



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

Gustavo Palácio

Efeito da Adição de Níquel nas Propriedades Elétricas de Nanopós
de Niobato de Potássio e Estrôncio de Estrutura Tungstênio Bronze.

São José do Rio Preto
2013

Gustavo Palácio

Efeito da Adição de Níquel nas Propriedades Elétricas de Nanopós
de Niobato de Potássio e Estrôncio de Estrutura Tungstênio Bronze.

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”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi

São José do Rio Preto
2013

Palácio, Gustavo.

Efeito da adição de níquel nas propriedades elétricas de nanapós de niobato de potássio e estrôncio de estrutura tungstênio bronze / Gustavo Palácio. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2013.

177 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Silvania Lanfredi

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Físico-química. 2. Espectroscopia de impedância. 3. Cerâmica - Propriedades elétricas. 4. Niobatos. 5. Estrôncio. I. Lanfredi, Silvania. II. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU - 544

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE

Campus de São José do Rio Preto - UNESP

Gustavo Palácio

Efeito da Adição de Níquel nas Propriedades Elétricas de Nanopós de Niobato de Potássio e Estrôncio de Estrutura Tungstênio Bronze.

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”, Campus de São José do Rio Preto.

Banca Examinadora

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

Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino
UNESP – Presidente Prudente

Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno
UNESP – Araraquara

São José do Rio Preto
20 de março 2013

Dedico este trabalho aos meus pais Leandro e Elisabete, pelo amor incondicional, apoio e pela confiança depositada em mim.

Dedico também a meu irmão Vinicius Palácio que sempre acreditou no meu potencial, A minha orientadora e amiga Profª Drª. Silvania Lanfredi e a memória do grande amigo Diego Henrique Moreli de Gênova.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me ouvir nos momentos mais difíceis, pelo constante apoio e por me confiar a realização deste trabalho.

Aos meus pais Leandro. S. Palácio e Elisabete Teruel por permitirem e incentivarem os meus estudos, onde sem o apoio deles nada disto seria possível.

Ao meu irmão Vinícius Palácio, por dividir comigo todas as alegrias e tristezas de nossas vidas tornando sempre o fardo mais leve de se carregar.

A minha orientadora Professora Doutora Sylvania Lanfredi, pela excepcional orientação, pelo apoio incondicional e por acreditar em mim nos momentos mais difíceis destes dois anos de mestrado, além da grande amizade que nasceu durante esse período.

Ao Professor Doutor Marcos Augusto de Lima Nobre, pela contribuição para a elaboração deste trabalho.

Agradeço a banca examinadora constituída pelos professores Dr. Carlos José Leopoldo Constantino, Dr. Paulo Roberto Bueno, Dr^a Ana Maria Pires e Dr. Emerson Rodrigues de Camargo, pelas valiosas contribuições

Agradeço ao Prof. Dr. Neri Alves e a amiga Glenda Gonçalves de Souza pela disposição em ajudar com as fotos da microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço ao Prof. Dr. Silvio Rainha e ao seu grupo de pesquisa pela disposição em ajudar com o equipamento de Análise Térmica.

A CAPES, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

Aos amigos do LaCCeF, Eliane, Fábio, Manoela, Eliára, Paula, Maikon, Grazielli, Caio, Fernando e Alan, pelas ótimas experiências vividas em nossas viagens, ótimo convívio, conversas divertidas, pelo apoio e incentivo para continuar seguindo em frente, com vocês os dias no laboratório foram muito mais agradáveis.

Gostaria de agradecer em especial a Lu (Luciana M. Bernal) que sempre me colocou para cima, nunca me deixou desistir, e sempre me ouviu quando era necessário desabafar, obrigado pelo apoio e pelo carinho em todos os momentos.

Aos meus amigos/irmãos Césão (César Sanfins Cascioli) e Aventura (Jorge Setter), por contribuírem no meu crescimento pessoal.

Ao meu querido veterano Catarro (Rafael Dias do Espírito Santo) por todos os ensinamentos e vivências que eu pude compartilhar com ele na época de graduação e de mestrado, sem contar que se não fosse por ele e pelos cafezinhos diários, eu já teria defendido minha dissertação há muito tempo.

Ao grande amigo Tony Dadamos pelas risadas, estudos e pela amizade inigualável construída ao longo destes anos.

