



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Eliane Ayumi Namikuchi

Preparação pelo Método Poliol Modificado,
Caracterização Estrutural e Espectroscópica de
Nanopós de Niobato de Potássio e Neodímio
e de suas soluções sólidas dopadas com Európio

São José do Rio Preto
2015

Eliane Ayumi Namikuchi

Preparação pelo Método Poliol Modificado,
Caracterização Estrutural e Espectroscópica de
Nanopós de Niobato de Potássio e Neodímio
e de suas soluções sólidas dopadas com Európio

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Físico-Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi

São José do Rio Preto
2015

Namikuchi, Eliane Ayumi.

Preparação pelo método poliol modificado, caracterização estrutural e espectroscópica de nanopós de niobato de potássio e neodímio e de suas soluções sólidas dopadas com európio / Eliane Ayumi Namikuchi. -- São José do Rio Preto, 2015

157 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Sylvania Lanfredi

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Físico-química. 2. Niobatos - Estrutura. 3. Cerâmica - Propriedades elétricas. 4. Dielétricos. 5. Análise espectral.
I. Lanfredi, Sylvania. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas.
III. Título.

CDU – 541.1

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Eliane Ayumi Namikuchi

Preparação pelo Método Poliol Modificado,
Caracterização Estrutural e Espectroscópica de
Nanopós de Niobato de Potássio e Neodímio
e de suas soluções sólidas dopadas com Európio

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Físico-Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi
UNESP – Presidente Prudente
Orientador

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires
UNESP – Presidente Prudente

Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki
UNESP – Botucatu

São José do Rio Preto
31 de março de 2015

*Aos meus pais Irio e Neusa, exemplos de dedicação e amor incondicional.
Aos meus avós Tokiko (in memoriam) e Yoshimatsu Namikuchi
(in memoriam) e Masako e Mashaji Isbi (in memoriam).*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir a realização deste trabalho com total dedicação e comprometimento, e, principalmente, por me ouvir e me colocar frente a desafios que permitiram o meu crescimento tanto profissional, quanto pessoal, me fortalecendo para perseverar e inspirar as lágrimas mais doces no momento em que mais esta etapa foi vencida!

Aos meus pais, Irio e Neusa, meu eterno agradecimento. Por acreditarem em mim e no meu potencial, sempre me incentivando a fazer o meu melhor, principalmente em meus estudos, desde a infância... Por me protegerem, me ouvirem, e, principalmente, por permitirem que eu vivenciasse intensamente minhas escolhas. Por todo amor, compreensão, carinho e apoio em todos os momentos... Aos meus irmãos Hideki e Ossamu... E, também ao meu companheirinho, Buddy!... Obrigada por estarem sempre ao meu lado! Amo vocês!!!

Aos meus tios, primos e primas, especialmente à tia Alice, que me acompanhou até São Paulo tornando possível a minha participação no curso de Método de Rietveld, onde pude aprimorar os meus conhecimentos, fazer novas amizades e conhecer novos horizontes!

À minha querida orientadora Professora Doutora Sylvania Lanfredi, por ter me apresentado o “mundo da pesquisa”, acompanhando os meus primeiros passos desde a iniciação científica, onde tive a oportunidade de desenvolver habilidades, aprender a lidar com equipamentos, pessoas, situações, e, principalmente, responsabilidades... Enfim, OBRIGADA por acreditar em meu potencial de uma forma que eu não imaginava ser capaz de corresponder... Por toda a orientação, apoio, dedicação, paciência durante as correções e discussões técnicas, amizade, incentivo, carinho e confiança depositados durante todos esses anos!

Gostaria de agradecer, em especial, o Professor Doutor Marcos Augusto de Lima Nobre, coordenador do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF, pelas contribuições, apoio e dedicação que conduziram à finalização de mais esta etapa.

Gostaria de agradecer também os professores que participaram das bancas de qualificação e defesa, o Professor Doutor Carlos José Leopoldo Constantino, a Professora Doutora Ana Maria Pires e a Professora Doutora Margarida Juri Saeki pelas ricas sugestões e contribuições que valorizaram ainda mais este trabalho.

Agradeço em especial a Professora Doutora Ana Maria Pires pela disponibilidade em realizar medidas de luminescência em seu laboratório, pelas discussões técnicas sobre os elementos terras raras e demais observações e questões sempre de grande valia para o enriquecimento deste trabalho, e, acima de tudo, por todo apoio, carinho, paciência e amizade.

Ao Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química, UNESP de Araraquara, e à amiga Josiane Aparecida Sobrinho pela disponibilidade em realizar as medidas de Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis.

Ao Professor Doutor Neri Alves e à Glenda Gonçalves de Souza pela disponibilidade em realizar as medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Professor Doutor Silvio Rainho Teixeira e ao amigo Wagner Dias pela disponibilidade em realizar as medidas de Análises Térmicas.

Aos queridos amigos e integrantes do LaCCeF, à Gi (Gisele), pela amizade sincera, ao Bruno e à Dani (Daniele) pelo ótimo convívio, pelo apoio, confiança e incentivo depositados, pelos momentos de descontração, e, principalmente, pela disponibilidade em ajudar, seja na realização de medidas, ou até mesmo na solução de problemas... O meu dia-a-dia no laboratório não seria o mesmo sem vocês!!!... Não poderia deixar de agradecer, é claro, aqueles que também fizeram parte, me incentivando e apoiando desde a minha iniciação científica, Alan, Diego (in memoriam), J'hara (Iara), Lê (Leandra) e Pingado (Gustavo) por todo apoio, carinho, atenção, paciência, pelas trocas de conhecimento e pelos inesquecíveis momentos de convívio... Enfim, por todo o aprendizado e amizade sincera! Obrigada a todos!

À minha querida “quase” irmã e amiga Cazinha (Carina Couto Martins) pela AMIZADE, incentivo, paciência, compreensão, constante apoio, dedicação, fundamentais para o meu crescimento durante todos esses anos, desde a época da graduação... Obrigada por todo o aprendizado compartilhado, pelo companheirismo, por todas as experiências vivenciadas, e, claro por todos os cafezinhos diários!

À minha grande amiga do coração, também desde a época da graduação, Sá (Samara Marrye Aguiar de Alexandre), pela intensificação da nossa amizade, através do companheirismo, ótimo convívio, incentivo e apoio fundamental em todas as etapas deste trabalho, principalmente na parte pessoal.

Aos amigos da facul e/ou do DFQB II, Beca (Rebeca), Filipe, Airtinho (Airton), Edy, João do LLumes (João), Caio, Malu (Maria Luisa), Edilenezinha (Edilene), Luquinha (Lucas), Maysa, Naty (Natália Virag) e Jé (Jéssica Pícolo), pela amizade, apoio, carinho, trocas de conhecimento e por todos os momentos de descontração.

Às amigas da república, Samara, Mônica e Nágyla, por todos os momentos compartilhados, por tornarem o nosso apê um ambiente muito mais agradável e familiar. Obrigada meninas por dividirem comigo suas alegrias e angústias, pelos conselhos, pelas conversas madrugada a fora, por todo apoio, carinho, confiança e paciência. Foi muito bom poder contar com vocês!

Aos colegas do mestrado, Sá (Samara), Alê (Alessandra), Tone (Marcos Roberto) e Wesley, pelas idas a Rio Preto, troca de informações e momentos de descontração.

À minha querida Teacher Ana Patrícia Benes Teixeira, meu agradecimento especial, por todo o apoio, carinho e paciência, dentro e fora da sala de aula, por sempre confiar em meu trabalho e pelas “propagandas” sempre positivas a meu respeito. Thank you so much!!!

Aos professores da FCT/UNESP do Departamento de Física, Química e Biologia, onde mantive um ótimo convívio desde a iniciação científica até agora no mestrado, e que contribuíram direta e indiretamente para o meu crescimento acadêmico.

Gostaria de agradecer a todos os funcionários da FCT/UNESP, as secretárias Juvanir e Fernanda, aos técnicos dos laboratórios didáticos da Química e da Física, Paulão (Paulo), Gabriel, Sid (Sidney), Murilo e Thiago, ao pessoal do STI, ao Alexandre e ao Gabriel, ao pessoal da biblioteca, Dona Fátima, às funcionárias Tamae e Angélica (R.U.), ao pessoal da manutenção e demais integrantes, pelo empenho, colaboração e amizade!

Agradeço à Dona Margs (Dona Margarida) e ao pessoal da cantina e do Joppanas' Café que também contribuíram de uma forma especial, tornando os cafés matinais e diurnos mais agradáveis!

Aos funcionários do IBILCE da Seção de Pós-Graduação, em especial, ao Alex, pela disponibilidade em ajudar e por todos os serviços prestados, e aos funcionários da Biblioteca, em especial a Luciane Possani, por sua atenção, dedicação e competência, principalmente quanto à solicitação da Ficha Catalográfica.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação e tornaram o campus da FCT-UNESP, uma extensão da minha casa e Presidente Prudente, o meu segundo lar!

E, finalmente, a CAPES pelo apoio financeiro.

Meus profundos e sinceros Agradecimentos a todos!!!

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.

Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota".

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Este trabalho se baseia na preparação e caracterização estrutural e espectroscópica de nanopós de óxidos semicondutores de niobato de potássio e neodímio e de suas soluções dopadas com európio. Pós de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$ foram preparados por síntese química, utilizando o método Poliol Modificado. A caracterização dos pós precursores do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com Eu^{3+} foi investigada por análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), propondo-se para cada precursor uma fórmula química. A caracterização estrutural foi realizada via difração de raios X. Os parâmetros estruturais foram determinados pelo Método de Rietveld a partir do refinamento dos difratogramas, utilizando o programa FullProf. O melhor grau de refinamento foi obtido com os sítios pentagonais ($4c(x, x+1/2, z)$) ocupados pelos cátions K^+ , os sítios tetragonais ($2a(0,0,z)$) ocupados por Nd^{3+} e os sítios octaedrais por cátions Nb^{5+} . Para as soluções sólidas, os sítios pentagonais foram ocupados por cátions K^+ e Eu^{3+} . Os dados do refinamento estrutural mostraram que as soluções sólidas foram compatíveis com o grupo espacial P4bm. A partir dos parâmetros cristalográficos foram construídas as celas unitárias dos sistemas investigados, bem como calculado o deslocamento atômico (Δz) do átomo de nióbio, no plano z, da posição central do octaedro $[NbO_6]$, em cada sistema. A adição de európio na estrutura hospedeira do $K_2NdNb_5O_{15}$ levou à modificações dos parâmetros de rede e, à diminuição do volume da cela unitária, compatíveis com o grau de distorção dos octaedros de NbO_6 . O tamanho médio de cristalito dos sistemas investigados apresentou valores entre 18,25 e 26 nm. As ligações químicas do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas foram analisadas por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV). Os espectros obtidos mostraram bandas características das ligações Nb-O. As transições eletrônicas do neodímio foram analisadas por espectroscopia de absorção por reflectância difusa na região do UV-Vis. Os valores de *band gap* também foram determinados e mostraram próximos aos valores de semicondutores encontrados na literatura, igual a 3,70 eV. A caracterização elétrica foi realizada em pós compactados na forma de pastilha, utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância, desde a temperatura ambiente até 650 °C, no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz. A partir da técnica de espectroscopia de impedância determinou-se a condutividade do grão do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas, em função da temperatura. Os diagramas de Arrhenius do grão do $K_2NdNb_5O_{15}$ e do $K_2Nd_{0,95}Eu_{0,05}Nb_5O_{15}$ mostraram duas regiões, uma a alta temperatura ($T > 400$ °C) e uma a baixa temperatura ($T < 400$ °C), identificando dois valores de energia de ativação (E_a) para o processo de condução. Para a solução sólida de $K_2Nd_{0,975}Eu_{0,025}Nb_5O_{15}$ foi identificado somente um valor de energia de ativação. A variação da resistividade com a temperatura mostrou que esses materiais apresentam propriedades termistoras, com potencial aplicação como sensores de temperatura. O comportamento dielétrico do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas foi investigado em função da temperatura e da frequência de medida. A curva da permissividade dielétrica do $K_2NdNb_5O_{15}$ mostrou uma Temperatura de Curie (T_C) em torno de 179 °C. O aumento da concentração de európio promoveu um aumento nos valores das permissividades dielétricas das soluções sólidas em relação ao valor encontrado para o $K_2NdNb_5O_{15}$. A solução sólida de $K_2Nd_{0,975}Eu_{0,025}Nb_5O_{15}$ apresentou um maior valor de permissividade dielétrica e uma menor temperatura de Curie, quando comparado com os demais sistemas. Os sistemas investigados neste trabalho mostraram potencial aplicação como dielétricos não lineares.

Palavras-chave: $K_2NdNb_5O_{15}$, Estrutura Tungstênio Bronze, Caracterização Estrutural, Caracterização Espectroscópica, Propriedades Elétricas e Dielétricas.

ABSTRACT

This work is based on preparation and structural and spectroscopic characterization of potassium neodymium niobate oxide semiconductors nanopowders and their Eu-doped solid solutions $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, where $x = 0; 0.0025; 0.025; 0.05$ and 0.1 , prepared by chemical synthesis, using the Modified Polyol method. Precursor powders of $K_2NdNb_5O_{15}$ and their Eu-doped solid solutions were investigated by Thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), proposing a chemical formula for each precursor. The structural characterization was carried out by X-ray diffraction. The structural parameters were determined by Rietveld method using the FullProf program. Structural-parameter refinements by the Rietveld method were performed by taking into account the noncentrosymmetric space group $P4bm$. The best theoretical adjustment for the $K_2NdNb_5O_{15}$ was obtained assuming that each pentagonal site ($4c$ ($x, x + 1/2, z$)) is occupied by K^+ cations, the tetragonal sites ($2a$ ($0,0, z$)) are occupied by Nd^{3+} and octahedral sites by Nb^{5+} cations. For solid solutions, pentagonal sites are occupied by cations K^+ and Eu^{3+} . From crystallographic parameters systems unit cells were built, and derived the atomic displacement (Δz) of niobium atom in the z -plane, from the central position of the $[NbO_6]$ octahedron. The addition of europium in the $K_2NdNb_5O_{15}$ host structure led to changes in lattice parameters and the decrease in the unit cell volume, consistent with the distortion degree of $[NbO_6]$ octahedra. The average crystallite size of the investigated systems varied from 18.25 to 26 nm. The chemical bonds of $K_2NdNb_5O_{15}$ and their solid solutions were analyzed by Infrared spectroscopy (FTIR) and Nb-O bond characteristic bands were observed. Electronic transitions of neodymium were analyzed by diffuse reflectance spectroscopy in the UV-Vis region. The band gap values were also determined and they are close to the values of semiconductors found in the literature, equal to 3.70 eV. The electrical characterization was carried out in pressed into pellet form powders, by impedance spectroscopy, since room temperature up to 650°C in the frequency range from 5 Hz to 13 MHz. From the impedance spectroscopy were determined grain conductivities of $K_2NdNb_5O_{15}$ and their solid solutions. The Arrhenius diagrams of grain of $K_2NdNb_5O_{15}$ and $K_2Nd_{0.95}Eu_{0.05}Nb_5O_{15}$ showed two regions, one at high temperature ($T > 400$ °C) and one at low temperature ($T < 400$ °C), identifying two energy activation values (E_a) for conduction process. For $K_2Nd_{0.975}Eu_{0.025}Nb_5O_{15}$ solid solution was identified only an activation energy value. The variation of resistivity as a function of temperature showed that these materials have thermistor properties with potential application as temperature sensors. The dielectric behavior of $K_2NdNb_5O_{15}$ and their solid solutions was investigated as a function of temperature and of the frequency. The dielectric permittivity curve of $K_2NdNb_5O_{15}$ showed a Curie temperature (TC) at around 179°C. The increasing concentration of europium promoted an increase in the dielectric permittivity values of the solid solutions in relation to the value found for $K_2NdNb_5O_{15}$. The $K_2Nd_{0.975}Eu_{0.025}Nb_5O_{15}$ solid solution showed the highest dielectric permittivity value and the lowest Curie temperature, when compared with the others systems. The systems investigated, in this work, showed potential application as non-linear dielectric materials.

Keywords: $K_2NdNb_5O_{15}$; Tetragonal Tungsten Bronze Structure; Structural Characterization; Electrical Properties; Dielectric Properties.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação dos sítios cristalográficos da estrutura tungstênio bronze (TB). (A2, A1 e C correspondem aos sítios catiônicos, ocupados geralmente por metais alcalinos e alcalinos terrosos e B1 e B2 aos sítios ocupados por nióbio, tântalo, titânio ou tungstênio).	32
Figura 2. Sítios octaédricos do a) $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e b) $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$.	33
Figura 3. Sítios octaédricos do $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$.	33
Figura 4. Forno utilizado para a pré-calcinação dos precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.	45
Figura 5. Gráfico para o ciclo térmico, processo de pré-calcinação dos pós de KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.	45
Figura 6. Fluxograma da preparação dos precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 pelo Método Poliol Modificado.	46
Figura 7. Forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI utilizado para a calcinação dos pós precursores do KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 em diversas temperaturas. a) Forno fechado e b) Forno aberto.	47
Figura 8. Esquema ilustrativo de uma medida de difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').	49
Figura 9. Difratorômetro utilizado para medidas de difração de raios X dos pós de KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.	50
Figura 10. Espectrofotômetro utilizado para medidas vibracionais de absorção na região do infravermelho do KNN e dos pós das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.	56
Figura 11. Diagrama de impedância do $\text{Na}_{0,80}\text{K}_{0,20}\text{NbO}_3$ obtido a $650^\circ\text{C}^{(75)}$. Os números 4, 5 e 6 equivalem ao \log_{10} da frequência de medida.	58
Figura 12. a) Analisador de impedância utilizado para medidas elétricas dos compactos cerâmicos de KNN, KNNEu0025 e KNNEu005. b) Cella utilizada para a realização das medidas em diferentes temperaturas.	61
Figura 13. Esquematização para calcular o valor de ρ_{exp} das pastilhas tratadas termicamente nas condições expressas na Tabela 6.	63
Figura 14. Célula de medida. a) Célula inteira e b) parte inferior da célula de medida.	64
Figura 15. Difratomogramas de raios X do pó precursor do KNN e do pó precursor do KNN tratado termicamente entre 500°C a 1000°C sob atmosfera de oxigênio por duas horas.	65
Figura 16. Difratorograma de raios X para a solução sólida do KNN obtido a 1000°C por 10 horas, sob atmosfera de oxigênio, indexado pela Ficha JCPDS 39-0237.	66
Figura 17. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do KNN calcinado a 1000°C por 10 horas, sob atmosfera de oxigênio.	67
Figura 18. Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do KNN.	68
Figura 19. Representações esquemáticas dos octaedros de $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$ do KNN.	69
Figura 20. Difratomogramas de raios X dos pós precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 calcinados a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.	71

Figura 21. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do KNNEu00025 calcinado a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.	72
Figura 22. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do KNNEu0025 calcinado a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.	72
Figura 23. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do KNNEu005 calcinado a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.	73
Figura 24. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do KNNEu01 calcinado a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.	73
Figura 25. Variação dos parâmetros de rede com o grau de dopagem de cátions Eu^{3+} na estrutura hospedeira do KNN.	75
Figura 26. Variação do volume da cela unitária com o grau de dopagem de cátions Eu^{3+} na estrutura hospedeira do KNN.	75
Figura 27. Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do KNNEu00025.	76
Figura 28. Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do KNNEu0025.	77
Figura 29. Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do KNNEu005.	77
Figura 30. Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do KNNEu01.	78
Figura 31. Representações esquemáticas dos octaedros $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$ do a) KNNEu00025, b) KNNEu0025, c) KNNEu005 e d) KNNEu01.	79
Figura 32. Diferenças entre as distâncias (Nb-O6) e (Nb-O1) com a concentração de Eu^{3+} .	81
Figura 33. Ficha JCPDS 39-0237 do KNN.	84
Figura 34. Gráficos de Williamson-Hall para todos os planos de difração (hkl) para o KNN e as soluções sólidas dopadas com európio.	85
Figura 35. Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h10), (b) (5k0) e (c) (63l) para o KNN.	87
Figura 36. Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h10), (b) (5k0) e (c) (63l) do KNNEu00025.	87
Figura 37. Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h10), (b) (5k0) e (c) (63l) do KNNEu0025.	88
Figura 38. Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h10), (b) (5k0) e (c) (63l) do KNNEu005.	88
Figura 39. Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h10), (b) (5k0) e (c) (63l) do KNNEu01.	89
Figura 40. Imagem de MEV das partículas de KNN e o histograma representativo da distribuição de tamanho médio.	92
Figura 41. Imagem de MEV das partículas da solução sólida de KNNEu00025 e o histograma representativo da distribuição de tamanho médio.	93
Figura 42. Imagem de MEV das partículas da solução sólida de KNNEu0025 e o histograma representativo da distribuição de tamanho médio.	94
Figura 43. Imagem de MEV das partículas da solução sólida de KNNEu005 e o histograma representativo da distribuição de tamanho médio.	95

Figura 44. Imagem de MEV das partículas da solução sólida de KNNEu01 e o histograma representativo da distribuição de tamanho médio.	96
Figura 45. Curvas termogravimétrica (TG) e calorimétrica (DSC) do pó precursor do KNN.	97
Figura 46. Curvas termogravimétrica (TG) e calorimétrica (DSC) do pó precursor do KNNEu00025.	99
Figura 47. Curvas termogravimétrica (TG) e calorimétrica (DSC) do pó precursor do KNNEu0025.	99
Figura 48. Curvas termogravimétrica (TG) e calorimétrica (DSC) do pó precursor do KNNEu005.	100
Figura 49. Curvas termogravimétrica (TG) e calorimétrica (DSC) do pó precursor do KNNEu01.	100
Figura 50. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do KNN sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C.	104
Figura 51. Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 2250 a 400 cm^{-1} , para o KNN e suas soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.	106
Figura 52. Espectros de reflectância difusa dos pós do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01. As principais absorções relativas ao Nd^{3+} estão indicadas na própria figura.	108
Figura 53. Espectros de reflectância difusa dos pós do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 ampliados na região compreendida entre 380 e 490 nm.	109
Figura 54. Estimativa do <i>band gap</i> do KNN assumindo transições do tipo direta e indireta.	110
Figura 55. Estimativa do <i>band gap</i> dos pós de a) KNN, b) KNNEu00025, c) KNNEu0025, d) KNNEu005 e e) KNNEu01 assumindo transições do tipo direta.	111
Figura 56. Diagramas de impedância do KNN obtidos a várias temperaturas.	114
Figura 57. Ajuste teórico do diagrama de impedância do KNN obtido a 467°C com seus respectivos circuitos elétricos equivalentes.	115
Figura 58. Gráfico da variação da resistividade do grão do KNN com a temperatura	117
Figura 59. Diagramas de impedância do KNNEu0025 obtidos a várias temperaturas.	118
Figura 60. Diagramas de impedância do KNNEu005 obtidos a várias temperaturas.	119
Figura 61. Ajuste teórico do diagrama de impedância do a) KNNEu0025 obtido a 465°C e b) KNNEu005 obtido a 464°C com seus respectivos circuitos elétricos equivalentes.	120
Figura 62. Gráfico da variação da resistividade do grão do KNNEu0025 com a temperatura	122
Figura 63. Gráfico da variação da resistividade do grão do KNNEu005 com a temperatura	122
Figura 64. Diagrama de Arrhenius para a condutividade do grão do KNN.	124
Figura 65. Diagrama de Arrhenius para a condutividade do grão do KNNEu0025.	124
Figura 66. Diagrama de Arrhenius para a condutividade do grão do KNNEu005.	125
Figura 67. Permissividade Dielétrica ϵ_s do KNN, KNNEu0025 e KNNEu005 com a temperatura.	127

Figura 68 Variação da Temperatura de Curie e da Permissividade Dielétrica com a concentração de Eu^{3+} .	128
Figura 69. Variação de ϵ'' com a temperatura para o KNN a várias frequências.	129
Figura 70. Variação de ϵ' com a temperatura para o KNN a várias frequências.	130
Figura 71. Variação da tangente das perdas do KNN com a temperatura a várias frequências.	131
Figura 72. Variação de ϵ'' com a temperatura para o KNNEu0025 a várias frequências.	132
Figura 73. Variação de ϵ'' com a temperatura para o KNNEu005 a várias frequências.	132
Figura 74. Variação de ϵ' com a temperatura para o KNNEu0025 a várias frequências.	133
Figura 75. Variação de ϵ' com a temperatura para o KNNEu005 a várias frequências.	133
Figura 76. Variação da tangente das perdas do KNNEu0025 com a temperatura a várias frequências.	134
Figura 77. Variação da tangente das perdas do KNNEu005 com a temperatura a várias frequências.	135

Lista de Tabelas

Tabela 1. Substituintes iônicos ou grupamentos químicos e suas respectivas localizações nos sítios cristalográficos da estrutura TB.	35
Tabela 2. Algumas considerações sobre neodímio e európio.	37
Tabela 3. Procedência e características dos reagentes utilizados na preparação das soluções sólidas.	43
Tabela 4. Temperaturas e tempo utilizados nas calcinações do KNN e das soluções sólidas KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 a partir de seus respectivos pós precursores.	47
Tabela 5. Regiões espectrais no Infravermelho.	55
Tabela 6. Condições de tratamento térmico utilizadas e valores de densidade calculados para as pastilhas de KNN, KNNEu0025 e KNNEu005.	62
Tabela 7. Dados estruturais e índices de refinamento do KNN.	67
Tabela 8. Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KNN.	69
Tabela 9. Dados estruturais e índices de refinamento dos pós precursores do KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, calcinados a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.	74
Tabela 10. Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KNNEu00025 tratado termicamente a 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio.	79
Tabela 11. Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KNNEu0025 tratado termicamente a 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio.	80
Tabela 12. Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KNNEu005 tratado termicamente a 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio.	80
Tabela 13. Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KNNEu01 tratado termicamente a 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio.	80
Tabela 14. Tamanho Médio de Cristalito calculado pela equação de Scherrer para os pós de KNN e de suas soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.	82
Tabela 15. Valores de microdeformação e correlação linear dos gráficos de Williamson-Hall para todos os planos (hkl) do KNN e de suas soluções sólidas dopadas com európio.	86
Tabela 16. Valores das microdeformações e correlações lineares para os planos (h10), (5k0) e (631).	89
Tabela 17. Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica do pó precursor do KNN.	98
Tabela 18. Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica do pó precursor do KNNEu00025.	101
Tabela 19. Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica do pó precursor do KNNEu0025.	101
Tabela 20. Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica do pó precursor do KNNEu005.	102
Tabela 21. Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica do pó precursor do KNNEu01.	102

Tabela 22. Dados obtidos a partir das análises termogravimétricas e calorimétricas dos pós precursores das amostras investigadas.	102
Tabela 23. Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para o KNN.	105
Tabela 24. Posição da banda de absorção do KNN e suas soluções sólidas dopadas com európio.	106
Tabela 25. Principais absorções características de Nd^{3+} no KNN.	108
Tabela 26. Valores de <i>band gap</i> calculados para os pós de KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, assumindo transição do tipo direta.	112
Tabela 27. Valores de Energia de Ativação E_a obtidos para o KNN e suas soluções sólidas.	125
Tabela 28. Temperatura de Curie e Permissividade Dielétrica do KNN, KNNEu0025 e KNNEu005 durante o aquecimento.	127

Lista de Abreviaturas e Siglas

BTRTN	Niobato de Titânio e Bário dopado com Elementos Terras Raras
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EQUIVCRT	Equivalent Circuit
FRAMs	Memórias Ferroelétricas de Acesso Randômico
IV	Infravermelho
JCPDS	International Centre for Diffraction Data
KNN	Niobato de Potássio e Neodímio
KNNEu00025	Niobato de Potássio e Neodímio dopado com 0,0025 mols de Európio
KNNEu0025	Niobato de Potássio e Neodímio dopado com 0,025 mols de Európio
KNNEu005	Niobato de Potássio e Neodímio dopado com 0,05 mols de Európio
KNNEu01	Niobato de Potássio e Neodímio dopado com 0,1 mols de Európio
Ln	Lantanídeo
M	Metais alcalinos terrosos e/ou lantanídeos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NC	Número de Coordenação
PLZT	Titanato Zirconato de Chumbo e Lantânio
PMN	Niobato de Chumbo e Magnésio
PT	Titanato de Chumbo
PVAI	Álcool Polivinílico
PZT	Titanato Zirconato de Chumbo
RC	Circuito em Paralelo (Resistência e Capacitância)
TB	Tungstênio Bronze
TG	Termogravimetria
TR	Terras Raras
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

Lista de Símbolos

a	Parâmetro de rede
a	Absortividade Molar
A	Absorbância
A	Área
$A1$	Sítio Tetragonal
$A2$	Sítio Pentagonal
Å	Angstrom
b	Parâmetro de rede
b	Comprimento do Caminho Óptico
B	Sítio Octaédrico
$B1$	Sítio Octaédrico
$B2$	Sítio Octaédrico
β	Alargamento do Pico de Difração à Meia-Altura
B_{iso}	Parâmetro Térmico Isotrópico
c	Parâmetro de rede
c	Concentração Molar
C	Sítio Trigonal
C	Constante de Curie-Weiss
C_{cg}	Capacitância do Contorno de Grão
C_{g}	Capacitância do Grão
C_{s}	Capacitância Específica
C_0	Capacitância da célula vazia
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
d	Diâmetro
d	Distância Interplanar
D	Tamanho Médio de Cristalito
Δ	Aquecimento
Δz	Deslocamento do Nióbio para fora do centro
E_a	Energia de Ativação
ε	Microdeformação da rede
ε'	Componente Real da Permissividade
ε''	Componente Imaginária da Permissividade
ε^* ou ε_s	Permissividade Dielétrica
$\varepsilon_{\text{máx}}$	Permissividade Máxima
ε_r	Permissividade Relativa
ε_0	Permissividade Dielétrica do Vácuo
f	Frequência
F	Fator Geométrico
γ	Parâmetro de Difusividade
g	Gramas
Hz	Hertz
$-\text{Im}(Z)$	Parte Imaginária da Impedância
I_0	Radiação Incidente
I	Radiação Transmitida
j	Operador Complexo
k	Constante de Boltzmann ($8,614 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{T}^{-1}$)
k	Constante (depende da simetria da reflexão)
kHz	Kilohertz
kV	Kilovolt

K	Coeficiente de Absorção
K	Kelvin
l	Espessura (da pastilha)
λ	Comprimento de Onda
m	Massa
MHz	Megahertz
mA	Miliampere
mL	Mililitro
mm	Milímetro
min	Minutos
μC	Microcoulomb
nm	Nanômetro
η	Tipo de Transição
v_{as}	Estiramento Antissimétrico
v_s	Estiramento Simétrico
Ω	Ohm
P_a	Polarização Atômica
P_d	Polarização Dipolar
P_e	Polarização Eletrônica
P_s	Polarização Espontânea
P_i	Polarização Interfacial
pm	Picômetro
r	Correlação Linear
r	Raio
R	Reflectância
R_{cg}	Resistividade do Contorno de Grão
R_g	Resistividade do Grão
Re (Z)	Parte Real da Impedância
ρ_{exp}	Densidade Experimental
ρ_{teo}	Densidade Teórica
s	Segundos
S	Área do eletrodo
S	Coeficiente de Espalhamento
σ_0	Fator Pré-Exponencial
σ_s	Condutividade do Grão
$\tan \delta$	Tangente de Perdas
T_C	Temperatura de Curie
θ	Ângulo de Incidência do Feixe
ton	Tonelada
T_0	Temperatura de Curie-Weiss
V	Volume da Cella Unitária
V_{exp}	Volume Experimental
Z^*	Impedância
$ Z ^2$	Módulo da Impedância
Z_{ef}	Carga Nuclear Efetiva

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 Propriedades Elétricas e Dielétricas de Materiais de Estrutura Tungstênio Bronze	24
2.2 Materiais Ferroelétricos	26
2.2.1 Transição de Fase Ferroelétrica.....	27
2.3 Dielétricos.....	28
2.3.1 Mecanismos de Polarização	30
2.4 Estrutura Tungstênio Bronze	32
2.5 Propriedades Opto-Eletrônicas dos Elementos Terras Raras	35
2.6 Processamento de Pós Cerâmicos.....	39
2.6.1 Método Poliol Modificado	39
3. OBJETIVOS.....	41
3.1 Objetivo Geral	41
3.2 Objetivos Específicos	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	42
4.1 Preparação dos Pós Precursores	42
4.1.1 Síntese dos Pós Precursores $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$	43
4.1.2 Calcinação dos Pós Precursores	46
4.2 Métodos de Caracterização.....	48
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)	48
4.2.1.1 Cálculo do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede	50
4.2.1.2 Método de Rietveld	51
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
4.2.3 Análises Térmicas.....	54
4.2.3.1 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	54
4.2.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	54
4.2.5 Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa na região do UV-Vis	56
4.2.5.1 Determinação do <i>band gap</i> do $K_2NdNb_5O_{15}$ e das soluções sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$	57

4.2.6 Espectroscopia de Impedância.....	57
4.2.6.1 Cálculo da Energia de Ativação	59
4.2.6.2 Cálculo da Permissividade Dielétrica.....	60
4.2.6.3 Preparação dos Compactos Cerâmicos de $K_2NdNb_5O_{15}$ e $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$ com ligante PVAI	61
4.2.6.4 Compactação dos Pós de $K_2NdNb_5O_{15}$ e $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$	62
4.2.6.5 Cálculo da Densidade Relativa das Pastilhas de $K_2NdNb_5O_{15}$ e $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$	63
4.2.6.6 Célula de Medida.....	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1 Caracterização Estrutural do $K_2NdNb_5O_{15}$ e das Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$ por Difração de Raios X	64
5.1.1 Análise Estrutural do $K_2NdNb_5O_{15}$ por Difração de Raios X	64
5.1.1.1 Refinamento Estrutural do $K_2NdNb_5O_{15}$	66
5.1.2 Análise Estrutural das Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$ por Difração de Raios X	70
5.1.2.1 Refinamento Estrutural das Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$	71
5.1.3 Determinação do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede do $K_2NdNb_5O_{15}$ e das soluções sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$	82
5.1.3.1 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito dos Pós de $K_2NdNb_5O_{15}$ e das Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$	82
5.1.3.2 Evolução da Microdeformação da Rede dos Pós de $K_2NdNb_5O_{15}$ e das Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$	83
5.2 Análise Morfológica do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$	91
5.3 Análises Térmicas do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$	97
5.3.1 Análise Térmica do pó precursor do $K_2NdNb_5O_{15}$	97
5.1.2 Análises Térmicas dos Pós Precursores das Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$	99
5.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho	103

5.4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho para o Pó Precursor do $K_2NdNb_5O_{15}$ sem tratamento térmico e calcinado em diferentes temperaturas.....	103
5.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$ na região ampliada de 2250 a 400cm^{-1}	105
5.5 Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa na Região do UV-Vis	107
5.6 Caracterização Elétrica do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$	112
5.6.1 Comportamento Elétrico do $K_2NdNb_5O_{15}$	113
5.6.2 Comportamento Elétrico das soluções sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$	117
5.6.3 Condutividade Elétrica do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$	123
5.6.4 Caracterização Dielétrica do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$	126
5.6.4.1 Variação da Permissividade Dielétrica do $K_2NdNb_5O_{15}$ em Diferentes Frequências	129
5.6.4.2 Variação da Permissividade Dielétrica do $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$ em Diferentes Frequências	131
6. CONCLUSÕES	136
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	139
8. REFERÊNCIAS	140
ANEXOS	148

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias, a miniaturização e a popularização de dispositivos direcionados à telefonia móvel e telecomunicações têm levado ao avanço de novos processos de obtenção de materiais cerâmicos ferroelétricos⁽¹⁾. Neste contexto, um significativo aumento no consumo, e, posterior descarte destes materiais tem se tornado evidente nas últimas décadas. Contudo, uma vez que a maioria destes materiais ferroelétricos semicondutores, como os titanatos de chumbo (PT) e titanatos zirconatos de chumbo (PZT), com estrutura tipo perovskita, tem sido muito empregada na indústria eletro-eletrônica, o descarte inadequado dos mesmos tem levado a sérios problemas de contaminação ambiental.

Dessa forma, a crescente preocupação com o meio ambiente, levou nos últimos anos, à busca por materiais alternativos e menos tóxicos, os chamados *lead-free*⁽²⁾. A pesquisa e o estudo de tais materiais têm mostrado que os niobatos de estrutura tungstênio bronze (TB), com simetria tetragonal, apresentam promissoras propriedades dielétricas, piezoelétricas e alta polarização⁽³⁾. Estas propriedades têm levado aos diversos estudos investigativos no âmbito de suas aplicações, como dispositivos de armazenamento de memória, materiais para modulação de laser, multiplicidade de frequência, geração de segundos harmônicos para aplicações em detectores piroelétricos e transdutores piezoelétricos⁽⁴⁾. Alguns óxidos ferroelétricos ainda podem apresentar aplicações eletro-ópticas devido à sua transparência óptica no visível e alto grau de cristalinidade⁽⁵⁾. Outras aplicações incluem áreas de constante expansão, como comunicação de base móvel ou fixa⁽⁶⁾, micro-ondas e satélites.

A partir da descoberta do potencial destes niobatos de estrutura TB, uma série de estudos do sistema M-Nb-O (M = alcalinos terrosos e/ou lantanídeos) tem sido realizada, principalmente por estes materiais apresentarem potencial aplicação no campo da ferroeletricidade. Compostos como $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ⁽⁷⁾, $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ⁽⁸⁾, $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ^(4, 9) e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ^(10 - 13), de estrutura TB, têm sido investigados frente às suas características estruturais e propriedades elétricas e dielétricas. Em determinados casos, esses materiais podem vir a apresentar potencial de substituição de membros do clássico conjunto de cerâmicas ferroelétricas, como $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $[(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)]$ (PMN), e $[(\text{Pb, La})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3]$ (PLZT)^(9, 12).

A ampla versatilidade na substituição de cátions na estrutura TB alavancou os estudos e o desenvolvimento de novas composições com potencial de aplicação na área

da indústria eletro-eletrônica e engenharia de telecomunicações. O tamanho, a quantidade e as características dos íons substituídos, ocupando os diferentes sítios da estrutura TB, podem apresentar uma forte influência sobre as propriedades elétricas e dielétricas^(12, 14-16).

Dentre os compostos da família de estrutura TB, com simetria tetragonal, encontra-se o niobato de potássio e neodímio, $K_2NdNb_5O_{15}$. Qi *et al.* (1997) obtiveram cristais de $K_2NdNb_5O_{15}$ e Ba_2NdNbO_6 via técnica de pedestal por aquecimento a laser. Esta técnica permite obter materiais na forma de fibras monocristalinas, as quais foram caracterizadas por difração de raios X, absorção óptica e fotoluminescência⁽¹⁷⁾. Cavalli *et al.* (2008) obtiveram monocristais de $K_2NdNb_5O_{15}$ e $K_2LaNb_5O_{15}:Nd^{3+}$ pertencentes à família dos niobatos de estrutura TB, via método de crescimento em fluxo, sendo esses monocristais caracterizados por difração de raios X e espectroscopia de luminescência. Os espectros obtidos, por espectroscopia de luminescência, apresentaram bandas largas, mostrando, dessa forma, serem promissores candidatos para aplicação como laser bombeado por diodo e laser de estado sólido ajustável⁽¹⁸⁾. Contudo, poucas são as informações fornecidas na literatura relacionadas às características estruturais e espectroscópicas do $K_2NdNb_5O_{15}$, como pós policristalinos. Por outro lado, as aplicações dos niobatos de estrutura TB dependem intrinsecamente, além das suas características estruturais, das suas propriedades elétricas e dielétricas, que estão relacionadas principalmente com a microestrutura do grão e contorno de grão. Neste sentido, a adição de dopante na estrutura hospedeira do $K_2NdNb_5O_{15}$ pode influenciar diretamente nas suas propriedades. Assim, a conjugação de diferentes métodos de caracterização pode auxiliar no fornecimento de informações sobre as propriedades do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas. Portanto, neste trabalho foi realizado o estudo estrutural, espectroscópico e elétrico dos pós de $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$, preparados pelo método Poliol Modificado, utilizando diferentes técnicas de caracterização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Propriedades Elétricas e Dielétricas de Materiais de Estrutura Tungstênio

Bronze

Materiais de estrutura tungstênio bronze têm sido estudados na literatura devido às suas propriedades ferroelétricas, dielétricas, piezoelétricas^(9, 19, 20), eletro-ópticas^(4, 21) e eletroquímicas⁽¹⁴⁾. O conhecimento e o controle dos parâmetros estruturais e das propriedades semicondutoras dos materiais de estrutura TB têm permitido a engenharia de novos materiais com potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos. Neste contexto, o desenvolvimento tecnológico impulsionou o estudo de materiais de estrutura TB, como os niobatos de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, dopados ou não com metais de transição como o níquel, ferro, cobre, zircônio, entre outros. Alguns estudos são apresentados a seguir.

Choudhary e colaboradores (2009) estudaram o $\text{NaCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ de estrutura tungstênio bronze. A amostra policristalina, preparada por reação de estado sólido a alta temperatura, mostrou que os parâmetros perda dielétrica e constante dielétrica do material, em comparação com outros membros desta família, aumentam mais rapidamente com aumento da temperatura. Dessa forma, segundo os autores, este material pode ser considerado como um condensador de compensação de temperatura. A variação de condutividade do $\text{NaCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ como uma função da temperatura mostra que a curva da condutividade elétrica segue um comportamento tipo Arrhenius. Esta energia foi associada à presença de vacâncias de oxigênio ionizadas isoladamente, as quais contribuem para o processo de condução no material estudado. À baixa temperatura, a condutividade foi associada à presença de polarons⁽²²⁾.

Hao *et al.* (2013) reportaram as propriedades dielétricas do $\text{Ba}_5\text{NdCu}_{1,5}\text{Nb}_{8,5}\text{O}_{30-\delta}$. O composto exibiu um fenômeno de relaxação dielétrica no intervalo de temperatura entre 213-573K. A determinação do parâmetro de difusividade (γ), pela lei de Curie-Weiss, mostrou valores entre 1 e 2, o que caracteriza este material como um dielétrico que apresenta transição de fase difusa. Foram obtidas também curvas de histerese, comprovando o comportamento ferroelétrico da cerâmica investigada. Os pesquisadores concluíram também que a estrutura não homogênea, demonstrada pela distribuição aleatória dos íons Ba^{2+} e Nd^{3+} nos sítios tetragonal, e, Nb^{5+} e Cu^{2+} nos sítios octaedrais da estrutura, deve ser responsável pelo fenômeno de relaxação dielétrica. Além disso, a

desordem promovida pelos íons Ba^{2+} , Nd^{3+} , Nb^{5+} e Cu^{2+} pode estar relacionada com a presença de vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio duplamente carregadas podem influenciar significativamente no processo de condução, bem como na energia de ativação. Liu *et al.* *apud* Hao *et al.* (2013) compararam o valor de energia de ativação do $Ba_5NdCu_{1,5}Nb_{8,5}O_{30-\delta}$ calculado (1,09 eV) com o valor esperado (1,0 eV), e atribuíram a diferença entre os valores à movimentação térmica das vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas ou à formação de complexos de defeitos de vacâncias de oxigênio e íons aceitadores⁽²³⁾.

Um estudo realizado por Choudhary (2004) sobre as características estruturais, propriedades elétricas e espectroscópicas do $Sr_5LaTi_{3-x}Zr_xNb_7O_{30}$ ($x = 0, 1, 2$ e 3) dopados com Zr^{4+} mostrou que os valores de constante dielétrica diminuem com o aumento da concentração do dopante Zr^{4+} . Por outro lado, a tangente de perda, $\tan \delta$, aumenta com o aumento da concentração de Zr^{4+} . Esses comportamentos, segundo os autores, podem estar relacionados à distribuição não-homogênea dos defeitos presentes na estrutura. Os pesquisadores ainda investigaram as propriedades elétricas dos sistemas, sendo o valor de energia de ativação, à alta temperatura, igual a 1,87 eV. Este valor pode estar relacionado à mobilidade térmica ativada dos portadores de carga. O menor valor de energia de ativação de 1,13 eV, foi encontrado à baixa temperatura, o qual pode estar relacionado ao processo natural de condução eletrônica, via *hopping* dos elétrons entre os íons de diferentes valências. Todos os sistemas estudados mostraram comportamento de semicondutores⁽²⁴⁾.

A busca por materiais de estrutura TB com alta constante dielétrica, baixa perda dielétrica e baixo coeficiente de temperatura (para termistores), tem levado a ampla gama de pesquisas sobre compostos de estrutura TB, onde, além dos metais de transição, elementos terras raras, os quais incluem os lantanídeos mais o escândio e o ítrio, também têm participado como constituintes e/ou dopantes da estrutura. A introdução de tais elementos nos sítios A (pentagonal e/ou tetragonal) da estrutura TB tem mostrado interessantes modificações sobre os parâmetros estruturais, propriedades dielétricas e elétricas, principalmente devido às características peculiares dessa família de elementos.

Zhou *et al.* (2014), em um estudo realizado recentemente, investigaram o efeito da adição de lantanídeos ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$ e Yb) na cerâmica dielétrica de $Ba_5LnMgNb_9O_{30}$ de estrutura tungstênio bronze. Os pesquisadores mostraram que todas as composições exibiram valores de constante dielétrica entre 272 e 429. As cerâmicas

$\text{Ba}_5\text{LnMgNb}_9\text{O}_{30}$, onde Ln = La, Nd, Sm e Yb, são paraelétricas à temperatura ambiente. A temperatura de Curie, T_C , aumenta gradualmente de -114°C até 45°C , com a adição dos íons lantanídeos, e diminui a -58°C , quando Ln = Yb. A permissividade máxima, $\epsilon_{\text{máx}}$, aumenta com o aumento da T_C , até 460 para Ln = Sm e diminui com a adição de Yb. Todas as amostras mostraram transição de fase difusa, com valores de permissividade relativa, ϵ_r , entre 272 e 429 e baixa perda dielétrica. Segundo os pesquisadores, estes materiais têm potencial aplicação como dispositivos capacitores⁽²⁵⁾.

Mizutani *et al.* (1999) estudaram uma série de composições de $\text{Ba}_{1-x}\text{TR}_{2x/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$, onde TR = Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho e Er, com estrutura tungstênio bronze. Todas as composições mostraram características ferroelétricas. A temperatura de Curie, T_C , mostrou um aumento com a diminuição do raio iônico dos elementos terras raras. De acordo com os autores, esses novos compostos têm potencial aplicação como memórias ferroelétricas de acesso randômico, as FRAMs⁽²⁶⁾.

