anisotropy of the crystal structure. In this study, we investigated the dielectric characterization of iron-doped niobate with of TTB-type structure, with stoichiometry $KSr_2(Fe_{0.25}Nb_{4.75})O_{15-\delta}$, prepared by Modified Polyol Method. Nanocrystalline single phase powders were obtained after calcination of the precursor powder at 1150 °C for 10 hours in an oxygen atmosphere. The dielectric characterization was performed by impedance spectroscopy, from room temperature to 600 °C, in the frequency range of 5 Hz to 13 MHz. The permittivity values obtained showed superior to the permittivity values of the for $KSr_2(Fe_{0.25}Nb_{4.75})O_{15-\delta}$ temperature range investigated. At room KSr₂Nb₅O₁₅ host structure in all temperature, the permittivity values (4500) of $KSr_2(Fe_{0.25}Nb_{4.75})O_{15-\delta}$ is four times the permittivity values of $KSr_2Nb_5O_{15}$. The substitution of niobium cation by iron cation in the KSr₂Nb₅O₁₅ host structure showed a suppression of the ferroelectric (P4bm) \rightarrow paraelectric (P4/mbm) phase transition.

Keywords: Tetragonal Tungsten Bronze Structure, Impedance Spectroscopy, Dielectric Properties, Niobate.