Aos amigos Sérgio Gibim e Leonardo Caldeira (Biffe) por todos os momentos felizes de companheirismos que tivemos.

A todos os integrantes que passaram e/ou permanecem na república 4x4, Diego, Avental, Césão, Peitinho, Tony, Bruno, Breno, Ramona, Acetona, Negona, Bixão, Joaquim, Pingadinho, Bambam, Iracema, Ex, Punha, Porps, Mirassol, Dinei, Batata, Rodolfo, Abraão, Raoni, Thiago e Raimunda, eu nunca me esquecerei de vocês.

A toda equipe da Bateria Furiosa (em especial a Diretoria da Bateria 2011/12, Heitor, Pulga, Lu, She, Akemi, Thi e Dersão) por me proporcionarem momentos de extrema alegria e o sentido da palavra determinação.

A família Rugby (Cowboys Rugby) de Presidente Prudente, por me mostrarem o valor da amizade, do companheirismo, e que o mais forte necessariamente não é o campeão.

Aos professores da FCT/UNESP do Departamento de Física, Química e Biologia que contribuíram direta e indiretamente para a minha formação, em especial ao Professor Doutor Homero Marques Gomes, pelas boas conversas e ensinamentos de vida.

I would like to thank the teachers from Cultura Inglesa, Nádia Endo, Gabriela Vieira, Lu Coladello, Ana Claudia and Paula who helped me with English, I managed to get this so far thanks to them.

Gostaria de agradecer a todos os funcionários da FCT/UNESP em especial ao técnico Paulão, a secretária Juvanir e a funcionária Dona Margarida que contribuíram de uma forma muito especial para que eu chegasse até aqui.

E eu gostaria de fazer um agradecimento especial a memória do grande amigo Diego Henrique Moreli de Gênova, primeiro autor desta dissertação de mestrado que eu tive a honra de poder finalizá-lo, obrigado por tudo que você me ensinou em vida, tenha a certeza de que vou levar tudo o que foi aprendido para o resto da minha vida, sempre trabalhando com muita humildade, dedicação e ajudando o próximo. Obrigado Diego, e este trabalho é para você.

“...Verás que um filho teu não foge a luta...”

Joaquim O. D. Estrada

RESUMO

Este projeto envolve a preparação e a caracterização estrutural e elétrica de nanopós de óxidos ferroelétricos semicondutores de niobato de potássio e estrôncio e de suas soluções sólidas dopadas com cátions níquel. A partir da estrutura hospedeira tungstênio bronze (TB) do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foram estudadas as soluções sólidas contendo átomos de níquel: $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $0,25 \leq x \leq 1$ preparadas por síntese química, utilizando o método Poliol Modificado. A decomposição térmica dos pós precursores de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas foi analisada por análise térmica gravimétrica (ATG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A caracterização estrutural do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (I.V.), para análise das ligações químicas, e por difração de raios X. Os parâmetros estruturais foram determinados a partir do refinamento dos difratogramas pelo Método de Rietveld, usando o programa Fullprof. O melhor refinamento foi obtido com os sítios pentagonais ($4c(x, x+1/2, z)$) ocupados com iguais quantidades de K^+ e Sr^{2+} , os tetragonais ($2a(0,0,z)$) por Sr^{2+} e os sítios octaédrais por cátions Nb^{5+} e Ni^{2+} . De acordo com os dados do refinamento estrutural, as soluções sólidas apresentaram grupo espacial P4bm. Este grupo é não-centrossimétrico, o qual leva o desenvolvimento de um grau intrínseco de ferroeletricidade. A partir dos parâmetros cristalográficos foi simulada a estrutura cristalina e determinada a polarização espontânea dos sistemas investigados com base no deslocamento atômico (Δz) do átomo de Nb (nióbio), no plano z, da posição central do octaedro $[\text{NbO}_6]$. Com o aumento da concentração de cátions Ni^{2+} na estrutura hospedeira houve um aumento do caráter iônico, resultante da diminuição da ligação covalente Nb-O. A diminuição do caráter covalente levou a uma diminuição do valor da polarização espontânea das soluções sólidas dopadas com Ni^{2+} , quando comparadas com a estrutura hospedeira. A caracterização elétrica foi realizada em pós compactados na forma de pastilha, utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância, em um ciclo térmico, desde a temperatura ambiente até 670°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 e contorno de grão do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas, em função da temperatura. O $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ mostrou para $T \leq 140^\circ\text{C}$ um comportamento tipo metálico e para $T \geq 185^\circ\text{C}$ um comportamento semicondutor, com o aumento da temperatura de medida. Um comportamento semelhante foi observado para as soluções sólidas dopadas com níquel. Porém, na região de alta temperatura ($T \geq 210^\circ\text{C}$) foram identificados dois valores de energia de ativação (E_a) para o comportamento semicondutor. As curvas de condutividade mostraram uma direta correlação com o aumento da concentração de íons Ni^{2+} e a diminuição da concentração dos portadores de carga. O comportamento dielétrico do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas foi investigado em função da temperatura e da frequência de medida. A curva da permissividade dielétrica do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ mostrou uma Temperatura de Curie (T_c) em torno de 159°C , durante o aquecimento, e em torno de 173°C durante a etapa de resfriamento, mostrando a presença de uma histerese térmica. Com o aumento da concentração de níquel, na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, foi observado uma diminuição da temperatura de Curie, acompanhada de uma diminuição dos valores de polarização espontânea.

