

OMNIA
EXATAS

Faculdades Adamantinenses Integradas (FAI)

www.fai.com.br

GÊNOVA, D.H.M; GROSSO, R.L; SILVA, G.D; NOBRE, M.A.L;
LANFREDI, S. Efeito da dopagem com níquel sobre as propriedades elétricas da cerâmica de oxido niobato de estrôncio e potássio. Omnia Exatas, v.3, n.2, p.60-69, 2010.

EFEITO DA DOPAGEM COM NÍQUEL SOBRE AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA CERÂMICA DE ÓXIDO NIOBATO DE ESTRÔNCIO E POTÁSSIO

EFFECT OF THE DOPE WITH NICKEL ABOUT THE ELECTRICAL PROPERTIES OF THE CERAMIC OF OXIDE NIOBATE OF STRONTIUM AND POTASSIUM

D. H. M. Gênova

R. L. Grosso

G. D. da Silva

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

genovadh@gmail.com

RESUMO

Materiais óxidos isentos de chumbo, com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze, têm mostrado crescentes aplicações como promissores materiais ferroelétricos, despertando interesse na área de comunicação digital. Neste trabalho foram investigadas as propriedades elétricas da cerâmica de niobato de estrôncio e potássio dopado com níquel, de estequiometria $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-6}$, com $x = 0$ e $0,75$, preparado pelo método de moagem de alta energia. A caracterização elétrica foi realizada por espectroscopia de impedância, desde a temperatura ambiente até $690\text{ }^\circ\text{C}$, no intervalo de frequência de 500 MHz a 13 MHz . Os diagramas de impedância, obtidos no intervalo de temperatura investigado, mostraram duas contribuições, o primeiro na região de alta frequência, associado ao grão e o segundo, na região de baixa frequência, atribuído ao contorno de grão. A condutividade do grão, em função da temperatura, segue a lei de Arrhenius. A evolução da condutividade elétrica do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-6}$ é discutida.

Palavras-chave: $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-6}$, espectroscopia de impedância, tetragonal tungstênio bronze.

ABSTRACT

Lead-free oxide materials with tetragonal tungsten bronze type structure have shown an increasing number of applications in technological areas as ferroelectric, pyroelectrics and piezoelectrics materials. In particular some expansion areas, as wireless telecommunications devices. In this work was investigated electrical properties of potassium strontium niobate ceramic doped with nickel of $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-6}$ stoichiometry, with $x = 0$ and $0,75$, prepared by the high energy ball milling. Electrical characterization was performed by impedance spectroscopy, from room temperature up to $690\text{ }^\circ\text{C}$, in the frequency range from 500 MHz to 13 MHz . Impedance diagrams derived in the temperature range investigated show the presence of two contributions. The first one at high frequency range was assigned to the grain contribution while the second one, at low frequency region, assigned to the grain boundary contribution. The grain conductivity as a function of temperature follows the Arrhenius' law. The evolution of the electrical conductivity of $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-6}$ is discussed.

Key-words: $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-6}$, impedance spectroscopy, tetragonal tungsten bronze.

INTRODUÇÃO

Óxidos ferroelétricos isentos de chumbo, *lead free*, com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB) têm apresentado grande potencial de aplicações tecnológicas (D'YACHENKO, 1997). 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

Neste trabalho foi investigado o comportamento elétrico da cerâmica de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-6}$, com estrutura TTB, preparada por moagem de alta energia. A caracterização elétrica da cerâmica de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-6}$ foi realizada utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-6}$ foram preparados por mistura mecânica de óxidos e carbonatos em um moinho mecânico de alta energia do tipo atritor (MANUAL DE INSTRUÇÕES). A Figura 2 apresenta o Fluxograma das etapas de preparação das amostras cerâmicas para a caracterização elétrica.