Hu *et al.* (2013) estudaram o efeito da adição de elementos terras raras sobre a estrutura hospedeira do $\text{Ba}_4\text{TRTiNb}_9\text{O}_{30}$ (TR = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) ou BTRTN de estrutura tungstênio bronze. Com a diminuição dos tamanhos dos raios iônicos dos elementos terras raras, tanto a tetragonalidade quanto as temperaturas de transição de fase aumentaram. As constantes dielétricas das cerâmicas BTRTN à 1MHz diminuíram de 860 ($\text{Ba}_4\text{PrTiNb}_9\text{O}_{30}$) até 200 ($\text{Ba}_4\text{GdTiNb}_9\text{O}_{30}$) com o aumento da massa molar do elemento terra rara, com exceção do $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_9\text{O}_{30}$ (605). Esses materiais ferroelétricos apresentaram um comportamento tipo relaxor. Este comportamento observado pode ser devido à ocupação dos sítios tetragonais pelos íons terras raras na estrutura TB. Com a diminuição do raio iônico, os octaedros de Ti/NbO₆ tiveram os quatro oxigênios do plano equatorial conduzidos para diferentes planos, enquanto que o deslocamento do Ti/Nb no plano ab diminuiu com a diminuição do raio iônico do elemento terra rara. Todas as cerâmicas apresentaram ferroeletricidade, dentre elas, a fase $\text{Ba}_4\text{GdTiNb}_9\text{O}_{30}$ teve o valor mais alto de polarização remanescente de $5,12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ⁽²⁷⁾.

2.2 Materiais Ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos podem ser divididos em ferroelétricos clássicos e relaxores. Assim como os ferroelétricos clássicos, os relaxores apresentam interesse tecnológico como capacitores e dispositivos piezoelétricos devido às altas constantes

dielétricas e piezoeletricidade⁽⁸⁵⁾. A principal característica dos relaxores se constitui em um comportamento difuso da curva da permissividade dielétrica com a temperatura, onde são observados picos largos, e uma forte dependência das temperaturas de máxima permissividade dielétrica com a frequência de medida^(96, 101). Contudo, quando a transição ferroelétrica-paraelétrica ocorre em uma temperatura definida, o material não exhibe um comportamento relaxor, ou ainda, pertence à classe dos ferroelétricos clássicos.

2.2.1 Transição de Fase Ferroelétrica

Uma das principais características intrínsecas a materiais ferroelétricos é a existência de uma temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, denominada ponto ou temperatura de Curie (T_C). Para valores de temperatura superiores a T_C , o material deixa de ser ferroelétrico e passa a ser denominado de paraelétrico⁽²⁸⁾.

A propriedade ferroelétrica de um material é consequência de uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que a simetria do material na fase ferroelétrica é sempre menor que na fase paraelétrica⁽²⁸⁾. Em termos de aquecimento, a estrutura cristalina do material se torna mais simétrica a partir da temperatura de Curie.

Próximo à temperatura de Curie, as propriedades dielétrica, elástica, óptica e térmica de um material ferroelétrico podem apresentar anomalias⁽²⁹⁾. Por exemplo, a constante dielétrica na maioria dos compostos ferroelétricos apresenta o valor máximo em torno do ponto de Curie. Este fenômeno é usualmente descrito como anomalia dielétrica⁽²⁸⁾. Na maioria dos ferroelétricos, a dependência da constante dielétrica (ϵ) com a temperatura acima do ponto de Curie (fase paraelétrica) é governada pela lei de Curie-Weiss⁽²⁹⁾:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad (T > T_0) \quad (1)$$

onde C é a constante de Curie-Weiss e T_0 , a temperatura de Curie-Weiss. Contudo, é importante ressaltar que a temperatura de Curie-Weiss (T_0) é diferente do ponto de Curie (T_C). A igualdade entre estes dois termos ocorre apenas quando a transição de fase em questão é classificada como transição de fase de segunda ordem, enquanto que

em transições de fase de primeira ordem $T_0 < T_C$. Esta distinção entre transição de fase de primeira ordem e de segunda ordem existe em razão da natureza termodinâmica da transição. Usualmente, o termo independente da temperatura ϵ_0 pode ser negligenciado, uma vez que este é muito menor do que o segundo termo, quando a temperatura é próxima de T_0 ⁽³⁰⁾.

Uma transição de fase ferroelétrica pode ser classificada em dois tipos: deslocamento ou ordem-desordem. Se uma pequena mudança de posição dos átomos ou moléculas na fase paraelétrica promove a transição de fase ferroelétrica, a transição é denominada de deslocamento. Na transição ordem-desordem, a fase ferroelétrica surge a partir do ordenamento de certos átomos ou moléculas na fase paraelétrica⁽³¹⁾.

Para os relaxores a lei de Curie-Weiss não é cumprida para temperaturas em torno da temperatura de máximo da componente real da permissividade dielétrica. De modo que, a temperatura da permissividade dielétrica máxima verdadeira, que depende da frequência de medida, não pode ser associada com uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica⁽¹⁰¹⁾.

2.3 Dielétricos

Os dielétricos são materiais isolantes que apresentam elétrons fortemente ligados aos seus átomos, sendo condutores somente na presença de campos elétricos elevados. Quando submetidos a um campo elétrico externo, os dielétricos têm os seus elétrons deslocados de suas posições iniciais, sofrendo um alinhamento permanente ou de forma induzida dos seus momentos de dipolo elétrico.

Em materiais cerâmicos, este fenômeno, conhecido como polarização, ocorre na forma de quatro mecanismos primários e cada mecanismo envolve movimento de cargas de curto alcance, contribuindo para a polarização total do material. Os mecanismos de polarização conhecidos como: polarização eletrônica (P_e), polarização atômica ou iônica (P_a), polarização dipolar (P_d) e polarização interfacial (P_i) serão descritos mais adiante.

Os materiais dielétricos ainda podem ser classificados conforme os mecanismos predominantes de polarização: dielétricos polares e não-polares. A soma de todas as cargas, em qualquer substância, é igual a zero, contudo, os arranjos espaciais destas cargas podem ser diferentes. Materiais que são compostos por moléculas que têm o “centro de gravidade” das cargas positivas e negativas coincidindo com o centro de

simetria do arranjo das cargas são denominados não-polares ou apolares. Contudo, se houver uma espécie de assimetria nas moléculas, elas são denominadas polares⁽³⁰⁾.

Dielétricos não polares tornam-se polarizados sob a ação de um campo elétrico externo. Este campo tende a “esticar” a molécula separando ligeiramente os centros de carga positiva e negativa, ou ainda, o centro de gravidade das cargas positivas não mais coincide com o das cargas negativas, como consequência um momento de dipolo é induzido na molécula sob a ação do campo^(31, 32).

Dielétricos polares também se tornam polarizados eletronicamente e/ou ionicamente sob a ação de um campo externo. No entanto, a priori, podem apresentar uma polarização induzida pela assimetria inerente do arranjo de cargas no cristal. Esta assimetria gera forças iônicas e/ou eletrônicas induzindo momentos de dipolo elétrico permanente⁽³³⁾. Estes dipolos tendem a se alinhar com o campo elétrico externo. Como as moléculas estão em constante agitação térmica, este alinhamento não é completo, mas aumenta quando cresce a intensidade do campo aplicado ou quando a temperatura diminui^(31, 32).

A aplicação de tensões alternadas do tipo $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$ em dielétricos pode ocasionar no aparecimento de correntes em fase e fora de fase com a tensão elétrica. Estes efeitos originam um comportamento complexo na permissividade dielétrica do material $\epsilon^*(\omega)$ em função da frequência angular $\omega=2\pi f$, como mostrado na Equação 2.

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*(\omega)} = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (2)$$

onde $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ representam as partes real e imaginária da permissividade, respectivamente, C_0 é a capacitância da célula vazia e j é o operador imaginário. Ambos os parâmetros $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ podem ser extraídos a partir dos dados de impedância, conforme as seguintes equações:

$$\epsilon'(\omega) = -\text{Im}(Z^*) / \left(|Z|^2 \omega \epsilon_0 l/S \right) \quad (3)$$

$$\epsilon''(\omega) = \text{Re}(Z^*) / \left(|Z|^2 \omega \epsilon_0 l/S \right) \quad (4)$$

onde l/S representa o fator geométrico e $|Z|^2$ representa o módulo da impedância. Dessa forma, a partir desses parâmetros é possível analisar o comportamento dielétrico em função da frequência numa determinada temperatura e acompanhar a evolução de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ com a temperatura.

As cerâmicas dielétricas são compostas por átomos e íons, os quais contribuem para grandes perdas dielétricas. Este fenômeno de perdas torna-se maximizado em uma determinada frequência, para a qual o campo aplicado possui o mesmo período do processo de relaxação. A tangente de perdas, $\tan \delta$, ou fator de dispersão, é uma propriedade do material, independente da geometria do capacitor, sendo definida pela relação entre as partes imaginária e a parte real da permissividade:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (5)$$

De modo geral, são almejadas baixas tangentes de perdas na frequência de operação do dispositivo a ser elaborado, de forma que este apresente uma baixa perda por inserção. No entanto, não é uma tarefa fácil prever teoricamente o comportamento da tangente de perdas, pois são inúmeros os fatores que influenciam este parâmetro como defeitos estruturais, propriedades da interface entre materiais ferroelétricos e os eletrodos, e efeitos de tamanho.

2.3.1 Mecanismos de Polarização

A polarização eletrônica ocorre quando um campo elétrico desloca o centro da nuvem eletrônica em relação ao núcleo positivo do átomo, resultando em uma deformação do orbital eletrônico, formando um dipolo elétrico. Este tipo de polarização pode ser induzido em maior ou menor grau em todos os átomos, sendo encontrado em todos os materiais dielétricos^(31, 34) e diminui com o aumento da temperatura, devido a dilatação do dielétrico e conseqüente diminuição do número de partículas por unidade de volume. Em frequências elevadas (10^{16} Hz), a polarização eletrônica responde rapidamente às mudanças que ocorrem no campo elétrico. Removendo-se o campo elétrico aplicado, um retorno dos elétrons e do núcleo para a posição original é observado⁽³²⁾.

Já a polarização atômica ou iônica ocorre de modo semelhante, sendo resultante do deslocamento dos átomos ou íons de suas posições de equilíbrio. As ligações químicas são polarizadas de modo que o equilíbrio é perturbado e os cátions se deslocam em uma direção, e os ânions, na direção oposta^(35, 36). Este tipo de polarização ocorre em frequências menores do que as da polarização eletrônica. Esta diferença está relacionada com a inércia. Uma vez que os íons são muito mais pesados do que os elétrons, suas frequências são menores quando comparada as dos elétrons^(35, 36).

A polarização por orientação do momento de dipolo resulta de uma rotação dos momentos permanentes na direção do campo aplicado. No entanto, essa tendência ao alinhamento é contraposta pelas vibrações térmicas dos átomos, de tal modo que a polarização diminui com o aumento da temperatura. A polarização dipolar difere da eletrônica e da iônica com relação ao movimento das partículas por efeito da temperatura. As moléculas dipolares, em movimento térmico caótico, se orientam parcialmente pela ação do campo. Isto é possível quando as forças moleculares não impedem os dipolos de se orientar de acordo com o campo. O aumento da temperatura enfraquece as forças moleculares, diminuindo dessa forma, a viscosidade da substância, intensificando a polarização dipolar. No entanto, ao mesmo tempo, a energia dos movimentos térmicos das moléculas aumenta, contribuindo para uma diminuição da influência orientadora do campo. Assim, a polarização dipolar aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que o enfraquecimento das forças moleculares influencia mais do que a intensificação do movimento térmico caótico. Ao final, quando este último se intensifica, a polarização dipolar cai à medida que a temperatura aumenta. É encontrada somente em substâncias que possuem momentos dipolo permanentes⁽³²⁾.

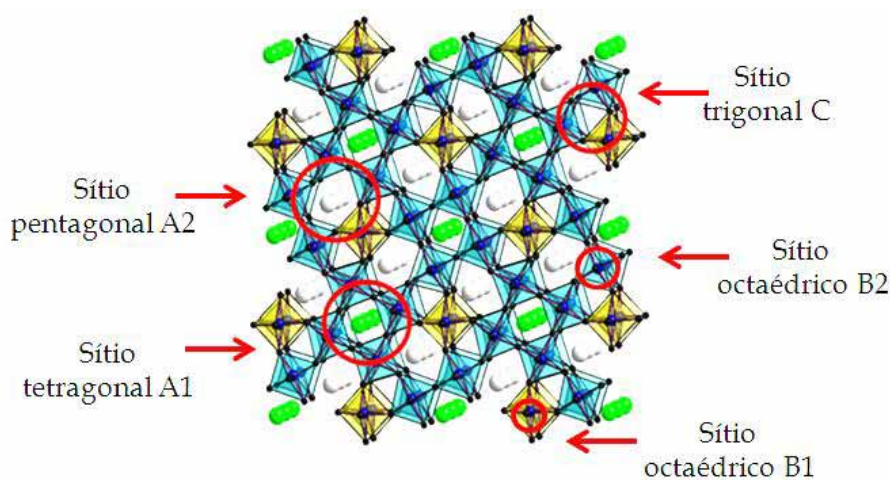
A polarização por carga espacial ou interfacial envolve cargas espaciais ou cargas estranhas que se situam nas interfaces, ou ainda, cargas randomicamente causadas por radiação, deterioração térmica, ou aquelas absorvidas no material durante o processamento. É um tipo de polarização que pode ser encontrada em contorno de grão de um material cerâmico policristalino ou com defeitos do tipo de vacância de oxigênio, por exemplo. Quando os “defeitos” presentes, como os contornos dos grãos possuem resistividades muito diferentes dos grãos, um campo elétrico externo aplicado pode causar um acúmulo de cargas elétricas nas interfaces dos grãos. Seu valor e frequência de resposta dependem mais da geometria dos defeitos do que de outras propriedades do material. Este tipo de polarização ocorre pela baixa mobilidade

eletrônica, causando a polarização dos grãos. Este tipo de polarização pode ser encontrado em baixas frequências^(32, 36).

2.4 Estrutura Tungstênio Bronze

A estrutura tungstênio bronze (TB), mostrada na Figura 1, é similar à estrutura do composto K_xWO_3 ($x < 1$) estudada por Magnéli⁽³⁷⁾ em meados do século XX. Considerada como derivada da perovskita, a estrutura TB é uma das classes de materiais ferroelétricos mais estudadas atualmente, principalmente por permitir um maior intervalo de substituições de cátions sem perda de propriedades como a ferroeletricidade.

Figura 1. Representação dos sítios cristalográficos da estrutura tungstênio bronze (TB). (A2, A1 e C correspondem aos sítios catiônicos, ocupados geralmente por metais alcalinos e alcalinos terrosos e B1 e B2 aos sítios ocupados por nióbio, tântalo, titânio ou tungstênio).

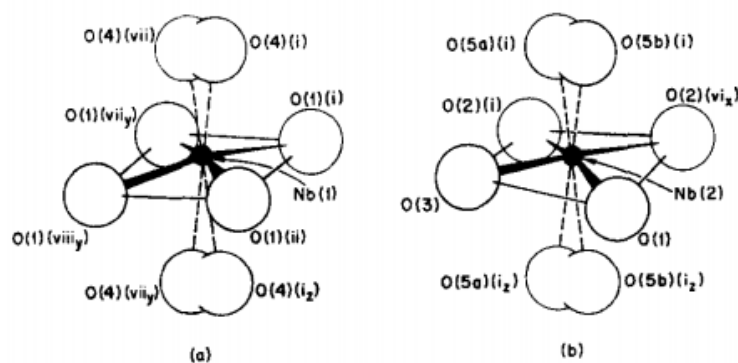


Fonte: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF/DFQB/FCT – UNESP

A estrutura TB consiste em uma matriz complexa de sítios octaédricos BO_6 ($B = Nb, Ta, Ti$ ou W) com vértices compartilhados de modo a oferecer espaço para cátions com coordenações diversas em sítios pentagonais e tetragonais, similares aos encontrados na estrutura perovskita, favoráveis à substituição por cátions que obedeçam à eletroneutralidade da estrutura, e sítios trigonais vazios⁽³⁸⁾.

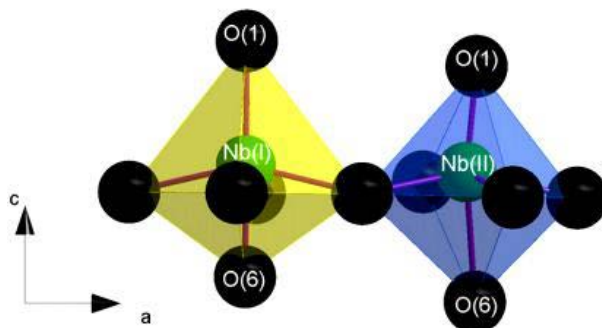
Tal estrutura geralmente é descrita pela fórmula geral $(A1)_2(A2)_4C_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$, na qual A1, A2 e C representam 12-, 15- e 9- coordenações interatômicas, enquanto os sítios octaédricos B1 e B2 são resultantes da distorção dos octaedros de BO_6 . Essa distorção octaedral dos sítios B1 e B2, característica da estrutura TB, foi apresentada por Jamieson e colaboradores, por meio de estudos sobre a disposição dos metais vizinhos mais próximos dos sítios cristalográficos da estrutura TB. Em um de seus trabalhos, os pesquisadores mostraram que os eixos octaédricos (Figura 2) O-Nb-O não são paralelos ao eixo c, e, que para ambos Nb(I) e Nb(II), os eixos octaédricos estão inclinados por volta de 8° a partir do eixo polar⁽³⁹⁾.

Figura 2. Sítios octaédricos do a) $[Nb(I)O_6]$ e b) $[Nb(II)O_6]$ ⁽³⁹⁾.



Tal distorção também foi estudada por Lanfredi *et. al.*⁽⁹⁾. Em seus estudos foi mostrado que a distorção é causada pelos diferentes comprimentos de ligação Nb-O, principalmente com relação aos oxigênios apicais, representados por O1 e O6 na Figura 3.

Figura 3. Sítios octaédricos do $[Nb(I)O_6]$ e $[Nb(II)O_6]$ ⁽⁹⁾.



O tamanho dos sítios decresce seguindo a ordem $A > B > C$. Os sítios A2 e A1 são geralmente ocupados por cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, como K^+

e Ba^{2+} ou, ainda, por cátions de elementos terras-raras. Os sítios C podem ser ocupados por cátions menores como o Li^+ , ou ainda, podem permanecer vacantes. Por outro lado, os octaedros BO_6 (sítios “B”) podem ser parcialmente ocupados pelos cátions Nb^{5+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Ta^{5+} e W^{6+} .

Dessa forma, a presença de tais sítios cristalográficos permite a existência de diversas famílias de compostos de estrutura TB com propriedades elétricas e dielétricas, com potencial aplicação em dispositivos eletrônicos. Basicamente, o que diferencia um composto de outro é a ocupação dos sítios A e/ou C. Tal ocupação ocorre em função da estabilidade química da estrutura, sendo determinada pelas características dos metais substituintes como o tamanho e o tipo de substituição iônica, que podem atribuir efeitos significativos nas propriedades elétricas, dielétricas e ferroelétricas do material. O grau de anisotropia da estrutura, bem como a temperatura de Curie (T_C), também pode ser influenciado por esses parâmetros.

Um estudo realizado recentemente mostrou que os parâmetros térmicos isotrópicos (B_{iso}) diminuem com a adição de elementos dopantes como ferro, níquel e cobalto na estrutura do niobato de potássio e estrôncio – $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, contribuindo assim para um menor grau de desordem na estrutura cristalina⁽⁴⁰⁾. A substituição iônica de nióbio por níquel, na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, resulta na diminuição da temperatura de Curie com o aumento da concentração de níquel⁽³⁵⁾, por exemplo. A escolha dos elementos dopantes, contudo, não se restringe somente aos metais de transição. Diversos estudos investigativos das propriedades ferroelétricas de óxidos de estrutura TB, com simetria tetragonal, onde íons lantanídeos como európio, gadolínio e neodímio⁽⁴¹⁻⁴⁴⁾ participam como elementos dopantes, têm sido realizados.

A Tabela 1 mostra a diversidade de substituintes iônicos que podem vir a ocupar os sítios cristalográficos da estrutura TB e suas respectivas localizações.

Tabela 1. Substituintes iônicos ou grupamentos químicos e suas respectivas localizações nos sítios cristalográficos da estrutura TB⁽⁴⁵⁾.

Sítios Cristalográficos	Íons
A2 (<i>pentagonal</i>)	K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , (M-X-M) para (M = Nb, Ta, Mo, W)
A1 (<i>tetragonal</i>)	Na ⁺ , K ⁺ , Ag ⁺ Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Eu ²⁺ , Pb ²⁺ Ln ³⁺ , ..., Bi ³⁺ Ce ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ ...
C (<i>trigonal</i>)	Li ⁺ , Na ⁺ Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺
B (<i>octaédrico</i>)	Mg ²⁺ , V ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ V ³⁺ , Mn ³⁺ , Fe ³⁺ Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , Nb ⁴⁺ V ⁵⁺ , Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺ , W ⁵⁺ Mo ⁶⁺ , W ⁶⁺
X	F, O ²⁻

Tal flexibilidade estrutural e versatilidade química são capazes de suportar uma ocupação total ou parcial de seus respectivos sítios cristalográficos, permitindo um maior ajuste e/ou um controle das propriedades finais^(23, 27, 46).

Nesse contexto, a escolha dos elementos constituintes da estrutura e o processamento de pós cerâmicos tornam-se algo de suma relevância, pois de acordo com as características dos elementos e com o método de síntese, bem como o controle das variáveis que entornam tal processo, materiais com características e propriedades desejadas podem ser obtidos ou não.

2.5 Propriedades Opto-Eletrônicas dos Elementos Terras Raras

Como foi abordado inicialmente, a estrutura hospedeira do K₂NdNb₅O₁₅ foi dopada com íons európio, ou ainda, os pós precursores foram preparados com base na substituição dos íons neodímio por íons európio.

O grupo dos elementos terras raras é composto pelos lantanídeos, mais o escândio e o ítrio. Como os elementos estudados foram neodímio e európio, e estes compõem a parte dos lantanídeos, algumas considerações sobre os terras raras de forma geral e cada um dos elementos terras raras utilizados no presente estudo são apresentados neste tópico.

Os elementos terras raras se destacam pelo seu comportamento espectroscópico, principalmente no caso de íons onde se manifestam fenômenos como luminescência ou

fluorescência em especial o európio(III) (Eu^{3+}) que é aplicado para gerar a cor vermelha em telas de tubos de raios catódicos e dispositivos de imagem em geral, e o neodímio (Nd^{3+}), o samário (Sm^{3+}) e o hólmio (Ho^{3+}) que são usados em *laseres* de estado sólido⁽⁴⁸⁾.

Suas aplicações dependem das propriedades ópticas associadas às suas transições eletrônicas $f - f$. No entanto, os íons lantanídeos não têm absortividades molares altas e a luminescência por excitação direta se torna pouco eficiente. Dessa forma, usa-se então um sensibilizador em matrizes inorgânicas ou ligantes de natureza orgânica em complexos que absorvam luz, transferindo energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência. A transferência de energia intramolecular no caso de sistemas envolvendo complexos do ligante ao íon metálico central é conhecida como "efeito antena"⁽⁴⁷⁾.

Os lantanídeos são classificados como ácidos duros pelos conceitos de Pearson (íons metálicos que incluem os alcalinos, alcalinos terrosos, íons metálicos de alto grau de oxidação, espécies de baixa eletronegatividade e tamanho pequeno) e por isso coordenam-se preferencialmente com bases duras (espécies que doam elétrons, possuem alta eletronegatividade e baixa polarizabilidade), especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores (O^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-)⁽⁴⁸⁾.

Os elementos do La ao Lu são altamente eletropositivos, com eletronegatividades entre as do Li e Mg. Os elementos tem preferência pelo estado de oxidação Ln(III). Outras propriedades dos elementos variam significativamente. Por exemplo, os raios dos íons Ln^{3+} contraem gradualmente de 116 pm, para o La^{3+} , até 98 pm, para o Lu^{3+} . O decréscimo no raio iônico é atribuído, em parte, ao aumento da carga nuclear efetiva, Z_{ef} , à medida em que elétrons são adicionados à subcamada $4f$ ⁽⁴⁸⁾.

A ocorrência comum dos lantanídeos como Ln(III) é normalmente atribuída ao fato de que, uma vez removidos os elétrons de valência *s* e *d*, os elétrons *f* ficam fortemente atraídos pelo núcleo e não se estendem além do caroço do átomo de xenônio. Assim, um íon Ln^{3+} não tem orbitais de fronteira com preferência direcional e suas ligações são melhor consideradas como provenientes das atrações eletrostáticas dos íons. A estabilização do campo ligante não contribui para as propriedades químicas dos complexos de lantanídeos⁽⁴⁸⁾. Algumas considerações sobre os elementos neodímio e európio são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Algumas considerações sobre neodímio e európio.

Elemento	Neodímio	Európio
Número Atômico	60	63
Massa Molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	144,24	151,96
Símbolo	Nd	Eu
Configuração (M^{3+})	$[\text{Xe}]4f^3$	$[\text{Xe}]4f^6$
raio (M^{3+}) / pm	98 (6)* 111 (8)*	95 (6)* 107 (8)*

*os números entre parênteses representam os números de coordenação.

Os íons európio(III), a partir de transições internas do tipo $f - f$, como já mencionado anteriormente, são emissores de luz vermelha, ou seja, apresentam fluorescência na região do visível normalmente com máximo de emissão por volta de 614 nm devido à transição denominada hipersensitiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Já os íons neodímio(III) são conhecidos como emissores na região do infravermelho próximo, também devido à transições do tipo $f - f$, porém com uma fraca luminescência atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, contribuindo para que as transições não radiativas sejam favorecidas⁽⁴⁷⁾.

Os lantanídeos são uma boa fonte de cátions trivalentes grandes e estáveis, com uma razoável faixa de raios iônicos. Assim, eles podem tomar uma ou mais das posições dos cátions nos óxidos ternários ou mais complexos. Por exemplo, as perovskitas do tipo ABO_3 podem ser facilmente preparadas com o lantânio no sítio A; um exemplo é o LaFeO_3 . De fato, alguns tipos de estruturas distorcidas são nomeadas em função dos lantanídeos. A capacidade de mudar o tamanho do íon Ln^{3+} na série de compostos LnBO_3 permite que as propriedades físicas do óxido complexo sejam

modificadas de uma maneira controlada. Por exemplo, na série de compostos LnNiO_3 para $\text{Ln} = \text{Pr}$ até Eu , a temperatura de transição do comportamento isolante – metálico, T_{IM} , aumenta com a diminuição do raio iônico do lantanídeo⁽⁴⁸⁾.

Neste contexto, uma vez que a estrutura do $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$, é composta por neodímio, foi proposto neste presente estudo, a substituição do neodímio por outro elemento terra rara com características próximas às dele, no caso, o európio, com o intuito de investigar a propriedade luminescente do material. Dessa forma, foi realizado o estudo estrutural e espectroscópico do $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com európio. Uma vez que as propriedades espectroscópicas dos íons európio podem atribuir ao material a propriedade luminescente, esperava-se que tal dopagem contribuísse para o acréscimo de mais esta propriedade no material.

No entanto, um estudo sobre nanopartículas de fluoreto de lantânio dopado com európio e co-dopado com outros lantanídeos mostrou que a emissão da luz vermelha dos íons európio(III) pode ser otimizada a partir da co-dopagem da estrutura, utilizando a maioria dos íons lantanídeos como co-dopantes. Segundo este estudo a assimetria local do Eu^{3+} foi reduzida pela co-dopagem, e a transferência de energia deve ocorrer entre os íons lantanídeos e Eu^{3+} , resultando em um aumento da fluorescência observada. No entanto, o aumento na emissão da fluorescência do Eu^{3+} em 610 nm originária da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ excitando-se em 532 nm foi verificado na maioria das amostras co-dopadas com os lantanídeos, com exceção do íon Nd^{3+} . A influência da co-dopagem do fluoreto com lantanídeos sobre a fluorescência pode ser entendida a partir do processo dinâmico da emissão da luminescência e da simetria local do íon dopante. No caso do $\text{Nd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}:\text{LaOF}$, a possível razão para a diminuição aparente da intensificação de fluorescência de Eu^{3+} pode ser a forte transferência de energia do Eu^{3+} para o Nd^{3+} ⁽⁴⁹⁾.

Dessa forma, como a estrutura hospedeira do $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ já tem maior quantidade de neodímio sugere-se que a ausência da propriedade luminescente relativa ao íon európio(III) possa estar associada a essa forte transferência de energia do Eu^{3+} para os íons Nd^{3+} , que apresentam níveis de energia na região do infravermelho, levando às perdas de emissão via estes níveis.

2.6 Processamento de Pós Cerâmicos

O estudo do processamento, desenvolvimento e aplicações de materiais em escala nanométrica (nanomateriais) começou a ser desenvolvido de forma efetiva em laboratórios de pesquisa a partir do final do século XX⁽⁵⁰⁾. Esses estudos vêm se consolidando até os dias de hoje, sendo o foco de grande relevância de pesquisadores e indústrias do mundo todo.

O grande interesse por esses materiais consiste na modificação e melhoramento de suas propriedades já existentes, por meio da manipulação e controle do tamanho e da morfologia das partículas. Dessa forma, o desenvolvimento de estratégias de síntese torna-se um desafio, pois controlar o tamanho, a forma, bem como as propriedades das nanopartículas não é uma tarefa das mais fáceis.

O método de mistura de óxidos, apesar de ser relativamente simples e um dos métodos mais convencionais utilizados industrialmente, apresenta algumas desvantagens como: impurezas durante o processo de moagem, baixa homogeneidade química, baixo controle da microestrutura, que pode modificar as propriedades finais de interesse, dentre outras⁽⁵¹⁾.

Com o intuito de se contornar esses problemas, outros métodos químicos tais como: sol-gel⁽⁵²⁾, reação de combustão em micro-ondas⁽⁵¹⁾, co-precipitação⁽⁵³⁾, dentre outros, foram desenvolvidos, visando a obtenção destes pós, bem como o controle de sua homogeneidade química e morfológica, garantindo o controle da microestrutura e das propriedades finais do material⁽⁵¹⁾.

Dentre as técnicas disponíveis para o processamento de pós cerâmicos, o Método Poliol Modificado vem se destacando nos últimos anos por apresentar vantagens como facilidade de aplicação, curto tempo de duração, custo relativamente baixo, controle da homogeneidade química, obtenção de pós monofásicos e grande quantidade de material, entre 10 a 100 g de pós, produzido em um único processo de síntese⁽³⁵⁾.

2.6.1 Método Poliol Modificado

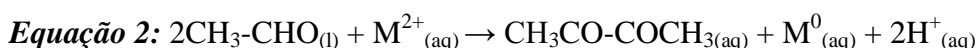
O método poliol consiste na preparação de materiais cerâmicos, a partir da redução de íons metálicos como Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ⁽⁵⁴⁾ e Cu^{2+} ⁽⁵⁵⁾, em líquidos polióis como

o etilenoglicol. O polioliol atua no meio reacional como solvente, agente redutor e meio para nucleação e crescimento das partículas.

Dentre os métodos de síntese convencionais, o método Polioliol apresenta vantagens como⁽⁵⁶⁾:

- a) Fácil solubilização dos sais inorgânicos (precursores), devido à alta polaridade dos poliolióis;
- b) Os processos de nucleação e crescimento das partículas ocorrem no ponto de ebulição do polioliol (etilenoglicol a 197°C, dietilenoglicol a 246 °C e tetraetilenoglicol a 314 °C);
- c) Obtenção de materiais com alta cristalinidade a partir da utilização de altas temperaturas;
- d) A passivação do material formado ocorre concomitantemente com os processos de nucleação e crescimento, auxiliando a prevenir o processo de aglomeração, em particular o crescimento descontrolado das partículas;
- e) Os poliolióis, compostos de baixa massa molecular, podem atuar como estabilizadores fracos, os quais podem ser removidos da superfície da partícula sob determinadas condições experimentais;
- f) É um método de preparação de baixo custo e adequado para a obtenção de grandes quantidades de materiais num único processo de síntese.

As partículas são obtidas de acordo com o seguinte mecanismo de reação:



Na 1ª etapa (Equação 1) o polioliol atua como solvente para o composto inorgânico devido à sua alta constante dielétrica. Durante a 2ª etapa ocorre a redução dos íons metálicos na fase líquida. As espécies metálicas são geradas e, devido à supersaturação, os processos de nucleação e crescimento dos cristais ocorrem⁽⁵⁷⁾.

Trata-se de um método de preparação versátil, que possibilita a obtenção de diferentes materiais como $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ⁽⁵⁸⁾, $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ⁽⁵⁹⁾, $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ⁽⁹⁾, Al_2O_3 ⁽⁶⁰⁾. Tal versatilidade é possível devido ao grande número de variáveis que este processo apresenta. Com as devidas variáveis controladas torna-se possível, por exemplo, a obtenção de determinados materiais. As principais variáveis são os reagentes de partida, o tipo de polioliol, a temperatura, a presença de água no meio reacional, a adição (ou não) de agente redutor, adição e tipo de agente passivante, presença de íons OH^- ⁽⁶¹⁾. O método Polioliol convencional e o método Polioliol modificado diferem pela utilização de

ácido nítrico (HNO_3), para a dissolução dos sais precursores em temperaturas inferiores ao método Poliol convencional.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo a síntese de nanopós de $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas de $\text{K}_2\text{Nd}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$, pelo método Poliol Modificado, bem como o estudo das suas características estruturais e propriedades espectroscópicas.

Os parâmetros cristalográficos e a evolução da microestrutura (tamanho médio de cristalito e grau de microdeformação da rede) foram avaliados. As ligações químicas e as energias de *band gap* foram respectivamente, investigadas e determinadas. Foram também investigadas as propriedades elétricas dos compactos cerâmicos do $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas de $\text{K}_2(\text{Eu}_{0,025}\text{Nd}_{0,975})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{K}_2(\text{Eu}_{0,05}\text{Nd}_{0,95})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância.

3.2 Objetivos Específicos

O primeiro conjunto de objetivos se baseia na síntese dos pós monofásicos nanoestruturados e no estudo da morfologia dos pós de niobatos do sistema TB dopados com Eu^{3+} . Para tal, foi adotado o método de preparação por síntese química, utilizando o método Poliol Modificado.

- ✓ Preparação dos pós cerâmicos nanoestruturados por síntese química, utilizando o método Poliol Modificado dos seguintes niobatos do sistema TB, listados com suas fórmulas e respectivas denominações:
 - $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ (KNN);
 - $\text{K}_2(\text{Eu}_{0,0025}\text{Nd}_{0,9975})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KNNEu00025);
 - $\text{K}_2(\text{Eu}_{0,025}\text{Nd}_{0,975})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KNNEu0025);
 - $\text{K}_2(\text{Eu}_{0,05}\text{Nd}_{0,95})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KNNEu005);
 - $\text{K}_2(\text{Eu}_{0,1}\text{Nd}_{0,9})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KNNEu01).
- ✓ Caracterização dos sistemas sintetizados por análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);

- ✓ Investigação, por difração de raios X, da evolução da microdeformação da rede e do tamanho médio de cristalito dos pós em função da concentração de cátions Eu^{3+} na estrutura hospedeira;
- ✓ Refinamento dos difratogramas dos pós utilizando-se o método de Rietveld;
- ✓ Construção das celas unitárias dos sistemas investigados;
- ✓ Análise da microestrutura dos pós de KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- ✓ Investigação da evolução das ligações envolvidas na estrutura do material pela técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV);
- ✓ Investigação da energia de *band gap* dos pós de KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.

O segundo conjunto de objetivos consistiu na caracterização elétrica dos compactos cerâmicos de niobato de potássio e neodímio e de suas soluções sólidas por medidas de espectroscopia de impedância. Os objetivos são:

- ✓ Realizar medidas de impedância em compactos cerâmicos de KNN e de suas soluções sólidas em função da temperatura.
- ✓ Realizar o ajuste das curvas dos diagramas de impedância utilizando o programa Equivalent Circuit (EQUIVCRT).
- ✓ Determinar a condutividade elétrica do grão em função da temperatura.
- ✓ Determinar a energia de ativação do processo de condução, a partir da dependência da condutividade em função da temperatura.
- ✓ Calcular a permissividade dielétrica como função da temperatura.
- ✓ Calcular a parte real da permissividade ($\epsilon'(\omega)$) e a parte imaginária da permissividade ($\epsilon''(\omega)$) em função da frequência, a várias temperaturas.
- ✓ Determinar a Temperatura de Curie.
- ✓ Avaliar a tangente de perdas ($\tan \delta$) em função da temperatura (frequência fixa).

4. MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Preparação dos Pós Precursores

Pós de KNN e de suas soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, foram preparados pelo método Poliol Modificado. Tal rota

sintética é adequada para a preparação de pós nanométricos, monofásicos e cristalinos de óxidos polications. A origem e características dos reagentes utilizados na preparação das soluções sólidas são listadas na Tabela 3.

Tabela 3. Procedência e características dos reagentes utilizados na preparação das soluções sólidas.

Nome	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Origem	Pureza (%)
Ácido Nítrico	HNO ₃	63,01	Sigma-Aldrich	65,0
Carbonato de potássio	K ₂ CO ₃	138,21	VETEC	99,0
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	Sigma-Aldrich	99,8
Óxido de európio	Eu ₂ O ₃	351,93	Sigma-Aldrich	99,9
Óxido de neodímio	Nd ₂ O ₃	336,48	Sigma-Aldrich	99,9
Óxido de Nióbio Hidratado	Nb ₂ O ₅ .3,28H ₂ O	324,86	CBMM - Araxá	-

O processo de preparação dos pós foi dividido em 2 etapas:

1ª Etapa – Síntese do precursor: o método de síntese foi baseado na preparação de niobatos de KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, via Método Poliol Modificado, e posterior pré-calcinação originando o pó precursor.

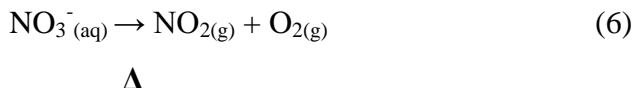
2ª Etapa – Calcinação do precursor: os precursores obtidos, na etapa anterior, foram tratados termicamente, sendo os parâmetros tempo e temperatura de calcinação otimizados em função da obtenção dos pós monofásicos de elevada cristalinidade.

4.1.1 Síntese dos Pós Precursores K₂Nd_(1-x)Eu_xNb₅O₁₅, onde x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05 e 0,1

A síntese dos pós precursores do KNN e de suas soluções sólidas dopadas com európio KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 foi realizada a partir dos óxidos e carbonatos descritos na Tabela 3.

Os compostos inorgânicos previamente pesados, de acordo com as estequiometrias de cada solução, foram solubilizados em ácido nítrico com constante agitação até homogeneização total da mistura. Como a quantidade de material a ser obtido foi de 10 gramas e a proporção massa final da solução sólida a ser sintetizada (g) versus o volume de etilenoglicol (mL) a se adicionar, após completa dissolução dos reagentes de partida, deve ser 1:2, adicionou-se, com o auxílio de uma proveta, 20 mL de etilenoglicol. O sistema foi aquecido gradualmente, com agitação, até a temperatura

de aproximadamente 140°C. Nesta temperatura ocorre o início da liberação dos gases, de coloração castanho-avermelhada, provenientes da decomposição do grupo NO_3^- . A cor observada é característica do gás NO_2 . Este gás é formado a partir da pirólise do grupo nitrato em solução (Equação 6):



Após a completa evaporação do gás, o sistema ainda foi mantido em aquecimento até a formação de uma resina polimérica. Em seguida, essa resina foi sujeita a uma pré-calcinação sob atmosfera de N_2 com fluxo de 300 mL/min. A atmosfera de nitrogênio foi utilizada para evitar a oxidação das espécies metálicas formadas na 2ª etapa da preparação dos pós precursores.

A pré-calcinação foi realizada em duas etapas:

1ª Etapa: A partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada com uma rampa de 10°C/min até atingir a temperatura de 150°C, sendo mantida constante por 1 hora para eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como água e grupos orgânicos.

2ª Etapa: Na sequência, com a mesma rampa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 300°C, sendo mantida constante por 2 horas para eliminação parcial de compostos não pertencentes à estequiometria das soluções sólidas, como moléculas de CO , CO_2 e H_2O .

O forno utilizado para a etapa da pré-calcinação é mostrado na Figura 4.

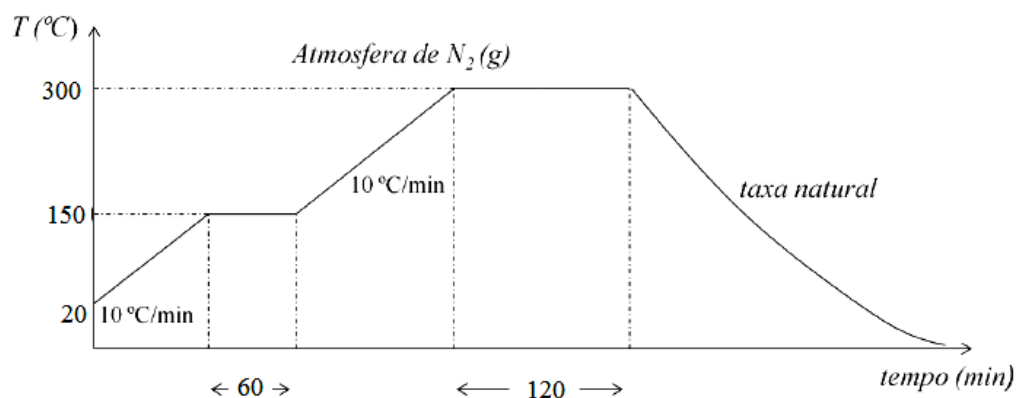
Figura 4. Forno utilizado para a pré-calcinação dos precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.



Fonte: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF).

O resfriamento foi realizado a taxa natural. Após a pré-calcinação, os pós precursores, na forma de carvão poroso de coloração escura, foram obtidos. A Figura 5 mostra a rampa térmica para o processo de pré-calcinação dos pós precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.

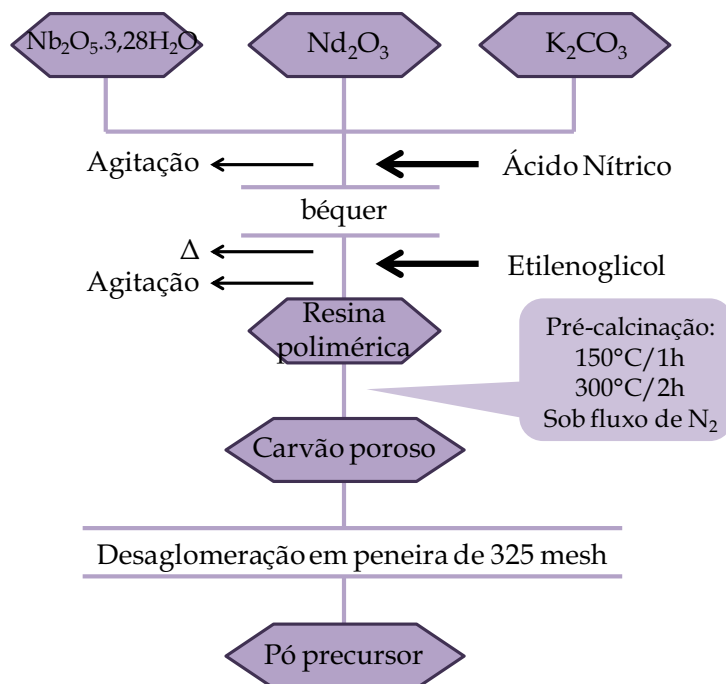
Figura 5. Gráfico para o ciclo térmico, processo de pré-calcinação dos pós de KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.



Os materiais obtidos foram desaglomerados em almofariz de ágata e forçados a passar por uma peneira fina de 325 Mesh com abertura de 45 μm . Após as etapas de desaglomeração e peneiramento, os pós precursores passaram a exibir um aspecto fino e

homogêneo. A Figura 6 mostra as etapas de preparação dos pós precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.

Figura 6. Fluxograma da preparação dos precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 pelo Método Poliol Modificado.

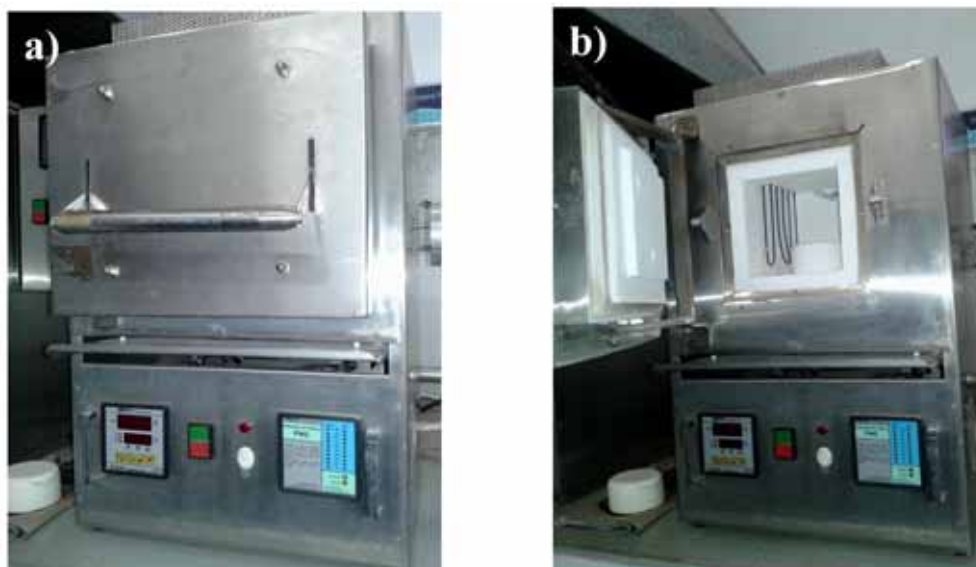


Obs.: Para as soluções sólidas, além dos reagentes citados, utilizou-se Eu_2O_3 .

4.1.2 Calcinação dos Pós Precursores

Os pós precursores foram calcinados em forno tipo mufla da marca INTI modelo FL-1300/20 (Figura 7). A calcinação foi realizada em uma única etapa sob atmosfera de O_2 com fluxo de 300 mL/min. O resfriamento foi realizado a taxa natural do forno.

Figura 7. Forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI utilizado para a calcinação dos pós precursores do KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 em diversas temperaturas. a) Forno fechado e b) Forno aberto.



Fonte: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF).

O tratamento térmico, em diferentes temperaturas, foi realizado a fim de avaliar a evolução da cristalinidade do KNN a partir das medidas de difração de raios X. As condições necessárias para a obtenção de pós monofásicos com elevada cristalinidade foram obtidas com calcinação dos pós precursores à 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.

A Tabela 4 lista as amostras obtidas com suas respectivas temperaturas e tempo de calcinação, empregados para os precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005, KNNEu01.

Tabela 4. Temperaturas e tempo utilizados nas calcinações do KNN e das soluções sólidas KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 a partir de seus respectivos pós precursores.