Palavras-chave: $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$; Soluções sólidas; Estrutura Tungstênio Bronze; Caracterização Estrutural; Espectroscopia de Impedância; Propriedades Elétricas; Propriedades Dielétricas.

ABSTRACT

In this work were investigated the synthesis and the structural and electrical characterization of nanopowders of ferroelectrics semiconductors ceramics of niobate of potassium and strontium and their Ni-doped solid solution. From the host structure with tetragonal tungsten bronze TB-type structure of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, their Ni-doped solid solution $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ where $0,25 \leq x \leq 1$, prepared by a chemical synthesis route, employed by Modified Pöhl method will be investigated. The thermal decomposition of precursor powders of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ and their solid solutions was performed by Thermogravimetric (TGA) and Differential scanning calorimetry (DSC) analysis. The structural characterization of the host structure and their Ni-doped solid solutions was carried out by infrared spectroscopy (IR), for the chemical bonds analysis, and X-ray diffraction. Structures were refined according to the Rietveld method using the Fullprof program. The best theoretical adjustment was obtained assuming that each pentagonal site ($4c(x, x+1/2, z)$) was statistically occupied by equal quantities of K^+ and Sr^{2+} ions, the tetragonal site ($2a(0,0,z)$) occupied by a Sr^{2+} ion and the octahedron site occupied by Nb^{5+} e Ni^{2+} ions. According to refinement results, the host structure and Ni-Doped solid solution present the space group $P4bm$. This is a noncentrosymmetric polar group, which leads to the development of an intrinsic degree of ferroelectricity. From the crystallographic parameters was simulated the crystalline structure and determined the spontaneous polarization for $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ and $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ systems based on the atomic displacement (Δz) of Nb (niobium) atom, in the z plane, from the central position of the $[\text{NbO}_6]$ octahedron. With concentration increasing of Ni^{2+} ions in the host structure there was an increase in the ionic character resulting from decreased of Nb-O covalent bond. The decrease of covalent character led to a decrease of the spontaneous polarization value of Ni-doped solid solutions, when compared with the host structure. Electrical measurements were carried out in powders pressed into pellet form by impedance spectroscopy, in a thermal cycle, since room temperature up to 670°C , in the frequency range from 5 Hz to 13 MHz. From impedance spectroscopy technique were determined the grain and grain boundary conductivities. The $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ host structure showed at temperature below 140°C a metallic behavior and above 185°C a semiconductor behavior with temperature increasing. Similar behavior was observed for Ni-doped solid solutions. However, for the semiconductor like ($T \geq 210^\circ\text{C}$), the Ni-doped solid solutions showed two activation energy values. The conductivity curves showed a direct correlation with concentration increasing of the Ni^{2+} ions and the concentration decreasing of charge carriers. The dielectric behavior of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ and their solid solutions was investigated as a function of temperature and frequency of measurement. The dielectric permittivity curve of the $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, in the heating cycle, showed a maximum assigned to the Curie temperature (T_C) at 159°C and an increase of T_C to 173°C during the cooling cycle, showing a thermal hysteresis. Similar behavior was observed for Ni-doped solid solutions. With increasing of the nickel concentration in the $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ host structure was observed a decrease of the Curie temperature followed by a decrease of the spontaneous polarization.