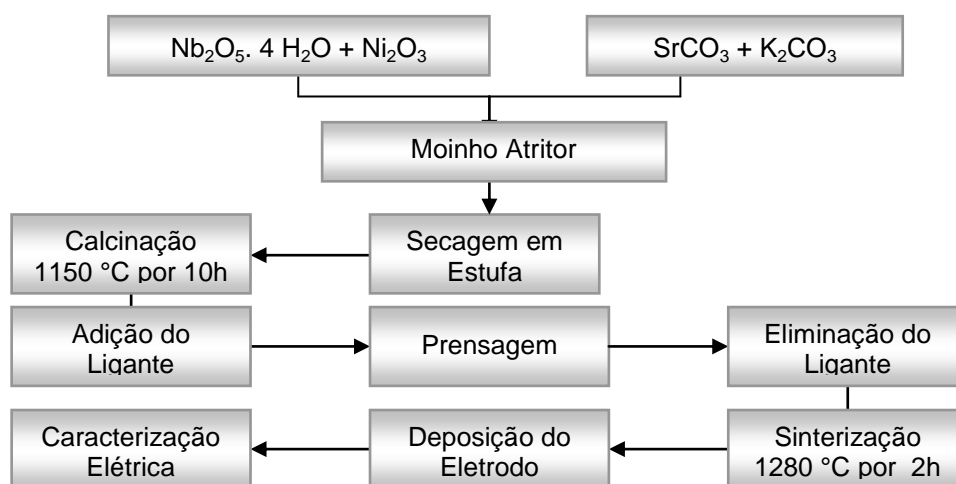


Figura 2. Fluxograma de preparação da cerâmica de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-6}$.

Os reagentes de partida utilizados para a preparação do pó precursor foram: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ni_2O_3 , SrCO_3 e K_2CO_3 . O pó precursor foi calcinado a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h, em atmosfera de oxigênio, obtendo-se pós nanométricos e monofásicos de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-6}$. Em seguida, os pós de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-6}$ foram prensados uniaxialmente na forma de pastilhas. Para a compactação das amostras foi necessária a utilização de 2 % de ligante álcool polivinílico. A sinterização das amostras de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi realizada a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e a amostra de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-6}$ a $1280\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas com uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, obtendo-se cerâmicas densas, em torno de 98 % 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 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 (LANFREDI & RODRIGUES, 1999; LANFREDI et al, 2003; MACDONALD, 1987; BÖTTCHER, 1978). Esta técnica constitui um dos meios mais completos de caracterização elétrica e dielétrica de materiais.

A modelagem dos dados de impedância é realizada usualmente através de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material. Os dados de impedância podem ser representados na forma de diagrama de impedância ou de Nyquist, o qual apresenta o oposto de parte imaginária da impedância, $-\text{Im}(Z^*)$, em função da parte real, $\text{Re}(Z^*)$, para cada frequência medida.

De modo geral, os diagramas são constituídos por uma sucessão de semicírculos descentralizados por um ângulo α em relação ao eixo das abscissas, podendo estar presentes também semi-retas inclinadas na região de baixas frequências, graficamente região mais à direita no gráfico ou região de maiores valores de resistência. Ainda, os diagramas de impedância denotam curvas características de associações de circuitos

elétricos RC submetidos a uma diferença de potencial senoidal. Assim, a resposta elétrica pode ser modelada a partir de um circuito equivalente ou associação de circuitos.

A técnica de espectroscopia de impedância 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 $I(t) = I_{\max} \exp(j\omega t + j\varphi)$, onde φ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente. A impedância complexa $Z^*(\omega)$ pode então ser escrita segundo a equação:

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z^*) + j\text{Im}(Z^*) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (\text{A})$$

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

$$\begin{aligned} \text{Re}(Z^*) = Z'(\omega) &= |Z| \cos \varphi & (\text{B}) \\ -\text{Im}(Z^*) = Z''(\omega) &= |Z| \sin \varphi & (\text{C}) \end{aligned}$$

Com o ângulo de fase:

$$\varphi = \arctg \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (\text{D})$$

e portanto:

