

ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA EM CERÂMICAS DE NaNbO_3 : METODOLOGIA ALTERNATIVA NO ESTUDO DA PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA. Robson Lopes Grosso, Silvania Lanfredi, Leandra Oliveira Salmazo, Marcos Augusto de Lima Nobre. – Engenharia de Materiais e Metalurgia – Licenciatura em Química - Departamento de Física Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

Niobato de sódio é um material com diversas propriedades e parâmetros físicos conhecidos. Torna-se então, um material adequado para o desenvolvimento de novas metodologias na análise do comportamento dielétrico. O NaNbO_3 é um material antiferroelétrico de simetria ortorrômbica à temperatura ambiente, possuindo como principal característica várias transições de fases entre $-200\text{ }^\circ\text{C}$ e $640\text{ }^\circ\text{C}$ ¹. Acima de $640\text{ }^\circ\text{C}$ a simetria é cúbica de estrutura tipo perovskita. O NaNbO_3 tem como tipo estrutural mais estável a estrutura perovskita, uma vez que a diferença entre o raio iônico do Na^+ e do Nb^{+5} é suficientemente grande para que o Na^+ ocupe os sítios octaédricos da estrutura tipo sesquióxido. A estabilidade estrutural pode ser interpretada quantitativamente em termos de tamanho iônico relativo, energia de Madelung, polarizabilidade do cátion A e contribuição covalente da ligação $\text{Nb}-\text{O}$ ².

A estrutura cristalina do NaNbO_3 foi determinada por Voudsen³. A Figura 1 mostra a estrutura ortorrômbica do NaNbO_3 com o deslocamento dos átomos de nióbio, sódio e oxigênio. Com exceção dos átomos de $\text{O}_a + \text{O}_b$, os deslocamentos são confinados no plano ac.

A estrutura pode assim ser convenientemente considerada com oito camadas de deslocamento atômico. Em uma mesma camada, os átomos de Nb adjacentes movem-se na mesma direção e os átomos $\text{Na} + \text{O}_b$ movem-se em direções opostas.

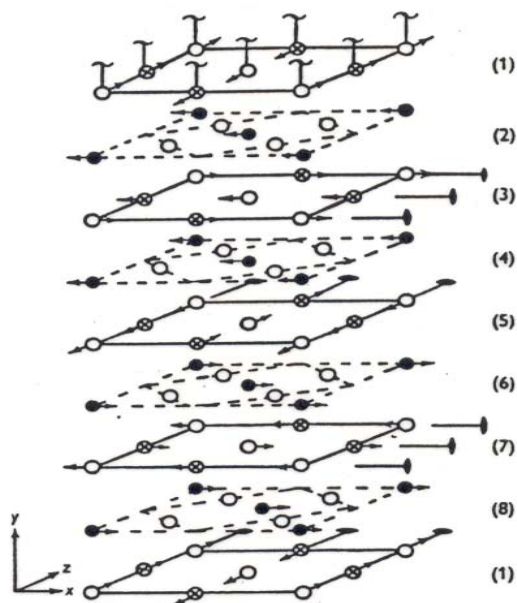


Figura 1 – Deslocamento atômico na estrutura ortorrômbica do NaNbO_3 ³.

Na estrutura perovskita ideal os eixos rotacionais passam através dos átomos de Na e O_b e estes átomos podem ser deslocados ao longo dos eixos O_a , O_b , O_c , os quais são definidos como átomos de oxigênio com coordenadas $0,1/2,1/2$; $1/2,0,1/2$; $1/2,1/2,0$, respectivamente, referente à unidade de célula da estrutura perovskita ideal.

Na unidade de célula ortorrômbica, em geral, somente os átomos de Na e O_b ocupam posições especiais.

Alguns autores, entretanto, mostraram que uma pequena substituição de Na^+ por Li^+ ocasiona a formação de uma fase ferroelétrica⁴. O mecanismo de ferroeletricidade é ligado ao deslocamento dos íons ao longo do eixo ternário. O acréscimo de Li^+ e a mudança de configuração dificultam a transição de um estado de polarização a outro, aumentando a temperatura de Curie. O deslocamento atômico devido às substituições tende a aproximar a estrutura do estado centrossimétrico, que caracteriza a fase paraelétrica.