Sistema	Temperatura (°C)	Tempo(h)
KNN	500, 600, 700, 800, 900 e 1000	2
	1000	10
KNNEu00025	1000	10
KNNEu0025	1000	10
KNNEu005	1000	10
KNNEu01	1000	10

4.2 Métodos de Caracterização

A caracterização estrutural do KNN, calcinado em diferentes temperaturas, e de suas soluções sólidas dopadas com európio, calcinadas a 1000°C por 10 horas, sob atmosfera de oxigênio com fluxo de 300 mL/min, foi realizada utilizando:

- Difração de raios X e método de Rietveld

A microestrutura dos pós da estrutura hospedeira do KNN e de suas soluções sólidas dopadas com európio, calcinadas a 1000°C por 10 horas, sob atmosfera de oxigênio com fluxo de 300 mL/min, foi analisada por:

- Microscopia Eletrônica de Varredura

A estabilidade térmica dos pós precursores da estrutura hospedeira do KNN e de suas soluções sólidas KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 foi realizada por:

- Análises Térmicas: Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise das ligações Nb-O da estrutura hospedeira do KNN, calcinada em diferentes temperaturas, e de suas soluções sólidas dopadas com európio, calcinadas a 1000°C por 10 horas, sob atmosfera de oxigênio com fluxo de 300 mL/min, foi realizada utilizando:

- Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

O estudo das energias de *band gap* da estrutura hospedeira do KNN e de suas soluções sólidas dopadas com európio, calcinadas a 1000°C por 10 horas, sob atmosfera de oxigênio com fluxo de 300 mL/min, foi realizada utilizando:

- Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa na região do UV-Vis

A caracterização elétrica, a fim de se estudar as propriedades elétricas e dielétricas da estrutura hospedeira do KNN e de suas soluções sólidas de KNNEu0025 e KNNEu005 foi realizada utilizando:

- Espectroscopia de Impedância;

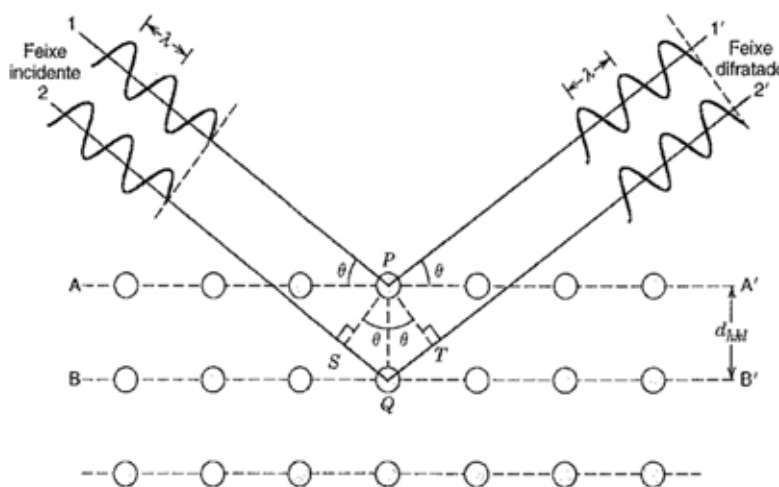
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X vem se consolidando como a técnica de caracterização de materiais mais indicada na determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos, devido a maior parte destes materiais apresentar átomos ordenados em planos cristalinos

separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos raios X⁽⁶²⁾. Amplamente utilizada em diversos campos da Engenharia e Ciência de Materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, geociências, dentre outros, a técnica de difração de raios X destaca-se por ser um método simples e rápido, por apresentar alto grau de confiabilidade quanto aos resultados obtidos, uma vez que o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina. Essa técnica ainda possibilita a análise de materiais compostos por uma mistura de fases, permitindo uma análise quantitativa das mesmas⁽⁶²⁾.

A difração de raios X (DRX) corresponde ao fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos constituintes da estrutura da amostra relacionados com o espalhamento final. Conforme essa interação ocorre, interferências construtivas ou destrutivas podem ser obtidas, como mostra a Figura 8.

Figura 8. Esquema ilustrativo de uma medida de difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').



Fonte: Callister⁽³⁴⁾

A técnica consiste na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra, sob um ângulo θ , e na detecção do feixe difratado pelos planos cristalográficos hkl que satisfazem a lei de Bragg (Equação 7).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (7)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, no caso $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ (Cu-K α), d é a distância interplanar (multiplicada por 2, pois as ondas refletidas em planos sucessivos do cristal passam duas vezes através do espaço entre os planos) e θ é o ângulo de incidência do feixe.

Os difratogramas foram obtidos a partir de um difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-6000, equipado com uma fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) e um monocromador de grafite. Foi usada uma corrente de 30 mA e uma tensão de 40 kV no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. A velocidade do detector foi de $2,0^\circ/\text{min}$ com um passo de $0,02^\circ$. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30mm. As medidas foram realizadas no difratômetro do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF) da FCT/UNESP, mostrado na Figura 9.

Figura 9. Difratômetro utilizado para medidas de difração de raios X dos pós de KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.



Fonte: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF).

4.2.1.1 Cálculo do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede

O tamanho médio de cristalito (D) e a microdeformação da rede (ϵ) dos pós precursores de KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, calcinados a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio, foram calculados pela

equação de Scherrer⁽⁶³⁾ (Equação 8) e, pela equação de Williamson-Hall⁽⁶⁴⁾ (Equação 9), respectivamente.

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (8)$$

$$\beta.\frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{4.\varepsilon.\sin\theta}{\lambda} + \frac{k}{D} \quad (9)$$

onde β é o alargamento do pico de difração a meia altura corrigido, λ o comprimento de onda (Cu-K α), θ é o ângulo de Bragg para uma dada difração, k é uma constante que depende da simetria da reflexão e que, em geral, para pós se adota $k = 0,9$, D é o tamanho médio de cristalito e ε é a microdeformação da rede.

4.2.1.2 Método de Rietveld

Os parâmetros estruturais da estrutura hospedeira do KNN e de suas soluções sólidas dopadas com európio foram determinados pelo método de Rietveld, utilizando o programa FULLPROF⁽⁶⁵⁾. Esses parâmetros podem ser agrupados como o fator de escala, a linha de base (background), o perfil de pico, os parâmetros de rede e o fator de estrutura.

O método de Rietveld⁽⁶⁶⁾ consiste em ajustar os dados calculados por um modelo fenomenológico aos picos do difratograma experimental, pelo método dos mínimos quadrados⁽⁵⁸⁾. O modelo usado para descrever o perfil da amostra, com o ruído de fundo corrigido, é baseado na Equação 10.

$$y_{(ic)} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k - I_{i(\text{back})} \quad (10)$$

onde s representa o fator de escala, k , os índices de Miller, hkl , para cada reflexão de Bragg, F_k representa o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg, a função $(2\theta_i - 2\theta_k)$ é uma função de perfil da reflexão, P_k representa uma função de orientação preferencial, $I_{i(\text{back})}$ é a intensidade do “background” para o i -ésimo ponto e L_k contém os

fatores de Lorentz, o de polarização e o de multiplicidade, que pode ser descrito através da Equação 11.

$$L_k = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) p \quad (11)$$

De forma que $|F_k| = |F_{hkl}|$, é possível representar a função F_{hkl} através da Equação 12.

$$F_k = F_{hkl} \sum_{n=1}^N N_n \cdot f_n \cdot \exp \left[-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \cdot \exp [2\pi_i (h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)] \quad (12)$$

Esta expressão representa o fator de estrutura para a reflexão (hkl), considerando os efeitos da temperatura, onde N_n é o fator de ocupação para o n -ésimo sítio atômico e $\exp \left[-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] = e^{-2M}$, também conhecido como fator de Debye-Waller.

A partir do refinamento de Rietveld, o parâmetro que deve ser minimizado é o R_y , este parâmetro é representado pela Equação 13.

$$R_y(x) = \sum w_i (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2 \quad (13)$$

onde y_i^{exp} e y_i^{cal} representam as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, no i -ésimo passo (na escala 2θ), $w_i = \frac{1}{\text{vary}^{exp}}$, e x é o vetor n -dimensional cujas coordenadas são os parâmetros a serem refinados. Os parâmetros mais usados para avaliar o ajuste entre y_i^{exp} e y_i^{cal} em cada passo são os índices numéricos R_{wp} e R_{exp} que podem ser definidos como:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{\sum w_i (y_i^{exp})^2} \right]^{1/2} \quad (14)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i (y_i^{exp})^2} \right]^{1/2} \quad (15)$$

onde N representa o número de ponto i e P , o número de parâmetros refinados. O indicador numérico R_{wp} é estatisticamente o mais significativo, pois o numerador (Equação 12) é o parâmetro a ser minimizado. Dois outros indicadores numéricos que também apresentam importâncias significativas, são o R -Bragg (R_{Bragg}), que deve ser inferior a 5% e o "goodness of fit" (S), que deve ser inferior a 1,7%, sendo definido pelo quociente entre as Equações 14 e 15.

Com os dados obtidos, a partir do refinamento dos parâmetros estruturais, utilizando o programa Diamond 3.2®⁽⁶⁷⁾, foram construídas as celas unitárias, bem como a investigação dos sítios cristalográficos e a determinação das distâncias interatômicas das ligações metal-oxigênio nos sítios octaédricos.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica dos pós precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 calcinados a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio foi realizada por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Carls Zeiss modelo EVO LS15 da FCT/UNESP.

As amostras foram dispersas em álcool etílico sob agitação em ultrassom por aproximadamente 1 hora. Após esse tempo, uma gota da suspensão de partículas da superfície de cada solução foi depositada em lamínulas de vidro. As lamínulas foram previamente fixadas com fita condutora de carbono dupla face nos *stubs* (porta amostra). Com o Sputerring da marca Quorum modelo Q 150R ES, as amostras tiveram suas superfícies metalizadas com uma fina camada de ouro. As imagens foram obtidas utilizando um detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante.

4.2.3 Análises Térmicas

Análise térmica é o nome atribuído a um grupo de técnicas, nas quais uma propriedade física da substância (ou seus produtos de reação) é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura⁽⁶⁸⁾.

O comportamento térmico dos precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu0005 e KNNEu001 foi acompanhado por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.2.3.1 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida de forma contínua em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Uma análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, a partir de uma transformação física como sublimação, fusão, evaporação, etc. ou química como decomposição, formação e processos redox, por exemplo.

Os mesmos fenômenos estudados em uma análise termogravimétrica podem ser evidenciados por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Tal técnica fornece informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas relacionadas a processos endotérmicos e exotérmicos, ou ainda, mudanças na capacidade calorífica.

As curvas termogravimétricas e as análises calorimétricas diferenciais foram realizadas em um analisador térmico simultâneo SDT modelo Q600, TA Instruments do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC) da FCT/UNESP. As análises foram realizadas sob fluxo de ar, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min no intervalo de temperatura entre 25°C e 1100°C.

4.2.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, que correspondem aos níveis vibracionais.

Tais frequências são dependentes da forma da superfície da energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas atômicas, e, também do acoplamento vibracional. Ainda, para que uma molécula absorva radiação infravermelha, ela precisa sofrer uma variação no momento de dipolo, como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos⁽⁶⁹⁾.

Como a radiação infravermelha não é monocromática, ou seja, não consiste em uma única frequência de comprimento de onda, mas sim na dispersão contínua de energia das partículas, os fenômenos de absorção, refletividade e emissividade dependem do comprimento de onda da radiação e do tipo de ligação química presente na amostra.

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12800 a 10 cm^{-1} . Do ponto de vista tanto da aplicação como da instrumentação, o espectro no infravermelho é dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante. Os limites de cada radiação são mostrados na Tabela 5⁽⁶⁹⁾.

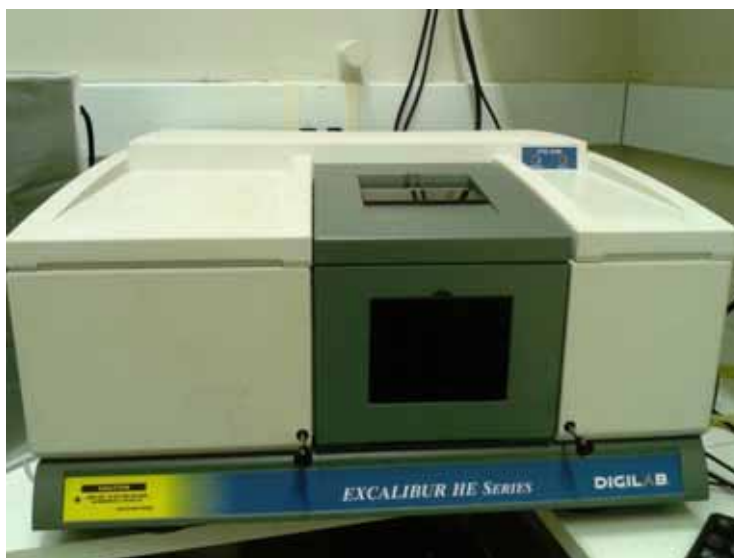
Tabela 5. Regiões espectrais no Infravermelho⁽⁶⁹⁾.

Região	Região de Número de Onda (cm^{-1})	Região de Frequência (Hz)
Próximo	12800 – 4000	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$
Médio	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ – 6×10^{12}
Distante	200 – 10	6×10^{12} – 3×10^{11}

Dentre essas regiões, a região espectral no infravermelho médio tem mostrado aplicações para estudos microscópicos de superfícies, análises de sólidos por reflectância total atenuada e reflectância difusa⁽⁶⁹⁾, dentre outras.

Dessa forma, como as bandas de Nb-O a serem analisadas geralmente aparecem na região do infravermelho médio⁽⁵⁹⁾, neste trabalho os espectros foram obtidos no intervalo espectral de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} e 100 scans por um espectrofotômetro da marca Digilab, modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR com periférico de reflectância difusa, do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF) da FCT/UNESP, mostrado na Figura 10. As amostras foram dispersas em KBr na proporção de 1:100.

Figura 10. Espectrofotômetro utilizado para medidas vibracionais de absorção na região do infravermelho do KNN e dos pós das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.



Fonte: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF).

4.2.5 Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa na região do UV-Vis

Óxidos semicondutores são, em sua maioria, sólidos policristalinos puros que apresentam elevadas áreas superficiais. Tal fenômeno é mais pronunciado nas regiões do infravermelho, visível e ultra-violeta, tornando a espectroscopia de reflectância difusa uma interessante ferramenta para o estudo e a caracterização de sólidos^(69 - 72).

Os espectros de absorção dos pós precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, calcinados a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio, foram obtidos pelo monitoramento da intensidade da radiação incidente (I_0) e transmitida (I). De acordo com a Lei de Beer, tem-se:

$$\log (I_0)/I = a.b.c = A \quad (16)$$

onde a é a absorvidade molar, A , é a absorbância, c é a concentração molar das espécies que absorvem e b é, geralmente, o comprimento do caminho óptico.

4.2.5.1 Determinação do *band gap* do $K_2NdNb_5O_{15}$ e das soluções sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$

Os valores de *band gap* dos sistemas investigados foram calculados utilizando a equação de Kubelka-Munk⁽⁷³⁾, a partir dos espectros de reflectância difusa no UV-Vis obtidos em um espectrofômetro Varian, modelo Cary 500 Scan (UV-VIS-NIR *Spectrophotometer*) do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química, UNESP, Araraquara.

A equação de Kubelka-Munk é definida como:

$$\alpha = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{4R} \quad (17)$$

onde α é a relação dos coeficientes de absorção (K) e espalhamento (S) e R é a reflectância observada para as diferentes energias incidentes.

Representando $(\alpha hv)^{1/\eta}$ no eixo das ordenadas e a energia do fóton incidente (hv) no eixo das abscissas, tem-se a energia de *band gap* pela extrapolação da curva para $(\alpha hv)^{1/\eta}$ igual a zero. O tipo de transição depende do valor de η , para $\eta = 2$, a transição é indireta, e para $\eta = 0,5$, a transição é direta⁽¹⁰⁰⁾.

4.2.6 Espectroscopia de Impedância

As propriedades dos grãos e contornos de grãos em materiais cerâmicos tem sido investigadas a partir de técnicas de medidas elétricas como a espectroscopia de impedância que tem mostrado grande utilidade para a caracterização do comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e dielétricos) e dispositivos eletrônicos⁽⁷⁴⁾.

A espectroscopia de impedância consiste em submeter a amostra a ser analisada a uma tensão senoidal $V(\omega)$ de baixa amplitude e medir a corrente resultante $I(\omega)$ desta perturbação. Em regiões de baixa amplitude espera-se um comportamento linear para o sistema e, neste caso, define-se a impedância Z^* pela razão entre a tensão e a corrente:

$$Z^*(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \left(\frac{V_{max}}{I_{max}} \right) \exp(-j\varphi) = |Z^*(\omega)| \exp(-j\varphi) \quad (18)$$

onde φ é a diferença entre a tensão e a corrente, $j = \sqrt{-1}$ é o operador de número complexo, e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular da perturbação.

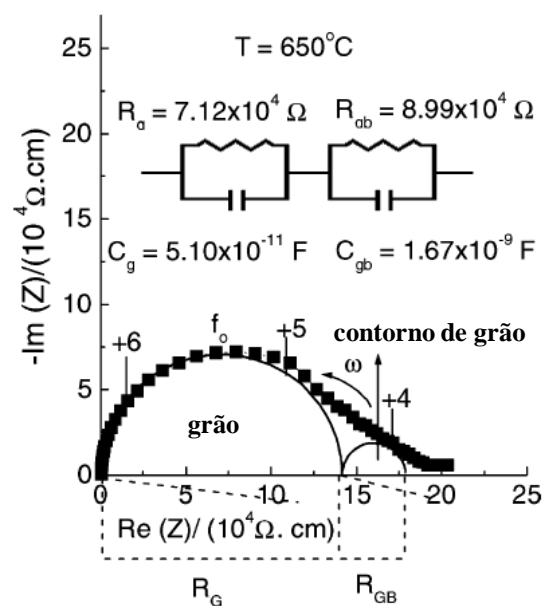
A função $Z^*(\omega)$ é um número complexo que pode ser representado em coordenadas cartesianas conforme a equação (19).

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z^*) + j\text{Im}(Z^*) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (19)$$

onde, $\text{Re}(Z^*)$ é a parte real, $\text{Im}(Z^*)$ a parte imaginária da impedância $Z^*(\omega)$, j é o operador imaginário $j = \sqrt{-1}$, $\varphi = \arctg[Z''(\omega)/Z'(\omega)]$ definido como o ângulo de fase entre a corrente e a tensão e $|Z^*(\omega)| = \{[Z'(\omega)]^2 + [Z''(\omega)]^2\}^{1/2}$ é o módulo quadrado da impedância.

Os diagramas de impedância obtidos são geralmente constituídos de um ou mais semicírculos. A resistividade total do material resulta da soma das contribuições intragranular (grão) e intergranular (contorno de grão). A Figura 11 mostra, como exemplo, o diagrama de impedância do $\text{Na}_{0,80}\text{K}_{0,20}\text{NbO}_3$ obtido a 650°C onde, R_g e R_{cg} representam respectivamente a resistividade do grão e do contorno de grão e, C_g e C_{cg} representam respectivamente a capacitância do grão e do contorno de grão.

Figura 11. Diagrama de impedância do $\text{Na}_{0,80}\text{K}_{0,20}\text{NbO}_3$ obtido a 650°C ⁽⁷⁵⁾. Os números 4, 5 e 6 equivalem ao \log_{10} da frequência de medida.



O primeiro semicírculo (na região de alta frequência) mostrado na Figura 11 está relacionado com as propriedades volumétricas do material, ou seja, do grão. O parâmetro R_g representa o valor da resistividade do grão (resistência intrínseca do material que permite calcular a condutividade). O segundo semicírculo (na região de baixa frequência) é associado às propriedades do contorno de grão do material. Esta contribuição, contudo, não ocorre caso o material apresente uma alta densidade relativa (próximo de 100%), ou quando a amostra estudada é um monocristal.

4.2.6.1 Cálculo da Energia de Ativação

A partir dos valores obtidos do R_g , e do fator geométrico F é possível calcular a condutividade específica σ_s (condutividade do grão).

$$\sigma_s = \frac{1}{R_g} \times F \quad \text{onde } F = \frac{l}{S} \quad (20)$$

onde l é a espessura do material e S é a área do eletrodo.

Com o valor de σ_s , é possível calcular o valor da energia de ativação (E_a) do processo de condução do material em função da temperatura, a partir da Equação de Arrhenius:

$$\sigma_s = \sigma_0 \exp^{-E_a/kT} \quad (21)$$

onde σ_0 é o fator pré-exponencial, T é a temperatura, E_a é a Energia de Ativação e k é a constante de Boltzmann ($8,614 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot T^{-1}$). O valor da constante pré-exponencial σ_0 apresenta valor característico para cada material. Com isso, torna-se possível encontrar o valor da Energia de Ativação do processo de condução, a partir do coeficiente angular da reta obtida ao se traçar um gráfico de $\log \sigma$ vs. $1/T$.

4.2.6.2 Cálculo da Permissividade Dielétrica

O valor da permissividade específica (ϵ_s) pode ser encontrado a partir do valor da capacitância específica (C_s) e das características geométricas da amostra da seguinte forma:

$$\epsilon_s = \frac{C_s}{\epsilon_0} \times F \quad (22)$$

onde ϵ_0 representa a permissividade do vácuo ($\epsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-14} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) e F o fator geométrico (cm^{-1}).

Quando a impedância da amostra analisada é elevada, próximo à temperatura ambiente, ou quando o diagrama de impedância não é completo, dentro do intervalo de frequência analisado, a capacitância específica não é determinada com confiabilidade. Em casos como estes, a constante dielétrica do material pode ser calculada a partir da evolução do oposto da parte imaginária da impedância ($-\text{Im}(Z)$) em função do inverso da frequência angular (ω), em um intervalo de altas frequências (10^5 a $1,3 \times 10^7$ Hz), de acordo com a Equação 23:

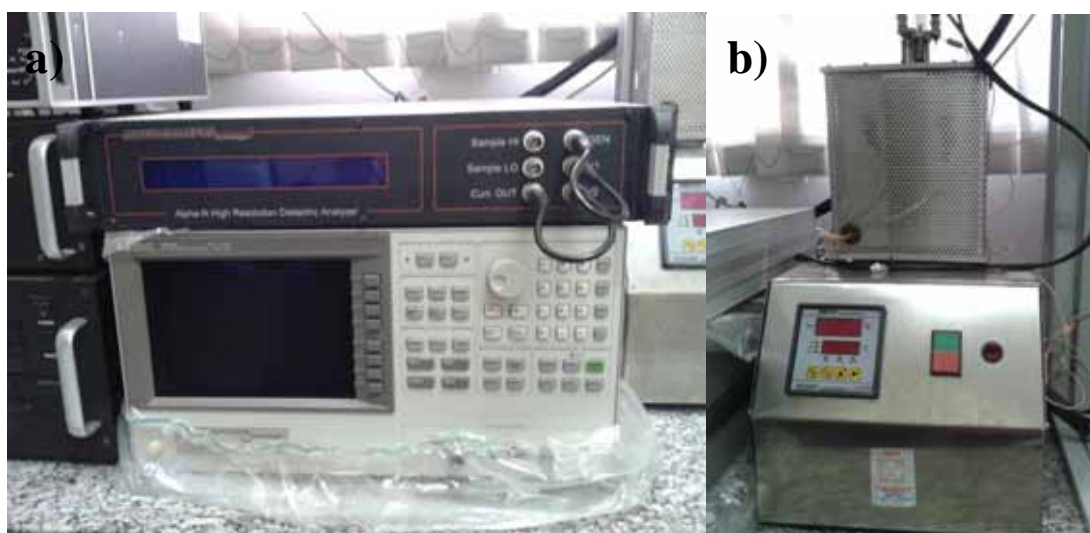
$$-\text{Im}(Z) = \frac{1}{jC_s\omega} \quad (23)$$

onde j é o operador complexo. Dessa forma, utilizou-se o intervalo de frequência onde a variação de $-\text{Im}(Z)$ vs. $1/\omega$ foi descrita por uma reta com coeficiente de correlação 0,999. Esta determinação é unívoca quando a resposta do material é puramente capacitiva. Neste trabalho, como as amostras apresentaram alta resistividade, a baixa temperatura, utilizou-se o método descrito na Equação 23 para calcular a permissividade dielétrica. Além disso, esta relação também pode ser utilizada para um circuito RC onde, a partir da inclinação da reta resultante do gráfico de $-\text{Im}(Z)$ vs. $1/\omega$, é possível determinar o valor de C_s que por sua vez, permite o cálculo de ϵ_s a partir da Equação 22.

Neste trabalho, as amostras cerâmicas de KNNEu0025 e KNNEu005, além do KNN, foram escolhidas para a caracterização elétrica por espectroscopia de impedância, devido ao fato de que essas composições apresentaram maiores deslocamentos do nióbio para fora do centro, determinados por refinamento das estruturas, contribuindo,

dessa forma, para maiores valores de polarização espontânea. Para as medidas elétricas foi utilizado um analisador de impedância Alpha N High Resolution Dielectric Analyzer da Novocontrol do LaCCeF. Tinta de platina (TR-7905 –Tanaka) foi depositada em ambas as faces das pastilhas, servindo como eletrodo para a realização das medidas. Após a deposição da tinta, as amostras foram tratadas termicamente a 800 °C por 2 horas para a completa eliminação do solvente e cura do eletrodo. As medidas elétricas foram realizadas em um intervalo de frequência de 5,0 Hz a 13 MHz, desde a temperatura ambiente até 650 °C, com a aplicação de um potencial de 500 mV. A Figura 12 mostra o analisador de impedância e a célula de medida utilizada nas medidas elétricas.

Figura 12. a) Analisador de impedância utilizado para medidas elétricas dos compactos cerâmicos de KNN, KNNEu0025 e KNNEu005. b) Cella utilizada para a realização das medidas em diferentes temperaturas.



Fonte: Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF).

4.2.6.3 Preparação dos Compactos Cerâmicos de $K_2NdNb_5O_{15}$ e $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$ com ligante PVAI

Com os pós de KNN, KNNEu0025 e KNNEu005, várias tentativas de compactações foram realizadas, obtendo-se compactos quebradiços. Dessa forma, utilizou-se o ligante PVAI. A utilização desse polímero durante a prensagem otimiza a compactação, auxiliando no manuseio do compacto em atividades posteriores como o cálculo da densidade relativa.

Após a pesagem do PVAI, em um béquer de 50 mL adicionou-se 3,5 mL de álcool etílico e 1,5 mL de água destilada. Agitou-se com bastão de vidro até a dispersão das partículas. Após essa dispersão, o sistema foi mantido em aquecimento até aproximadamente 80°C, obtendo-se assim uma solução homogênea. Em um almofariz de ágata contendo o material previamente pesado, adicionou-se a solução à quente e misturou-se bem. O almofariz foi mantido em estufa até aproximadamente 100°C por 10 minutos até a secagem total. Após seco, o material foi desaglomerado, passado em peneira normal e prensado como será descrito a seguir.

4.2.6.4 Compactação dos Pós de $K_2NdNb_5O_{15}$ e $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$

A compactação dos pós de KNN, KNNEu0025 e KNNEu005 foi realizada em um pastilhador convencional com um diâmetro de 10 mm. Para a compactação a pressão utilizada foi de aproximadamente 0,25 ton. Os pós foram prensados uniaxialmente, permanecendo sob esta pressão por um tempo estimado de 10 segundos.

Em seguida, estes compactos cerâmicos foram tratados a 150°C e 500°C durante 2 horas, respectivamente. Este procedimento foi realizado com o intuito de promover a eliminação do ligante PVAI.

Após essa etapa, as pastilhas foram tratadas nas condições mostradas na Tabela 6. Este tratamento contribuiu para a eliminação dos gases adsorvidos nas interfaces das partículas e do eventual *stress* sofrido pelos pós durante a compactação.

Tabela 6. Condições de tratamento térmico utilizadas e valores de densidade calculados para as pastilhas de KNN, KNNEu0025 e KNNEu005.

Pastilha	Temperatura	Tempo de Calcinação	Taxa de Aquecimento	Densidade relativa
KNN	1280°C	2h	5°C/min ⁻¹	~83%
KNNEu0025	1200°C	2h	5°C/min ⁻¹	~80%
KNNEu005	1200°C	2h	5°C/min ⁻¹	~77%

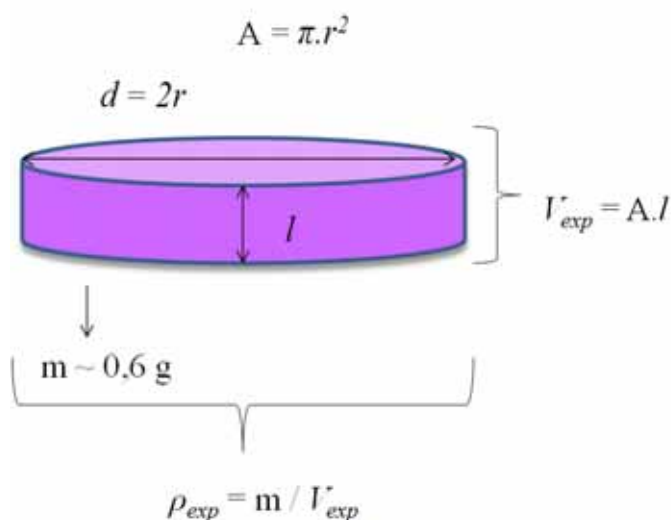
4.2.6.5 Cálculo da Densidade Relativa das Pastilhas de $K_2NdNb_5O_{15}$ e $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$.

O cálculo da densidade relativa foi realizado a partir da Equação 24:

$$Densidade\ Relativa = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teo}} \times 100\% \quad (24)$$

onde ρ_{exp} é a densidade experimental, e ρ_{teo} é a densidade teórica, calculada através dos parâmetros estruturais encontrados através do Refinamento Estrutural pelo método de *Rietveld*. O valor da ρ_{exp} pode ser calculado através das dimensões da pastilha tratada termicamente nas condições mostradas na Tabela 6. A Figura 13 mostra uma esquematização de como foi calculado o valor de ρ_{exp} .

Figura 13. Esquematização para calcular o valor de ρ_{exp} das pastilhas tratadas termicamente nas condições expressas na Tabela 6.

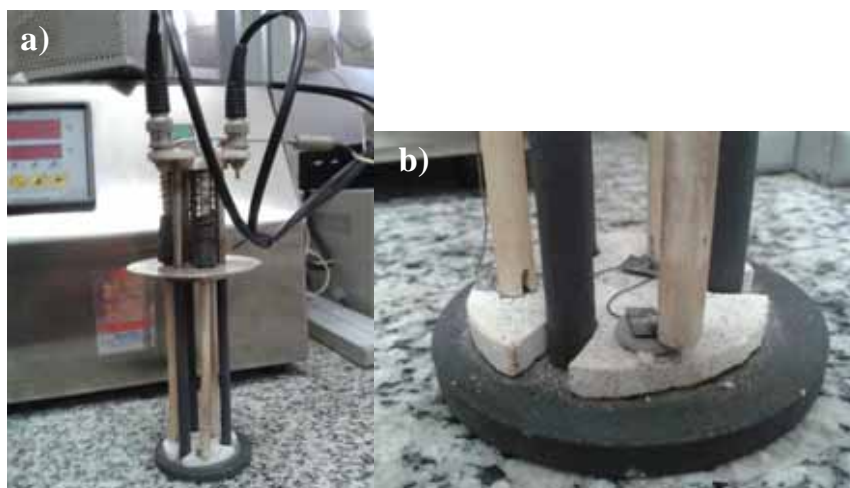


A partir dos valores calculados de ρ_t e ρ_{exp} , é possível encontrar o valor da densidade relativa das pastilhas de KNN, KNNEu0025 e KNNEu005 a partir da Equação 18. Os valores de densidade relativa das pastilhas, após o tratamento térmico estão mostrados na Tabela 6.

4.2.6.6 Célula de Medida

A célula utilizada nas medidas elétricas é constituída de um chassi de aço inoxidável, suportado por três hastes presas à sua base por um suporte circular do mesmo material, como mostra a Figura 14. O eletrodo de platina, responsável por coletar a corrente, é isolado eletricamente com o auxílio de uma placa de alumina. As amostras são colocadas sob este eletrodo. O segundo eletrodo individual é constituído de um fio de platina. Este tipo de célula permite o aquecimento simultâneo de duas amostras, sendo que um dos eletrodos de platina é utilizado como referência. Para o controle da temperatura de trabalho foi utilizado um termopar de platina, localizado no centro da célula de medida à altura das pastilhas.

Figura 14. Célula de medida. a) Célula inteira e b) parte inferior da célula de medida.



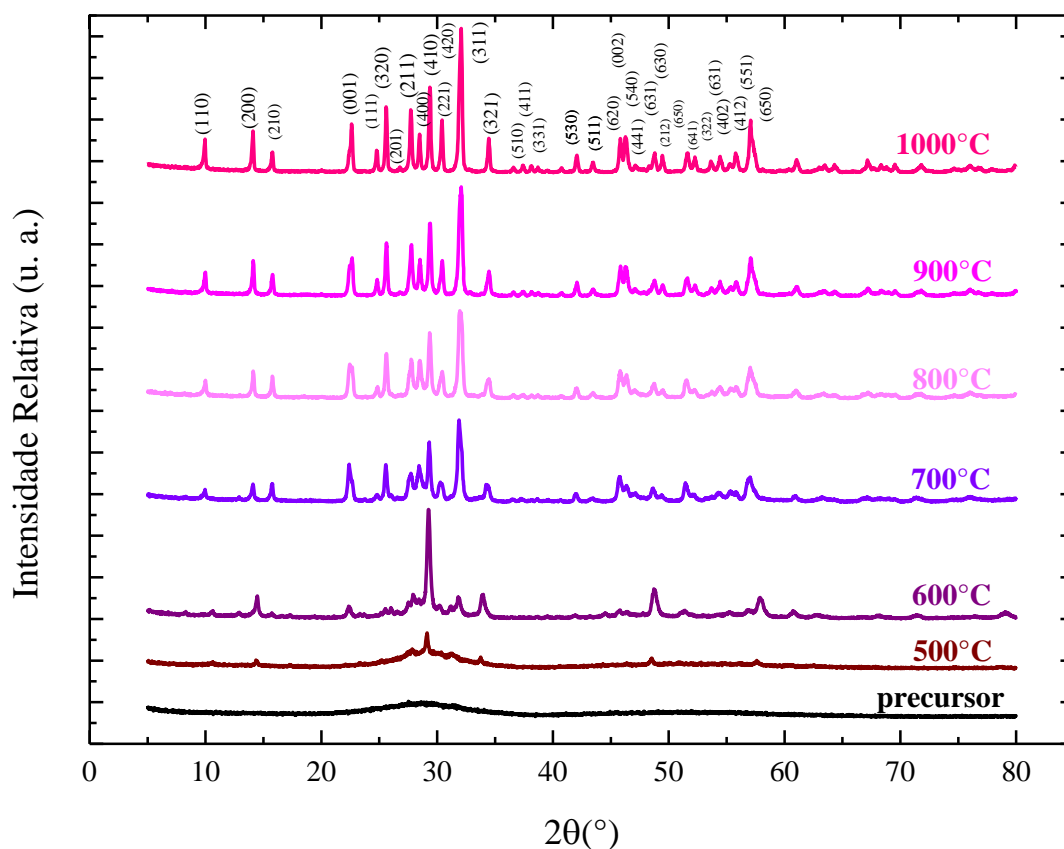
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Estrutural do $K_2NdNb_5O_{15}$ e das Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$ por Difração de Raios X

5.1.1 Análise Estrutural do $K_2NdNb_5O_{15}$ por Difração de Raios X

Os resultados obtidos a partir da caracterização estrutural por difração de raios X mostraram que a melhor temperatura de tratamento térmico do pó precursor para se obter pós monofásicos foi a 1000°C . A Figura 15 mostra os difratogramas dos pós precursores do KNN tratados a diferentes temperaturas, sob atmosfera de oxigênio.

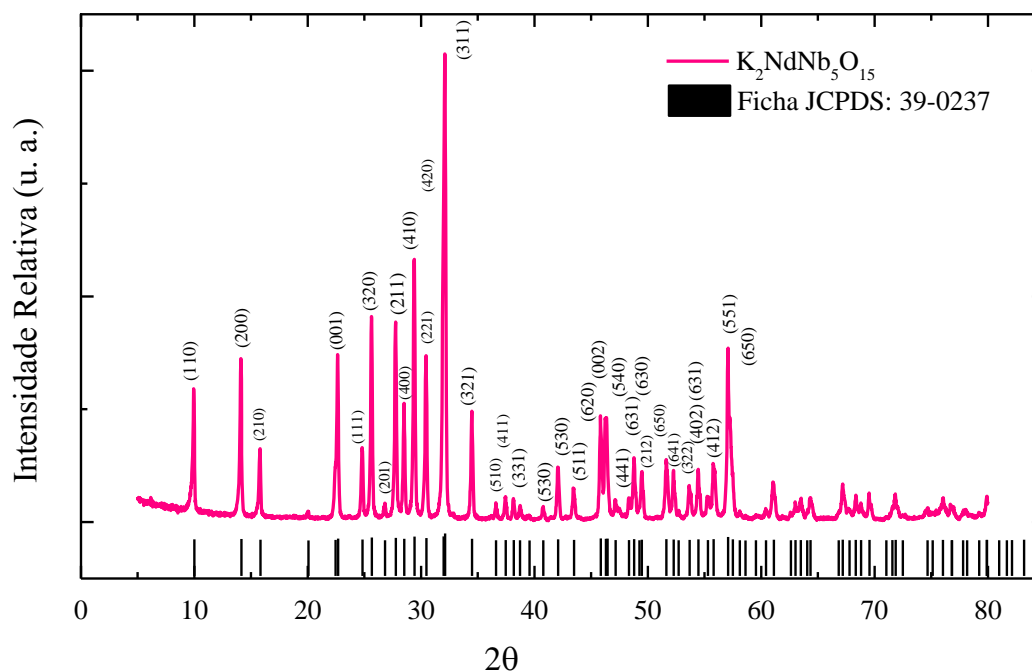
Figura 15. Difratogramas de raios X do pó precursor do KNN e do pó precursor do KNN tratado termicamente entre 500°C a 1000 °C sob atmosfera de oxigênio por duas horas.



Os pós precursores do KNN tratados termicamente abaixo de 700°C exibem baixa cristalinidade relativa, apresentando caráter amorfo. O aumento da temperatura de calcinação do pó precursor promove o aumento da cristalinidade com a diminuição da largura média à meia-altura e a formação de picos mais intensos.

O difratograma de raios X da Figura 16 mostra a formação da fase KNN, de simetria tetragonal, tratada termicamente a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio. Os valores das distâncias interplanares, intensidade relativa e posições do difratograma experimental concordam com os valores da ficha JCPDS: 39-0237 (ver Figura 34 na Seção 5.1.3.2) referentes ao KNN.

Figura 16. Difratoograma de raios X para a solução sólida do KNN obtido a 1000 °C por 10 horas, sob atmosfera de oxigênio, indexado pela Ficha JCPDS 39-0237.



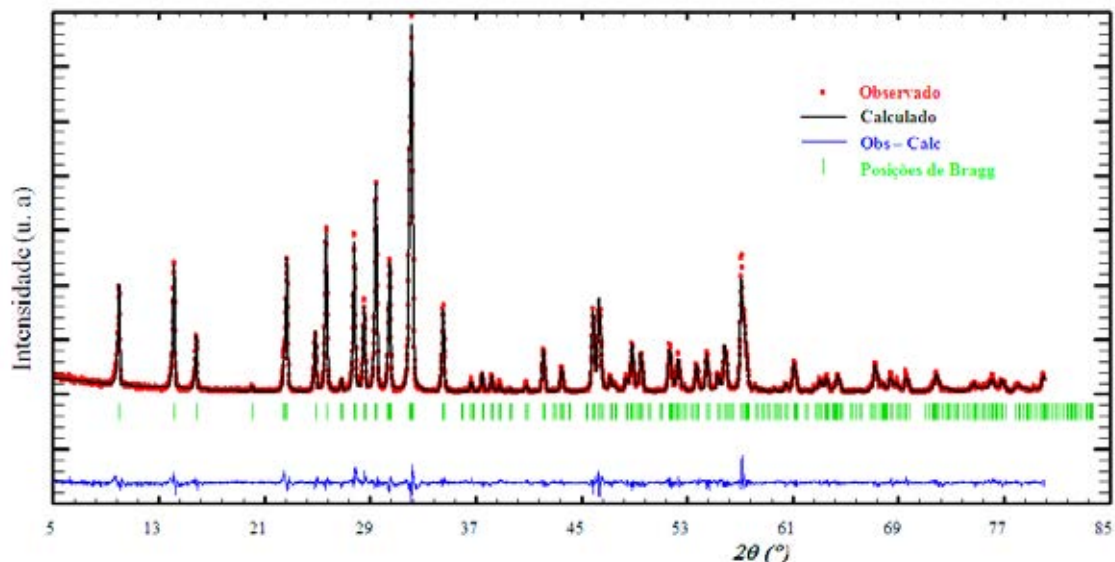
5.1.1.1 Refinamento Estrutural do $K_2NdNb_5O_{15}$

Os parâmetros estruturais do pó de KNN foram determinados a partir do refinamento de posições atômicas pelo método de Rietveld, utilizando a plataforma *WinPlotr* da Suite FullProf. O difratograma foi indexado com base na unidade de célula tetragonal. O refinamento estrutural foi realizado considerando o grupo espacial $P4bm$ (100), compatível com a regra de existência das reflexões observadas $[(0\ k\ l)\ k = 2n]$.

Devido à quantidade de informações que podem ser obtidas a partir do refinamento estrutural, como: parâmetros de rede, volume da célula unitária, posições atômicas, números de ocupação, identificação de impurezas e quantificação de fases, o método de Rietveld tem sido muito utilizado na caracterização de materiais.

A Figura 17 mostra, como exemplo, o gráfico de Rietveld obtido após refinamento estrutural, utilizando o programa FullProf para o pó precursor do KNN calcinado a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.

Figura 17. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do KNN calcinado a 1000°C por 10 horas, sob atmosfera de oxigênio.



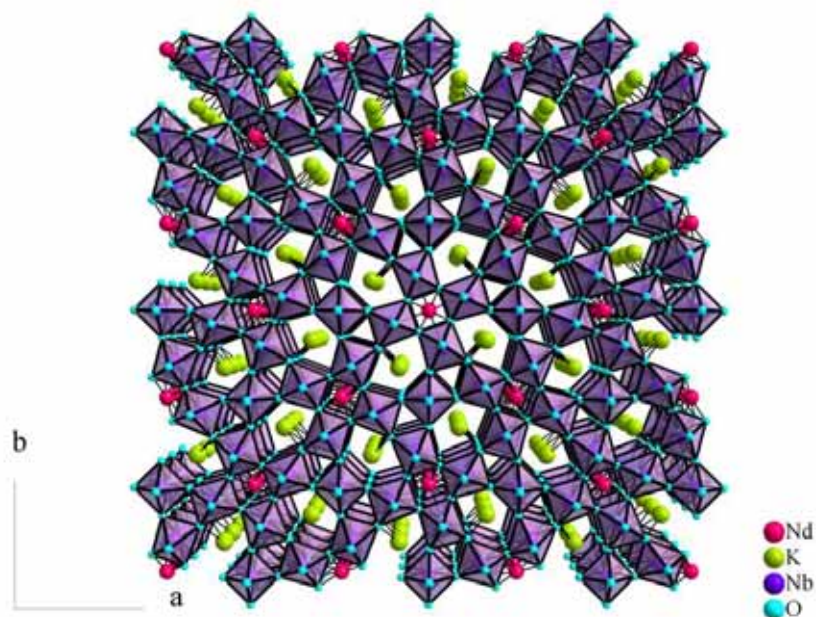
Uma boa correlação do ajuste entre os dados da curva teórica e experimental foi obtida para o pó precursor calcinado a 1000°C por 10 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração 2θ confirma a formação do pó de KNN monofásico e cristalino. Os dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento e os valores encontrados na literatura são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Dados estruturais e índices de refinamento do KNN.

Dados Cristalográficos		Ficha JCPDS - 39 - 0237
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm (100)	P4bm (100)
a = b (Å)	12,5002	12,50
c (Å)	3,9164	3,917
V (Å ³)	611,9584	612,90
Índices de Refinamento		
Programa	FullProf	
Função para nível de fundo	Polinomial - ordem 5	
Função para formato de pico	Pseudo - Voigt	
χ^2	2,48	

A partir dos parâmetros cristalográficos como parâmetros de rede, grupo espacial, coordenadas atômicas e ocupação relativa, obtidos do refinamento estrutural, foi possível construir a representação estrutural para o KNN, utilizando-se o programa Diamond 3.2®. A Figura 18 mostra a representação esquemática da estrutura hospedeira do KNN ao longo do plano *ab*.

Figura 18. Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do KNN.



Fonte: Autora utilizando o programa Diamond 3.2®.

A partir da Figura 18 observa-se que a coordenação preferencial dos átomos de nióbio é octaédrica, ou seja, os átomos de nióbio são coordenados por átomos de oxigênio numa proporção de 1:6, de modo que quatro desses átomos se encontram no mesmo plano e os outros dois se encontram um acima e outro abaixo do plano, respectivamente.

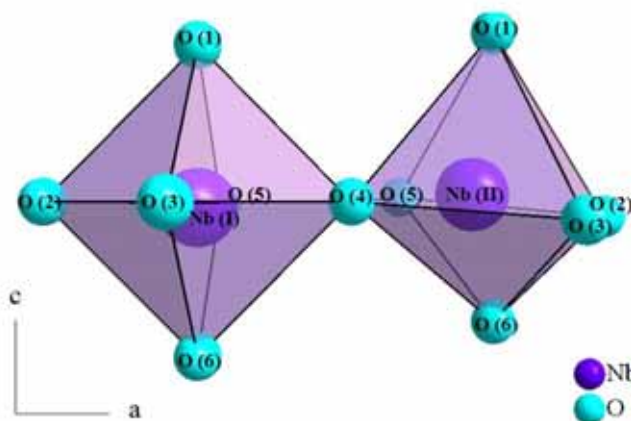
A estrutura TB obtida para o KNN mostra que o tratamento térmico a 1000°C por 10 horas, do pó precursor, resulta numa estabilidade estrutural, que promove a formação de octaedros de NbO₆ dispostos de modo a formar sítios pentagonais, tetragonais e trigonais.

A cela unitária para a estrutura hospedeira do KNN, construída a partir dos dados obtidos do refinamento de Rietveld, evidencia que o melhor grau de refinamento foi obtido com os sítios pentagonais (sítio 4c(x, x+1/2, z)) ocupados por íons K⁺, os

sítios tetragonais (sítio 2a (0,0,z)) ocupados por íons Nd^{3+} e os sítios octaédricos ocupados por íons Nb^{5+} .