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (\text{E})$$

A caracterização elétrica das cerâmicas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-6}$ foi realizada por espectroscopia de impedância no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz, desde a temperatura ambiente até 690 °C, com um potencial aplicado de 500 mV, utilizando-se 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. Para cada medida utilizou-se um tempo de estabilização térmica de 2 horas. As medidas de impedância do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-6}$ foram realizadas em um ciclo térmico (aquecimento-resfriamento). O ajuste dos diagramas de impedância obtidos foi realizado utilizando-se o programa Equivcrt (BOUKAMP, 1989).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra os diagramas de impedância de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-6}$ obtidos a várias temperaturas. Na Figura 3(a), diagramas de impedância do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, foi observado apenas um único semicírculo em todo o intervalo de temperatura investigado, na região de alta frequência, sendo associado à contribuição do grão. Uma contribuição adicional é observada na região de baixa frequência, podendo ser associada à contribuição do contorno de grão e outros defeitos microestruturais. Para o $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-6}$ (Figura 3(b)), todos os diagramas de impedância mostraram a presença de dois semicírculos. O primeiro semicírculo, na região de alta frequência, é associado à contribuição do grão e o segundo, na região de baixas frequências, associado à contribuição de contorno de grão.

Todos os semicírculos apresentaram algum grau de descentralização, com pequeno ângulo de depressão, ao invés de um semicírculo centrado sobre o eixo das abscissas. Este comportamento obedece ao formalismo de Cole-Cole (COLE & COLE, 1941).

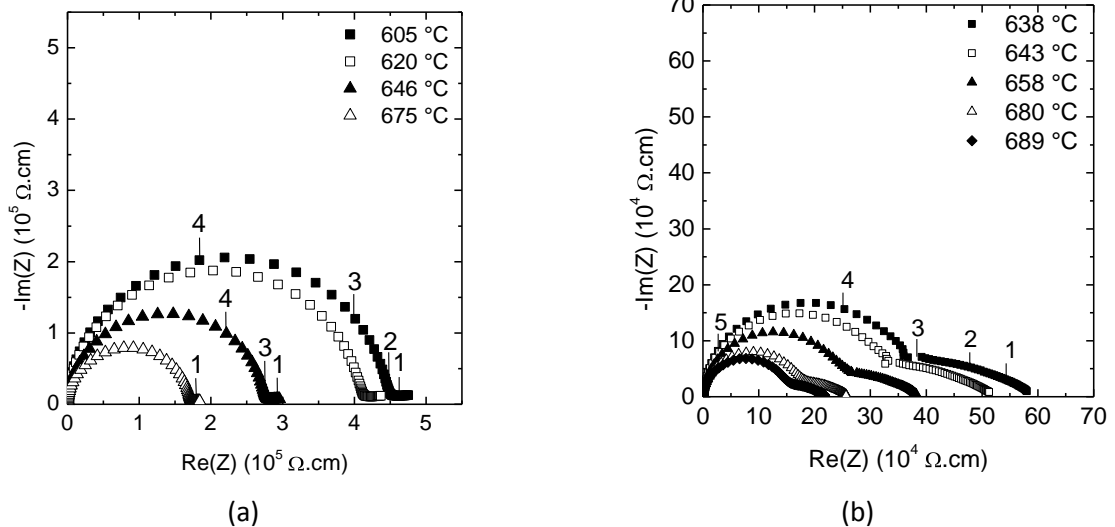


Figura 3. Diagramas de impedância das cerâmicas de obtidos em várias temperaturas para o (a) $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ e (b) $\text{K Sr}_2 (\text{Ni}_{0,75} \text{ Nb}_{4,25}) \text{ O}_{15-\delta}$. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 equivalem ao \log_{10} da frequência de medida.

A Figura 4 mostra o diagrama de impedância da cerâmica de $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ obtido a 522°C (Fig. 4a) e o diagrama de impedância do $\text{K Sr}_2 (\text{Ni}_x \text{ Nb}_{5-x}) \text{ O}_{15-\delta}$ (Fig. 4b) obtido a 600°C , com seus respectivos ajustes teóricos, linha contínua.