Apesar dos vários estudos já realizados sobre as propriedades do niobato de sódio existem ainda poucas investigações sobre o comportamento elétrico e dielétrico da cerâmica de NaNbO_3 preparada por síntese química⁵⁻⁷. O estudo de sistemas constituídos por niobatos alcalinos, como novos materiais elétricos e dielétricos, tem sido realizado visando à obtenção de materiais com menor índice de perdas, baixo custo e maior estabilidade e desempenho. As propriedades elétricas e dielétricas de cerâmicas à base de óxidos dependem das características das amostras como composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume dos poros e tamanho dos grãos. Neste trabalho foi realizada a caracterização elétrica da cerâmica de niobato de sódio aplicando a técnica de espectroscopia de impedância. A espectroscopia de impedância $Z(\omega)$ 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 $I(t) = I_{\max} \exp(j\omega t + j\phi)$, onde ϕ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente. A impedância $Z(\omega)$ pode então ser escrita segundo a equação:

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) = Z' + iZ'' \quad (1)$$

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

O NaNbO_3 foi preparado por síntese química, a partir do método de decomposição térmica de um sal precursor obtido por evaporação de soluções. Dissolveu-se inicialmente NaNO_3 em água deionizada e adicionando-se em seguida uma solução saturada de ácido oxálico até pH igual a 1,0. O pH do meio foi então elevado para pH 3,0 com adição de solução de hidróxido de amônio diluído na relação 1:1. Após agitação destas soluções por 30 minutos adicionou-se, ainda sob agitação, $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A solução apresentou pH final próximo a 2,0. Manteve-se refluxo por 3 horas a temperatura de 80 °C. Em seguida, a solução foi evaporada em placa de aquecimento até a formação do pó precursor do NaNbO_3 . O pó precursor foi desaglomerado em almofariz de ágata e em seguida depositado sobre uma placa de alumina para o tratamento térmico. Após tratamento térmico a 900 °C obteve-se o pó de NaNbO_3 . Em seguida, o pó de NaNbO_3 foi compactado uniaxialmente em forma de pastilhas de diâmetro em torno de 10 mm e 1 mm de espessura. As pastilhas foram sinterizadas a 1200 °C, obtendo-se uma densidade relativa de 98 % da densidade teórica. Para a caracterização elétrica foram depositados eletrodos em ambas as faces das pastilhas por aplicação de suspensão coloidal de platina tipo 308A da Demetron. Para a completa adesão da platina os eletrodos foram curados a 800 °C por 20 minutos. A caracterização elétrica das cerâmicas de NaNbO_3 foi realizada por espectroscopia de impedância no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz, desde a temperatura ambiente até 800 °C, com um potencial aplicado de 500 mV. Foi utilizada uma metodologia alternativa para o cálculo da permissividade dielétrica, ϵ . A permissividade dielétrica ϵ foi calculada a partir da evolução do oposto da parte imaginária da impedância $-\text{Im}(Z)$ em função do inverso da frequência angular ω no intervalo de altas frequências (10^5 a $1,3 \times 10^7$ Hz) segundo a equação:

$$-\text{Im}(Z) = \frac{1}{jC\omega} \quad (2)$$

onde j é o operador complexo. Utilizou-se o intervalo de frequência onde a variação de $-\text{Im} \times 1/\omega$ é descrita por uma reta com coeficiente de correlação $\geq 0,9999$.

Esta determinação é unívoca quando a resposta do material é puramente capacitiva. No entanto, esta relação também pode ser aplicada para um circuito RC.

A partir da inclinação da reta, resultante da evolução do oposto da parte imaginária $-\text{Im}$ em função de $1/\omega$, obtém-se o valor da capacitância específica C .

A constante dielétrica pode então ser calculada através da equação:

$$\varepsilon = \frac{C}{\varepsilon_0} x \frac{l}{S} \quad (3)$$

Como exemplo a Figura 2(a) mostra o diagrama de impedância obtido a 600 °C sob ar seco para o NaNbO_3 . Nas mesmas condições, a evolução de $-\text{Im}(Z)$ em função de $1/\omega$ é linear entre 10^5 e $1,3 \times 10^7$ Hz, Figura 2(b).

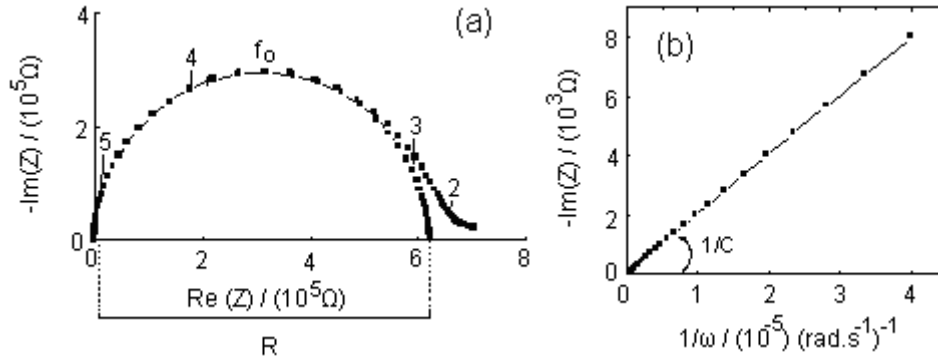


Figura 2 – (a) Diagrama de impedância do NaNbO_3 obtido a 600 °C sob ar seco, (b) evolução de $-\text{Im}(Z)$ em função de $1/\omega$ a 600 °C.