Ainda, a partir do refinamento estrutural, os íons Nb^{5+} podem ser diferenciados em Nb(I) e Nb(II) por ocuparem dois sítios octaédricos não-equivalentes denominados B1 (sítio 2b) e B2 (sítio 8d)⁽⁹⁾. Ambos os octaedros $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$ do KNN podem ser visualizados na Figura 19.

Figura 19. Representações esquemáticas dos octaedros de $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$ do KNN.



Fonte: Autora utilizando o programa Diamond 3.2®.

Os valores das distâncias de ligação entre os átomos de nióbio e os oxigênios apicais são representados pelas ligações Nb-O(1) e Nb-O(6) na Tabela 8. A Tabela 8 mostra ainda os valores das distâncias interatômicas das ligações Nb(I)-O e Nb(II)-O dos octaedros de NbO_6 formadores da estrutura do KNN.

Tabela 8. Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KNN.

Distâncias Interatômicas (Å)						
Ligações	Nb-O(1)	Nb-O(2)*	Nb-O(3)*	Nb-O(4)*	Nb-O(5)*	Nb-O(6)
Octaedro $[\text{NbO}_6]$ (I)	2,0404	1,9342	1,9342	1,9342	1,9342	1,8760
Octaedro $[\text{NbO}_6]$ (II)	2,2113	1,9611	1,8725	2,0352	2,0646	1,7463

*átomos de nióbio no plano central do octaedro

A Figura 19 e os valores listados na Tabela 8 indicam o grau de distorção dos octaedros de nióbio, característica intrínseca da estrutura TB⁽³⁹⁾. A média das distâncias Nb-O nos octaedros é de 1,9422 Å para o Nb (I) e 1,9818 Å para o Nb (II), valores

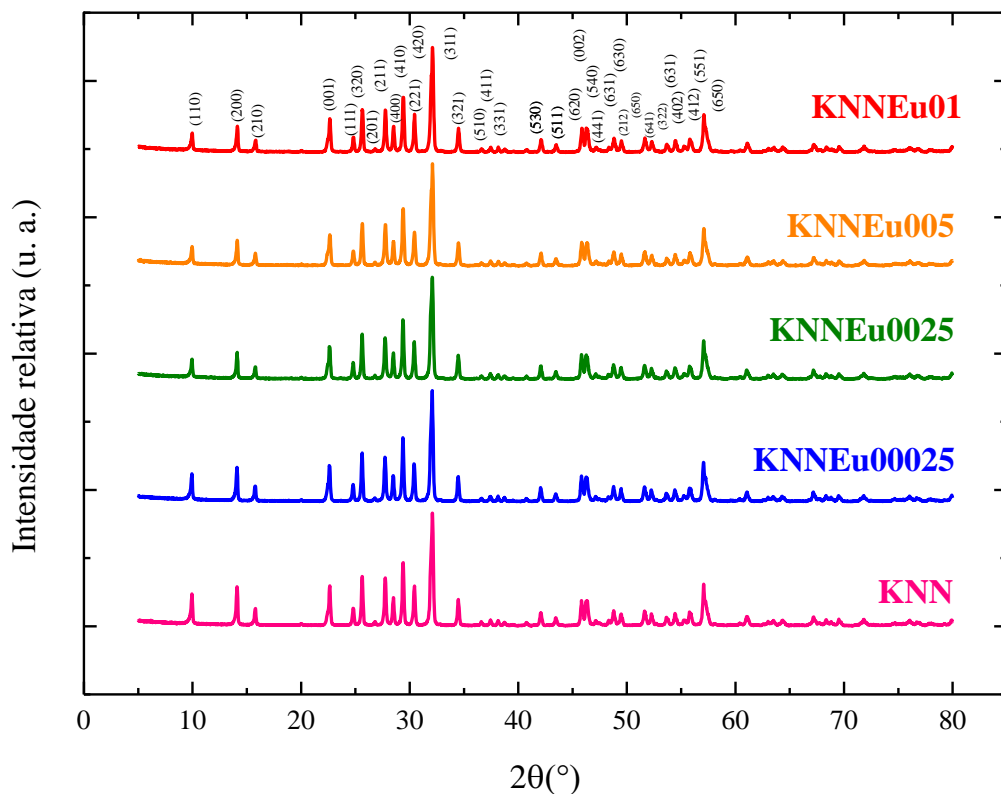
próximos aos encontrados para os octaedros do $\text{Ba}_{0,27}\text{Sr}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_{5,78}$, onde a média das distâncias Nb-O foi de 1,967 Å e 1,981 Å para Nb (I) e Nb (II), respectivamente⁽³⁹⁾.

Os diferentes comprimentos das ligações Nb-O(1) e Nb-O(6) indicam um deslocamento do átomo de nióbio para fora do centro, em ambos os octaedros de $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$. Para os octaedros $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$, os quatro comprimentos de ligação do plano central apresentam valores iguais. Contudo, os comprimentos de ligação encontrados para os octaedros $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$ são distintos, indicando um grau de rotação e inclinação, que pode levar à diminuição da simetria octaédrica e mudança do grupo pontual O_h para D_{3d} ⁽⁹⁾.

5.1.2 Análise Estrutural das Soluções Sólidas de $\text{K}_2\text{Nd}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$ por Difração de Raios X

Como os resultados obtidos, a partir da caracterização estrutural por difração de raios X, mostraram que a melhor temperatura de tratamento térmico do pó precursor do KNN para se obter pós monofásicos foi a 1000°C, os pós precursores das soluções sólidas dopadas com európio foram calcinadas também nesta mesma temperatura por 10 horas. A Figura 20 mostra os difratogramas dos pós precursores das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 calcinadas a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio, e, por comparação, o difratograma do KNN.

Figura 20. Difratomogramas de raios X dos pós precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 calcinados a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.



5.1.2.1 Refinamento Estrutural das Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$

As Figuras 21, 22, 23 e 24 mostram, respectivamente, os gráficos obtidos a partir do refinamento de Rietveld, utilizando o programa FullProf, dos pós precursores das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, calcinadas a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.

Figura 21. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do KNNEu00025 calcinado a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.

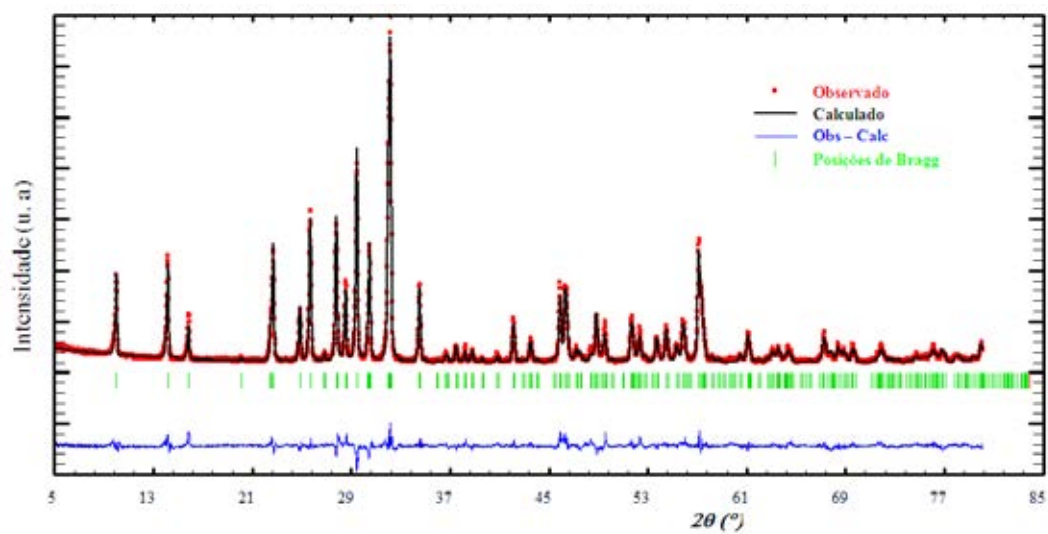


Figura 22. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do KNNEu0025 calcinado a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.

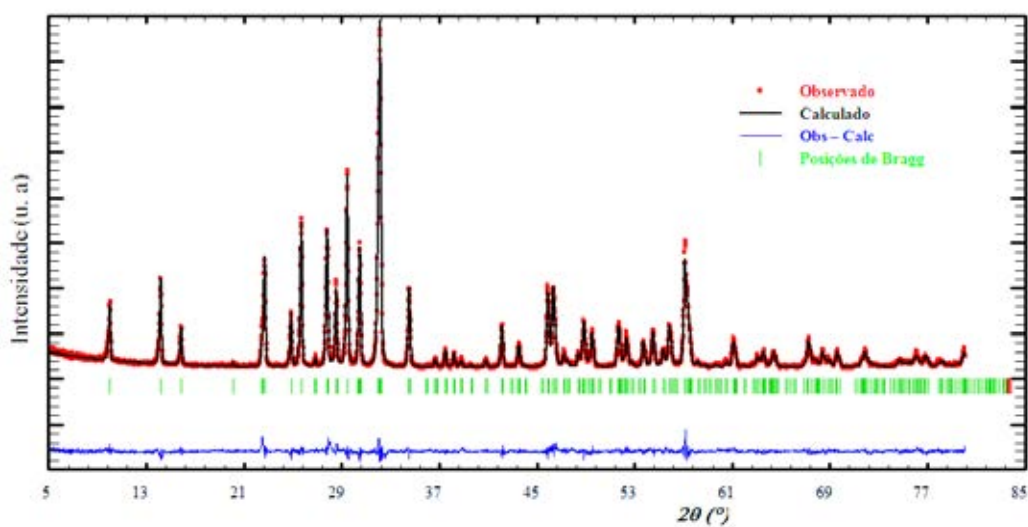


Figura 23. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do KNNEu005 calcinado a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.

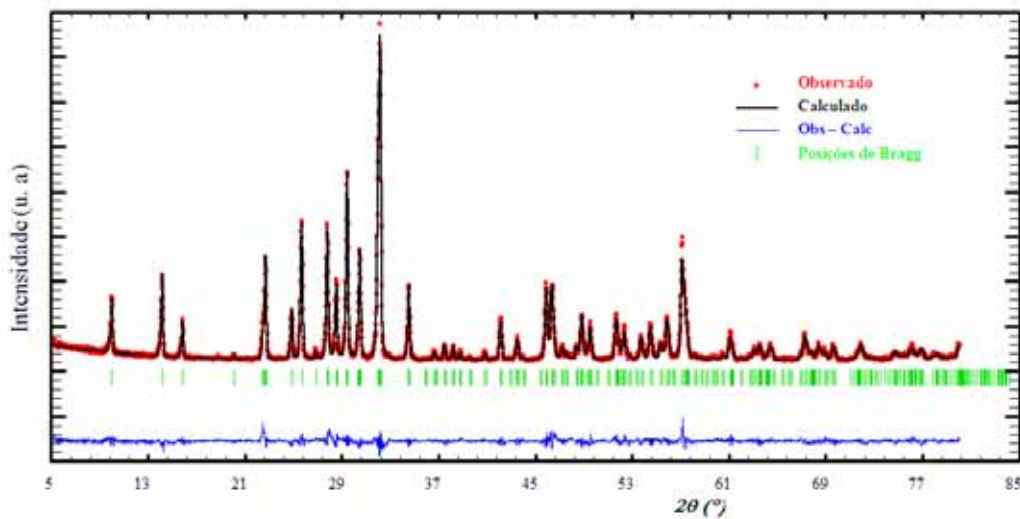
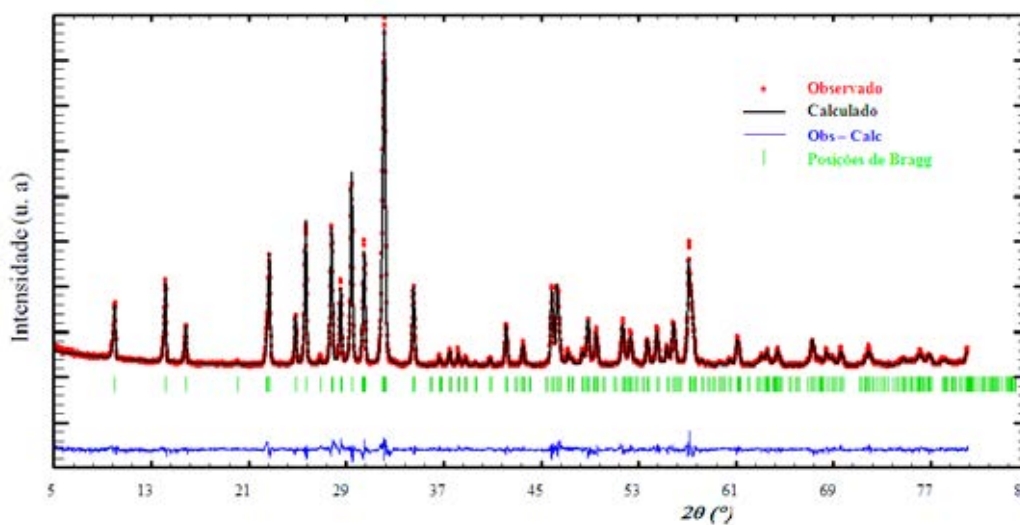


Figura 24. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do KNNEu01 calcinado a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.



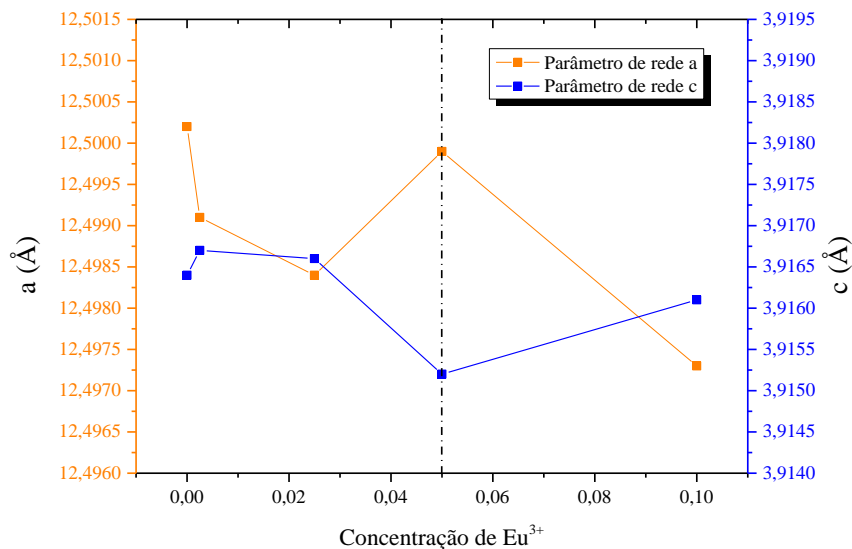
Uma boa correlação do ajuste, entre os dados da curva teórica e da curva experimental, foi obtida para os pós precursores calcinados a 1000°C por 10 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração comprova a formação das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, monofásicas e cristalinas. Os dados cristalográficos obtidos a partir dos refinamentos são mostrados na Tabela 9. Os dados do KNN são mostrados para fins de comparação.

Tabela 9. Dados estruturais e índices de refinamento dos pós precursores do KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, calcinados a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio.

Dados Cristalográficos					
Solução sólida	KNN	KNNEu00025	KNNEu0025	KNNEu005	KNNEu01
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm (100)	P4bm (100)	P4bm (100)	P4bm (100)	P4bm (100)
a = b (Å)	12,5002	12,4991	12,4984	12,4999	12,4973
c (Å)	3,9164	3,9167	3,9166	3,9152	3,9161
V (Å³)	611,9584	611,8953	611,8103	611,7347	611,6370
Índices de Refinamento					
Programa	FullProf	FullProf	FullProf	FullProf	FullProf
Função para nível de fundo	Polinomial – ordem 5	Polinomial – ordem 5	Polinomial – ordem 5	Polinomial – ordem 5	Polinomial – ordem 5
Função para formato de pico	Pseudo – Voigt	Pseudo – Voigt	Pseudo – Voigt	Pseudo – Voigt	Pseudo – Voigt
χ^2	2,48	4,01	2,26	2,52	2,27

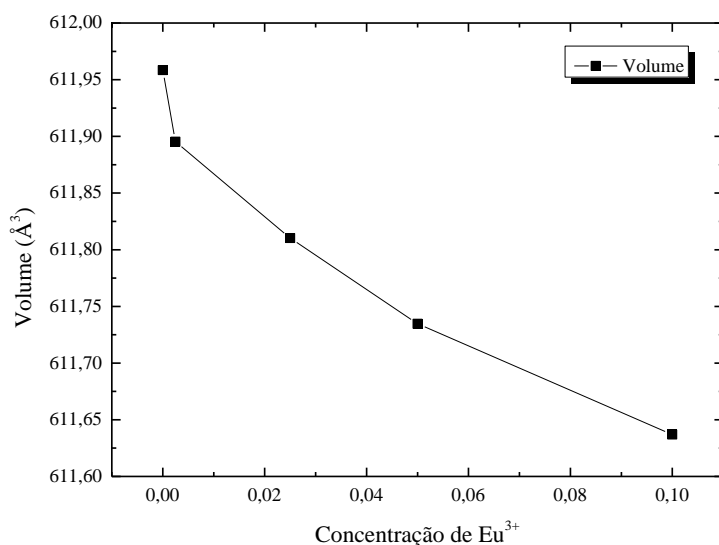
A evolução dos parâmetros de rede e do volume das células unitárias com a concentração em mol de cátions európio é observada nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

Figura 25. Variação dos parâmetros de rede com o grau de dopagem de cátions Eu^{3+} na estrutura hospedeira do KNN.



De acordo com os dados da Tabela 9 e com a Figura 25, os parâmetros de rede a e b diminuem com o aumento da dopagem até a composição de $x = 0,025$. Contudo, quando $x = 0,05$, os valores de a e b atingem um valor máximo, enquanto que o valor do parâmetro c atinge um valor mínimo. Para que a acomodação dos íons Eu^{3+} ocorra e continue a manter a estabilidade da estrutura com o aumento da dopagem, os octaedros tendem a se distorcer a partir de $x = 0,05$, como observado pela diminuição das distâncias Nb-O apicais e do plano basal.

Figura 26. Variação do volume da cela unitária com o grau de dopagem de cátions Eu^{3+} na estrutura hospedeira do KNN.



Ainda, os dados cristalográficos listados na Tabela 9 e a Figura 26 mostram que a substituição parcial dos íons Nd^{3+} pelos íons Eu^{3+} , na rede cristalina, promove uma diminuição no volume das celas unitárias. Tal comportamento pode estar relacionado com o tamanho e a eletronegatividade do íon európio. Comparando-o com o neodímio, no decorrer do período da Tabela Periódica, o európio sofre contração lantanídica⁽⁴⁸⁾, apresentando, portanto, um raio iônico menor e maior caráter iônico em relação ao neodímio ($r_{\text{Eu}^{3+}}(\text{NC}=8) = 107 \text{ pm} < r_{\text{Nd}^{3+}}(\text{NC}=8) = 111 \text{ pm}$)⁽⁴⁸⁾.

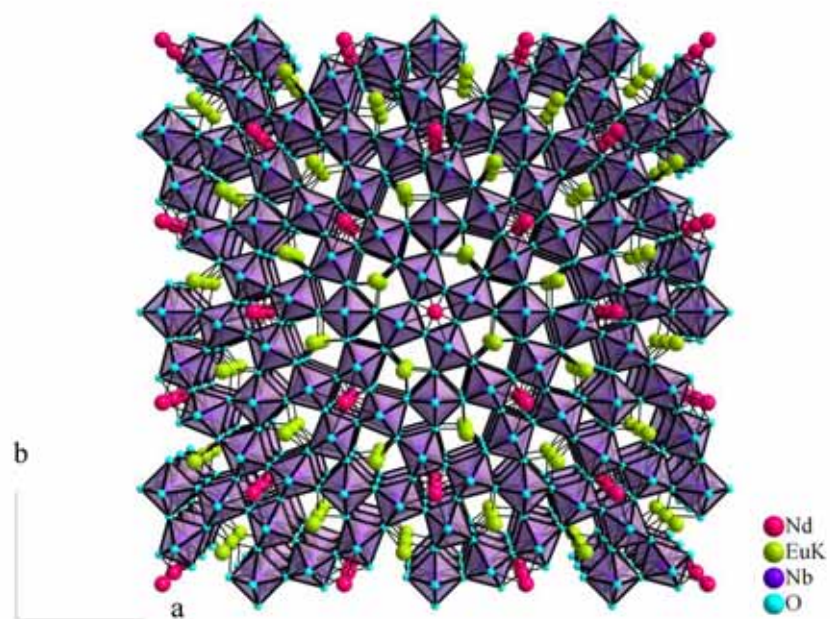
A partir dos parâmetros cristalográficos, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, como os parâmetros de rede, grupo espacial, coordenadas atômicas e ocupação relativa, foi possível construir as representações estruturais para as soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, utilizando-se o programa Diamond 3.2®. As Figuras 27, 28, 29 e 30 mostram as representações esquemáticas das estruturas ao longo do plano *ab*.

Figura 27. Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do KNNEu00025.



Fonte: Autora utilizando o programa Diamond 3.2®.

Figura 28. Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do KNNEu0025.



Fonte: Autora utilizando o programa Diamond 3.2®.

Figura 29. Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do KNNEu005.



Fonte: Autora utilizando o programa Diamond 3.2®.

Figura 30. Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do KNNEu01.



Fonte: Autora utilizando o programa Diamond 3.2®.

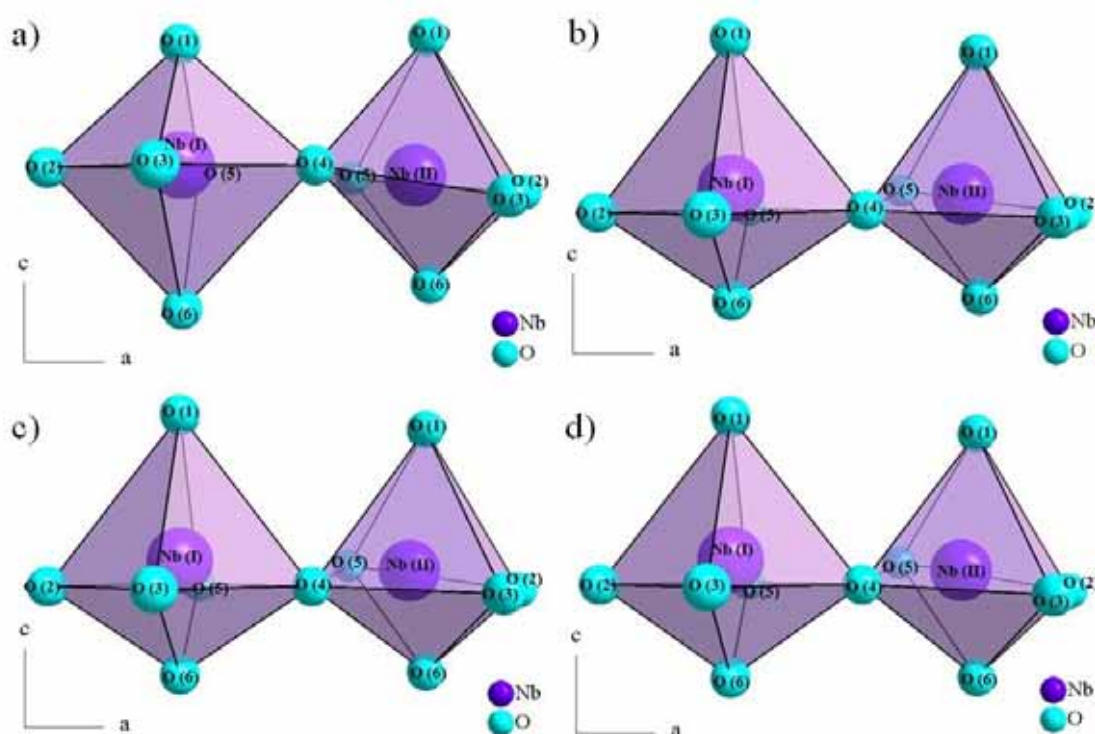
As estruturas TB obtidas para os pós precursores das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 mostram que o tratamento térmico a 1000°C por 10 horas, sob atmosfera de oxigênio, promove uma estabilidade estrutural que pode ser explicada principalmente pela formação dos octaedros de NbO₆ dispostos de modo a formar sítios pentagonais, tetragonais e trigonais.

Os resultados obtidos, a partir da construção das celas unitárias das soluções sólidas dopadas com európio, mostram que o melhor grau de refinamento é obtido com os sítios pentagonais (sítio 4c(x, x+1/2, z)) ocupados por cátions potássio e európio, os sítios tetragonais (sítio 2a (0,0,z)) ocupados somente por cátions neodímio e os sítios octaedrais ocupados por cátions de nióbio, como reportado pela literatura⁽¹⁷⁾.

Tentativas de refinamento foram realizadas considerando a ocupação dos íons európio como sendo tetragonal (sítio 2a (0,0,z)). Contudo, o melhor grau de refinamento obtido mostrou que os sítios preferenciais pelo elemento dopante são os pentagonais (sítio 4c(x, x+1/2, z)). Tal ocupação preferencial dos íons európio pode estar associada a uma compensação de carga⁽⁷⁶⁾, resultante do tipo de coordenação que os íons európio realizam ser diferente do tipo de coordenação que esses íons realizariam se ocupassem os sítios tetragonais, ocupados pelos íons neodímio. Esta ocupação pode estar levando às distorções dos octaedros de nióbio.

Essa distorção pode ser melhor verificada pelas distâncias interatômicas calculadas a partir dos octaedros construídos no programa Diamond 3.2®. Os octaedros e seus respectivos valores das distâncias interatômicas do nióbio, com os oxigênios apicais, são representados pelas ligações Nb-O(1) e Nb-O(6) na Figura 31 e Tabelas 10, 11, 12 e 13, a seguir.

Figura 31. Representações esquemáticas dos octaedros $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$ do a) KNNEu00025, b) KNNEu0025, c) KNNEu005 e d) KNNEu01.



Fonte: Autora utilizando o programa Diamond 3.2®.

Tabela 10. Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KNNEu00025 tratado termicamente a 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio.

Distâncias Interatômicas (Å)						
Ligações	Nb-O(1)	Nb-O(2)*	Nb-O(3)*	Nb-O(4)*	Nb-O(5)*	Nb-O(6)
Octaedro $[\text{NbO}_6]$ (I)	1,7899	1,9737	1,9737	1,9737	1,9737	2,1268
Octaedro $[\text{NbO}_6]$ (II)	2,1966	2,0442	2,0260	1,8603	1,9597	1,7452

*átomos de nióbio no plano central do octaedro

Tabela 11. Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KNNEu0025 tratado termicamente a 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio.

Distâncias Interatômicas (Å)						
Ligações	Nb-O(1)	Nb-O(2)*	Nb-O(3)*	Nb-O(4)*	Nb-O(5)*	Nb-O(6)
Octaedro [NbO ₆] (I)	2,2364	2,0250	2,0250	2,0250	2,0250	1,6802
Octaedro [NbO ₆] (II)	2,2819	2,0805	2,0175	1,8539	1,9633	1,6683

*átomos de nióbio no plano central do octaedro

Tabela 12. Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KNNEu005 tratado termicamente a 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio.

Distâncias Interatômicas (Å)						
Ligações	Nb-O(1)	Nb-O(2)*	Nb-O(3)*	Nb-O(4)*	Nb-O(5)*	Nb-O(6)
Octaedro [NbO ₆] (I)	2,1964	2,0209	2,0209	2,0209	2,0209	1,7188
Octaedro [NbO ₆] (II)	2,2894	2,0743	2,0206	1,8575	1,9695	1,6608

*átomos de nióbio no plano central do octaedro

Tabela 13. Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KNNEu01 tratado termicamente a 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio.

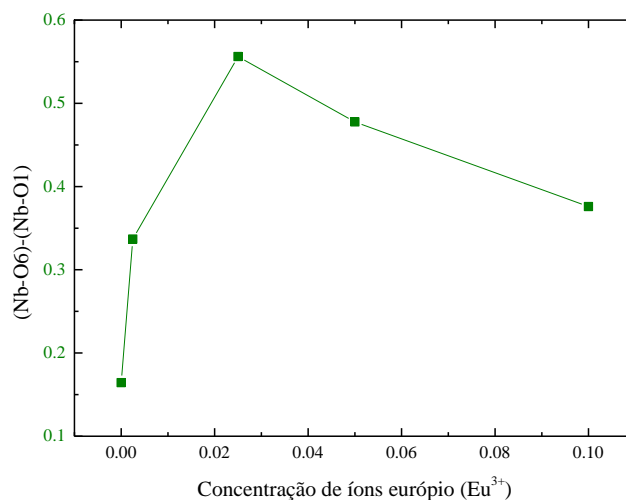
Distâncias Interatômicas (Å)						
Ligações	Nb-O(1)	Nb-O(2)*	Nb-O(3)*	Nb-O(4)*	Nb-O(5)*	Nb-O(6)
Octaedro [NbO ₆] (I)	2,1460	1,9995	1,9995	1,9995	1,9995	1,7701
Octaedro [NbO ₆] (II)	2,2077	2,0714	2,0209	1,8789	1,9661	1,7418

*átomos de nióbio no plano central do octaedro

A Figura 31 mostra que os octaedros de [Nb(I)O₆] sofrem uma distorção do tipo alongação, sendo assimétrica e caracterizada pelo deslocamento dos oxigênios apicais (O(1) e O(6))⁽⁹⁾. Os octaedros de [Nb(II)O₆] apresentam um deslocamento dos cátions de nióbio para fora do centro do octaedro, sendo representado por rotação⁽¹¹⁾ e inclinação⁽¹⁴⁾.

As distâncias entre as ligações Nb(I)-O6 e Nb(I)-O1, em função da concentração de íons Eu³⁺, são mostradas na Figura 32. A magnitude do deslocamento, Δz, do Nb, a partir da posição central do octaedro [Nb(I)O₆], pode ser atribuída à polarização espontânea (P_s), propriedade intrínseca dos materiais ferroelétricos.

Figura 32. Diferenças entre as distâncias (Nb-O6) e (Nb-O1) com a concentração de Eu^{3+} .



O aumento da concentração de íons Eu^{3+} na estrutura hospedeira do KNN promove um aumento no deslocamento do nióbio para fora do centro do octaedro $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$, como pode ser observado na Figura 32. O maior deslocamento é atingido para a solução sólida de KNNEu0025 . Contudo, acima desta concentração, uma diminuição entre as distâncias começa a ser observada. Neste sentido, os cátions Nb^{5+} tendem a ocupar a posição central do octaedro com o aumento da concentração de íons Eu^{3+} . Tal deslocamento pode estar associado com a valência dos cátions Nb^{5+} que possuem orbital d^0 . Este orbital altamente energético, e, acompanhado de outros orbitais d^0 menos energéticos, capazes de interagir com os orbitais p do oxigênio já preenchidos, resulta no aparecimento de configurações eletrônicas com energias muito próximas. Para eliminar as degenerescências mais próximas e atingir a configuração de menor energia, o octaedro de nióbio se distorce de forma espontânea, resultando em um deslocamento dos átomos centrais, diminuindo as tensões estruturais causadas pela acomodação dos íons európio. Este efeito é conhecido como Efeito Jahn-Teller de segunda ordem^(77, 78).

5.1.3 Determinação do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede do $K_2NdNb_5O_{15}$ e das soluções sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$

5.1.3.1 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito dos Pós de $K_2NdNb_5O_{15}$ e das Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$

O tamanho médio de cristalito do pó precursor do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 calcinados a 1000°C por 10 horas, sob atmosfera de oxigênio, foi calculado utilizando o programa Jade 8 Plus. O programa Jade 8 Plus determina o tamanho médio de cristalito aplicando a equação de Scherrer (Seção 4.2.2.1, Equação 8). O alargamento da largura média a meia altura (FWHM) dos picos de difração do difratograma experimental foi considerado. Os valores dos tamanhos médios de cristalito dos pós de KNN e de suas soluções sólidas são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Tamanho Médio de Cristalito calculado pela equação de Scherrer para os pós de KNN e de suas soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.

Composto	Tamanho médio de Cristalito (nm)
KNN	26,00
KNNEu00025	24,75
KNNEu0025	23,00
KNNEu005	22,75
KNNEu01	18,25

O aumento da concentração dos íons Eu^{3+} na estrutura hospedeira resulta em uma diminuição no tamanho médio de cristalito. Esta diminuição pode estar associada com as menores taxas de difusão e nucleação dos cristais, bem como com a diminuição do volume das celas unitárias com o aumento da concentração dos íons európio, ver Tabela 9, devido ao raio do íon európio ser menor do que o raio do íon neodímio. Além disso, a introdução dos íons európio, íons consideravelmente “pesados”, provoca

desordens estruturais⁽⁷⁹⁾, que podem ser acompanhadas pelo parâmetro térmico isotrópico $B^{(11)}$, obtido a partir do refinamento de Rietveld. Como o parâmetro isotrópico está associado ao grau de ordem-desordem, o maior valor de B sugere maior grau de desordem na estrutura^(6, 38).

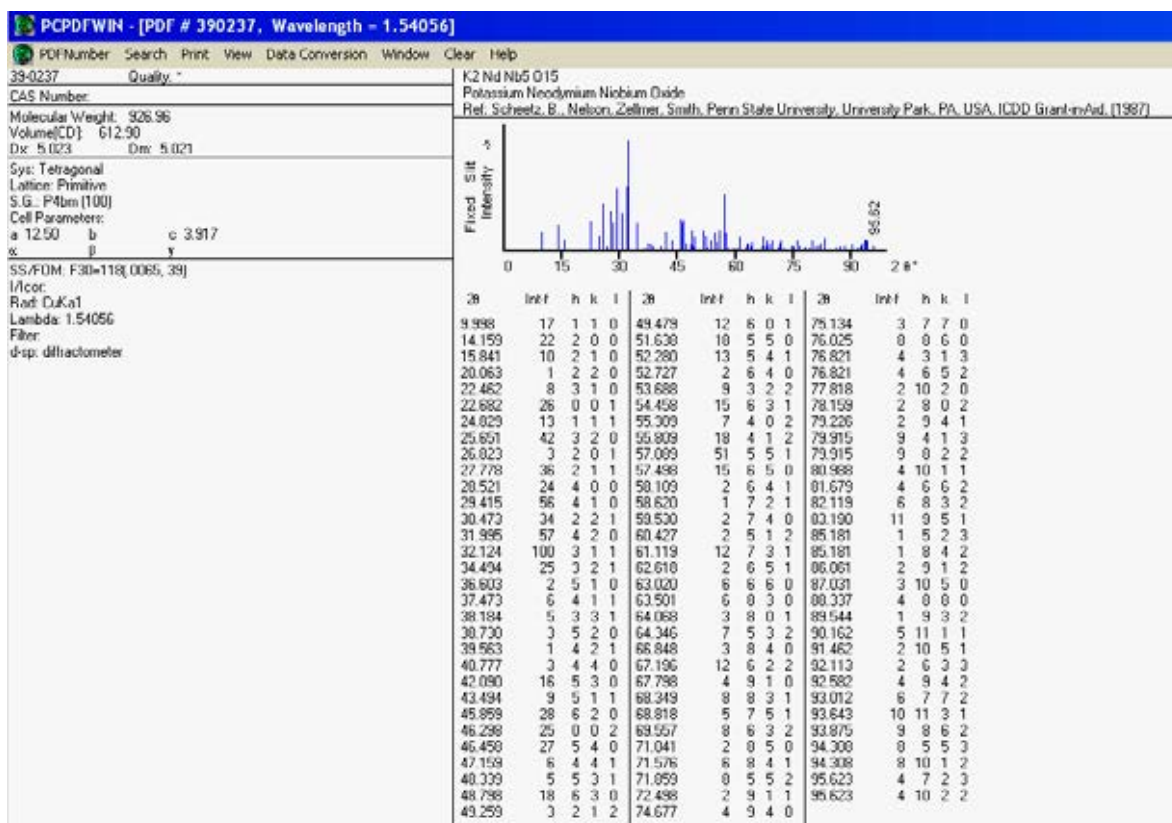
De acordo com os dados do refinamento obtido para o KNN e para as suas soluções sólidas, a estrutura hospedeira do KNN sintetizada pelo método Poliol modificado apresenta baixa desordem estática⁽³⁸⁾ devido ao parâmetro térmico isotrópico B mostrar um valor menor, quando comparado com os valores obtidos para as estruturas dopadas (Ver Anexo). Assim, por hipótese, a dopagem do KNN com európio promove um maior grau de desordem estática, que pode estar contribuindo para a diminuição do tamanho médio dos cristalitos.

5.1.3.2 Evolução da Microdeformação da Rede dos Pós de $K_2NdNb_5O_{15}$ e das Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$

A microdeformação da rede cristalina do pó precursor do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 calcinados a 1000°C por 10 horas, sob atmosfera de oxigênio, foi calculada a partir da equação de Williamson-Hall (Seção 4.2.2.1, Equação 9).

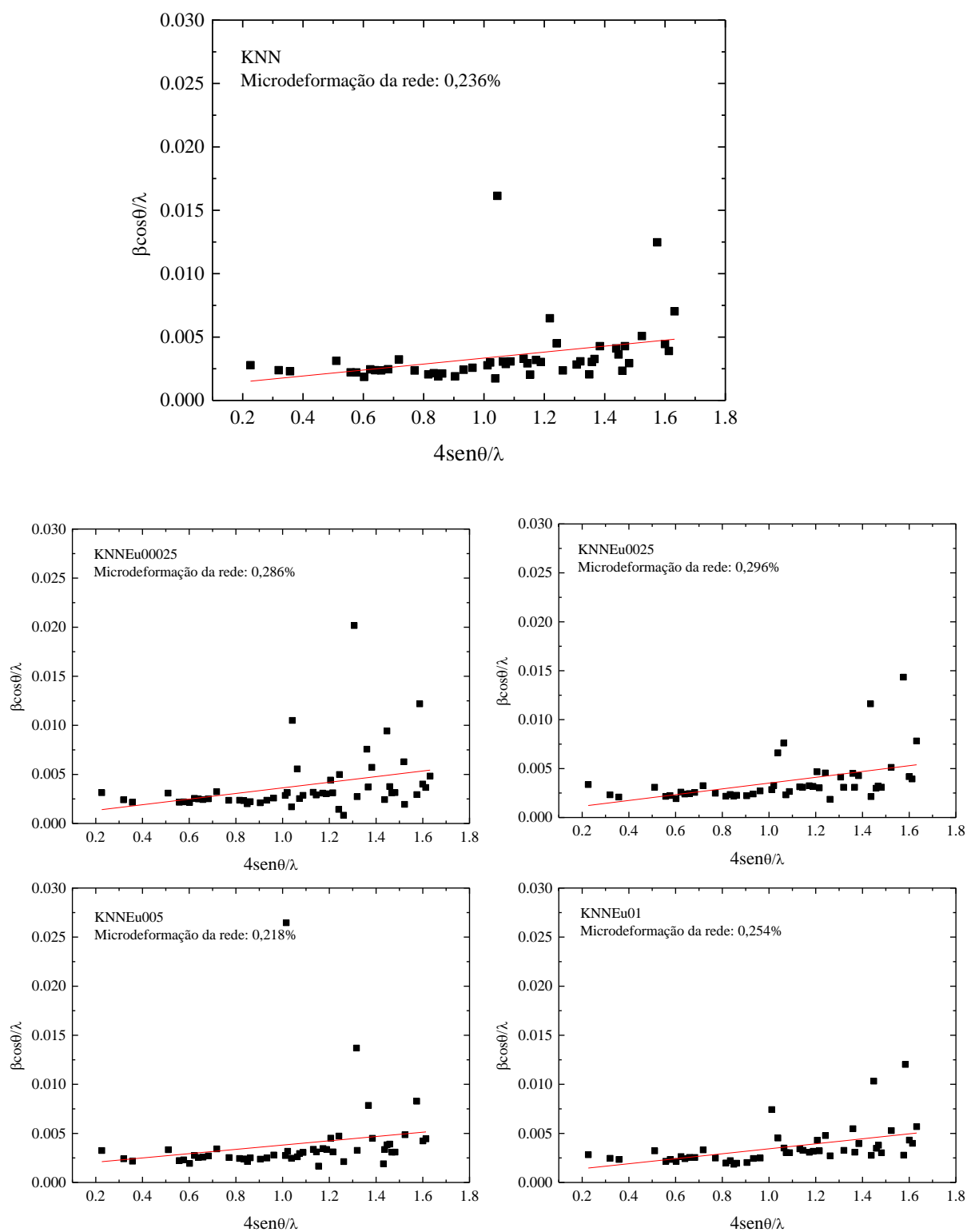
O valor da microdeformação pode ser determinado pela inclinação da curva do gráfico de $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ vs. $4 \sin \theta / \lambda$, e, o tamanho médio de cristalito pela intersecção da curva com o eixo das ordenadas. Para o cálculo da microdeformação levou-se em consideração os planos cristalográficos (hkl), referentes aos ângulos de difração da estrutura hospedeira do KNN. A Ficha JCPDS que corresponde a tais informações é mostrada na Figura 33, no intervalo de $9^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

Figura 33. Ficha JCPDS 39-0237 do KNN.



A Figura 34 mostra os gráficos de Williamson-Hall para o KNN e as soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01. Os planos de difração da ficha JCPDS 39-0237, no intervalo de $9^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, foram considerados.

Figura 34. Gráficos de Williamson-Hall para todos os planos de difração (hkl) para o KNN e as soluções sólidas dopadas com európio.



Os valores de microdeformação foram determinados a partir da inclinação da reta. A Tabela 15 mostra os valores obtidos a partir dos gráficos da Figura 34, bem como a correlação linear (r) de cada reta.

Tabela 15. Valores de microdeformação e correlação linear dos gráficos de Williamson-Hall para todos os planos (hkl) do KNN e de suas soluções sólidas dopadas com európio.

Composto	Microdeformação (%)	Correlação linear
KNN	0,236	0,34671
KNNEu00025	0,286	0,33645
KNNEu0025	0,296	0,46463
KNNEu005	0,218	0,20711
KNNEu01	0,254	0,49554

De acordo com a Tabela 15, os íons európio exercem forte influência sobre a microdeformação da rede cristalina das amostras investigadas. Este comportamento pode estar associado às distorções dos octaedros de nióbio (I) e (II) observadas nas Seções 5.1.1.1 e 5.1.2.1. O maior grau de microdeformação observado para o KNNEu0025, por exemplo, pode estar associado ao maior deslocamento do nióbio para fora do centro do octaedro e ao maior grau de desordem obtido a partir dos dados do refinamento (ver ANEXO). Para o KNNEu005, a distorção necessária para a acomodação dos íons európio, observada e discutida a partir dos parâmetros de rede na Seção 5.1.2.1, Figura 25, torna-se compatível com o grau de diminuição da microdeformação. Isto pode estar associado com a diminuição da diferença entre as distâncias Nb-O apicais, onde o nióbio tende a ocupar a posição central do octaedro.

Apesar da complexidade da estrutura TB, é possível ainda, quantificar a direção no plano (hkl) em que ocorre maior ou menor microdeformação. Dessa forma, os gráficos de Williamson-Hall, mostrados nas Figuras 35, 36, 37, 38 e 39, foram construídos considerando os planos (h10), (5k0) e (63l) da Ficha JCPDS 39-0237. Estes planos foram escolhidos em função do maior número de planos específicos nessas direções, identificados na mesma Ficha JCPDS 39-0237.

Figura 35. Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h10), (b) (5k0) e (c) (63l) para o KNN.

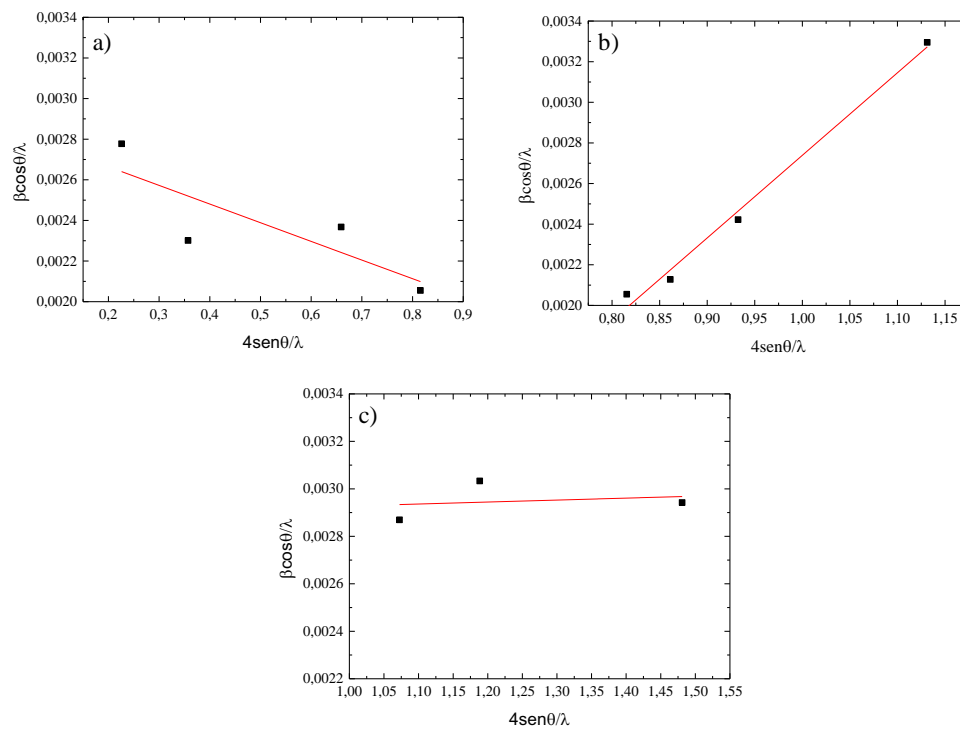


Figura 36. Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h10), (b) (5k0) e (c) (63l) do KNNEu00025.