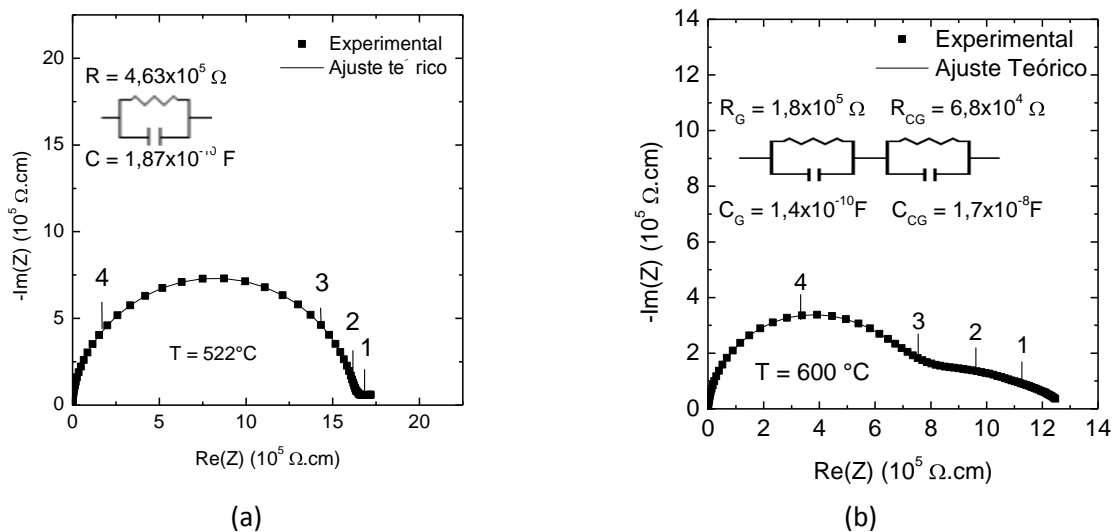


Figura 4. Diagramas de impedância das cerâmicas de obtidos em várias temperaturas para o (a) $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ e (b) $\text{K Sr}_2 (\text{Ni}_{0,75} \text{ Nb}_{4,25}) \text{ O}_{15-\delta}$. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 equivalem ao \log_{10} da frequência de medida.

A resposta elétrica é bem representada por um circuito elétrico equivalente RC para a cerâmica de $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ e dois circuitos elétricos equivalentes RC em série para a cerâmica de $\text{K Sr}_2 (\text{Ni}_{0,75} \text{ Nb}_{4,25}) \text{ O}_{15-\delta}$. Um excelente acordo foi obtido entre dados experimentais e ajuste teórico.

A Figura 5 mostra o diagrama de Arrhenius da condutividade do grão do $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ e $\text{K Sr}_2 (\text{Ni}_{0,75} \text{ Nb}_{4,25}) \text{ O}_{15-\delta}$. A condutividade do grão segue a lei de Arrhenius:

$$\sigma_g = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \tag{F}$$

onde σ_0 representa um fator pré-exponencial e E_a , k e T são, respectivamente, a energia de ativação para condução, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta.

Para as duas cerâmicas analisadas, três regiões distintas podem ser identificadas no diagrama de Arrhenius.

Para a cerâmica de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, três diferentes energias de ativação aparente do processo de condução são observadas. As temperaturas onde ocorrem as anomalias são em torno de 165 °C e 266 °C (Figura 5a). A primeira anomalia está próxima da temperatura de Curie ($T_C = 157$ °C) do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, a qual está associada à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. A segunda anomalia, em torno de 270 °C pode estar associada a algum fenômeno de transição de fase do tipo ordem-desordem ou mudança de grupo espacial

Para a cerâmica de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ as temperaturas onde ocorrem as anomalias são em torno de 50, 160 e 473 °C. Essas anomalias podem estar associadas a fenômenos de transições de fases do tipo ordem-desordem ou mudança de grupo espacial. Considerando o extenso intervalo de temperatura de transição do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ pode-se pensar que o fenômeno é influenciado por eventos físico-químicos, por exemplo, um processo de oxidação dos íons níquel.

A transição de fase na estrutura TTB é favorável devido ao caráter aberto da estrutura e o grande número de sítios vacantes.