Os valores de ε calculados a partir da equação (2) foram próximos aos encontrados utilizando-se outros métodos, como por exemplo, a partir da frequência de relaxação f_0 .

A Figura 3 mostra as curvas de permissividade do NaNbO_3 em função da temperatura, durante o ciclo de aquecimento e resfriamento.

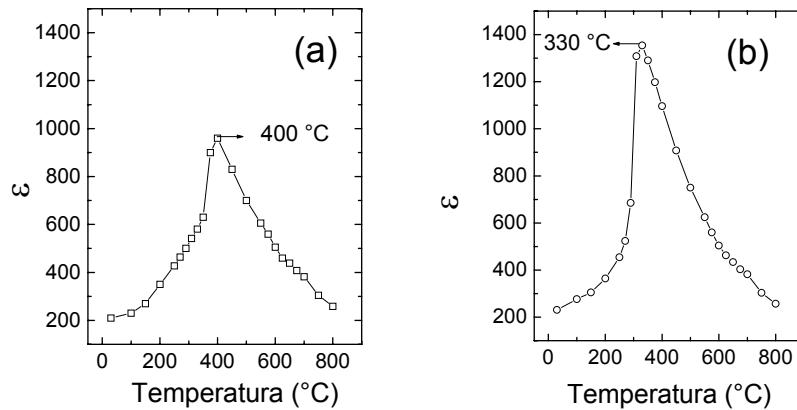


Figura 3 – Permissividade do NaNbO_3 em função da temperatura: (a) aquecimento, (b) resfriamento.

A Figura 3(a) mostra um ponto de máximo em ε (960) em torno de 400 °C para a curva obtida durante o aquecimento. Este máximo desloca-se para 330 °C durante a etapa de resfriamento, mostrando um aumento do valor de ε para 1350, Figura 3(b). Assim, através deste ciclo térmico percebe-se a presença de uma histerese térmica no intervalo entre 350 °C e 450 °C. No entanto, acima e abaixo deste intervalo de temperatura os valores de ε são próximos para ambas as curvas.

A ocorrência de uma histerese térmica durante o ciclo de aquecimento-resfriamento pode estar associado às transições de fases presentes no NaNbO_3 . O comportamento de ϵ em função da temperatura mostrado na Figura 3 é típico de materiais que possuem transição de fase de baixa para alta simetria, apresentando um ponto de máximo em ϵ ao redor da temperatura da transição. O máximo observado nas curvas de permissividade do niobato de sódio é associado à transição de fase antiferroelétrica – paraelétrica.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq e CBMM - Brasil pela doação de insumos de nióbio.

Referências Bibliográficas

- ¹ MEGAW, H. D. The seven phases of sodium niobate. **Ferroelectrics**, v. 7, p. 87 (1974).
- ² KINOMOURA, N.; KUMATA, N.; MUTTO, F. A new allotropic form with ilmenita-type structure of NaNbO_3 . **Materials Research Bulletin**, v. 19, n. 3, p. 299 (1984).
- ³ VOUDSEN, P. The structure of ferroelectric sodium niobate at room temperature. **Acta Crystallographica**, v. 4, p. 545 (1951).
- ⁴ MÜHLL, R. V.; SADEL, A.; HAGENMULLER, P. Etude des transitions ferroélectrique-paraélectrique des composés du système NaNbO_3 - LiNbO_3 . **Solid State Communications**, v. 31, p. 151 (1979).
- ⁵ LANFREDI, S. Síntese e caracterização por espectroscopia de impedância das cerâmicas de NaNbO_3 e das soluções sólidas $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ e $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$. 22 maio 1998. 293 f. Tese (Doutorado em Ciências Área Físico-Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade de São Carlos, São Carlos.
- ⁶ LANFREDI, S.; RODRIGUES, A. C. M.; DESSEMOND, L. Effect of porosity on the electrical properties of polycrystalline sodium niobate. Part II: dielectric behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 12, p. 2103-2110 (2003).
- ⁷ LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. a.c. Conductivity and conduction mechanism of NaNbO_3 semiconductor antiferroelectric ceramic: a relaxational approach at high temperature. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 13, p. 3102-3104 (2003).