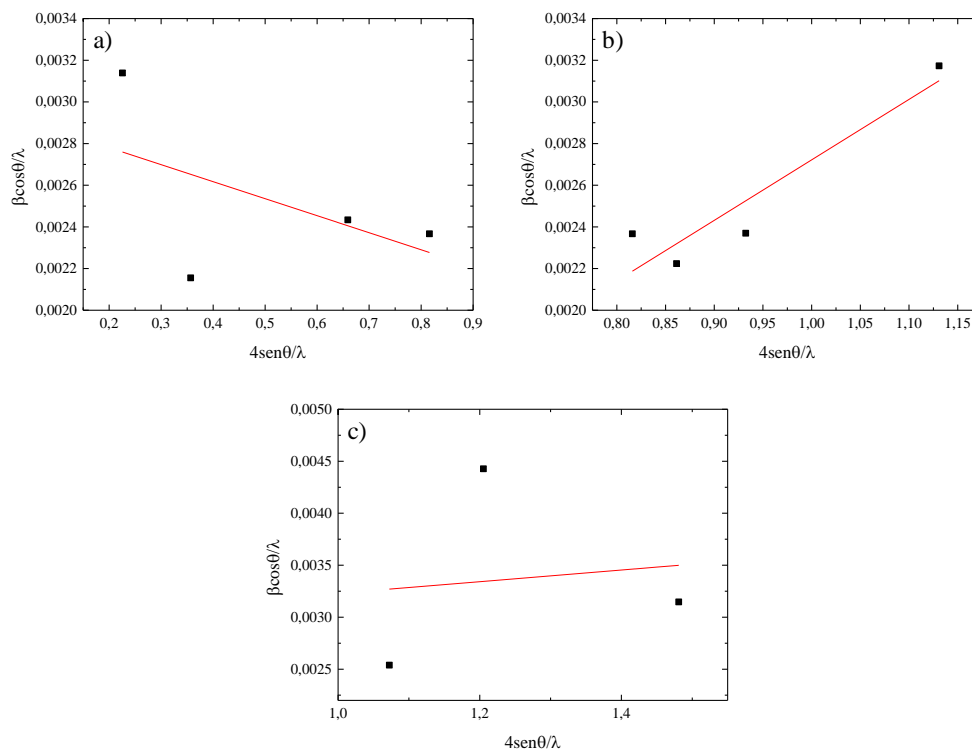


Figura 37. Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h10), (b) (5k0) e (c) (631) do KNNEu0025.

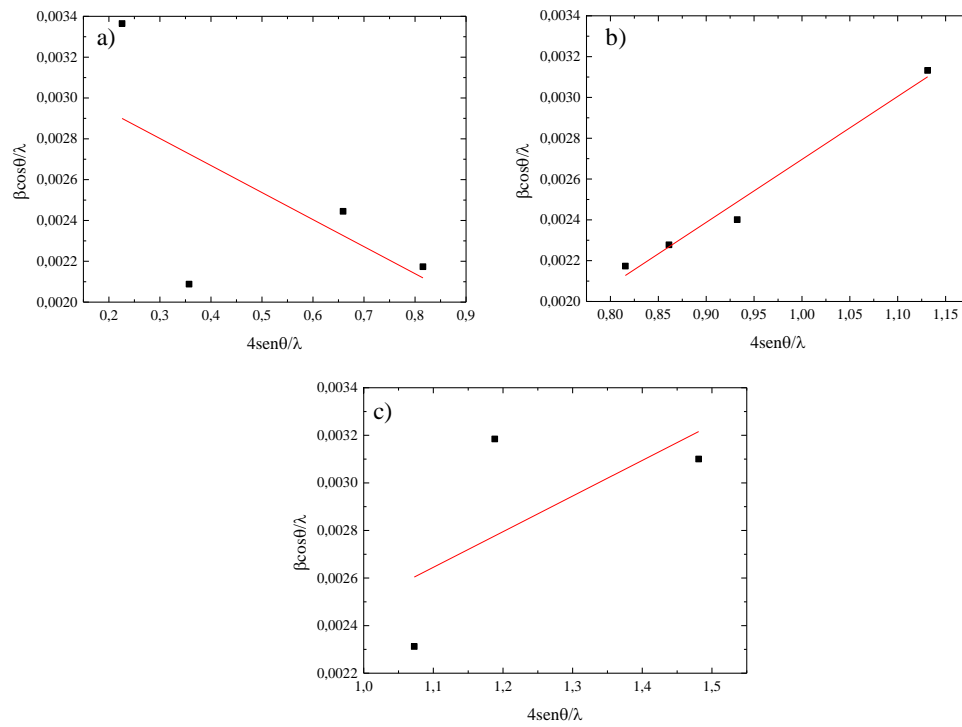


Figura 38. Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h10), (b) (5k0) e (c) (631) do KNNEu005.

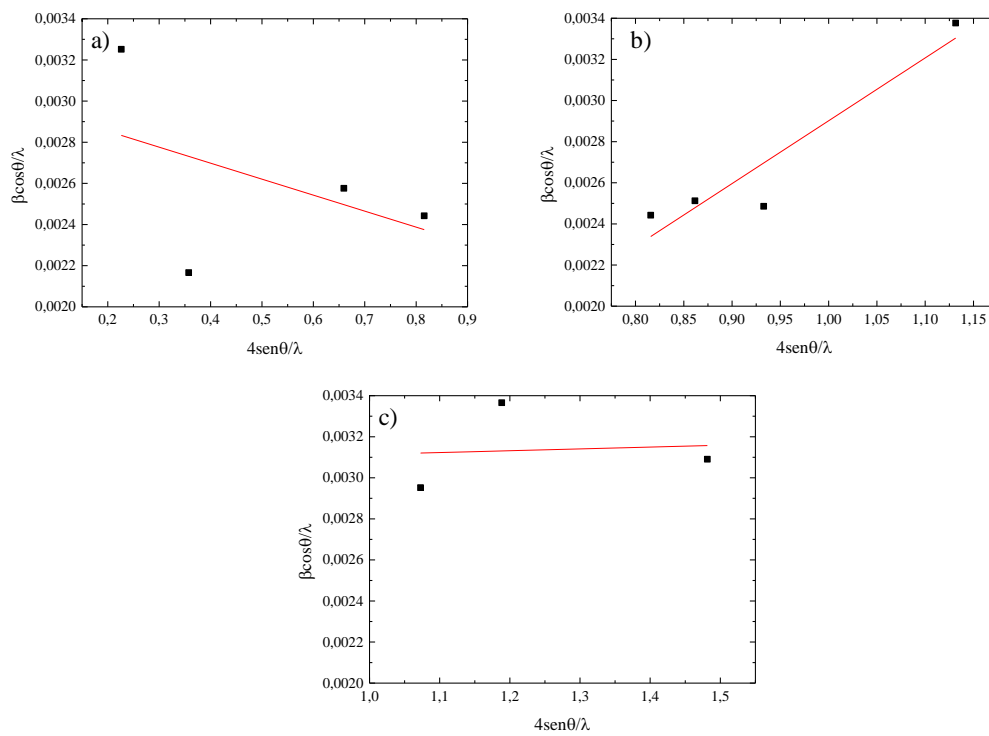
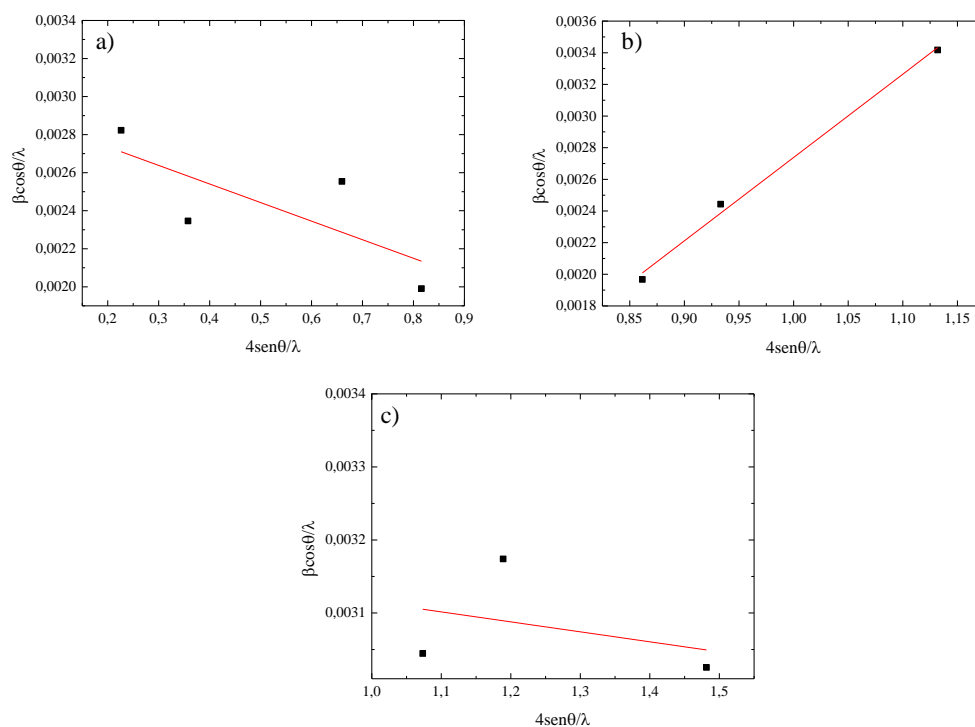


Figura 39. Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h10), (b) (5k0) e (c) (63l) do KNNEu01.

A Tabela 16 lista os valores de microdeformação da estrutura hospedeira do $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com európio, nos planos (h10), (5k0) e (63l).

Tabela 16. Valores das microdeformações e correlações lineares para os planos (h10), (5k0) e (63l).

Composto	Microdeformação (h10)	Correlação linear	Microdeformação (5k0)	Correlação linear	Microdeformação (63l)	Correlação linear
KNN	-0,091914	-0,82925	0,407	0,9954	$8,27553 \times 10^{-3}$	0,21227
KNNEu00025	-0,0817093	-0,51837	0,29	0,93467	0,0561475	0,12141
KNNEu0025	-0,132	-0,61302	0,309	0,99049	0,15	0,65506
KNNEu005	-0,0777342	-0,45614	0,306	0,94774	$8,91625 \times 10^{-3}$	0,08918
KNNEu01	-0,0976556	-0,75249	0,527	0,99761	-0,0136591	-0,35563

A substituição dos íons neodímio pelos íons európio na estrutura hospedeira resultou em $(h10) \neq (5k0) \neq (631)$. Os dados da Tabela 16 mostram que os planos mais externos, (110), (210), (410) e (510), relacionados à família de planos de difração (h10), apresentam valores de microdeformação negativa, indicando compressão da rede cristalina na direção do eixo x. Os baixos valores de correlação linear obtidos para essa família de planos indicam uma desordem mais heterogênea na distribuição dos mesmos.

Para os planos (630), (631) e (632), relacionados à família de planos de difração (631), os valores de correlação linear obtidos também indicam uma desordem heterogênea na distribuição dos mesmos. Os valores de microdeformação obtidos na Tabela 16 se mostraram baixos quando comparados aos valores obtidos para a família de planos (5k0).

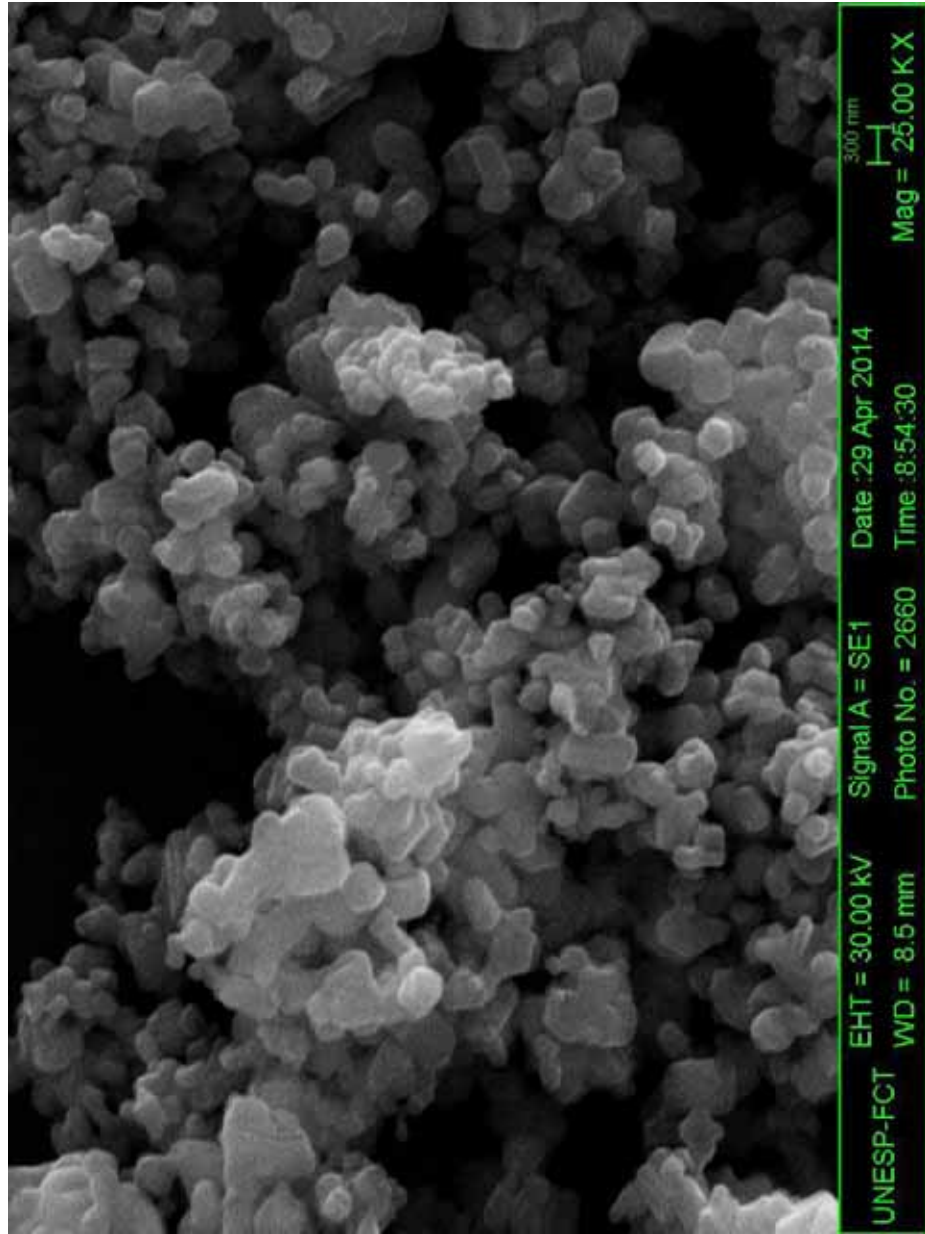
Dessa forma, os resultados obtidos sugerem que a deformação da rede na estrutura TB do KNN e das soluções sólidas dopadas com európio ocorra preferencialmente no eixo y, com os planos (510), (520), (530) e (550) relacionados à família de planos de difração (5k0), que apresenta os maiores valores de microdeformação e os melhores coeficientes de correlação linear, indicando que a rede cristalina encontra-se em expansão. Os valores de correlação linear observados para os planos (5k0), com $2\theta = 36,6^\circ; 38,7^\circ; 42,0^\circ$ e $51,6^\circ$, indicaram uma distribuição homogênea das partículas e dos defeitos na direção do eixo y.

5.2 Análise Morfológica do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$.

A morfologia dos pós precursores do KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, calcinados a 1000°C por 10 horas foi investigada utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV). De modo geral, as micrografias obtidas e apresentadas nas Figuras 40, 41, 42, 43 e 44 mostraram a presença de aglomerados de partículas quasi-esféricas com tamanhos variando de 28 a 520 nm.

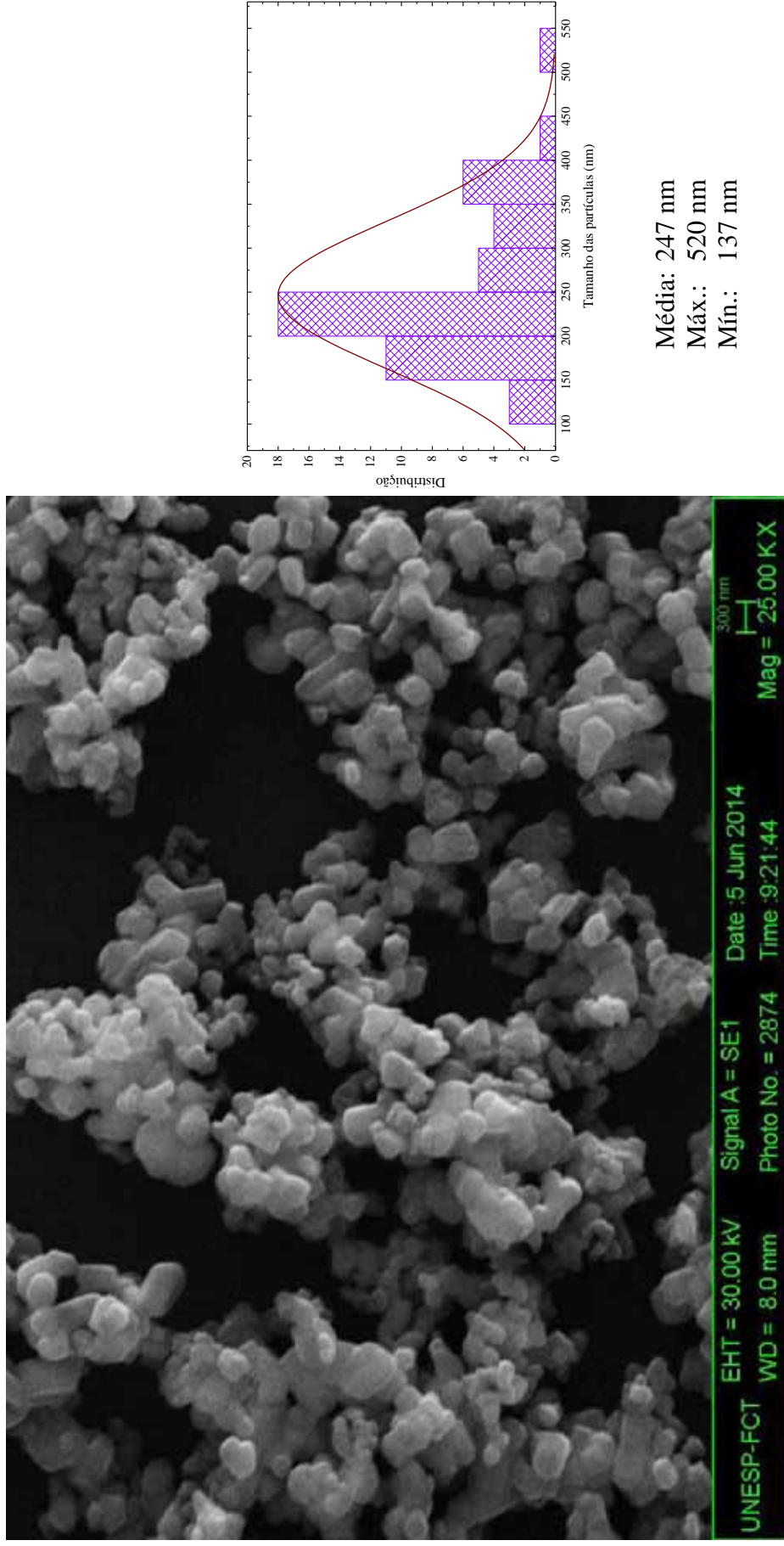
A micrografia e o histograma obtidos para o KNN mostraram uma distribuição mais homogênea do tamanho das partículas. No entanto, os dados obtidos para o KNNEu0025 apresentaram aglomerados de partículas com tamanhos menores do que as demais amostras investigadas. Este comportamento pode estar associado com as menores taxas de coalescência das nanopartículas. Além disso, as partículas nas imagens são na maior parte maiores do que o microcristalito calculado pela DRX, indicando, portanto, que estas partículas são formadas por vários microcristalitos juntos, não sendo possível estabelecer uma correlação entre porcentagem de dopagem com európio e tamanho médio.

Figura 40. Imagem de MEV das partículas de KNN e o histograma representativo da distribuição de tamanho médio.



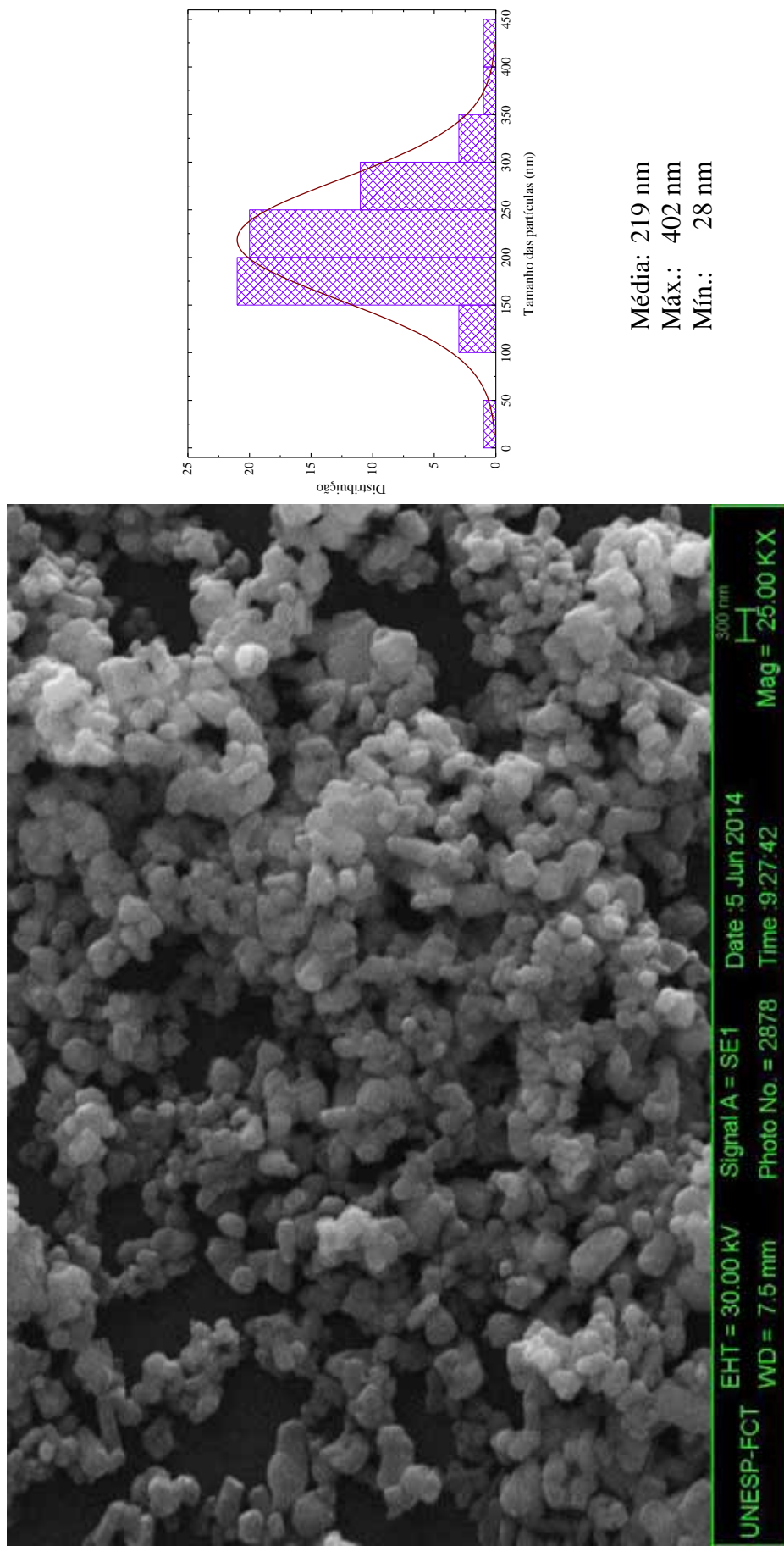
Fonte: Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – FCT – UNESP.

Figura 41. Imagem de MEV das partículas da solução sólida de KNNEu00025 e o histograma representativo da distribuição de tamanho médio.



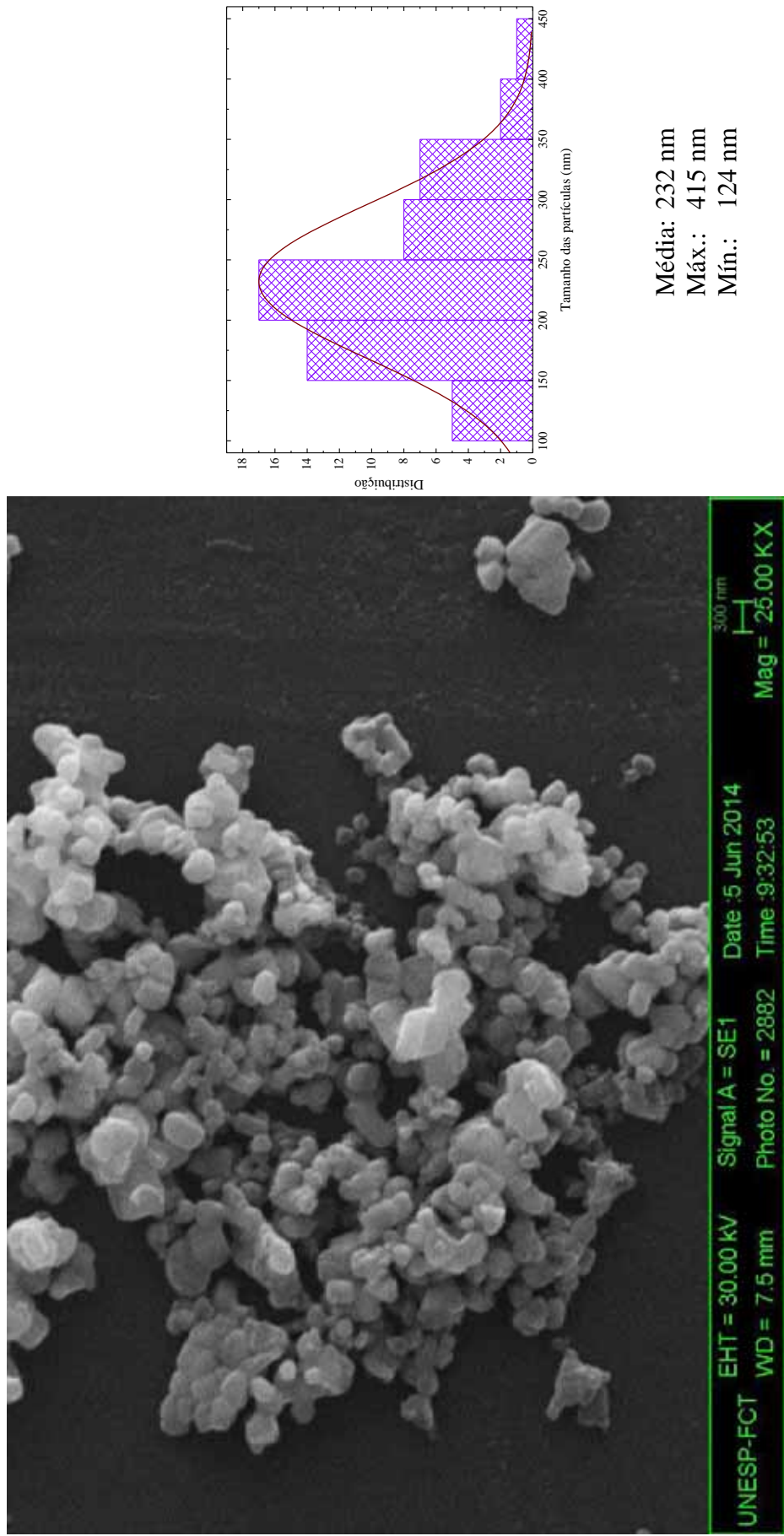
Fonte: Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – FCT – UNESP.

Figura 42. Imagem de MEV das partículas da solução sólida de KNNEu0025 e o histograma representativo da distribuição de tamanho médio.



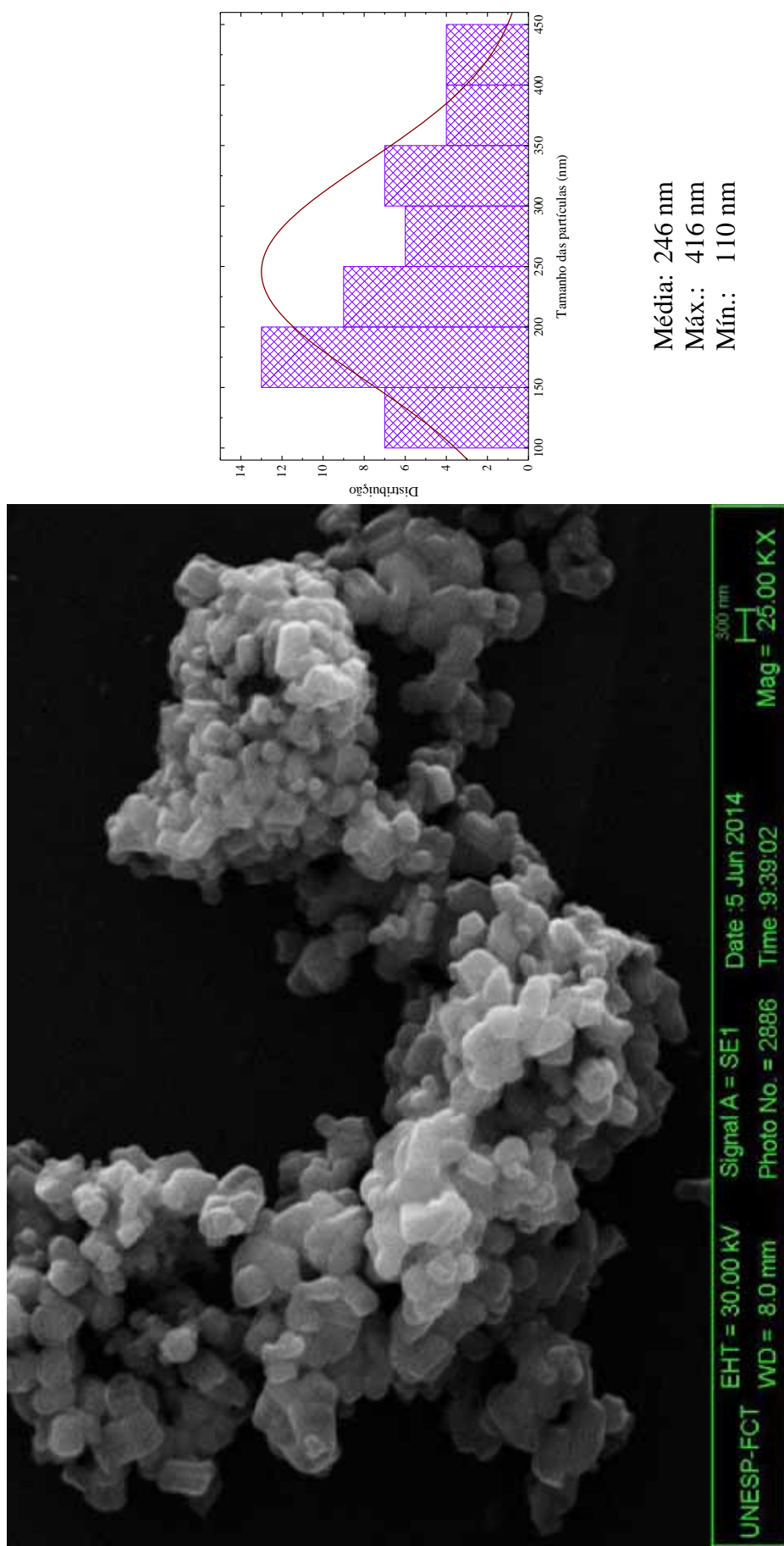
Fonte: Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – FCT – UNESP.

Figura 43. Imagem de MEV das partículas da solução sólida de KNNEu005 e o histograma representativo da distribuição de tamanho médio.



Fonte: Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – FCT – UNESP.

Figura 44. Imagem de MEV das partículas da solução sólida de KNNEu01 e o histograma representativo da distribuição de tamanho médio.



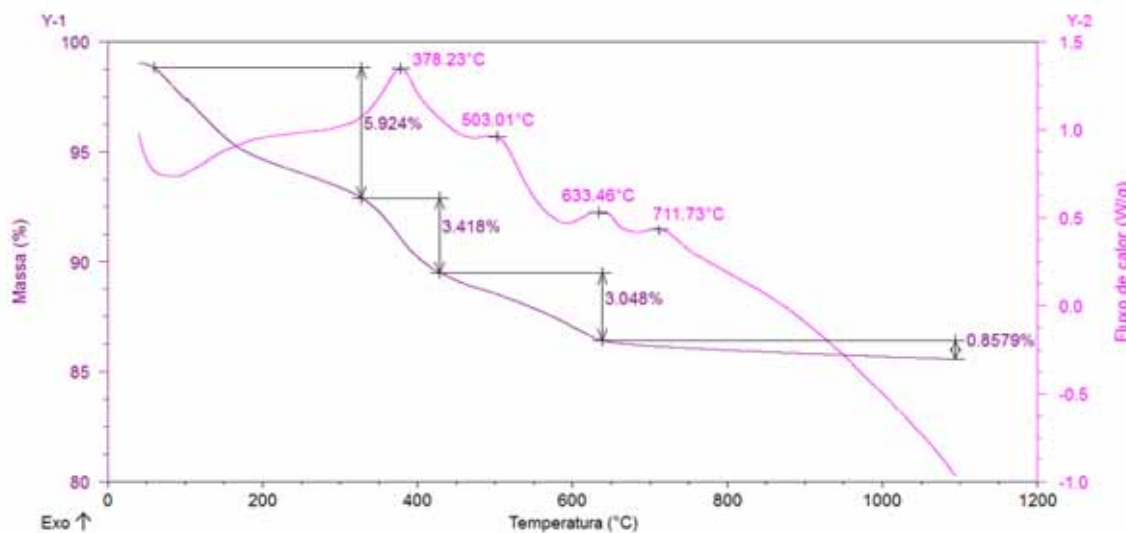
Fonte: Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – FCT – UNESP.

5.3 Análises Térmicas do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025, 0,05$ e $0,1$

5.3.1 Análise Térmica do pó precursor do $K_2NdNb_5O_{15}$

A Figura 45 mostra as curvas TG e DSC obtidas para o pó precursor do KNN, desde a temperatura ambiente até 1100°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A perda total em massa foi em torno de 13,3%.

Figura 45. Curvas termogravimétrica (TG) e calorimétrica (DSC) do pó precursor do KNN.



A curva TG para o pó precursor do KNN mostra uma perda de massa de 5,924% entre 25 e $327,40^\circ\text{C}$, que pode estar associada à liberação de moléculas de água. Tal processo pode ser evidenciado na curva DSC, na qual um evento endotérmico ocorre por volta de 100°C . A presença dos grupos hidroxila (OH^-) também foi confirmada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho do pó precursor do KNN (Seção 5.4.1, Figura 50), mostrando bandas de absorção na região de 3400 cm^{-1} associadas aos estiramentos simétricos das moléculas de água.

Entre $327,40^\circ\text{C}$ e $426,11^\circ\text{C}$ a curva TG do KNN, na Figura 45, mostra perda de massa de cerca de 3,418%, que pode estar associada a um evento exotérmico presente em torno de $378,23^\circ\text{C}$ na curva DSC do KNN. A perda de massa e o evento exotérmico referidos podem estar associados à eliminação de grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e ao início da organização da estrutura cristalina do KNN. Tal processo de transformação pode ser

melhor visualizado por difração de raios X (Seção 5.1.1, Figura 15), onde o início da cristalização é observado à 500°C, com o surgimento dos picos de difração ao redor de $2\theta = 28^\circ$.

A perda de massa de 3,048% entre 426,11°C e 637,30°C, mostrada na curva TG, pode estar associada à eliminação de moléculas de monóxido de carbono presentes no pó precursor⁽⁸⁰⁾. A eliminação de tais moléculas é acompanhada pelo processo de cristalização, que torna-se evidente na curva DSC à 503,01°C e 633,46°C, onde eventos exotérmicos podem ser visualizados. Tal transformação física pode ser melhor analisada por difração de raios X, onde à 600°C observa-se uma diminuição do caráter amorfo (Seção 5.1.1, Figura 15) com o aumento da cristalinidade.

A eliminação dos grupos carbonílicos continua com o aumento da temperatura. Acima de 637,30°C, uma pequena perda de massa e um evento exotérmico à 711,73°C, relacionado ainda ao processo de cristalização, são observados.

Os eventos observados nas curvas TG e DSC referentes à decomposição térmica do KNN são listados na Tabela 17. A Tabela 17 mostra a evolução da decomposição térmica do pó precursor com a perda de massa de cada intervalo de temperatura identificado na curva TG e a atribuição do material decomposto.

Tabela 17. Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica do pó precursor do KNN.

Produtos	Perda estimada (% em massa)	Perda experimental (% em massa)	Material perdido	Temperatura (°C)
$K_2Nd[Nb_5O_{15}(CO)_3].3H_2O$	5,076	5,924	3 H ₂ O	25 - 327,40
$K_2Nd[Nb_5O_{15}(CO)_3]$	2,770	3,418	1 CO	327,40 - 426,11
$K_2Nd[Nb_5O_{15}(CO)_2]$	2,849	3,048	1 CO	426,11 - 637,30
$K_2NdNb_5O_{15}.xCO$ (x~1/2)	1,445	0,8579	x CO	637,30 - 1100
$K_2NdNb_5O_{15}$				1100

As análises por termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho sugerem a formação do complexo $K_2Nd[Nb_5O_{15}(CO)_3].3H_2O$ como precursor do KNN.

5.1.2 Análises Térmicas dos Pós Precusores das Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025, 0,05$ e $0,1$

As Figuras 46, 47, 48 e 49 mostram as curvas TG e DSC obtidas para os pós precursores dos sistemas KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, respectivamente, desde a temperatura ambiente até 1100°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. As perdas totais em massa variaram em torno de 15,8174%.

Figura 46. Curvas termogravimétrica (TG) e calorimétrica (DSC) do pó precursor do KNNEu00025.

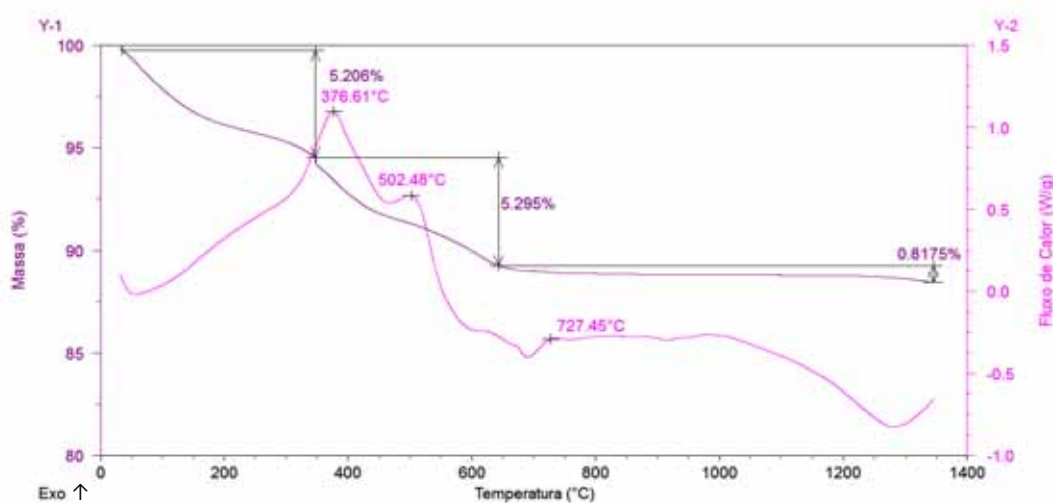


Figura 47. Curvas termogravimétrica (TG) e calorimétrica (DSC) do pó precursor do KNNEu0025.

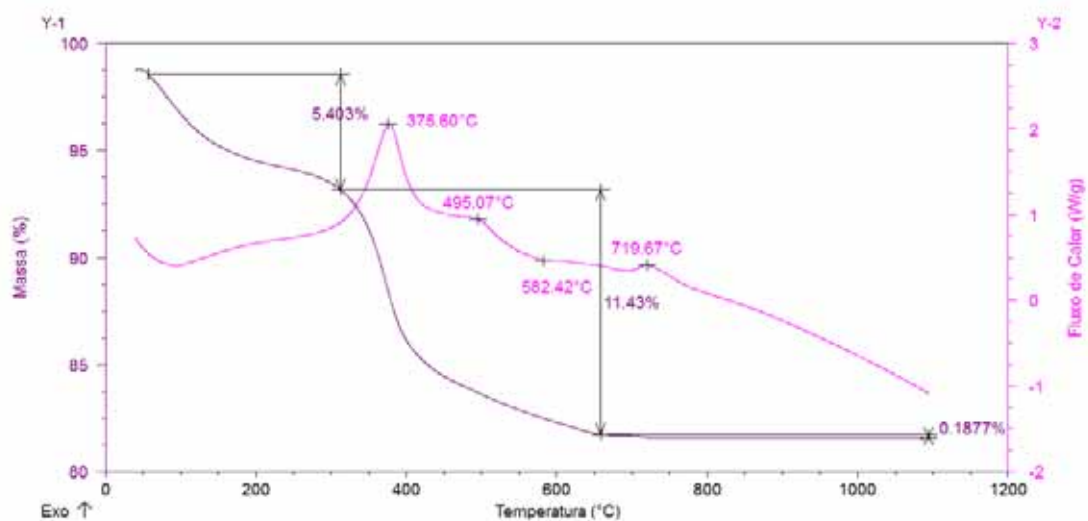


Figura 48. Curvas termogravimétrica (TG) e calorimétrica (DSC) do pó precursor do KNNEu005.

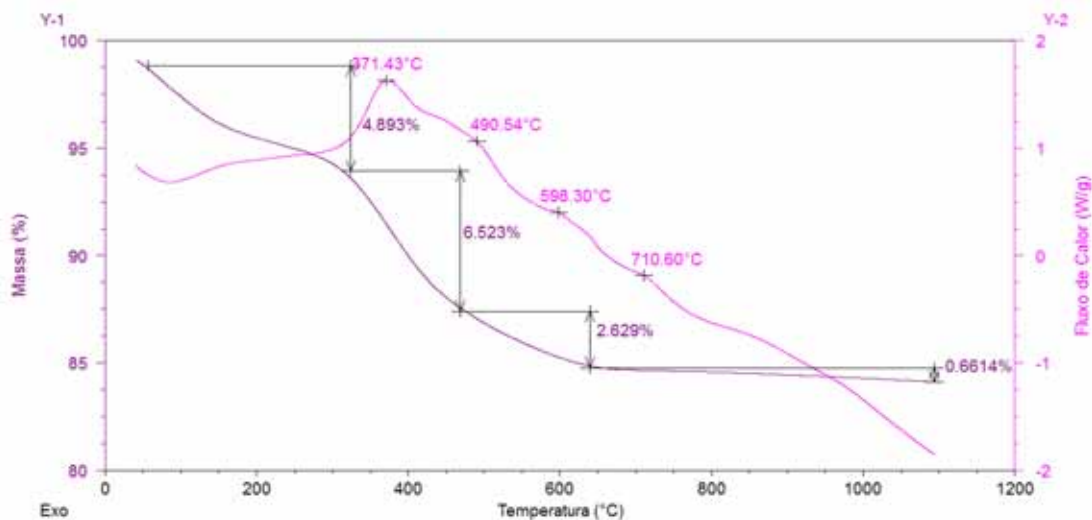
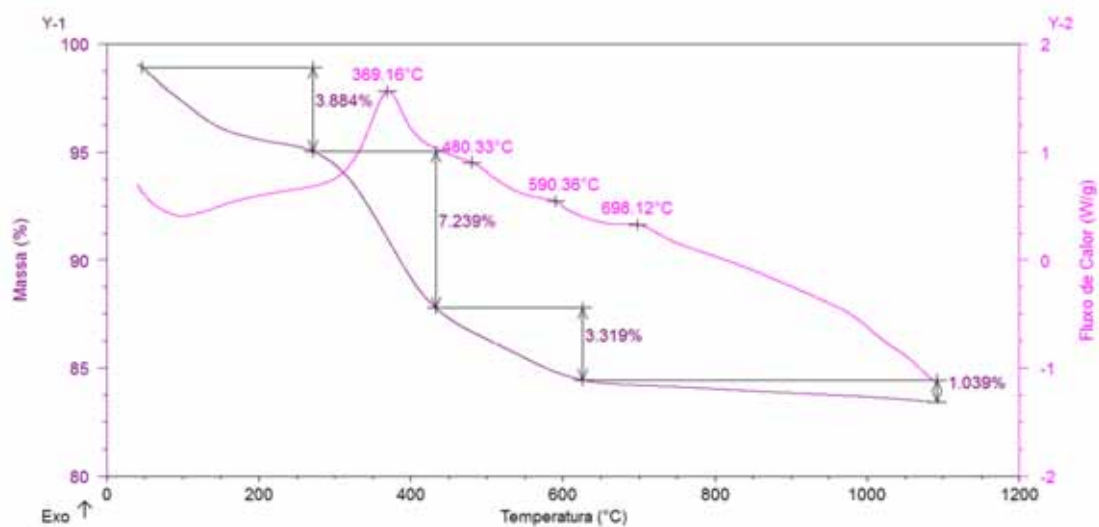


Figura 49. Curvas termogravimétrica (TG) e calorimétrica (DSC) do pó precursor do KNNEu01.



As curvas TG para os pós precursores das soluções sólidas mostram perdas de massa que variam de 3,884% a 5,891%, no intervalo de temperatura entre 25 e 305,28°C, que podem estar associadas à liberação de moléculas de água. Geralmente, a eliminação de moléculas de água durante a decomposição térmica dos pós precursores, é evidenciada por um ou mais picos endotérmicos, onde a magnitude depende dos processos de síntese⁽⁸¹⁾. Este comportamento está de acordo com os dados obtidos a

partir das curvas DSC, nas quais, por volta de 100°C, eventos endotérmicos podem ser visualizados.

Entre 305,28°C e 646,56°C as curvas TG mostram perdas de massa em torno de 10,143%, que estão associadas aos eventos exotérmicos observados nas curvas DSC. Tais perdas de massa e eventos exotérmicos podem estar associados à eliminação dos grupos carbonílicos e ao início do processo de cristalização das fases.

Os eventos observados nas curvas TG e DSC referentes à decomposição térmica dos pós precursores das soluções sólidas são listados nas Tabelas 18, 19, 20 e 21, respectivamente. As Tabelas 18, 19, 20 e 21 mostram a evolução da decomposição térmica dos pós precursores com as perdas de massa de cada intervalo de temperatura identificado na curva TG e a atribuição do material decomposto.

Tabela 18. Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica do pó precursor do KNNEu00025.

Produtos	Perda estimada (% em massa)	Perda (% em massa)	Material perdido	Temperatura (°C)
$K_2(Nd_{0,9975}Eu_{0,0025})[Nb_5O_{15}(CO)_3].3H_2O$	5,075	5,206	3 H ₂ O	25 – 347,1
$K_2(Nd_{0,9975}Eu_{0,0025})[Nb_5O_{15}(CO)_3]$	5,541	5,295	2 CO	347,1 – 643,1
$K_2(Nd_{0,9975}Eu_{0,0025})Nb_5O_{15}.xCO$ (x~1/2)	1,488	0,8175	x CO	643,1 – 1100
$K_2(Nd_{0,9975}Eu_{0,0025})Nb_5O_{15}$				1100

Tabela 19. Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica do pó precursor do KNNEu0025.