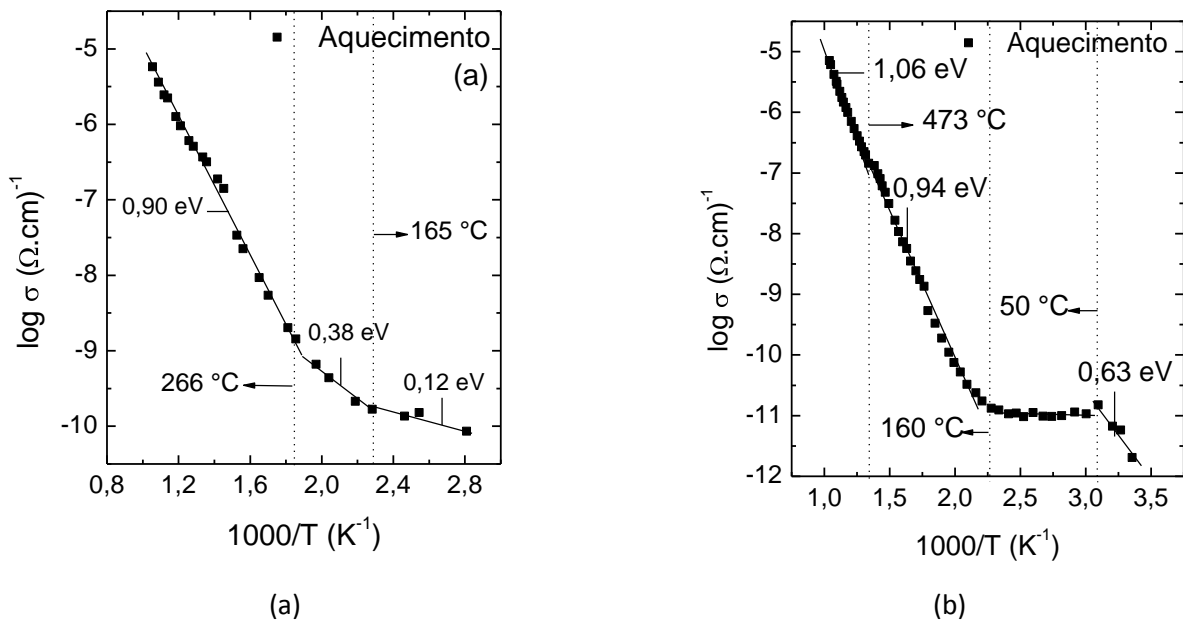


Figura 5. Diagrama de Arrhenius para condutividade elétrica do grão do (a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e (b) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$.

O mecanismo de condução do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ pode ser considerado do tipo *hopping*, devido às suas características envolvendo resistência com coeficiente de temperatura negativo. Este mecanismo requer que cátions de valências distintas ocupem os buracos octaédricos. No entanto, pode-se esperar que o maior número de defeitos ocorra no contorno de grão. Ainda, a anomalia observada em torno de 473 °C coincide com a temperatura onde é observado o aparecimento da contribuição do contorno de grão.

A Figura 6 mostra a evolução da resistividade do grão em função da temperatura. Uma diminuição acentuada da resistividade do grão foi observada para as duas composições analisadas.

Para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ é observado uma diminuição de 5 ordens de magnitude, no entanto para o $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ observou-se uma diminuição de 6 ordens de magnitude com o aumento da temperatura, desde a temperatura ambiente até 690 °C.

Esse comportamento da resistência nas cerâmicas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ é típico de termistor com coeficiente de temperatura negativo (NTCR)⁽¹⁹⁾. Em geral, o comportamento NTCR está correlacionado a

um mecanismo de condução do tipo *hopping* (NOBRE & LANFREDI, 2003). De acordo com a Figura 6, a curva da resistividade do grão do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ começa a decrescer a partir de 160°C .

No intervalo de temperatura entre 160 e 50°C (Figura 6(b)) é observado um patamar, mostrando pequena variação da resistividade com a temperatura. Duas anomalias com mudança de inclinação da curva ocorrem em torno de 294°C e 473°C . A anomalia observada em torno de 473°C coincide com a temperatura onde é observado o aparecimento da contribuição do contorno de grão da cerâmica de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$. Uma boa correlação é observada entre as curvas de resistividade do grão e contorno de grão.

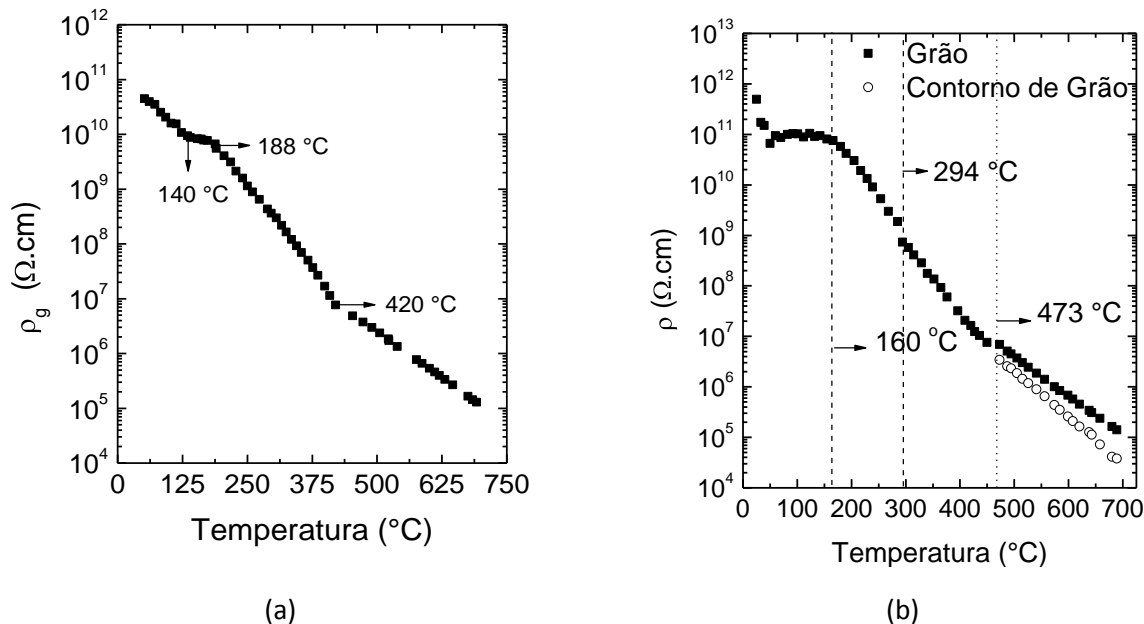


Figura 6. Curva de resistividade: (a) do grão do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e (b) do grão e contorno de grão do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$, em função da temperatura.

A diminuição acentuada da resistividade do grão do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$, com o aumento da temperatura, mostra um comportamento da resistência típico de termistor com coeficiente de temperatura negativo (NTCR). A relação entre resistência e temperatura para um semiconductor com NTCR é expressa pela seguinte equação:

$$R_T = R_N \exp \left[\beta \left(\frac{T_N - T}{TT_N} \right) \right] \quad (\text{G})$$

onde R_T é a resistência a temperatura T , R_N é a resistência a temperatura T_N conhecida e β é um parâmetro característico do termistor. Reescrevendo e rearranjando os termos da Equação (G) β pode ser derivado por:

$$\beta = \left[\left(\frac{TT_N}{(T_N - T)} \right) \right] \ln \left(\frac{R_T}{R_N} \right) \quad (\text{H})$$

A sensibilidade do termistor é definida pelo coeficiente de temperatura da resistividade α , o qual pode ser expresso em função do parâmetro β , de acordo com a seguinte relação:

$$\alpha = \left(\frac{1}{R} \right) \left[\frac{d(R)}{dT} \right] = - \frac{\beta}{T^2} \quad (\text{I})$$

De acordo com as equações (H) e (I) no intervalo entre 25 °C e 160 °C para o $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$, β é igual a 1797 K e entre 473 e 690 °C, β é igual 8644 K. Os valores de α calculados a 160 °C e 473 °C são iguais a $-0,0096 \text{ K}^{-1}$ e $-0,015 \text{ K}^{-1}$, respectivamente. Para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ de β entre 190 °C e 421 °C é igual a 16000 e os valores de α calculados a 190 °C e 421 °C são iguais a $-0,075 \text{ K}^{-1}$ e $-0,033 \text{ K}^{-1}$.