Produtos	Perda estimada (% em massa)	Perda (% em massa)	Material perdido	Temperatura (°C)
$K_2(Nd_{0,975}Eu_{0,025}) [Nb_5O_{15}(CO)_5].3H_2O$	4,821	5,891	3 H ₂ O	25 – 321,7
$K_2(Nd_{0,975}Eu_{0,025}) [Nb_5O_{15}(CO)_5]$	10,498	10,72	4 CO	321,7 – 675,2
$K_2(Nd_{0,975}Eu_{0,025})Nb_5O_{15}.xCO$ (x~1/2)	1,488	0,6538	x CO	675,2 – 1100
$K_2(Nd_{0,975}Eu_{0,025})Nb_5O_{15}$				1100

Tabela 20. Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica do pó precursor do KNNEu005.

Produtos	Perda estimada (% em massa)	Perda (% em massa)	Material perdido	Temperatura (°C)
$K_2(Nd_{0,95}Eu_{0,05}) [Nb_5O_{15}(CO)_5].3H_2O$	4,820	4,893	3 H ₂ O	25 – 324,2
$K_2(Nd_{0,95}Eu_{0,05}) [Nb_5O_{15}(CO)_5]$	7,872	6,523	3 CO	324,2 – 468,6
$K_2(Nd_{0,95}Eu_{0,05}) [Nb_5O_{15}(CO)_2]$	2,848	2,629	1 CO	468,6 – 638,8
$K_2(Nd_{0,95}Eu_{0,05})Nb_5O_{15}.xCO$ (x~1/2)	1,487	0,6614	x CO	638,8 – 1100
$K_2(Nd_{0,95}Eu_{0,05})Nb_5O_{15}$				1100

Tabela 21. Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica do pó precursor do KNNEu01.

Produtos	Perda estimada (% em massa)	Perda (% em massa)	Material perdido	Temperatura (°C)
$K_2(Nd_{0,9}Eu_{0,1})[Nb_5O_{15}(CO)_4].2H_2O$	3,346	3,884	2 H ₂ O	25 – 270
$K_2(Nd_{0,9}Eu_{0,1})[Nb_5O_{15}(CO)_4]$	5,387	7,239	2 CO	270 – 431,8
$K_2(Nd_{0,9}Eu_{0,1})[Nb_5O_{15}(CO)_2]$	2,847	3,319	1 CO	431,8 – 624,7
$K_2(Nd_{0,9}Eu_{0,1})Nb_5O_{15}.xCO$ (x~1/2)	1,487	1,039	x CO	624,7 – 1100
$K_2(Nd_{0,9}Eu_{0,1})Nb_5O_{15}$				1100

As perdas de massa e as temperaturas de cristalização referentes à decomposição térmica dos pós precursores das soluções sólidas são listadas na Tabela 22.

Tabela 22. Dados obtidos a partir das análises termogravimétricas e calorimétricas dos pós precursores das amostras investigadas.

Produtos	Perda (mg)	1º Evento Térmico – Início da cristalização (°C)	2º Evento Térmico – Durante a cristalização (°C)
KNN	1,4714	378,23	503,01
KNNEu00025	2,2855	376,61	502,48
KNNEu0025	2,0206	375,60	495,07
KNNEu005	2,3802	371,43	490,54
KNNEu01	2,8014	369,16	480,33

A partir da Tabela 22, observa-se que os valores obtidos para a temperatura de início de cristalização sofreram diminuição de 378,23°C para 369,16°C, com o aumento da dopagem da estrutura hospedeira com íons európio. Tal comportamento pode estar associado com a transferência de calor, devido ao efeito do tamanho dos cristalitos. O

tamanho dos cristalitos diminui com o aumento da dopagem (ver Seção 5.1.3.1, Tabela 14). Dessa forma, supõe-se que cristalitos maiores do KNN possam apresentar maior resistência à transferência de calor⁽⁸²⁾, quando comparados com os cristalitos menores das soluções sólidas. O mesmo comportamento é observado durante o 2º evento térmico, como mostra a Tabela 22, onde a eliminação de moléculas de CO ocorre a temperaturas mais baixas conforme o aumento da concentração dos íons európio. Neste caso, o caráter iônico do európio pode estar contribuindo para proporcionar um aumento da entalpia do sistema, eliminando os compostos orgânicos a temperaturas mais baixas.

Acima de 800°C as curvas se comportam de modo constante, indicando baixas perdas de massa ou nenhum evento térmico.

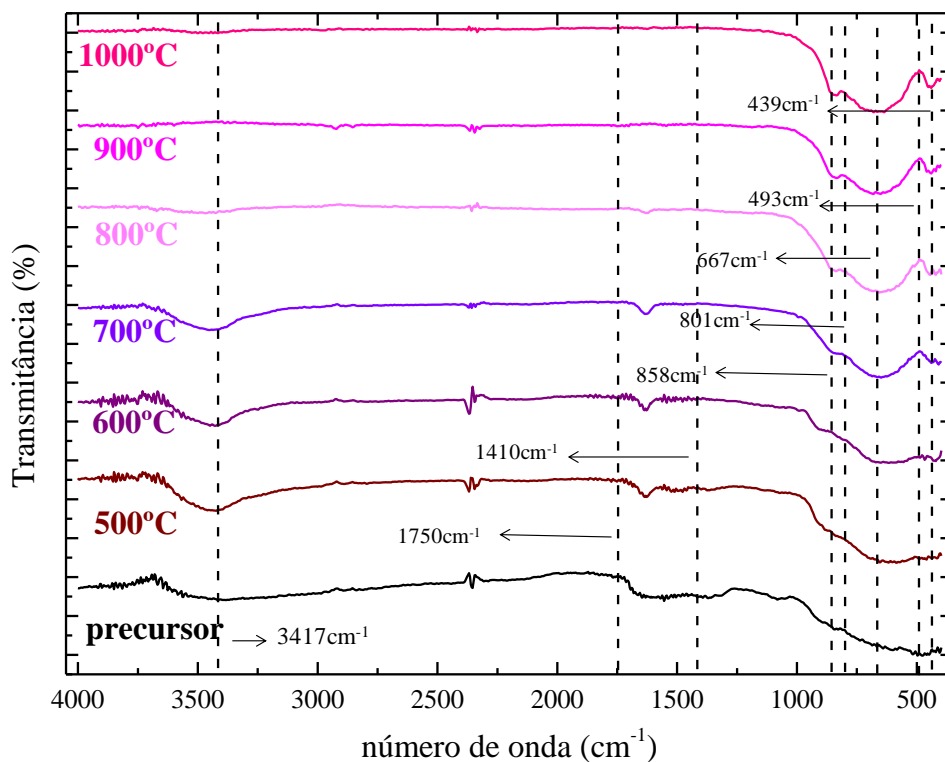
5.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

5.4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho para o Pó Precursor do $K_2NdNb_5O_{15}$ sem tratamento térmico e calcinado em diferentes temperaturas

O estudo das ligações químicas e da evolução da formação da fase KNN foi realizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

A Figura 50 mostra os espectros de absorção obtidos da estrutura hospedeira do KNN sem tratamento térmico (pó precursor) e com tratamento térmico a 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . A atribuição das bandas de absorção é mostrada na Tabela 23.

Figura 50. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do KNN sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C.



Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho da estrutura hospedeira do KNN, tratados termicamente em temperaturas maiores que 800°C, mostram a eliminação das bandas localizadas na região entre 1600 cm^{-1} . Tal ausência dessas bandas pode ser atribuída à eliminação dos grupos carbonílicos (CO), de acordo com a fórmula proposta para o pó precursor na Tabela 17 da Seção 5.3.1. As bandas características dos grupos carbonílicos na região de 1600 cm^{-1} podem ser associadas aos estiramentos simétricos ν_s (C=O) e ν_s (C-O) e ao estiramento antissimétrico ν_{as} (CO)^(83, 84).

As bandas acima de 3400 cm^{-1} são características do estiramento simétrico das moléculas de água ν_s (O-H) e diminuem com o aumento da temperatura. Os espectros obtidos a partir de 700°C mostram o início da formação da fase KNN devido ao aparecimento de bandas de absorção associadas às ligações Nb-O em torno de 400 e 850 cm^{-1} , característica do grupo dos niobatos⁽³¹⁾. Uma banda de absorção específica da ligação O-Nb-O pode ser observada em torno de 700 cm^{-1} .

Tabela 23. Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para o KNN.

Bandas de absorção (cm⁻¹)	Atribuição
403 – 449	ν_{as} (Nb-O _{ap}), ν_s (C-C)
558 - 735	ν_s (Nb-O-Nb)
850	ν_s (Nb-O)
1000	δ (Nb-O)
1067 - 1117	ν_s (C-C), ν_s (C-O)
1227 - 1797	$[\nu_s$ (C=O), ν_s (C-O)] _{Adsorvido}
2144 - 2429	ν_s (C=O)
3000 a 3500	$[\nu_s$ (O-H)] _{Adsorvido}

* ν_s indica estiramento simétrico, ν_{as} estiramento assimétrico.

5.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas Soluções Sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$ na região ampliada de 2250 a 400cm^{-1}

A Figura 51 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho característicos das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, calcinadas a 1000°C , por 10 horas, sob atmosfera de oxigênio, na região ampliada de 2250 a 400 cm^{-1} . O espectro do KNN é mostrado para fim de comparação.

A análise da Figura 51 identificou, no intervalo entre 2250 e 400 cm^{-1} , 3 bandas, sendo 1 banda estreita assimétrica na região de 443 cm^{-1} e 2 bandas simétricas, sendo uma larga na região de 668 cm^{-1} e uma mais estreita na região de 443 cm^{-1} . As posições das bandas de absorção do KNN e de suas soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 são listadas na Tabela 24.

Figura 51. Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 2250 a 400 cm^{-1} , para o KNN e suas soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01.

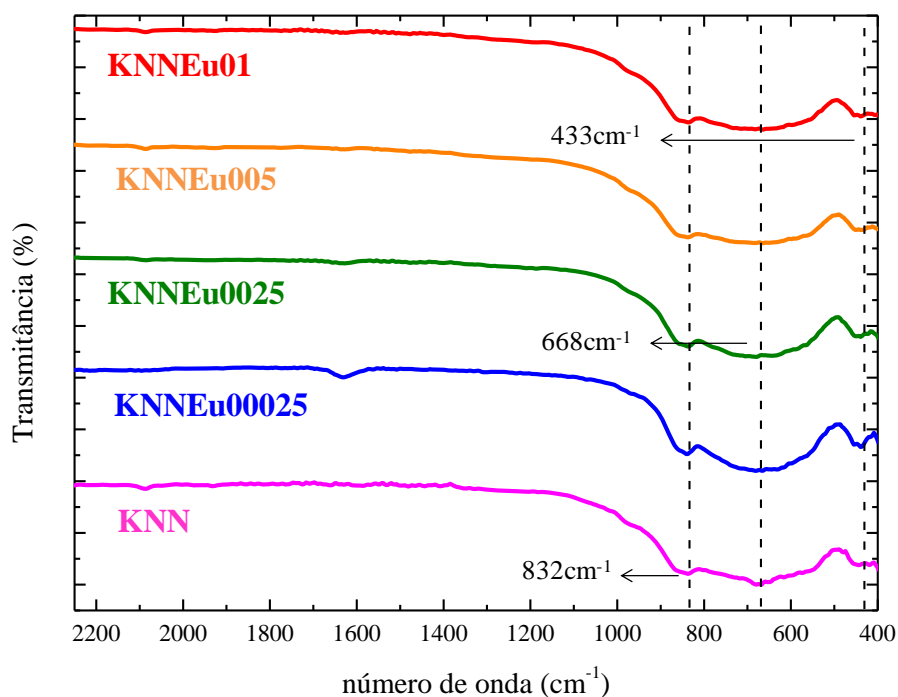


Tabela 24. Posição da banda de absorção do KNN e suas soluções sólidas dopadas com európio.

Composto	Número de onda (cm^{-1})		
	ν_s (Nb-O)	ν_s (Nb-O-Nb)	ν_{as} (Nb-O) _{ap}
KNN	832,77	670,16	442,98
KNNEu00025	840,16	670,16	447,80
KNNEu0025	835,87	670,16	452,62
KNNEu005	834,57	670,16	447,80
KNNEu01	833,27	670,16	442,98

A partir dos dados da Tabela 24 foi observado um deslocamento das bandas características das ligações ν_s (Nb-O) e ν_{as} (Nb-O)_{ap}. Para as soluções sólidas, um

deslocamento para regiões de maiores números de onda, foi observado, indicando um aumento do caráter covalente da ligação ν_s (Nb-O), quando comparadas às da estrutura hospedeira do KNN.

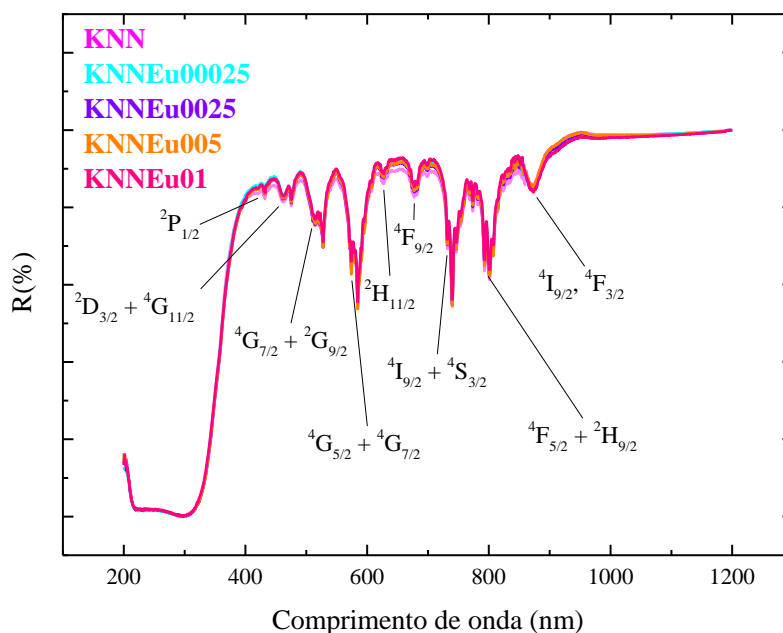
As ligações ν_s (Nb-O-Nb) não sofreram deslocamento, mas diminuíram de intensidade com o aumento da concentração dos cátions európio, a partir de $x = 0,025$. Como foi observado na Seção 5.1.2, Figura 31, os octaedros de Nb sofrem distorção com o aumento da concentração de íons európio na estrutura do KNN, resultando em um desvio da simetria octaédrica O_h ⁽⁹⁾. Isto pode estar levando ao alargamento da banda e diminuição de intensidade observados para o estiramento simétrico ν_s (Nb-O-Nb), devido à mudanças no número dos modos opticamente ativos⁽⁹⁾.

Contudo, a influência da dopagem é melhor visualizada na região em torno de 443 cm^{-1} (ver Tabela 24), onde bandas mais estreitas se deslocam para regiões de maior número de onda, aumentando o caráter covalente da ligação, até o KNNEu0025. Como foi visto na Seção 5.1.2, Figura 32, deslocamentos do nióbio para fora do centro do octaedro de Nb(I) foram observados com a adição dos íons európio. Maiores distâncias interatômicas, implicam em menores energias de ligação. Dessa forma, para o KNNEu0025 a energia de ligação apical dos octaedros de Nb(I) é menor quando comparada à energia do KNN, devido ao maior deslocamento do nióbio para fora do centro do octaedro. Para compensar essa diminuição, as ligações Nb(II)-O podem se aproximar, levando à distorção dos octaedros e ao aumento da microdeformação da estrutura. No entanto, para o KNNEu005 uma diminuição do deslocamento do nióbio para fora do centro do octaedro pode levar à uma diminuição da microdeformação da rede.

5.5 Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa na Região do UV-Vis

Os espectros de absorção por reflectância difusa no UV-Vis dos pós precursores do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, calcinados a 1000°C por 10 horas sob atmosfera de oxigênio, são mostrados na Figura 52.

Figura 52. Espectros de reflectância difusa dos pós do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01. As principais absorções relativas ao Nd^{3+} estão indicadas na própria figura.



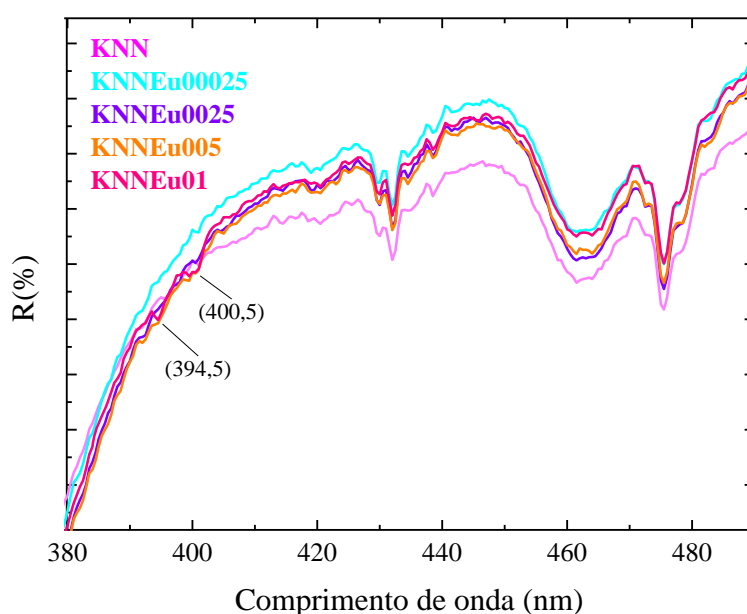
Linhas de intensa absorção, características das transições $4f \rightarrow 4f$ do Nd^{3+} , são observadas e comprovam que a ocupação dos íons Nd^{3+} consiste em sítios discretos, isolados de interações com os íons Nd^{3+} vizinhos⁽¹⁷⁾. Na Tabela 25 estão as principais absorções e suas atribuições encontradas na literatura⁽¹⁷⁾ relativas ao KNN assim como as absorções observadas nos espectros obtidos.

Tabela 25. Principais absorções características de Nd^{3+} no KNN⁽¹⁷⁾.

Estado excitado	Valor esperado (nm)	Pico observado (nm)
$^2\text{P}_{1/2}$	425	430
$^2\text{D}_{3/2} + ^4\text{G}_{11/2}$	462	465
$^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{G}_{9/2}$	510	511
$^4\text{G}_{5/2} + ^4\text{G}_{7/2}$	575	574
$^2\text{H}_{11/2}$	620	627
$^4\text{I}_{9/2} + ^4\text{S}_{3/2}$	735	732
$^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$	795	793
$^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{F}_{3/2}$	870	873

De modo geral, não são observadas grandes variações nos perfis dos espectros com a dopagem da estrutura hospedeira do KNN com os íons Eu^{3+} . No entanto, a existência de absorções de baixa intensidade características das transições eletrônicas de $\text{Eu}^{3+} \ ^7\text{F}_0 \rightarrow \ ^5\text{L}_6$ e $\ ^7\text{F}_0 \rightarrow \ ^5\text{D}_6$ em 394,5 nm e 400,5 nm, respectivamente, comprovam a presença deste íon nas soluções sólidas de KNNEu005 e KNNEu01. Na Figura 53 tem-se uma ampliação da região compreendida entre 380 e 490 nm para melhor visualização das transições $f-f$ do Eu^{3+} .

Figura 53. Espectros de reflectância difusa dos pós do KNN e das soluções sólidas de KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01 ampliados na região compreendida entre 380 e 490 nm.



Analisando-se a imagem ampliada, é possível observar ainda a influência da presença dos íons Eu^{3+} na transmitância das amostras analisadas. De forma geral, os valores de transmitância das soluções sólidas aumentam em relação ao KNN. Considerando-se que a transmitância seja função da área superficial das partículas, tal aumento pode estar associado ao tamanho de cristalito das amostras.

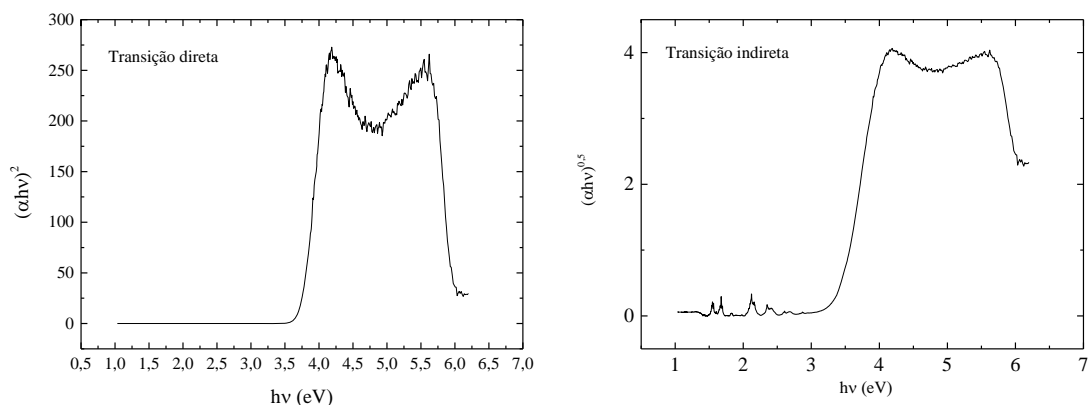
Como já foi discutido na Seção 5.1.3.1, Tabela 14, o aumento da concentração dos íons Eu^{3+} na estrutura do KNN promove uma diminuição no tamanho médio de cristalito. Dessa forma, as absorções observadas no espectro para o KNN, com um tamanho de cristalito de 26,0 nm, são mais intensas do que as absorções das demais

amostras dopadas, que apresentam valores de tamanho de cristalito menores e, portanto, maiores áreas superficiais.

Os perfis dos espectros apresentam ainda, características semelhantes aos de um material semiconductor. A absorção na região do ultravioleta está relacionada com as transições entre as bandas de valência (BV) e as bandas de condução (BC), ou ainda, com o *band gap* da matriz.

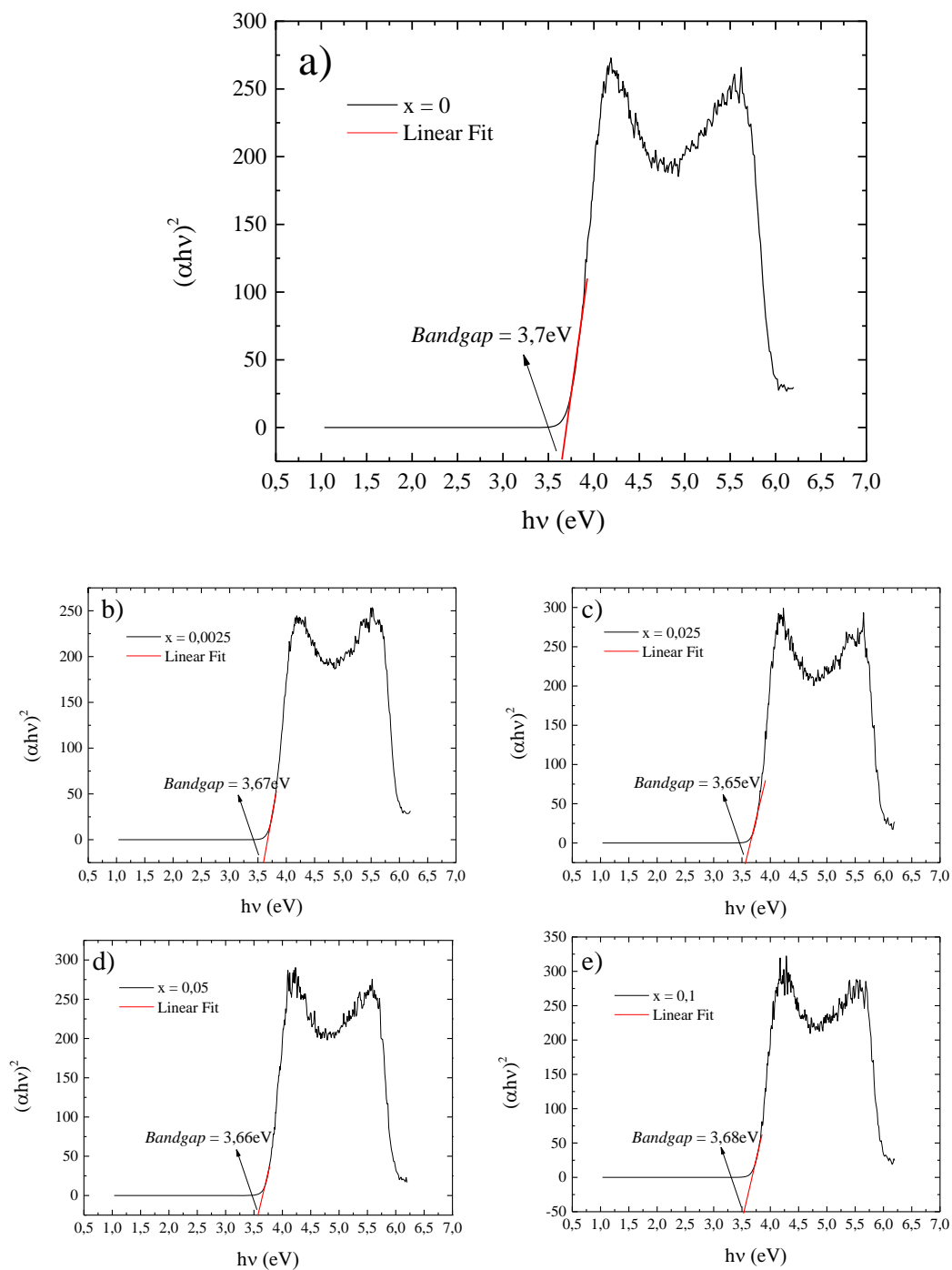
A seguir, na Figura 54 têm-se os gráficos obtidos para as transições direta e indireta do KNN, as quais são representadas pela função $(\alpha h\nu)^{1/\eta} \times (h\nu)$, onde $\eta = 2$ e $0,5$, respectivamente. Gráficos semelhantes foram obtidos para as demais composições, sendo mostrados em ANEXO.

Figura 54. Estimativa do *band gap* do KNN assumindo transições do tipo direta e indireta.



Os valores de energia de *band gap* foram obtidos a partir da extrapolação da porção linear da curva para o valor de ordenada zero dos gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/\eta}$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$), em que $1/\eta$ assume valor igual a 2, onde o melhor grau de linearidade foi obtido, caracterizando uma transição direta. A extrapolação das curvas para todas as composições pode ser observada na Figura 55.

Figura 55. Estimativa do *band gap* dos pós de a) KNN, b) KNNEu00025, c) KNNEu0025, d) KNNEu005 e e) KNNEu01 assumindo transições do tipo direta.



Na Tabela 26 estão os valores calculados para todas as composições.

Tabela 26. Valores de *band gap* calculados para os pós de KNN, KNNEu00025, KNNEu0025, KNNEu005 e KNNEu01, assumindo transição do tipo direta.

Composto	<i>Band gap</i> (eV)
KNN	3,70
KNNEu00025	3,67
KNNEu0025	3,65
KNNEu005	3,66
KNNEu01	3,68

Para a estrutura hospedeira, o *band gap* calculado foi de 3,70 eV. O aumento da concentração de Eu^{3+} não provoca mudanças significativas nos valores de *band gap* estimados. No entanto, a diminuição relativa com o aumento da concentração de Eu^{3+} pode estar associada com o aumento da desordem provocado pela presença do íon dopante, que pode estar contribuindo para que as transições entre os diferentes estados localizados na banda proibida ocorram em energias menores. Não há estudos sobre o *band gap* do KNN, contudo, os valores obtidos são compatíveis com valores de *band gap* de semicondutores encontrados na literatura, como o ZnO que apresenta um valor de 3,37 eV^(86, 87).

5.6 Caracterização Elétrica do $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas de $\text{K}_2\text{Nd}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$

A caracterização elétrica do KNN e das soluções sólidas de KNNEu0025 e KNNEu005 foi realizada por espectroscopia de impedância, no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz. Os sistemas KNNEu0025 e KNNEu005 foram escolhidos devido aos dados obtidos no refinamento estrutural. Como o KNNEu0025 mostrou o maior deslocamento do nióbio para fora do centro do octaedro de nióbio $[\text{NbO}_6]$, e o KNNEu005 mostrou uma diminuição deste mesmo deslocamento, o objetivo de realizar medidas de impedância dessas amostras foi comprovar que a desordem provocada pela

adição de íons európio na estrutura hospedeira e o deslocamento do nióbio para fora do centro do octaedro exercem forte influência sobre as propriedades elétricas e dielétricas dos materiais.

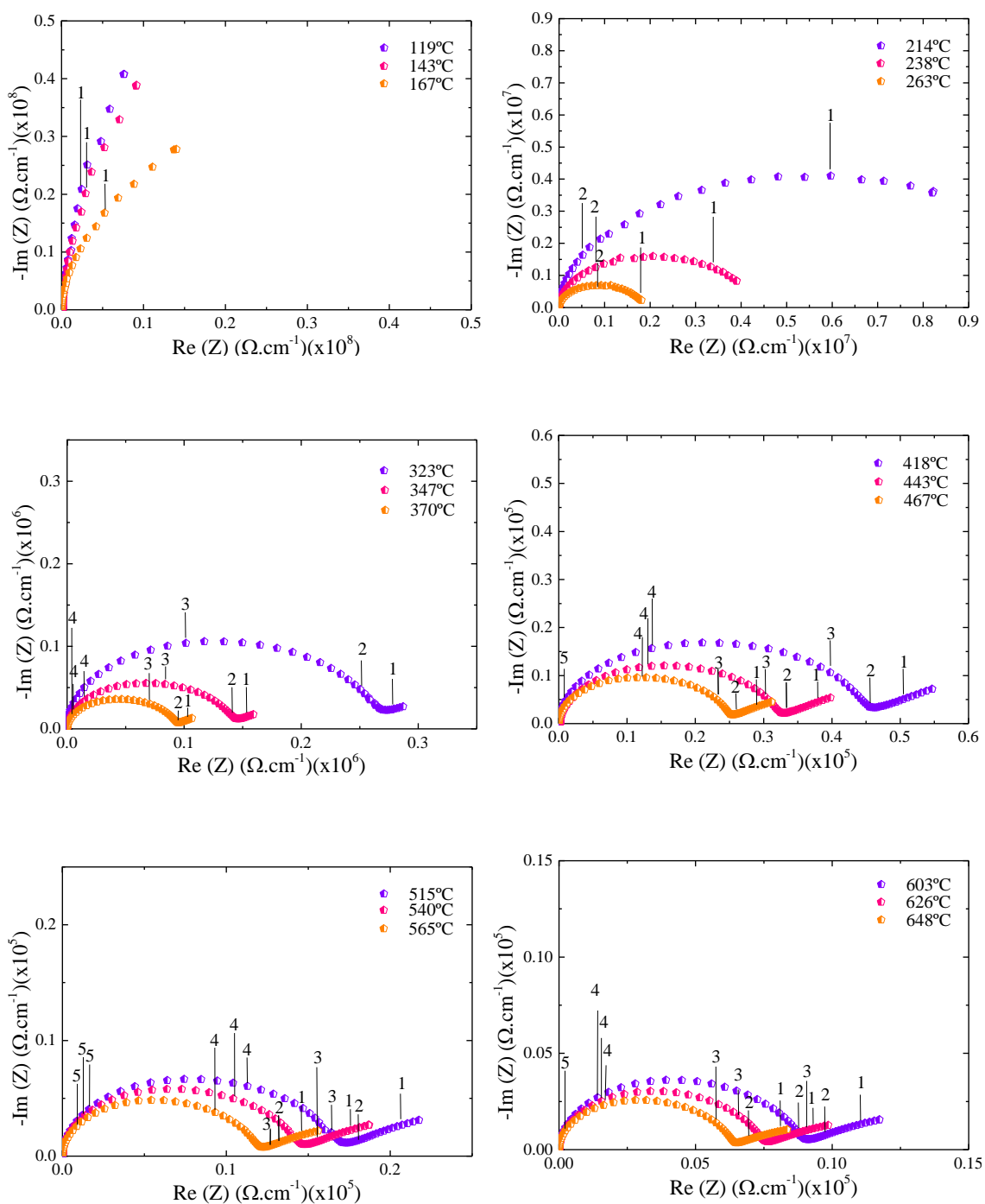
As medidas elétricas foram realizadas a cada 12°C a partir da temperatura ambiente até 650°C. O tempo de estabilização da temperatura entre cada medida foi de aproximadamente uma hora. Neste intervalo de temperatura foram determinadas a condutividade elétrica e a energia de ativação dos sistemas investigados. Todos os diagramas de impedância obtidos foram normalizados pelo fator geométrico das amostras: l/A , onde l é a espessura e A é a área.

5.6.1 Comportamento Elétrico do $K_2NdNb_5O_{15}$

O comportamento elétrico do KNN foi avaliado a partir medidas elétricas efetuadas desde a temperatura ambiente até 650 °C. As medidas realizadas para o KNN mostraram diferença entre os valores de resistividade obtidos durante a etapa de aquecimento em todo o intervalo de medida.

Os diagramas de impedância se mostraram mais definidos a partir de 323°C, como pode ser observado na Figura 56. Nestes diagramas, cada ponto experimental representa uma frequência de medida, cujos valores aumentam da direita para a esquerda. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 equivalem ao \log_{10} da frequência de medida. Todos os diagramas foram normalizados pelo fator geométrico ($F = 0,1890$ cm) do KNN.

Figura 56. Diagramas de impedância do KNN obtidos a várias temperaturas.



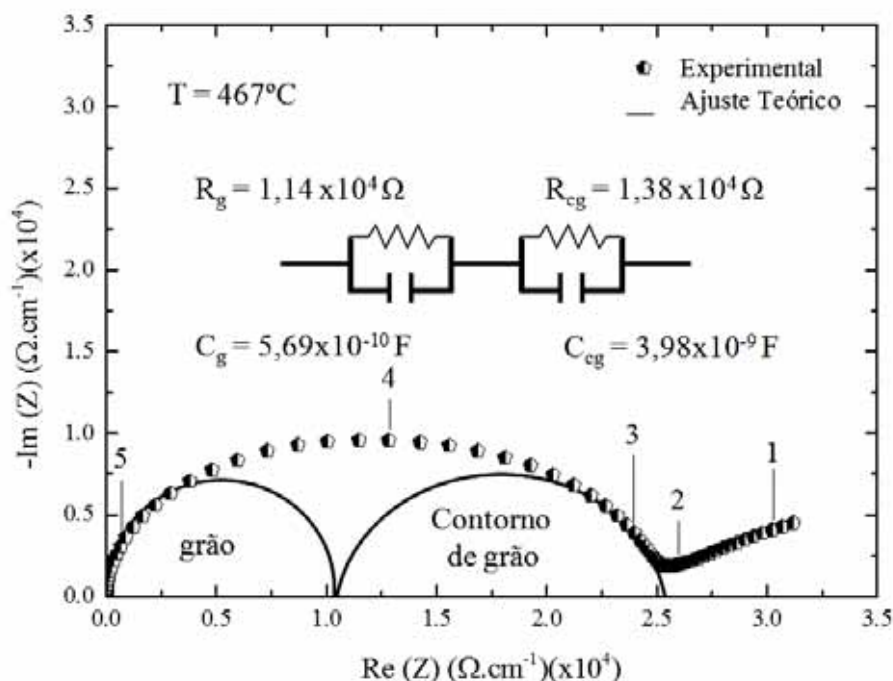
Em um diagrama de impedância, o eixo das ordenadas representa a parte imaginária da impedância ($-\text{Im}(\omega)$ ou Z''), enquanto que o eixo das abscissas representa a parte real da impedância ($\text{Re}(\omega)$ ou Z'). A intersecção do semicírculo com a parte real da impedância fornece a resistividade do material. É possível observar, a partir da

Figura 56, que o valor da resistividade do KNN diminui com o aumento da temperatura, comportamento característico dos semicondutores⁽³⁰⁾.

Os diagramas de impedância obtidos abaixo de 300°C não se mostraram definidos devido à alta resistividade apresentada pelo KNN. Acima desta temperatura é possível observar o início da formação dos semicírculos referentes ao grão e ao contorno de grão. A partir de 400°C observa-se, a baixas frequências, uma contribuição adicional, que pode estar associada aos defeitos microestruturais⁽³¹⁾.

Os valores de resistividade do grão e do contorno de grão foram obtidos a partir de um ajuste teórico dos diagramas de impedância, utilizando o programa EQUIVCRT⁽⁸⁸⁾. Este programa possibilita a separação do grão e contorno de grão. Dessa forma, os parâmetros resistividade (R_G) e capacitância do grão (C_G), bem como resistividade (R_{CG}) e capacitância do contorno de grão (C_{CG}) foram calculados como mostra a Figura 57.

Figura 57. Ajuste teórico do diagrama de impedância do KNN obtido a 467°C com seus respectivos circuitos elétricos equivalentes.



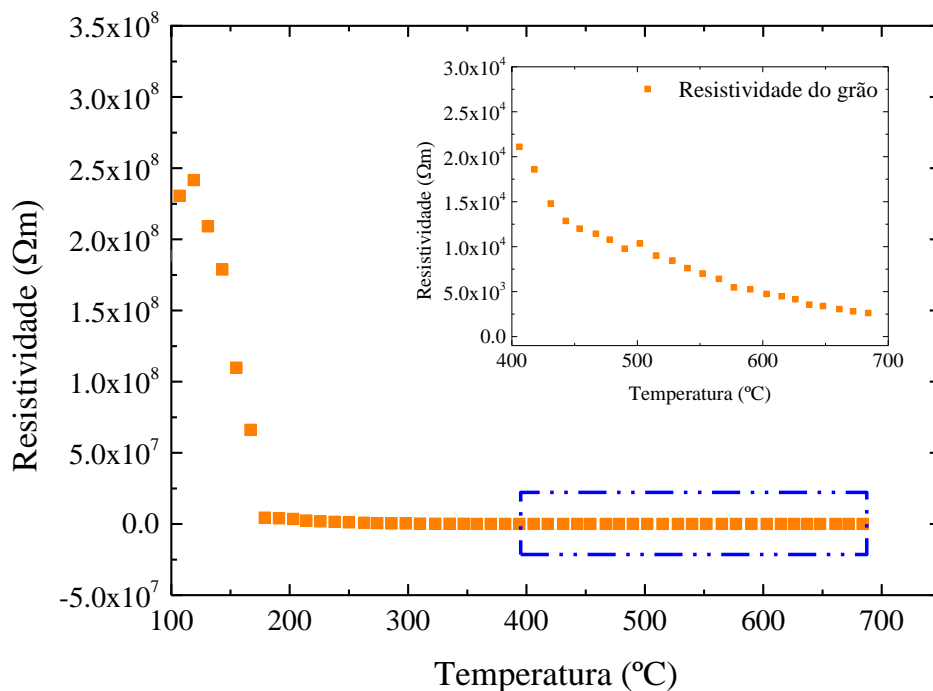
Os diagramas de impedância mostraram a presença de dois semicírculos. O primeiro semicírculo, em altas frequências ($f > 10^4$ Hz), está relacionado com a contribuição do grão e corresponde ao comportamento específico do material⁽⁸⁹⁾. Já o

segundo semicírculo, na região de baixas frequências ($f < 10^4$ Hz), é associado ao contorno de grão. Todos os semicírculos apresentaram um grau de descentralização durante todo o intervalo de temperatura de medida. Este perfil observado obedece ao formalismo de Cole-Cole^(90, 91). Para este formalismo, um semicírculo descentralizado tem sido interpretado como consequência de um fenômeno de relaxação não ideal. Este rebaixamento dos semicírculos é proporcional à amplitude da distribuição dos tempos de relaxação. De modo geral, quanto menores as temperaturas de medida, maiores são os efeitos sobre o grau de rebaixamento⁽⁹¹⁾.

A Figura 58 mostra a variação da resistividade do grão do KNN com a temperatura. A variação da resistividade do grão com a temperatura de 400°C a 700°C foi ampliada e observou-se uma diminuição de 10^5 ordens de grandeza em relação à temperatura de medida de 131°C. Essa diminuição mostra que o KNN possui um comportamento tipo termistor com temperatura negativa (NTC). Os termistores do tipo NTC apresentam uma diminuição acentuada da resistividade elétrica com o aumento da temperatura⁽⁹¹⁾. Termistores são dispositivos relevantes para o monitoramento e controle de temperatura em diversos equipamentos e processos, sendo muito mais precisos quando comparados com os termopares ou termômetros convencionais.

Os valores de todas as temperaturas de medida se encontram na Tabela 6 em ANEXO. De acordo com a Tabela 6, em regiões de $T \leq 167^\circ\text{C}$ não foi observada a resposta do contorno do grão, indicando um caráter mais resistivo do KNN. Observa-se também que a resistividade diminui com o aumento da temperatura, confirmando o comportamento observado na Figura 56. No entanto, os dados mostrados na Figura 56 e na Tabela 6 em ANEXO indicam que a resistividade do grão é menor do que a resistividade do contorno do grão para temperaturas até 502°C. Acima desta temperatura, um comportamento contrário é observado, ou seja, a resistividade do grão passa a ser maior do que a resistividade do contorno do grão.

Figura 58. Gráfico da variação da resistividade do grão do KNN com a temperatura.



5.6.2 Comportamento Elétrico das soluções sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$

O comportamento elétrico das soluções sólidas de KNNEu0025 e KNNEu005 foi avaliado partindo da temperatura ambiente até 650 °C. Os diagramas de impedância obtidos para as soluções sólidas dopadas com európio foram normalizados por seus respectivos fatores geométricos ($F = 0,2635$ para $x = 0,025$ e $F = 0,1823$ para $x = 0,05$).

As Figuras 59 e 60 mostram os diagramas de impedância das soluções sólidas de KNNEu0025 e KNNEu005 obtidos a várias temperaturas de medida. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 equivalem ao \log_{10} da frequência de medida.

As Figuras 59 e 60 mostram também, como observado para o KNN, que os diagramas de impedância das soluções sólidas de KNNEu0025 e KNNEu005 são incompletos a baixas temperaturas ($T < 300$ °C). Este comportamento pode estar relacionado com a alta resistividade da amostra, indicando um comportamento isolante. Em temperaturas superiores a 300 °C, a formação de um semicírculo na região de baixas

frequências é observada, caracterizando uma diminuição da resistividade destas soluções sólidas.

Figura 59. Diagramas de impedância do KNNEu0025 obtidos a várias temperaturas.