CONCLUSÃO

A partir da espectroscopia de impedância foi possível investigar as propriedades elétricas das cerâmicas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$. A análise da resistividade em função da temperatura mostrou que o grão das cerâmicas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ apresenta propriedades semicondutoras, com coeficiente de temperatura negativo de resistência. O mecanismo de condução é atribuído à condução do tipo *hopping*. Distintas energias de ativação, obtidas a partir da curva da condutividade elétrica do grão, podem ser associadas a fenômenos de transição de fase e/ou processo de oxi-redução dos íons níquel no $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$.

AGRADECIMENTOS

CNPq – PIBIC e FAPESP pelo apoio financeiro e a Novocontrol GmbH pelas facilidades.

REFERÊNCIAS

- D'YACHENKO, O. G. *et al.* Structure and properties of $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, Ln = La, Ce and Nd compounds. **Material Resource Bulletin**, v. 32, p. 409, 1997.
- KARAKI, T. *et al.* Growth and optical properties of ferroelectric $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ single crystals. **Japan Journal Applied Physics**, v. 37, p. 5277, 1998.
- YANG, B. *et al.* Structural, dielectric and optical properties of barium strontium sodium niobate $(\text{Sr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ single crystals **Journal of Physics D**, v. 37, p. 921–924, 2004.
- GUO, R.; CROSS L. E.; BHALLA, A. S. Electric field-induced orthogonal polarization switching in morphotropic phase boundary $\text{Pb}_{0,57}\text{Ba}_{0,43}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN57) single crystals. **Applied Optics**, v. 29, p. 904-906, 1990.
- CHEN, R. Z. *et al.* Microstructural and dielectric properties of ceramic based on $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ and BaTiO_3 . In: **Proceedings of the 13th IEEE international symposium on applications of ferroelectrics**, Nara, Japan, 28 maio – 01 jun. 2002, p. 251–254.
- FERRIOL, M. Crystal growth and structure of pure and rare-earth doped barium sodium niobate (BNN). **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 43, p. 221-244, 2001.
- 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 B**, v. 112, p. 139–143, 2004.
- TRIBOTTÉ, B; HAUSSONNE, J. M.; DESGARDIN, G. $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ -based Dielectric Ceramics Having the Tetragonal Tungsten Bronze Structure and Temperature-stable High Permittivity, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 1105-1109, 1999.
- 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.
- ABRAHAMS, S. C.; JAMIESON, P. B.; BERNSTEIN, J. L. Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures III – potassium lithium niobate $\text{K}_{(6-x-y)}\text{Li}_{(4+x)}\text{Nb}_{(10+y)}\text{O}_{30}$. **Journal Chemical Physics**, v. 54, 2355, 1971.

LIMA, A. R. F. ; NOBRE, M. A. L. ; LANFREDI, S. . Investigação dos parâmetros estruturais da cerâmica de $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15}$ -delta de estrutura tetragonal tungstênio bronze em função da temperatura de tratamento térmico. In: **52 CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA**, 2008, Florianópolis, SC.

MANUAL DE INSTRUÇÕES: Moinho Molinex Netzsch PE075, Netzsch do Brasil: Indústria – Comércio Ltda.

LANFREDI, S.; RODRIGUES, A. C. M. Impedance spectroscopy study of the electrical conductivity and dielectric constant of polycrystalline LiNbO_3 . *Journal Applied Physics*, v. 86, n. 4, p. 2215, 1999.

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.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy emphasizing solid material and systems. New York, **Wiley Interscience**, 1987.

BÖTTCHER, C. J. F. Theory of Electric Polarization. Amsterdam, **Elsevier Science**, 1978.

BOUKAMP, B. A. - **Manual de instruções: Equivalent circuit - EQUIVCRT Program**, v. 3, University of Twente-Holand, Enschede, p. 97, 1989.

COLE, KENNETH S.; COLE, ROBERT H. Dispersion and absorption in dielectrics: I. Alternating current characteristics. *Journal of Chemical Physics*, v. 9, p. 341–351, 1941.

NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Negative temperature coefficient thermistor based on $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ceramic: an oxide semiconductor at high temperature. *Applied Physics Letter*, v. 82, n. 14, p. 2284-2286, 2003.