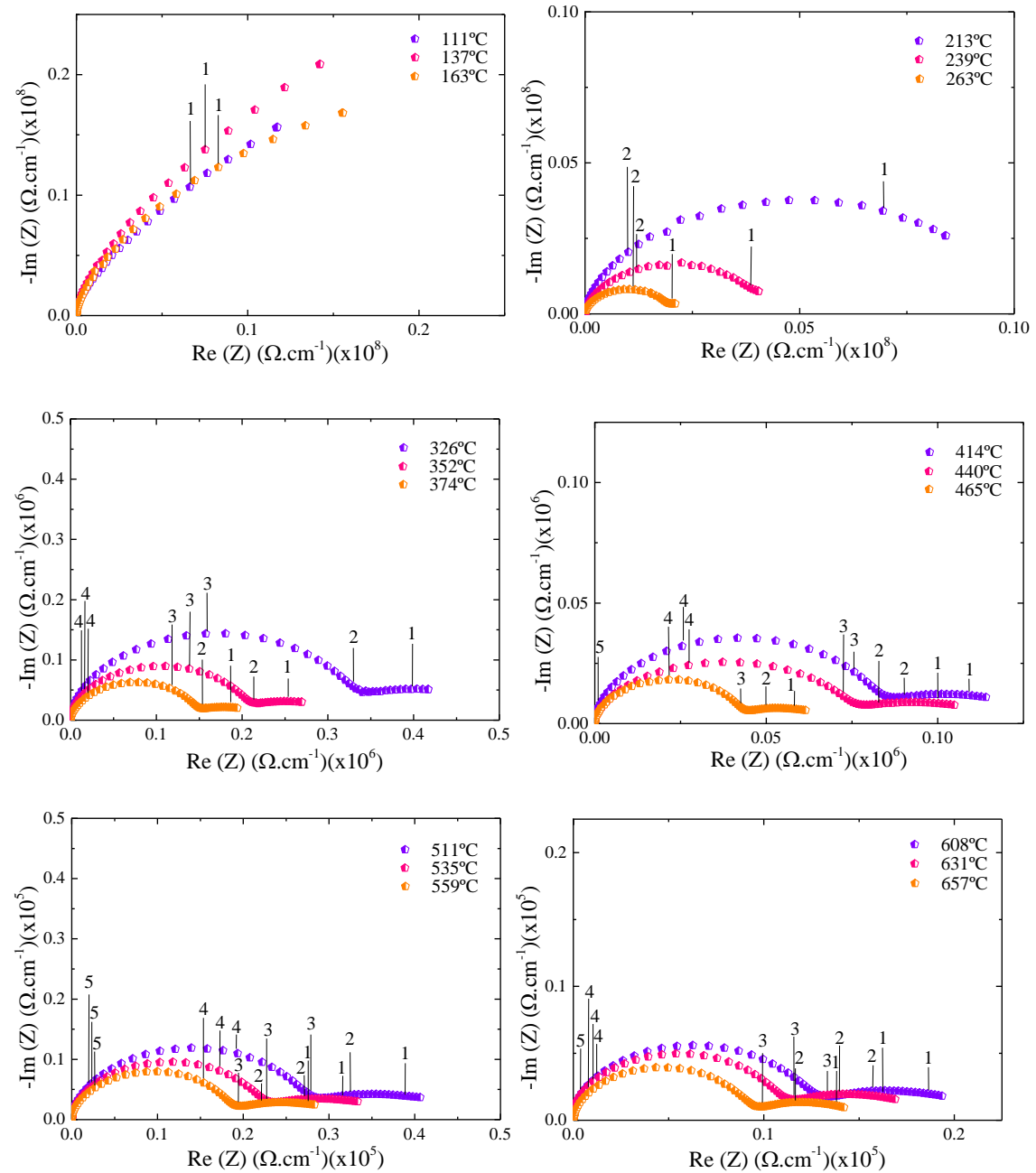
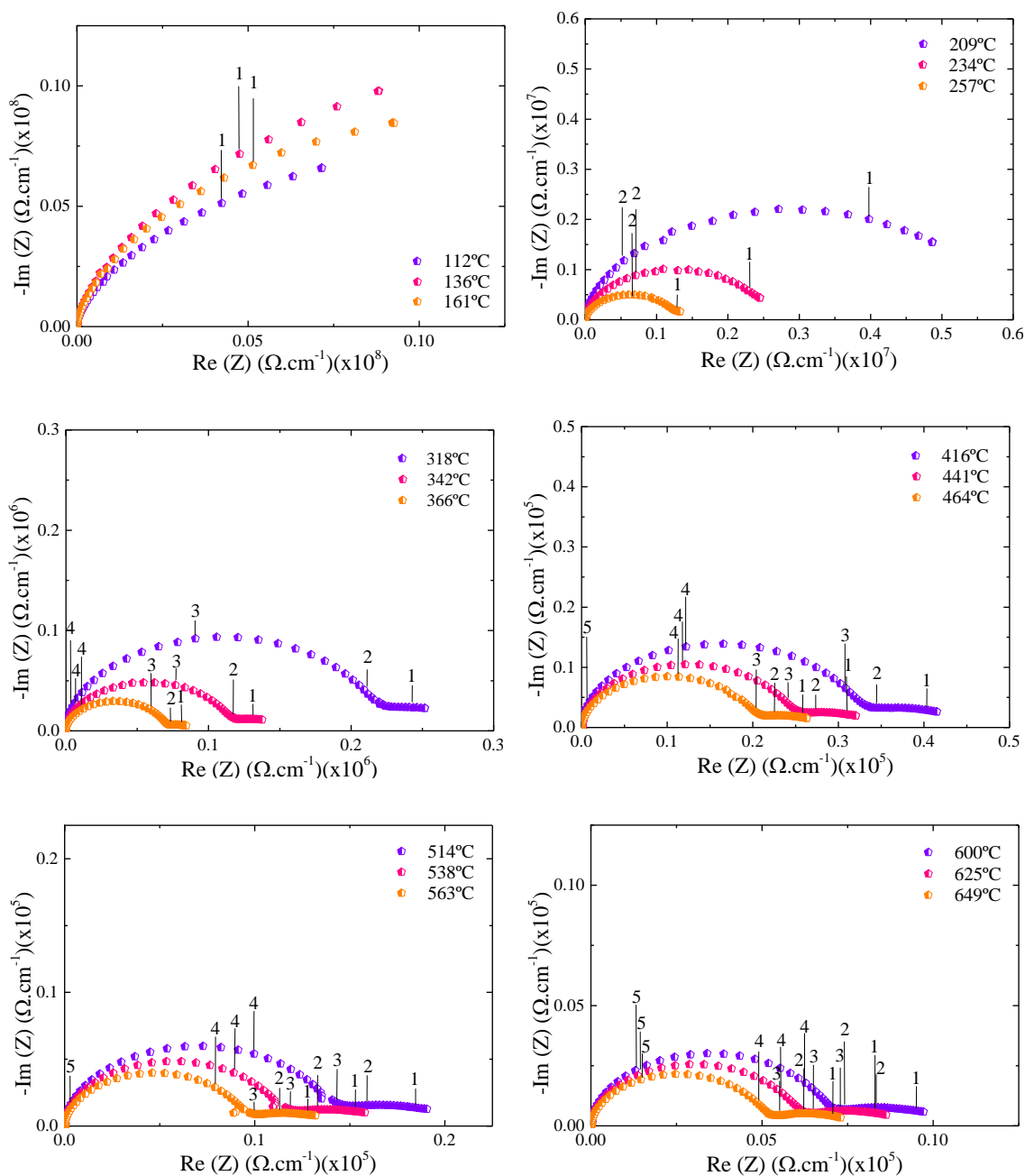


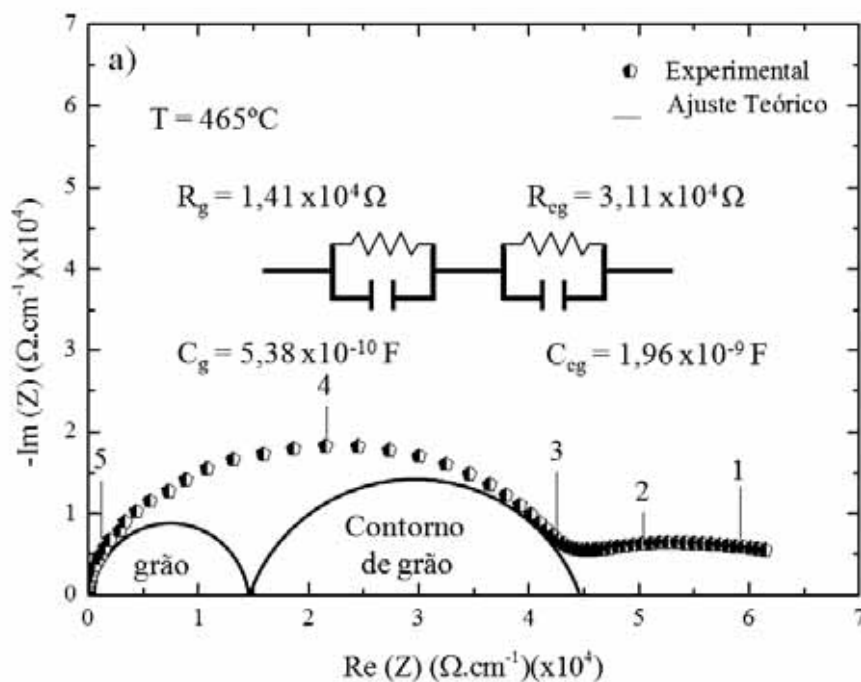
Figura 60. Diagramas de impedância do KNNEu005 obtidos a várias temperaturas.

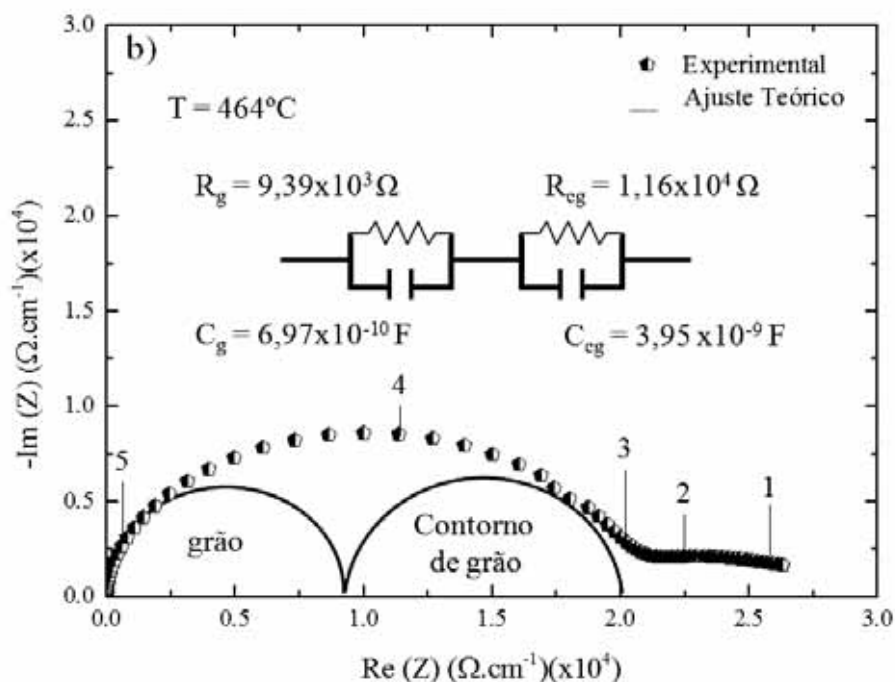


De modo geral, o comportamento observado nos diagramas de impedância das soluções sólidas mostra uma diminuição da resistividade total da estrutura hospedeira. Contudo, comparando-se a três composições, observa-se que o KNNEu0025 se diferencia das demais em alguns intervalos de temperatura. Para $T \leq 200^\circ\text{C}$, os valores das resistividades encontrados são da ordem de grandeza de $10^8 \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, enquanto que para o KNN e o KNNEu005, sua resistividade, no mesmo intervalo de temperatura, foi de $10^7 \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$.

Os valores de resistividade do grão e do contorno de grão foram obtidos a partir de um ajuste teórico dos diagramas de impedância, utilizando o programa EQUIVCRT⁽⁸⁸⁾. Foi possível, dessa forma, determinar os parâmetros resistividade (R_G) e capacitância do grão (C_G), bem como resistividade (R_{CG}) e capacitância do contorno de grão (C_{CG}), como mostra a Figura 61.

Figura 61. Ajuste teórico do diagrama de impedância do a) KNNEu0025 obtido a 465°C e b) KNNEu005 obtido a 464°C com seus respectivos circuitos elétricos equivalentes.





Os diagramas de impedância mostrados na Figura 61 são tipicamente constituídos de dois semicírculos. O primeiro semicírculo, a alta frequência, é associado a contribuição do grão e corresponde ao comportamento específico do material. O segundo semicírculo, a baixa frequência, é associado ao contorno de grão, como já foi exposto anteriormente.

Para $T \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$, os diagramas de impedância mostraram-se completos, com semicírculos apresentando algum grau de descentralização, ao invés de um semicírculo centrado sobre o eixo das abscissas. Este comportamento também obedece ao formalismo de Cole-Cole, como observado para o KNN.

As Figuras 62 e 63 mostram a variação da resistividade do grão do KNNEu0025 e do KNNEu005, respectivamente, com a temperatura. Todos os valores obtidos, a partir do ajuste dos diagramas de impedância, se encontram nas Tabelas 7 e 8 em ANEXO. A variação da resistividade do grão com a temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ para o KNNEu0025, e de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ para o KNNEu005 foi ampliada, observando-se uma diminuição de 10^3 ordens de grandeza nos valores de resistividade, nos respectivos intervalos de temperatura de medida. Essa diminuição mostra que as soluções sólidas também apresentam potencial aplicação como termistores do tipo NTC.

Figura 62. Gráfico da variação da resistividade do grão do KNNEu0025 com a temperatura.

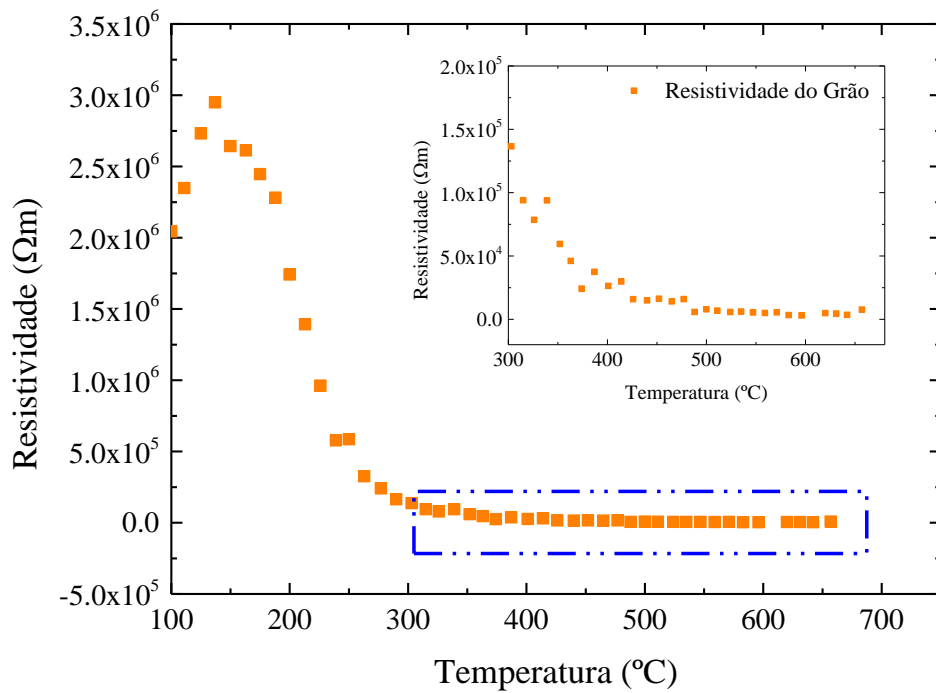
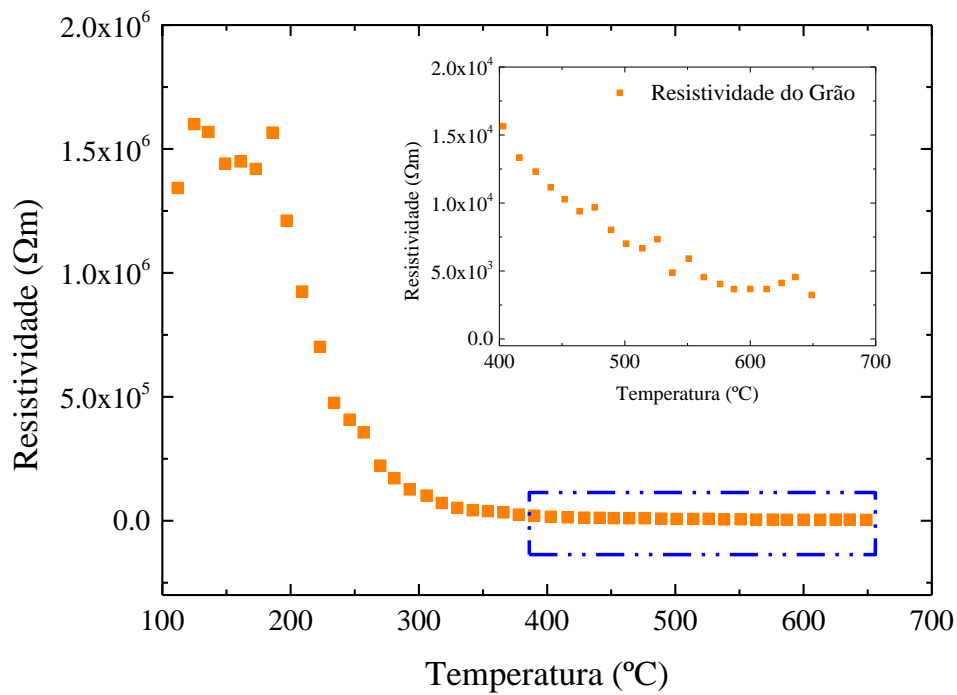


Figura 63. Gráfico da variação da resistividade do grão do KNNEu005 com a temperatura.



De forma geral, de acordo com os dados obtidos nas Tabelas 7 e 8 em ANEXO, a resistividade do contorno do grão diminui com o aumento da temperatura para as soluções sólidas a partir de $T > 130^{\circ}\text{C}$.

Contudo, para as soluções sólidas, a contribuição do contorno do grão é observada em todo o intervalo de temperatura estudado, sendo os valores da resistividade do contorno do grão maiores do que os valores da resistividade do grão. Este comportamento pode estar associado aos defeitos microestruturais, ou ainda, pelo fato de as densidades das soluções sólidas serem menores do que a densidade do KNN, onde efeitos de porosidade da amostra podem estar contribuindo para este aumento da resistividade do contorno do grão das soluções sólidas.

Para as soluções sólidas, a contribuição do contorno do grão, observada em todo o intervalo de temperatura estudado, indica que estas amostras apresentam um caráter menos resistivo, a baixa temperatura, quando comparadas com a estrutura hospedeira do KNN, onde o contorno do grão foi definido acima de 300°C . Dessa forma, um semicírculo, associado à contribuição do grão em altas frequências ($f \geq 10^4$ Hz) e, um segundo semicírculo associado à contribuição do contorno do grão em baixas frequências ($f \leq 10^4$ Hz), foram obtidos.

5.6.3 Condutividade Elétrica do $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas de $\text{K}_2\text{Nd}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$

A evolução da condutividade elétrica do grão com a temperatura para o KNN e suas soluções sólidas de KNNEu0025 e KNNEu005 foi investigada a partir da equação de Arrhenius (Equação 21).

Os diagramas de Arrhenius representados nas Figuras 64, 65 e 66 mostram a variação da condutividade com a temperatura para o KNN e de suas soluções sólidas KNNEu0025 e KNNEu005. Os valores da energia de ativação foram obtidos pelo coeficiente angular da reta da equação de Arrhenius (Equação 21).

As Figuras 64, 65 e 66 mostram que a condutividade elétrica do grão do KNN e das soluções sólidas aumenta com a temperatura. Os diagramas de Arrhenius do KNN e do KNNEu005 mostraram dois valores de energia de ativação, com uma mudança na inclinação da reta por volta de 431°C para o KNN e em torno de 403°C para o KNNEu005, que pode estar associada à uma transição de fase do tipo ordem-

desordem⁽³⁵⁾. No entanto, o KNNEu0025 mostrou apenas um valor de energia de ativação.

Figura 64. Diagrama de Arrhenius para a condutividade do grão do KNN.

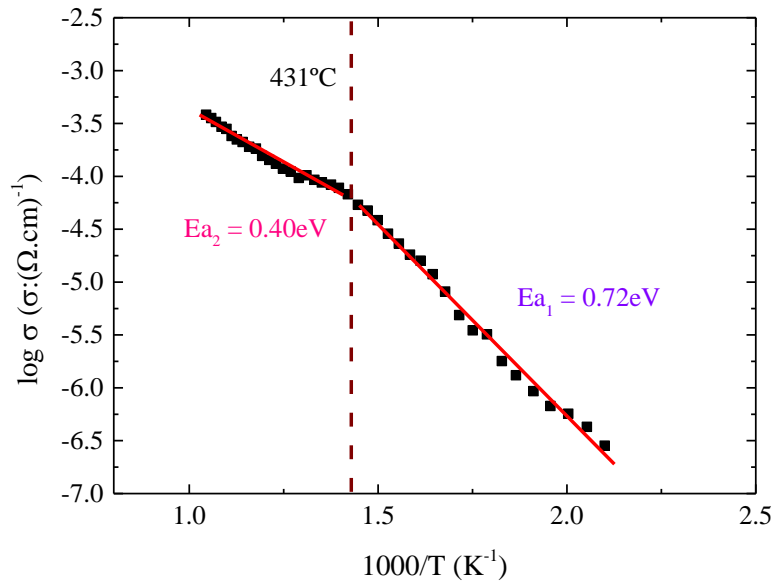


Figura 65. Diagrama de Arrhenius para a condutividade do grão do KNNEu0025.

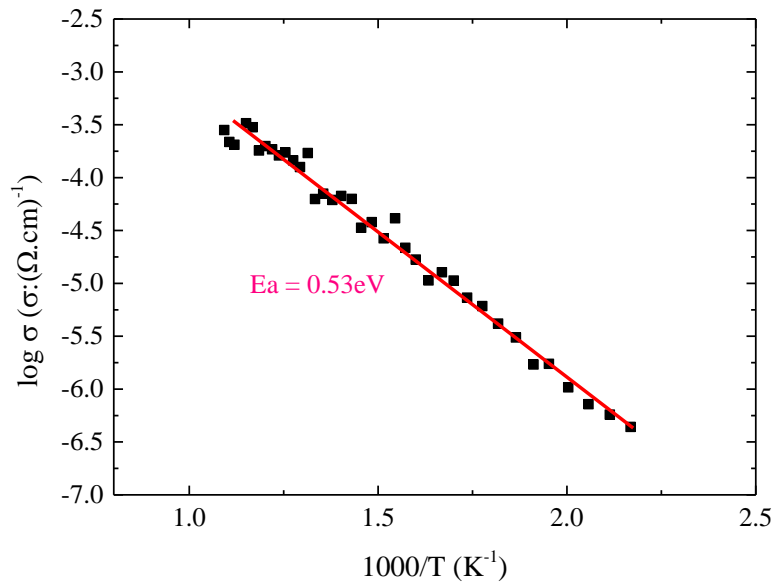
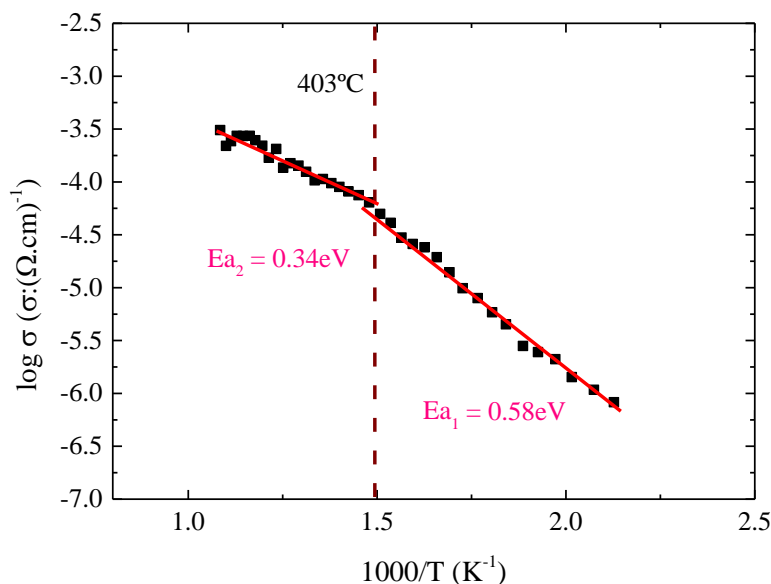


Figura 66. Diagrama de Arrhenius para a condutividade do grão do KNNEu005.

Os valores de energia de ativação, obtidos para o KNN e suas soluções sólidas estão listados na Tabela 27.

Tabela 27. Valores de Energia de Ativação E_a obtidos para o KNN e suas soluções sólidas.

Composição	E_{a_1} em $T < 400^\circ\text{C}$ (eV)	E_a (eV)	E_{a_2} em $T > 400^\circ\text{C}$ (eV)
KNN	+0,72		+0,40
KNNEu0025		+0,53	
KNNEu005	+0,58		+0,34

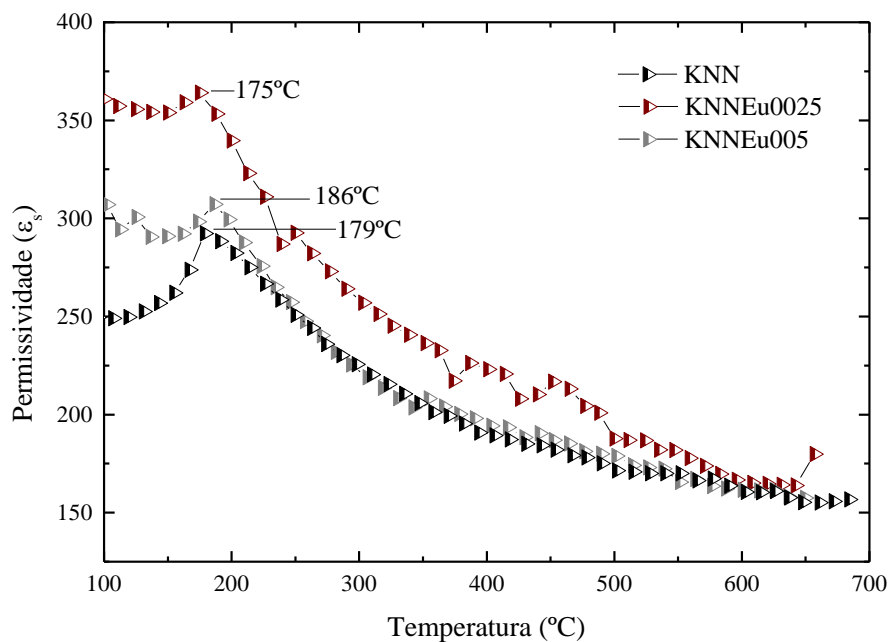
Os valores de energia de ativação listados na Tabela 27 mostram a influência dos íons európio sobre as propriedades elétricas das amostras investigadas. A comparação dos valores de energia de ativação das curvas de condutividade mostra que é possível observar uma direta correlação com a dopagem com cátions európio, onde menores valores de energia de ativação são identificados. Isto pode estar relacionado à geração de portadores de carga e suas mobilidades com a adição de íons európio. Neste sentido, vacâncias de oxigênio parecem participar do fenômeno de condução. Como consequência, a criação de vacâncias de oxigênio pode ser correlacionada também com a geração de cátions nióbio com valência menor que +5, como por exemplo, valência +3 ou +4⁽³⁵⁾. Assim, vacâncias de oxigênio atuam como doadoras de elétrons, como

evidenciada pela gradual transição na curva da condutividade a baixa temperatura. A adição de íons európio na estrutura hospedeira do KNN parece contribuir para o aumento da concentração de portadores eletrônicos. O estado de valência +4 do átomo de nióbio é instável a alta temperatura. A geração de Nb^{3+} pode ser correlacionada à geração de Nb^{5+} via desproporcionamento de carga, que envolve nióbio com estado de valência +3 e a criação de vacâncias de oxigênio, contribuem significativamente para a concentração e tipo de portadores eletrônicos. À alta temperatura, defeitos podem ser conectados através de pontes de vacância de oxigênio entre Nb^{3+} e Nb^{5+} . Este mecanismo tem sido proposto recentemente para o $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ (91). Na região de alta temperatura, as vacâncias de oxigênio exibem características aceptoras de elétrons. Portanto, para $T > 400^\circ\text{C}$, o mecanismo de condução pode ser associado com o mecanismo clássico baseado em *hopping* de elétrons entre estados localizados, onde estes estados estão localizados devido à presença da desordem estrutural e/ou interações de fônons de elétrons(92). O valor de energia de ativação encontrado para o KNNEu005, à alta temperatura, é próximo ao valor da energia de ativação do KNN, mostrando que para o KNN o mecanismo predominante é do tipo *hopping* à altas temperaturas. Já no KNNEu0025 uma maior desordem foi observada, de acordo com os dados do refinamento. Com isso, o aumento da temperatura contribui pouco para a desordem do sistema, eliminando a transição ordem-desordem observada para o KNN e o KNNEu005. Dessa forma, uma vez que somente um mecanismo de condução é observado para o KNNEu0025, sugere-se que o mecanismo via *hopping* ocorra em todo o intervalo de temperatura estudado.

5.6.4 Caracterização Dielétrica do $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas de $\text{K}_2\text{Nd}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$

O comportamento dielétrico do KNN e de suas soluções sólidas de KNNEu0025 e KNNEu005 foi investigado com a temperatura. O cálculo da permissividade ϵ_s foi realizado em regiões de alta frequência ($10^5 - 1,3 \times 10^6$ Hz), onde apenas o comportamento do grão é observado, a partir da Equação 22 (Seção 4.2.6). A Figura 67 mostra a evolução da ϵ_s do KNN e de suas soluções sólidas KNNEu0025 e KNNEu005 com a temperatura.

Figura 67. Permissividade Dielétrica ϵ_s do KNN, KNNEu0025 e KNNEu005 com a temperatura.



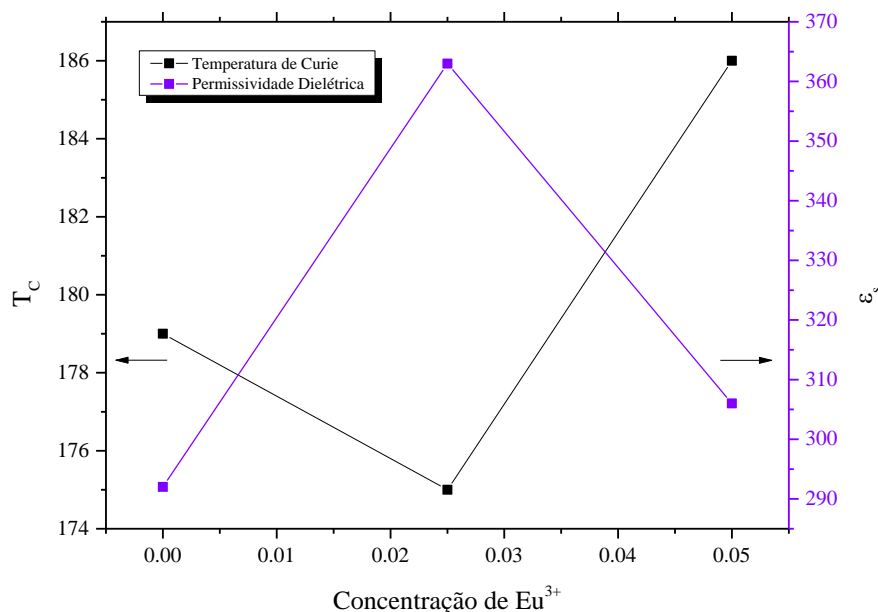
A Figura 67 mostra que as amostras dopadas, bem como o KNN, apresentam um comportamento similar. As curvas de permissividade mostram pontos de máximo que podem ser atribuídos à transição de fase do tipo ferroelétrica–paraelétrica associada à temperatura de Curie (T_C)^(30, 34). Para o KNN, o ponto de máximo é observado a 179°C. Para as soluções sólidas, os pontos de máximo são apresentados nas temperaturas de 175°C e 186°C, respectivamente.

A Tabela 28 mostra as temperaturas de Curie e os valores de permissividade determinados em diferentes temperaturas de medida para o KNN e suas soluções sólidas de KNNEu0025 e KNNEu005. A evolução da temperatura de Curie com a concentração de íons európio é melhor visualizada na Figura 68.

Tabela 28. Temperatura de Curie e Permissividade Dielétrica do KNN, KNNEu0025 e KNNEu005 durante o aquecimento.

Amostra	Temperatura de Curie	Permissividade Dielétrica
KNN	179	292
KNNEu0025	175	363
KNNEu005	186	306

Figura 68. Variação da Temperatura de Curie e da Permissividade Dielétrica com a concentração de Eu^{3+} .



Os dados da Tabela 28 e a Figura 68 mostram que os perfis das curvas podem estar associados com as quantidades do íon európio na estrutura hospedeira. A presença de 0,025 mols de íons európio promove uma diminuição na temperatura de Curie do KNN de 179°C para 175°C e um acentuado aumento no valor da constante dielétrica de 292 para 363. Este comportamento pode estar associado ao deslocamento do nióbio para fora do centro do octaedro e ao aumento da desordem no sítio pentagonal $A2^{(93, 94, 95)}$. De acordo com os dados do refinamento, o maior deslocamento é observado quando $x = 0,025$ (ver Seção 5.1.2, Figura 32). Além disso, como esse sítio pode ser ocupado tanto por íons potássio quanto por íons európio, conforme os dados obtidos no refinamento, um aumento da desordem na ocupação dos sítios pentagonais $A2$ da célula unitária (ver ANEXO) pode estar promovendo uma maior distorção da mesma, e, como consequência, uma polarização mais intensa^(93, 94, 95). Este aumento da polarização pode estar resultando em maior aumento da permissividade dielétrica e uma diminuição da temperatura de Curie em relação ao KNN.

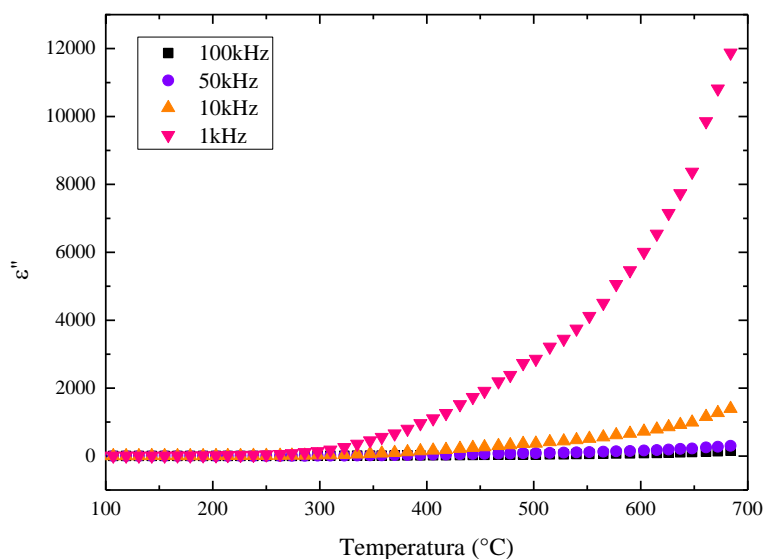
No entanto, ao se dobrar a concentração do íon dopante, ou seja, quando $x = 0,05$, um comportamento contrário passa a ser observado. Um aumento na temperatura de Curie de 175°C para 186°C e uma diminuição no valor da permissividade dielétrica de 363 para 306 são observados.

O aumento da concentração de európio tende a favorecer o desenvolvimento de um estado centrossimétrico na estrutura, como foi observado nos dados do refinamento obtidos, onde uma diminuição no deslocamento do nióbio para fora do centro do octaedro é observada (ver Seção 5.1.2, Figura 32). O nióbio, tendendo a ocupar o centro do octaedro, contribui para a formação de uma quantidade menor de dipolos, devido à redução na polarização atômica⁽⁹³⁾, caracterizando assim, uma fase paraelétrica mais estável, contribuindo para um aumento na temperatura de Curie e uma diminuição na constante dielétrica. Ressalta-se, então, que a quantidade do dopante também exerce influência sobre as propriedades dielétricas do material.

5.6.4.1 Variação da Permissividade Dielétrica do $K_2NdNb_5O_{15}$ em Diferentes Frequências

A variação da permissividade dielétrica do $K_2NdNb_5O_{15}$ em diferentes frequências foi estudada também pelo comportamento das componentes real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura. As curvas da componente imaginária ϵ'' da constante dielétrica em função da temperatura, a várias frequências, são mostradas na Figura 69.

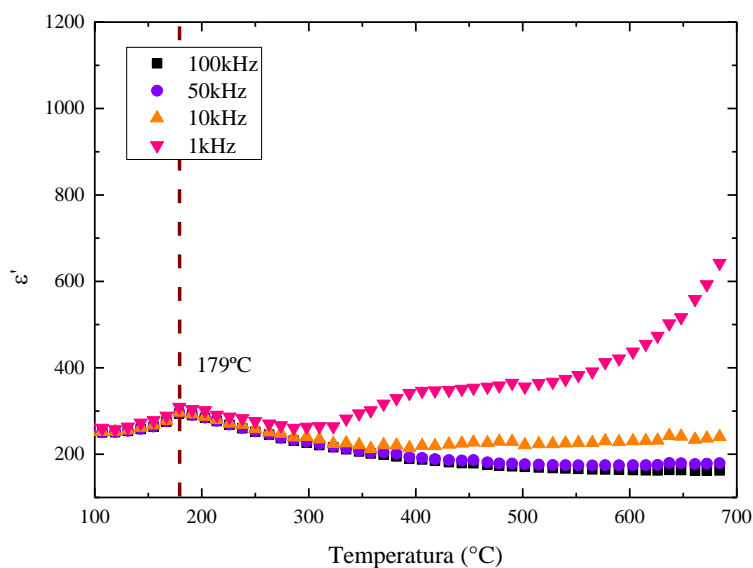
Figura 69. Variação de ϵ'' com a temperatura para o KNN a várias frequências.



A Figura 69 mostra que em temperaturas inferiores a 323°C as perdas dielétricas são pequenas. No entanto, acima desta temperatura, as perdas dielétricas começam a aumentar em regiões de baixas frequências (1-10kHz). Para $T > 400$ °C, as perdas dielétricas mostram um acentuado aumento.

As curvas da componente real da constante dielétrica ϵ' em função da temperatura, a várias frequências são mostradas na Figura 70.

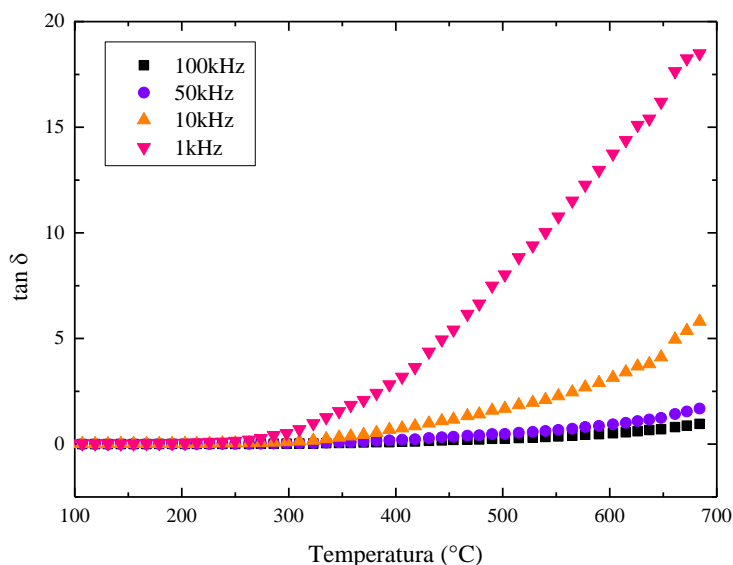
Figura 70. Variação de ϵ' com a temperatura para o KNN a várias frequências.



A curva de permissividade do KNN em função da temperatura a várias frequências mostra um pico de polarização em 179°C. Este ponto de máximo na permissividade tem sido associado à temperatura de Curie, a qual é acompanhada de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, como já foi reportado na seção anterior. De acordo com a Figura 70, uma dispersão é observada em $T \geq 323$ °C. Esta dispersão aumenta com a diminuição da frequência para $f \leq 1$ kHz. Contudo, nenhum deslocamento do pico de máximo da permissividade em função da frequência foi observado. Esta característica mostra que o KNN não possui um comportamento relaxor (96).

A Figura 71 mostra o parâmetro tangente das perdas em função da temperatura a várias frequências. A $T > 300$ °C uma forte dispersão é observada com a diminuição da frequência ($f \leq 1$ kHz).

Figura 71. Variação da tangente das perdas do KNN com a temperatura a várias frequências.



A $T \leq 300^\circ\text{C}$ a $\tan \delta$ mostra um comportamento constante, independente da temperatura e da frequência. Contudo, um aumento da $\tan \delta$ pode ser observado a altas temperaturas e baixas frequências⁽⁹¹⁾. Esta variação da $\tan \delta$ com a frequência é geralmente associada com perdas por condução. Tais perdas dependem da existência de cargas livres e da polarização de cargas espaciais^(97, 98).

Esta acentuada dispersão, em regiões de baixas frequências (1 – 10 kHz) e altas temperaturas, pode estar associada ao acúmulo de carga na região do contorno de grão⁽⁹⁹⁾. Este comportamento é típico de materiais dielétricos que apresentam um mecanismo de condução do tipo *hopping* de elétrons⁽⁹⁸⁾.

O aumento da $\tan \delta$ a altas temperaturas corrobora os resultados obtidos a partir das medidas UV-Vis (Seção 5.5, Tabela 26), enfatizando o comportamento típico de semicondutor⁽³¹⁾.

5.6.4.2 Variação da Permissividade Dielétrica do $K_2\text{Nd}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, onde $x = 0,025$ e $0,05$ em Diferentes Frequências

A variação da permissividade dielétrica do KNNEu0025 e KNNEu005 em diferentes frequências também foi estudada a partir das componentes real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura. As curvas da componente imaginária ϵ'' da

constante dielétrica em função da temperatura, a várias frequências, são mostradas nas Figuras 72 e 73.

Figura 72. Variação de ϵ'' com a temperatura para o KNNEu0025 a várias frequências.

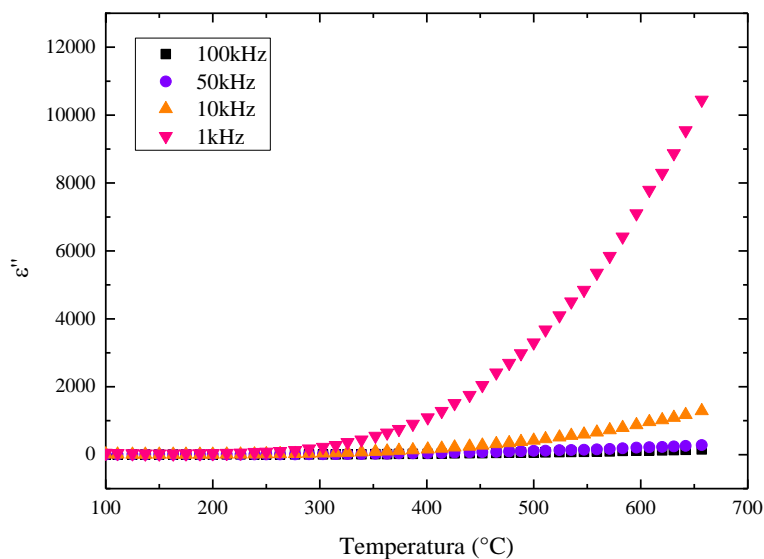
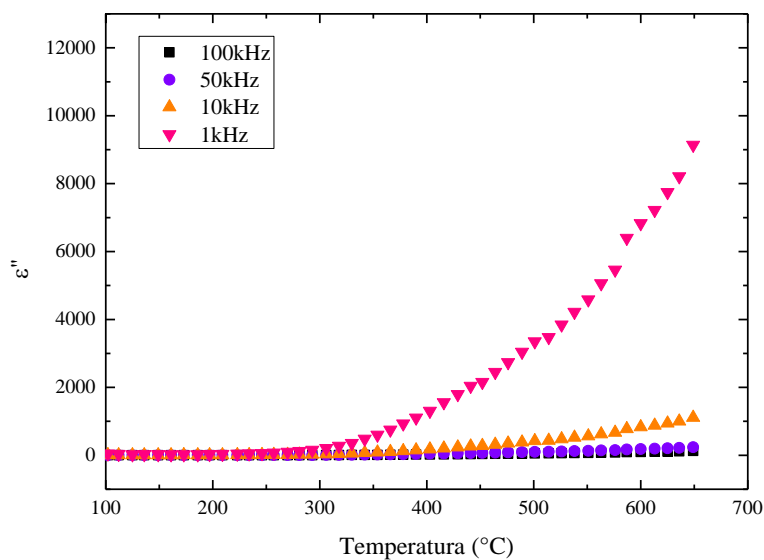


Figura 73. Variação de ϵ'' com a temperatura para o KNNEu005 a várias frequências.



As Figuras 72 e 73 mostram que em temperaturas inferiores a 300°C as perdas dielétricas são pequenas. No entanto, acima desta temperatura, as perdas dielétricas

começam a aumentar em regiões de baixas frequências (1-10kHz). Quando $T > 400$ °C, as perdas dielétricas mostram um acentuado aumento para $f \leq 10$ kHz. Uma maior perda dielétrica é observada para $x = 0,025$ em $f \leq 1$ kHz.

As curvas da componente real ϵ' da constante dielétrica em função da temperatura, a várias frequências, são mostradas nas Figuras 74 e 75.

Figura 74. Variação de ϵ' com a temperatura para o KNNEu0025 a várias frequências.

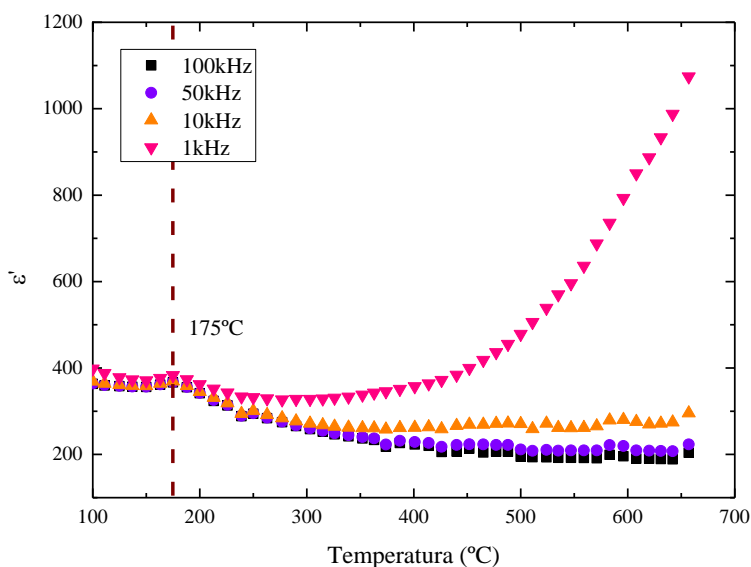
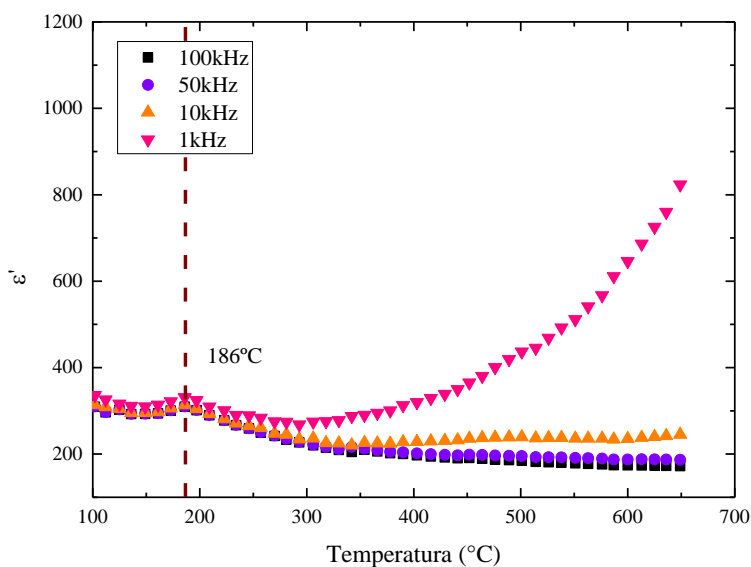


Figura 75. Variação de ϵ' com a temperatura para o KNNEu005 a várias frequências.



As curvas de permissividade do KNNEu0025 e KNNEu005 em função da temperatura, a várias frequências, mostram picos de polarização em 175°C e 186°C, respectivamente e tem sido associados à temperatura de Curie, a qual é acompanhada de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, como já foi abordado na seção anterior. De acordo com as Figuras 74 e 75, uma dispersão é observada em $T > 300^\circ\text{C}$ na região de baixas frequências ($f \leq 10 \text{ kHz}$). Um comportamento semelhante é observado para a tangente das perdas como mostram as Figuras 76 e 77, onde o parâmetro tangente das perdas exibe forte dispersão à baixa frequência e à alta temperatura.

Nas curvas de ε' nenhum deslocamento do pico de máximo da permissividade em função da frequência foi observado, mostrando que T_c é independente da frequência. Esta característica mostra que as soluções sólidas do KNNEu0025 e KNNEu005 também não possuem um comportamento relaxor^(96, 101).

Figura 76. Variação da tangente das perdas do KNNEu0025 com a temperatura a várias frequências.

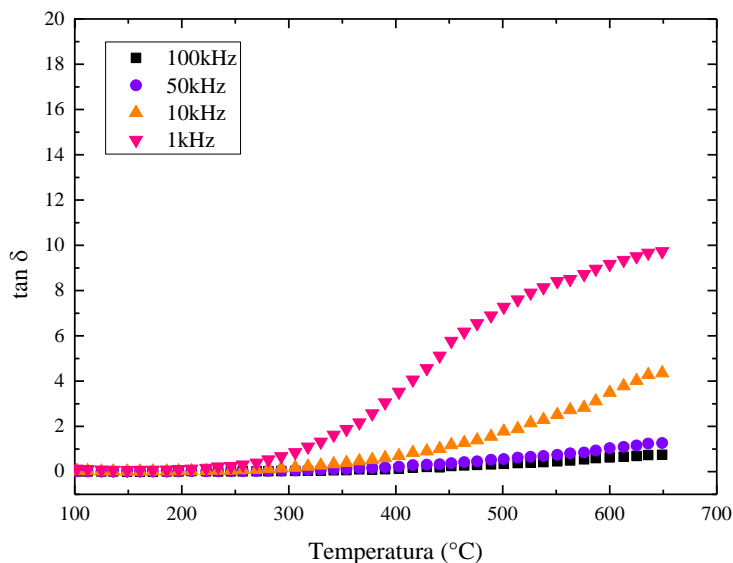
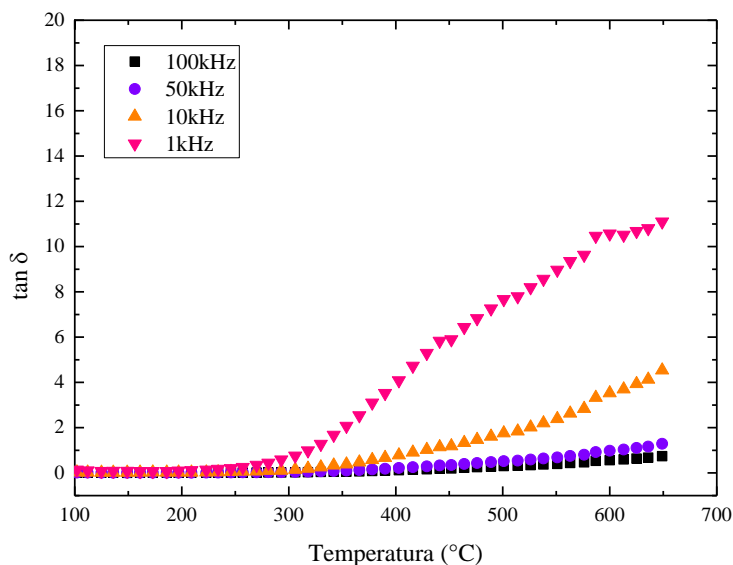


Figura 77. Variação da tangente das perdas do KNNEu005 com a temperatura a várias frequências.



Abaixo de 300°C observa-se que a $\tan \delta$, em ambas as composições, mostra um comportamento constante, independente da temperatura e da frequência. As perdas são observadas acima desta temperatura, com dispersão no intervalo de baixas frequências, $f \leq 10$ kHz, como observado na estrutura hospedeira do KNN. Uma diminuição na magnitude das perdas pode ser observada na região de altas frequências⁽⁹¹⁾. Esta variação da $\tan \delta$ com a frequência também é associada com perdas por condução que dependem da existência de cargas livres e da polarização de cargas espaciais^(97, 98). A acentuada dispersão, observada em regiões de baixas frequências (1 kHz – 10 kHz), pode estar associada ao acúmulo de carga na região do contorno de grão⁽⁹⁹⁾. O aumento da $\tan \delta$ a altas temperaturas também concorda com os resultados obtidos a partir das medidas UV-Vis (Seção 5.5, Tabela 26), enfatizando o comportamento típico de semicondutor⁽³¹⁾.

6. CONCLUSÕES

O método Poliol Modificado mostrou-se adequado à preparação de pós monofásicos e cristalinos de $K_2NdNb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas

$K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$.

As análises térmicas dos pós precursores do KNN e de suas soluções sólidas dopadas com európio mostraram perdas de massa no intervalo de 25 e 800°C, relacionadas à eliminação de moléculas de água e carbonila, provenientes do processo de síntese utilizado. As curvas DSC evidenciaram picos exotérmicos em torno de 374,20°C associados ao início da transição da fase amorfa para a cristalina. A partir das análises térmicas foram propostas fórmulas químicas para cada pó precursor.

As estruturas cristalográficas de todas as composições foram determinadas como sendo do tipo tungstênio bronze de simetria tetragonal. Para o KNN os sítios pentagonais são ocupados pelos íons K^+ , os sítios tetragonais ocupados pelos íons Nd^{3+} e os sítios octaedrais ocupados por cátions Nb^{5+} . Para as soluções sólidas, a mesma ocupação relativa foi observada para os sítios tetragonais e octaedrais. No entanto, para esses sistemas, os sítios pentagonais são ocupados pelos íons K^+ e Eu^{3+} .

A dopagem da estrutura hospedeira do KNN com európio mostrou mudanças nos parâmetros de rede e diminuiu os volumes das celas unitárias. Para o KNNEu0025, foi observado um valor máximo para o parâmetro a , em compensação, um valor mínimo para o parâmetro c foi obtido. Para o KNNEu005, o parâmetro c aumentou e o parâmetro a diminuiu. Este comportamento pode estar associado com as distorções sofridas pelos octaedros para a acomodação dos íons európio, e, também, com o aumento e a diminuição da microdeformação observados para o KNNEu0025 e o KNNEu005, respectivamente. Tal diminuição pode estar relacionada com o deslocamento do Nb para a posição central dos octaedros. Além, disso, uma diminuição nos tamanhos médios dos cristalitos foi observada com o aumento da dopagem. Tal comportamento está associado ao tamanho e massa molar do európio. A dopagem da estrutura hospedeira com esses íons pode estar levando aos processos de distorção da cela unitária, diminuição da taxa de difusão e nucleação dos cristais e aumento da desordem da estrutura.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostrou bandas características das ligações Nb-O do KNN entre 400 e 900 cm^{-1} . Os deslocamentos

observados para as soluções sólidas das bandas v_{as} (Nb-O)_{ap} para maiores números de onda, até o KNNEu0025, evidenciaram a sua influência sobre as ligações Nb-O apicais da estrutura hospedeira. Para o KNNEu005, um deslocamento das bandas para menores números de onda foi observado, em virtude da distorção sofrida pelos octaedros de Nb para a acomodação dos íons európio.

Os espectros obtidos por reflectância difusa na região do UV-Vis mostraram perfis com transições finas intensas e características dos íons Nd³⁺ e algumas transições características dos íons Eu³⁺. Os valores de *band gap* encontrados, em torno de 3,70 eV, estão em concordância com os valores de semicondutores já reportados na literatura.

Os diagramas de impedância dos sistemas investigados se mostraram mais definidos a partir de $T > 300^{\circ}\text{C}$ na região de baixas frequências, com a diminuição do valor da resistividade com o aumento da temperatura de medida. Os diagramas de Arrhenius do KNN e do KNNEu005 mostraram duas regiões distintas uma a alta temperatura ($T > 400^{\circ}\text{C}$) e uma a baixa temperatura ($T < 400^{\circ}\text{C}$), identificando dois valores de energia de ativação (E_a) para o processo de condução. Para o KNNEu0025 foi identificado somente um valor de energia de ativação, onde o mecanismo de condução pode ser associado com o mecanismo clássico baseado em *hopping* de elétrons. Ainda, os valores de energia de ativação obtidos mostraram uma correlação direta com a dopagem com cátions európio, onde um aumento da concentração dos portadores de carga, com a formação de vacâncias de oxigênio parecem participar do fenômeno de condução. Os valores observados para a constante dielétrica nos materiais estudados estão associados ao deslocamento do nióbio para fora do centro do octaedro. A dopagem com íons európio levou à diminuição da temperatura de Curie, acompanhada de um aumento no valor da permissividade dielétrica para o KNNEu0025. No entanto, um aumento da temperatura de Curie e uma diminuição da permissividade dielétrica, onde os cátions Nb⁵⁺ tendem a ocupar o centro do octaedro, foram observados para o KNNEu005.

Portanto, o estudo das propriedades estruturais e espectroscópicas das amostras investigadas mostrou que o KNN e suas soluções sólidas dopadas com európio apresentam características de materiais semicondutores. A variação da resistividade com a temperatura de medida, dos sistemas investigados, mostrou um comportamento tipo termistor, com diminuição dos valores de resistividade em torno de 10^5 ordens de grandeza com o aumento da temperatura de medida, no intervalo de 100 a 700°C . Assim, esses materiais apresentam potencial aplicação como sensores de temperatura.

Além disso, apesar dos valores de constantes dielétricas obtidos não serem tão altos quanto os valores encontrados para cerâmicas como titanatos e zirconatos de chumbo, o comportamento dielétrico dos sistemas investigados mostram que eles apresentam potencial aplicação como dielétricos não lineares. Dessa forma, ressalta-se que a ocupação dos sítios pentagonais A2 na estrutura tungstênio bronze de simetria tetragonal, bem como as características como tamanho e eletronegatividade e a quantidade do elemento dopante exercem fortes influências sobre as propriedades elétricas e dielétricas dos materiais.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar medidas de MEV dos compactos cerâmicos;
- Investigar as propriedades termistoras;
- Analisar o comportamento elétrico a baixas frequências;
- Analisar o potencial desses materiais como sensores de temperatura a partir da determinação dos parâmetros α e β .
- Analisar o módulo elétrico em função da impedância;
- Impedância imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas.

8. REFERÊNCIAS

- (1) SCOTT, J. F. **Applications of Modern Ferroelectrics**. *Science*. v. 315, pp. 954-959, 2007.
- (2) RINGGAARD, E.; WURLITZER, T. **Lead-free piezoceramics based on alkali niobates**. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 25, pp. 2701-2706, 2005.
- (3) FANG, L. et al. **Structural and dielectric properties of $Ba_5LnSn_3Nb_7O_{30}$ (Ln=La, Nd) ceramics**. *Materials Letters*. v. 58, pp. 2654-2657, 2004.
- (4) ZHU, G. et al. **A novel red emitting phosphor of Eu^{3+} doped TTB-type niobate $NaSr_2Nb_5O_{15}$ for white LEDs**. *Materials Research Bulletin*. pp. 1995-1998, 2013.
- (5) CAVALHEIRO, A. A. **INFLUÊNCIA DOS DOPANTES POTÁSSIO E LÍCIO NA CERÂMICA RELAXORA NIOBATO DE CHUMBO E MAGNÉSIO (PMN)**. 2002. 213f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara. 2002.
- (6) LANFREDI, S. et al. **Síntese e caracterização estrutural do niobato de potássio e estrôncio com estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB**. *Cerâmica*. v. 51, n. 318, pp. 151-156, 2005.
- (7) BURNS, G.; AXE, J. D. e O’KANE, D.F. **Raman measurements of $NaBa_2Nb_5O_{15}$ and related ferroelectrics**. *Solid State Communications*. vol. 7, pp. 933-936, 1969.
- (8) ZHANG, W. et al. **Crystal structures of $KBa_2Nb_5O_{15}$ and $LaK_2Nb_5O_{15}$ with the TTB-type structure**. *Materials Research Bulletin*. v. 42, pp. 844-850, 2007.
- (9) LANFREDI, S. et al. **Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder**. *Journal of Solid State Chemistry*. v. 184, pp. 990-1000, 2011.
- (10) WEI, L. et al. **Fabrication of textured $Sr_2Na_{0,9}K_{0,1}Nb_5O_{15}$ ceramics: Anisotropy in structures and electrical properties**. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 32, pp. 3773-3780, 2012.
- (11) LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L.; LIMA, A. R. F.. **Análise cristalográfica da solução sólida com estrutura tipo Tungstênio Bronze de niobato de potássio e estrôncio dopado com ferro**. *Quím. Nova*. v. 33, n. 5, pp. 1071-1076, 2010.
- (12) VIEIRA, D. C.; CARDOSO, C. X.; DURAN, R. M. **Análises térmicas e processo de sinterização da cerâmica $KSr_2Nb_5O_{15}$ dopada com CuO**. *Quím. Nova*. v. 32, n.7, pp. 1704-1709, 2009.
- (13) TEIXEIRA, M. F. S. et al. **Development of an electrochemical sensor for potassium ions based on $KSr_2Nb_5O_{15}$ modified electrode**. *Procedia Chemistry*. v. 1, pp. 293-296, 2009.

- (14) LANFREDI, S. et al. **Thermistor behaviour and electric conduction analysis of Ni-doped niobate ferroelectric: the role of multiple beta parameters.** *Journal of Physics D-Applied Physics.* v. 45, pp. 1-13, 2012.
- (15) JAMIESON, P. B.; ABRAHAMS, S. C.; BRENSTEIN, J. L. **Ferroelectric Tungsten Bronze Type Crystal Structures. II. Barium Sodium Niobate $\text{Ba}_{(4+x)}\text{Na}_{(22x)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$.** *J. Chem. Phys.* v. 50, p. 4352, 1969.
- (16) ABRAHAMS, S. C.; JAMIESON, P.B.; BRENSTEIN, J. L. **Ferroelectric Tungsten Bronze Type Crystal Structures. III. Potassium Lithium Niobate $\text{K}_{(6xy)}\text{Li}_{(4+x)}\text{Nb}_{(10+y)}\text{O}_{30}$.** *J. Chem. Phys.* v. 54, p. 2355, 1971.
- (17) QI, X. et al. **Laser heated pedestal growth and spectroscopic properties of $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_2\text{NdNbO}_6$ crystals.** *Chemical Physics Letters.* pp. 623-630, 1997.
- (18) CAVALLI, E. et al. **Flux growth, structural studies and spectroscopy of $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Nd}:\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}$ crystals.** *Journal of Alloys and Compounds.* pp. 143-145, 2008.
- (19) ARNOLD, D. C.; MORRISON, F. D. **B-cation effects in relaxor and ferroelectric tetragonal tungsten bronzes.** *Journal of Materials Chemistry.* v. 19, n. 36, pp. 6485-6488, 2009.
- (20) GUO, Y.; KAKIMOTO; K.; OHSATO, H. **Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ ceramics.** *Appl. Phys. Lett.* v. 85, p. 4121, 2004.
- (21) BURNS, G. et. al. **FERROELECTRIC AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.** *Applied Physics Letters.* v. 11, p. 233, 1967.
- (22) BEHERA, B., NAYAK, P., CHOUDHARY, R. N. P. **IMPEDANCE SPECTROSCOPY STUDY OF $\text{NaCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ CERAMICS.** *Modern Physics Letters B,* v. 23, pp. 97-109, 2009.
- (23) HAO, Y. et al. **Structure and dielectric properties of $\text{Ba}_5\text{NdCu}_{1.5}\text{Nb}_{8.5}\text{O}_{30-\delta}$ tungsten bronze ceramics.** *Materials Research Bulletin.* v. 48, pp. 1934-1938, 2013.
- (24) CHOUDHARY, R. N. P.; RANGA RAJU, M. R. **Effect of Zr^{+4} ion substitution on the structural, dielectric and electrical properties of $\text{Sr}_5\text{LaTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ ceramics.** *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE.* v. 39, pp. 1765-1771, 2004.
- (25) ZHOU, C. et al. **Novel high dielectric constant and low-loss tetragonal tungsten bronze dielectrics $\text{Ba}_5\text{LnMgNb}_9\text{O}_{30}$ (Ln=La, Nd, Sm, Gd and Yb).** *Ceramics International.* v. 40, pp. 39-45, 2014.
- (26) MIZUTANI, N. et al. **Synthesis and Dielectric Properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_{2x/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (R: Rare Earth) with Tetragonal Tungsten Bronze Structure.** *Journal of the European Ceramic Society.* v. 19, pp. 1071-1075, 1999.

- (27) HU, C. et al. **Preparation and dielectric properties of unfilled tungsten bronze ferroelectrics $Ba_4RETiNb_9O_{30}$** . *Journal of Alloys and Compounds*. v. 581, pp. 547-552, 2013.
- (28) MESQUITA, A., **Preparação e Caracterização de Materiais Ferroelétricos de Composição $Pb_{(1-x)}La_xTiO_3$ em Escala Nanométrica**. 2007. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- (29) Xu, Y., **Ferroelectrics Materials and Their Applications**, Elsevier Publishers B. V., 1991.
- (30) **Introduction to SOLID STATE PHYSICS**, Charles Kittel, JOHN WILEY & SONS, 1978.
- (31) LANFREDI, S.; **Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Impedância das Cerâmicas de $NaNbO_3$ e das Soluções Sólidas $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ e $Na_{1-x}K_xNbO_3$** , 1998. 293f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, 1998.
- (32) Apostila de Materiais Elétricos <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap18.pdf>>. Acesso em Fevereiro de 2015.
- (33) BURFOOT, C. J. & TAYLOR, W. G. **Polar Dielectric and theirs Applications**. Nova Iorque, MacMillan Press Ltd, 1979.
- (34) CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- (35) PALÁCIO, G., **Efeito da Adição de Níquel nas Propriedades Elétricas de Nanopós de Niobato de Potássio e Estrôncio de Estrutura Tungstênio Bronze**. 2013. 177f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, UNESP. 2013.
- (36) BELLUCCI, F. S.; **Caracterização Dielétrica de Partículas Nanométricas e Nanoestruturadas de Óxido de Niobato da Família Tetragonal Tungstênio Bronze com Estequiometria $KSr_2Nb_5O_{15}$** . 2009. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual Paulista, Campus de Presidente Prudente, Presidente Prudente, 2009.
- (37) MAGNÉLI, A. **The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze**. *Arkiv for Kemi*. v. 1, n. 3, pp. 213-221, 1949.
- (38) LANFREDI, S.; CARDOSO, C. X.; NOBRE, M. A. L. **Crystallographic properties of $KSr_2Nb_5O_{15}$** . *Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology*. v. 112, pp. 139-143, 2004.
- (39) JAMIESON, P. B.; ABRAHAMS, S. C. AND BERNSTEIN, J. L. **Ferroelectric Tungsten Bronze Type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate $Ba_{0.27}Sr_{0.75}Nb_2O_{5.78}$** . *J. Chem. Phys.* v. 48, p. 5048, 1968.

- (40) LIMA, A. R. F.; **Efeito de Metais de Transição sobre a Polarização Espontânea na Estrutura Cristalina de Nanopós da Família Tungstênio Bronze**. 2011. 234f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.
- (41) STUDER, F.; FAYOLLE, J. P.; RAVEAU, B. **Caracteristiques magnetiques et proprietes electriques de quelques oxydes d'euporium de type "bronze de tungstene quadratique"**. *Materials Research Bulletin*. v. 11, pp. 1125-1130, 1976.
- (42) SHIMAZU, M. et al. **Effect of gadolinium content on the thermal volume change of $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Ba}_3\text{NaGdNb}_{10}\text{O}_{30}$ solid solutions at ferroelectric phase transition temperature**. *Journal of Materials Science*. v. 25, pp. 4525-4530, 1990.
- (43) FOULON, G. et al. **Nonlinear laser crystal as a blue converter: laser heated pedestal growth, spectroscopic properties and second harmonic generation of pure and Nd^{3+} -doped $\text{K}_3\text{Li}_{2-x}\text{Nb}_{5+x}\text{O}_{15+2x}$ single crystal fibres**. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v. 29, pp. 3003-3008, 1996.
- (44) VOLK, T. R. et al. **Ferroelectric Properties of Strontium Barium Niobate Crystals Doped with Rare-Earth Metals**. *Physics of the Solid State*. v. 42, pp. 2129-2136, 2000.
- (45) SIMON, A.; RAVEZ, J. **Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal bronzes materials**. *C. R. Chimie*. v. 9, pp. 1268-1276, 2006.
- (46) WEI, L. et al. **Structure and electrical properties of $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics with addition of rare earth oxides (CeO_2 , La_2O_3)**. *Ceramics International*. v. 40, pp. 5447-5453, 2014.
- (47) BUNZLI, J. C. G. et al. **New Opportunities for Lanthanide Luminescence**. *JOURNAL OF RARE EARTHS*. v. 25. pp. 257-274, 2007.
- (48) SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- (49) FU, Z. X. et al. **Enhancement of red emission by co-dopant Ln^{3+} ions in $\text{Eu}^{3+}:\text{LaOF}$ nanoparticles**. *SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy*. v. 56. 2013, pp. 928-932.
- (50) ZARBIN, A. JG. **Química de (nano) materiais**. *Química Nova*. v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.
- (51) COSTA, A. C. F. M. et al. **Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo**. *Cerâmica*. v. 55, n. 333, pp. 78-83, 2009.
- (52) COSTA, A. C. F. M. et al. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2** . *Cerâmica*. v. 52, n. 324, pp. 255-259, 2006.

- (53) DA SILVA, P. R. N. **Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO.** *Química Nova*. v. 27, n. 1, pp. 35-41, 2004.
- (54) FIEVET, F. et al. **CoNi and FeCoNi fine particles prepared by the polyol process: Physico-chemical characterization and dynamic magnetic properties.** *Journal of Materials Science*. v. 35, n. 15, pp. 3767-3784, 2000.
- (55) FIEVET, F. et al. **Controlled nucleation and growth of micrometre-size copper particles prepared by the polyol process.** *Journal of Materials Chemistry*. v. 3, n. 6, pp. 627-632, 1993.
- (56) FELDMANN, C. **Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials.** *Advanced Functional Materials*. v. 13, n. 2, pp. 101-107, 2003.
- (57) FIEVET, F. et al. **Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles.** *Solid State Ionics*. v. 32, pp. 198-205, 1989.
- (58) SALMAZO, L., O.; **Influência da Adição De Nanopartículas Paramagnéticas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nas Propriedades Estruturais E Dielétricas de Filmes de Borracha Natural: Preparação e Caracterização**, 2011. 269 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Departamento de Física, Química e Biologia da Universidade Estadual Paulista, UNESP, Presidente Prudente, 2011.
- (59) LANFREDI, S. et al. **Deriving the magnitude of niobium off-center displacement in ferroelectric niobates from infrared spectroscopy.** *Journal of Applied Spectroscopy*. v. 79, pp. 254-260, 2012.
- (60) BESSE, M. R. et al. **Análise do Potencial Catalítico do Óxido de Alumínio Dopado com Európio (III) na Produção de Biodiesel Via Rota Etilica.** In: *57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica*, 2013, Natal.
- (61) COUTO, G. G. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono.** 2006. 151 f. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- (62) ALBERS, A. P. F. et al. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction).** *Cerâmica*. v. 48, n. 305, p. 34, 2002.
- (63) AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography.** *McGraw-Hill*, 1958.
- (64) WILLIAMSOM, G. K.; HALL, W. H. **X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram.** *Acta Metallurgica*. v. 1, pp. 22-31, 1953.

- (65) CARVAJAL, J. R. **An introduction to the program FullProf 2000 (version July 2001)**. Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, FRANCE.
- (66) RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. *J. Appl. Crystallogr.*, v.2, pp. 65-71, 1969.
- (67) DIAMOND VERSION 3.2. Copyright © 1997-2010 *Crystal Impact GbR*, Bonn, Germany. All rights reserved. Plataforma Windows.
- (68) GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. **A nomenclatura em análise térmica parte II**. *Cerâmica*, v. 34, n. 225, pp. 163-164, 1988.
- (69) SKOOG, D. A. et al. **Princípios de análise instrumental**. 2002.
- (70) LQES, VIVÊNCIA. **"CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES POR UV-VIS DRS."** (2010).
- (71) PREETHA, B.; JANARDANAN, C. **UV-Visible Diffuse Reflectance spectroscopic studies on Mn and Cu ion exchange of newly synthesized cerium zirconium antimonate and its application in dye degradation**. *Research Journal of Recent Sciences*. v. 2277, p. 2502, 2012.
- (72) WECKHUYSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R. A. **Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts**. *Catalysis today*. v. 49, n. 4, pp. 441-451, 1999.
- (73) CHRISTY, A. A.; KVALHEIM, O. M.; VELAPOLDI, R. A. **Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: a modified Kubelka-Munk equation**. *Vibrational Spectroscopy*. v. 9, n. 1, pp. 19-27, 1995.
- (74) CHINAGLIA, D. L. et al. **Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. v. 30, n. 4, p. 4504, 2008.
- (75) LANFREDI, S., NOBRE, M. A. L. **Dielectric loss and phase transition of sodium potassium niobate ceramic investigated by impedance spectroscopy**. *Catalysis Today*. v. 78, pp. 529-538, 2003.
- (76) ZHU, G. et al. **A novel red emitting phosphor of Eu³⁺ doped TTB-type niobate NaSr₂Nb₅O₁₅ for white LEDs**. *Materials Research Bulletin*. v. 48, pp. 1995-1998, 2013.
- (77) HALASYAMANI, P. S.; POEPPELMEIER, K. R. **Noncentrosymmetric Oxides**. *Chem. Mater*. v. 10, pp. 2753-2769, 1998.
- (78) LUFASO, M. W. **Crystal Structures, Modeling, and Dielectric Property Relationships of 2:1 Ordered Ba₃MM'₂O₉ (M = Mg, Ni, Zn; M' = Nb, Ta) Perovskites**. *Chemistry of Materials*. v. 16, p. 2148, 2004.

- (79) MORAIS, E. A. de. **Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO₂ dopado com os íons terras-raras Er³⁺ e Eu³⁺**. 2008. 121f. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.
- (80) MARTA, L.; ZAHARESCU, M.; MACAROVICI, C. G. **THERMAL AND STRUCTURAL INVESTIGATION OF SOME OXALATO-NIOBIC COMPLEXES. 2. BARIUM TRIS (OXALATO) NIOBATE**. *REVUE ROUMAINE DE CHIMIE*. v. 27, n. 1, pp. 87-93, 1982.
- (81) LANFREDI, S.; DESSEMOND, L.; MARTINS RODRIGUES, A. C. **Dense ceramics of NaNbO₃ produced from powders prepared by a new chemical route**. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 20, n. 7, pp. 983-990, 2000.
- (82) IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz, v. 1, p. 80, 2005.
- (83) SILVA, D. et al. **Caracterização Físico-Química e Microestrutural de Conchas de Moluscos Bivalves Provenientes de Cultivos da Região Litorânea da Ilha de Santa Catarina**. *Quím. Nova*. v. 33, pp. 1053-1058, 2010.
- (84) BERGAMASCHI, V. S. **Influência de Parâmetros de Precipitação nas Características Físicas e Químicas do Carbonato de Zircônio**. Dissertação (Mestrado), Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais – IPEN, São Paulo, 2000.
- (85) YE, S.; FUH, J.; LU, L. **Effects of Ca substitution on structure, piezoelectric properties, and relaxor behavior of lead-free Ba(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ piezoelectric ceramics**. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 541. pp. 396-402, 2012.
- (86) SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. **Nanocompósitos Semicondutores ZnO/TiO₂. Testes Fotocatalíticos**. *Quím. Nova*. v. 33, n. 1, pp. 85-89, nov. 2010.
- (87) LÓPEZ, R., & GÓMEZ, R. **Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study**. *Journal of sol-gel science and technology*. v. 61, pp. 1-7, 2012.
- (88) BOUKAMP, B. A. - **Manual de instruções: Equivalent circuit - EQUIVCRT Program**, v. 3, University of Twente-Holand, Enschede, p. 97, 1989.
- (89) LANFREDI, S.; NOBRE, M., A., L.; **Negative Temperature Coefficient Thermistor Based on Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ Ceramic: An Oxide Semiconductor at High Temperature**. *Appl. Phys. Lett.* v. 82, pp. 2284-2286, 2003.
- (90) BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R.; **Impedance Spectroscopy: Theory, Experimental, and Applications**, Estados Unidos. John Wiley & Sons. 2005.
- (91) LANFREDI, S.; GROSSO, R., L.; ANTUNES, A., C.; ANTUNES, S., R., M.; NOBRE, M., A., L.; **Comportamento Elétrico a Alta Temperatura de Termistor**

Cerâmico Alfa-Fe₂O₃ com coeficiente de temperatura negativo. *Cerâmica*. v. 54, pp. 443-450, 2008.

(92) NIKLASSON, G., A.; NORLING, A., K.; BERGGREN, L.; **Charge Transport Between Localized States in Lithium-Intercalated Amorphous Tungsten Oxide.** *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 353, pp. 4376-4379, 2007.

(93) XIE, R. et. al. **Dielectric and ferroelectric properties of tetragonal tungsten bronze Sr_{2-x}Ca_xNaNb₅O₁₅ (x = 0.05 – 0.35) ceramics.** *Applied Physics Letters*. v. 80, p. 835, 2002.

(94) SANTOS, I. A. et. al. **Transição de Fase Difusa e Propriedades Dielétricas de Cerâmicas Ferroelétricas de (Pb,Ba)Nb₂O₆.** *Materials Research*. v. 5, pp. 13-19, 2002.

(95) XIAO, X. Y. et al. **The role of ordered A(1)-site vacancies in belt nano-domains of Pb_{1-x}Ba_xNb₂O₆ (PBN) solid solution.** *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH*. v. 11, ed. 3, pp. 650-656, 1996.

(96) RAVEZ, J. and SIMON, A. **Some Solid State Chemistry Aspects of Lead-Free Relaxor Ferroelectrics.** *Journal of Solid State Chemistry*. v. 162, pp. 260-265, 2001.

(97) BERNAL, J. I. M.; **Dispositivos de microondas utilizando filmes de alta constante dielétrica.** 2011. 101f. Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica, 2011.

(98) NOBRE, M., A., L.; LANFREDI, S.; **Dielectric spectroscopy on Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ ceramic: an approach based on the complex impedance.** *J. Phy. Chem. Sol.* v. 64, pp. 2457-2464, 2003.

(99) PARIDA, B., N.; DAS, P., R.; PADHEE, R.; CHOUDHARY R., N., P.; **Phase transition and conduction mechanism of rare earth based tungsten-bronze compounds.** *Journal of Alloys and Compounds*. v. 540, pp. 267-274, 2012.

(100) GAO, T.; JELLE, B. P. **Visible-Light-Driven Photochromism of Hexagonal Sodium Tungsten Bronze Nanorods.** *J. Phys. Chem. C*. v. 117 (26). pp 13753-13761, 2013.

(101) PELÁIZ-BARRANCO, A.; CALDERÓN-PIÑAR, F.; GARCÍA-ZALDÍVAR, O. AND GONZÁLEZ-ABREU, Y. **Relaxor Behaviour in Ferroelectric Ceramics,** *Advances in Ferroelectrics*, Dr. Aimé Peláiz-Barranco (Ed.), *InTech*, 2012. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-ferroelectrics/relaxor-behavior-in-ferroelectric-ceramics>

ANEXOS

Tabela Anexo 1: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o $K_2NdNb_5O_{15}$.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	Y	z	B_{iso} (\AA^2)	P
Nd1	2	0,00000(0)	0,00000(0)	0,05036(232)	1,745(88)	0,250(0)
K2	4	0,17215(36)	0,67215(36)	0,04308(695)	2,093(204)	0,250(0)
K1	4	0,17215(36)	0,67215(36)	0,04308(695)	2,093(204)	0,250(0)
Nb1	2	0,00000(0)	0,50000(0)	0,50000(0)	1,428(132)	0,250(0)
Nb2	8	0,07484(14)	0,21419(15)	0,54293(273)	0,952(69)	1,000(0)
O1	8	0,12409(90)	0,05855(94)	0,46369(440)	0,983(0)	1,000(0)
O2	8	0,34540(83)	-0,00303(71)	0,51849(946)	0,985(210)	1,000(0)
O3	8	0,07371(113)	0,19155(92)	0,10276(470)	0,985(210)	1,000(0)
O4	4	0,28541(78)	0,78540(78)	0,53327(1325)	0,985(210)	0,500(0)
O5	2	0,00000(0)	0,50000(0)	0,02130(1713)	0,985(210)	0,250(0)

Tabela Anexo 2: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o $K_2(Nd_{0,9975}Eu_{0,0025})Nb_5O_{15}$.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	Y	z	B_{iso} (\AA^2)	P
Nd1	2	0,00000(0)	0,00000(0)	-0,04914(265)	0,477(178)	0,232(5)
K2	4	0,17266(46)	0,67267(46)	-0,03409(920)	3,768(852)	0,420(311)
Eu2	4	0,17266(46)	0,67267(46)	-0,03409(920)	3,768(852)	0,052(104)
Nb1	2	0,00000(0)	0,50000(0)	0,50000(0)	1,476(205)	0,263(7)
Nb2	8	0,07499(18)	0,21362(21)	0,45375(334)	0,588(116)	1,027(27)
O1	8	0,12846(109)	0,06089(126)	0,37759(559)	0,987(1)	1,064(15)
O2	8	0,34209(119)	-0,00101(89)	0,49550(1184)	2,089(493)	1,064(15)
O3	8	0,06822(135)	0,19730(135)	0,01198(895)	2,089(493)	1,064(15)
O4	4	0,28604(97)	0,78604(97)	0,44115(1733)	2,089(493)	0,564(15)
O5	2	0,00000(0)	0,50000(0)	-0,04277(1912)	2,089(493)	0,314(15)

Tabela Anexo 3: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o $K_2(Nd_{0,975}Eu_{0,025})Nb_5O_{15}$.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	Y	z	B_{iso} (\AA^2)	P
Nd1	2	0,00000(0)	0,00000(0)	-0,02198(331)	1,830(87)	0,250(0)
K2	4	0,17221(36)	0,67221(36)	-0,04091(676)	6,245(329)	-0,186(6)
Eu2	4	0,17221(36)	0,67221(36)	-0,04091(676)	6,245(329)	0,250(0)
Nb1	2	0,00000(0)	0,50000(0)	0,50000(0)	2,219(118)	0,250(0)
Nb2	8	0,07494(14)	0,21391(15)	0,46989(351)	0,825(66)	1,000(0)
O1	8	0,12647(93)	0,05798(99)	0,38350(453)	0,985(0)	1,000(0)
O2	8	0,34039(86)	0,00026(72)	0,41062(530)	-0,039(218)	1,000(0)
O3	8	0,07039(106)	0,19410(95)	0,04911(481)	-0,039(218)	1,000(0)
O4	4	0,28523(76)	0,78523(76)	0,48825(1355)	-0,039(218)	0,500(0)
O5	2	0,00000(0)	0,50000(0)	0,07124(814)	-0,039(218)	0,250(0)

Tabela Anexo 4: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o $K_2(Nd_{0,95}Eu_{0,05})Nb_5O_{15}$.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	Y	z	B_{iso} (\AA^2)	P
Nd1	2	0,00000(0)	0,00000(0)	-0,02749(318)	2,048(96)	0,250(0)
K2	4	0,17248(37)	0,67248(37)	-0,05285(623)	5,898(349)	-0,186(7)
Eu2	4	0,17248(37)	0,67248(37)	-0,05285(623)	5,898(349)	0,250(0)
Nb1	2	0,00000(0)	0,50000(0)	0,50000(0)	2,035(128)	0,250(0)
Nb2	8	0,07508(15)	0,21366(17)	0,46148(323)	0,862(73)	1,000(0)
O1	8	0,12534(99)	0,05768(106)	0,37674(453)	0,984(0)	1,000(0)
O2	8	0,34140(91)	-0,00156(76)	0,40015(519)	0,984(0)	1,000(0)
O3	8	0,06947(111)	0,19369(100)	0,04156(480)	0,984(0)	1,000(0)
O4	4	0,28421(80)	0,78421(80)	0,48301(1313)	0,984(0)	0,500(0)
O5	2	0,00000(0)	0,50000(0)	0,06145(879)	0,984(0)	0,250(0)

Tabela Anexo 5: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o $K_2(Nd_{0,9}Eu_{0,1})Nb_5O_{15}$.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	Y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	P
Nd1	2	0,00000(0)	0.00000(0)	-0.03411(272)	1.086(137)	0.224(3)
K2	4	0,17236(39)	0.67236(39)	-0.05489(587)	4.813(667)	0.198(222)
Eu2	4	0,17236(39)	0.67236(39)	-0.05489(587)	4.813(667)	0.116(75)
Nb1	2	0,00000(0)	0.50000(0)	0.50000(0)	1.659(166)	0.241(4)
Nb2	8	0.07480(15)	0.21376(16)	0.46020(283)	0.935(79)	0.972(17)
O1	8	0.12785(97)	0.05931(105)	0.37005(419)	0.987(0)	1.000(0)
O2	8	0.34279(95)	0.00044(73)	0.40474(510)	1.014(368)	1.000(0)
O3	8	0.06670(107)	0.19511(99)	0.01981(564)	1.014(368)	1.000(0)
O4	4	0.28581(81)	0.78581(81)	0.49601(1093)	1.014(368)	0.500(0)
O5	2	0.00000(0)	0.50000(0)	0.04834(987)	1.014(368)	0.250(0)

Figura Anexo 1. Estimativa do *band gap* do KNNEu00025 assumindo transições do tipo direta e indireta.

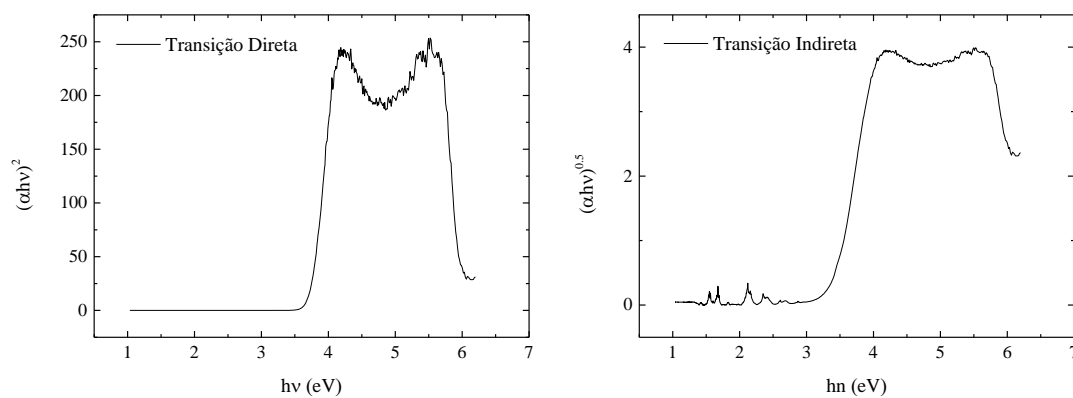


Figura Anexo 2. Estimativa do *band gap* do KNNEu00025 assumindo transições do tipo direta e indireta.

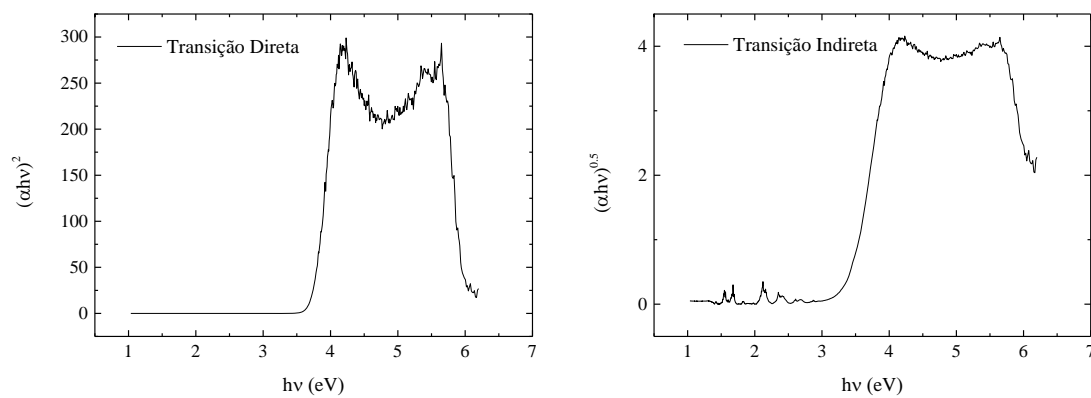


Figura Anexo 3. Estimativa do *band gap* do KNNEu005 assumindo transições do tipo direta e indireta.

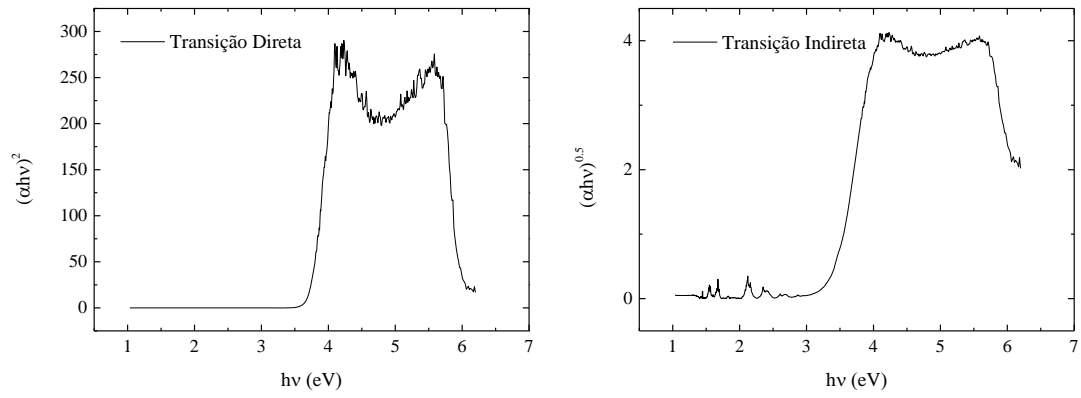


Figura Anexo 4. Estimativa do *band gap* do KNNEu01 assumindo transições do tipo direta e indireta.

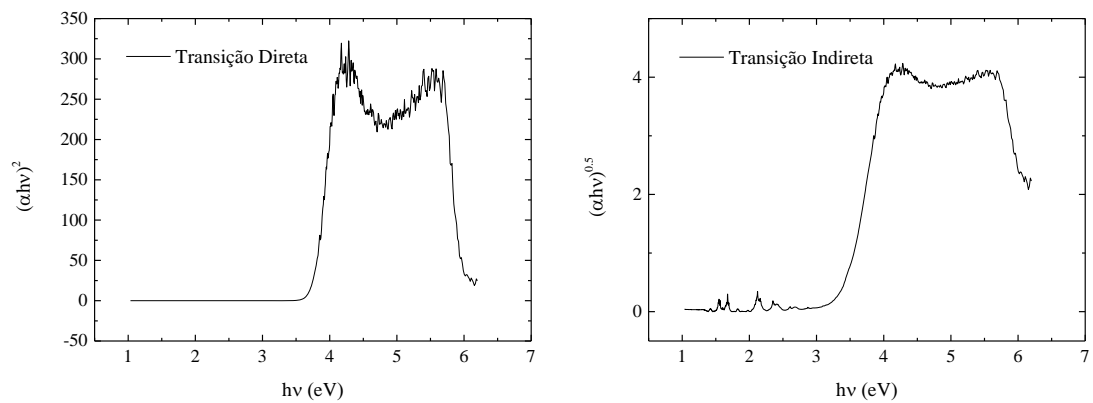


Tabela Anexo 6. Valores de resistividade do grão e contorno do grão do KNN obtidos a várias temperaturas.

Temperatura (°C)	Rg - $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	Rcg - $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$
119	$2,2408 \times 10^8$	--
131	$2,0915 \times 10^8$	--
143	$1,7875 \times 10^8$	--
155	$1,0979 \times 10^8$	--
167	$6,6123 \times 10^7$	--
179	$4,3692 \times 10^6$	$4,1571 \times 10^7$
191	$3,9764 \times 10^6$	$2,3027 \times 10^7$
203	$3,5278 \times 10^6$	$1,3974 \times 10^7$
214	$2,3396 \times 10^6$	$7,6321 \times 10^6$
226	$1,7583 \times 10^6$	$4,1434 \times 10^6$
238	$1,4857 \times 10^6$	$2,5663 \times 10^6$
250	$1,075 \times 10^6$	$1,628 \times 10^6$
263	761760	$1,0446 \times 10^6$
274	558990	640010
286	311980	445420
298	286280	294570
310	205560	203330
323	122890	140620
335	84288	100150
347	62892	78970
358	55149	58511
370	43253	50337
382	34889	41744
394	26040	34849
406	21104	31149
418	18580	26529
431	14795	22064
443	12866	18953
454	12004	17146
467	11435	13811
478	10785	12389
490	9773,8	10332
502	10352	8825,3
515	9006,3	7974,3
528	8452,5	7456,5
540	7615,2	6907,6
552	7007	6177,4
565	6416,4	5637,4
577	5465,3	5044,2
590	5264,7	4612
603	4734,6	4213,6
615	4488,1	3750,4
626	4155,2	3396
637	3557,6	3389,3
648	3397,1	3032,2
661	3058,3	2385,2
672	2814,3	2143,4
684	2613,7	1902,6

Tabela Anexo 7. Valores de resistividade do grão e contorno do grão do KNNEu0025 obtidos a várias temperaturas.

Temperatura (°C)	R _g - Ω.cm ⁻¹	R _{cg} - Ω.cm ⁻¹
100	2,0433x10 ⁶	2,8059x10 ⁷
111	2,3488x10 ⁶	3,3019x10 ⁷
125	2,7319x10 ⁶	4,17x10 ⁷
137	2,9495x10 ⁶	4,6854x10 ⁷
150	2,6432x10 ⁶	4,3886x10 ⁷
163	2,6127x10 ⁶	3,3545x10 ⁷
175	2,4459x10 ⁶	2,436x10 ⁷
188	2,2807x10 ⁶	1,7294x10 ⁷
200	1,7417x10 ⁶	1,1296x10 ⁷
213	1,3918x10 ⁶	7,7107x10 ⁶
226	962020	5,0252x10 ⁶
239	577250	3,4392x10 ⁶
250	585240	2,4533x10 ⁶
263	325540	1,6178x10 ⁶
277	240530	1,1145x10 ⁶
290	164050	703620
303	136550	493730
315	94015	371590
326	78561	260820
339	93909	190720
352	59530	155000
363	46113	134390
374	24272	127790
387	37492	88690
401	26390	75387
414	29855	57841
426	15923	56588
440	14915	47703
452	16273	37237
465	14197	31167
477	15941	24737
488	5858,5	29733
500	7943,3	25017
511	6875,8	21455
524	5796,9	19660
535	6169,7	16892
547	5397	15989
559	5031,4	14306
571	5538,3	12169
583	3345,1	12599
596	3057,6	11400
620	4892,6	7526,2
631	4597,7	6954,3
642	3554,3	7183,5
657	7701,1	2296,4

Tabela Anexo 8. Valores de resistividade do grão e contorno do grão do KNNEu005 obtidos a várias temperaturas.

Temperatura (°C)	Rg - $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	Rcg - $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$
112	1,3425x10 ⁶	1,265x10 ⁷
125	1,6004x10 ⁶	1,8746x10 ⁷
136	1,5684x10 ⁶	1,9766x10 ⁷
149	1,4406x10 ⁶	1,8911x10 ⁷
161	1,4498x10 ⁶	1,642x10 ⁷
173	1,4192x10 ⁶	1,309x10 ⁷
186	1,5657x10 ⁶	9,4237x10 ⁶
197	1,2108x10 ⁶	6,2487x10 ⁶
209	924040	4,3685x10 ⁶
223	701360	2,8851x10 ⁶
234	475180	1,9497x10 ⁶
246	407240	1,3496x10 ⁶
257	355530	908080
270	222310	665190
281	171090	443340
293	125730	310660
306	101180	202050
318	71574	150640
330	51471	112890
342	41596	75801
354	38615	53083
366	33592	38805
378	24421	32587
390	20060	27908
403	15646	24324
416	13342	19873
429	12311	16276
441	11157	14064
452	10278	13702
464	9392	11665
476	9674,8	9107,2
489	8020	8923,3
501	7015,7	8269,3
514	6666,4	7988,7
526	7335,9	6091,6
538	4876,3	6927,1
551	5910,1	5104,8
563	4547,6	5279,3
576	4037,1	5046,6
587	3671,9	3995,2
600	3675,7	3556,6
613	3667,2	3181,6
625	4117,1	2301,6
636	4563,4	1518,9
649	3237,4	2132,6