Keywords: $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$; Solid solution; Tetragonal tungsten bronze structure; Structural characterization; Impedance spectroscopy, Electrical properties; Dielectric properties.

ÍNDICE DE FIGURAS

1	a) Octaedro com o átomo metálico B centralizado, mostrando que $T > T_c$. b) Visão lateral do octaedro BO_6 com o átomo metálico B deslocado da posição central ao longo do eixo “c”, $T < T_c$	4
2	Evolução da permissividade real em função da temperatura em uma frequência determinada.....	5
3	Deslocamento de cátions e ânions em direções opostas sobre efeito de um campo elétrico externo em uma polarização (a) eletrônica, (b) iônica, (c) orientação dipolar e (d) em cargas espaciais.....	7
4	Variação da constante dielétrica em função da frequência de alternância do campo elétrico externo. As contribuições dos mecanismos de polarização são identificadas de acordo com a faixa de frequência.....	8
5	Variação da permissividade (ϵ' , ϵ'' , $1/\epsilon'$) em função da temperatura, em uma faixa de frequência determinada.....	12
6	Representação das bandas de energia para (a) um isolante, (b) um metal e (c) um semiconductor.....	14
7	Representação dos sítios cristalográficos da estrutura tungstênio bronze. (A, B e C correspondem aos sítios catiônicos, ocupados geralmente por metais alcalinos e alcalinos terrosos e M ao sítio ocupado por nióbio).....	19
8	Representação da estrutura TB ao longo do eixo z para o $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ e os sítios A, B e C formando cavidades pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente, ao longo do eixo z.....	20
9	Sítios octaedros do $[Nb(II)O_6]$ e $[Nb(III)O_6]$	21
10	Diagrama de impedância com o seu ângulo de descentralização β e seu respectivo CEE.....	34
11	Diagrama de impedância e circuito elétrico equivalente de um material policristalino, mostrando a contribuição intragranular (R_g), intergranular (R_{cg}) e da polarização do eletrodo.....	37
12	Termogravimetria (TG), primeira derivada da Termogravimetria (DTG) e a Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) do a do $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$	41
13	Forno utilizado para a calcinação do precursor do $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$. a) Forno fechado e b) Forno aberto.....	43
14	Gráfico para o ciclo térmico, processo de pré-calcinação do pó de $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$	43
15	Fluxograma da preparação dos precursores das soluções sólidas de $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$ pelo Método Poliol Modificado.....	44
16	Forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI utilizado para a calcinação do pó precursor do $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, em diversas temperaturas e tempos de tratamento térmico.....	45
17	Esquematização para calcular o valor de ρ_{exp} das pastilhas tratadas termicamente a $1150^\circ C$ por 2 horas.....	47
18	Espectrofotômetro utilizado para medidas de absorção na região do infravermelho dos pós dos sistemas $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$	50
19	Difratômetro utilizado para medidas de difração de raios X dos pós dos sistemas $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$	52
20	Diagrama de impedância da estrutura hospedeira do $KSr_2Nb_5O_{15}$ obtido a $547^\circ C$	56
21	a) Analisador de impedância utilizado para medidas elétricas das soluções sólidas de $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$. b) Cella utilizada para a realização das medidas elétricas em diferentes temperaturas.....	58
22	Esquematização da célula de medida (a) Célula inteira e (b) parte inferior da célula de	

medida.....	59
23 Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para os precursores das soluções sólidas: (a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, (b) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, (c) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e (d) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	61
23 Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para os precursores das soluções sólidas: (e) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_1\text{Nb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	62
24 Curva calorimétrica (DSC) para os pós precursores dos sistemas: (a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e (b) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	62
24 Curva calorimétrica (DSC) para os pós precursores dos sistemas: (c) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$, (d) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ e (e) $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$	63
25 Micrografia eletrônica de varredura para a superfície da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	64
26 Micrografia eletrônica de varredura para a superfície da solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	65
27 Micrografia eletrônica de varredura para a superfície da solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	65
28 Micrografia eletrônica de varredura para a superfície da solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	66
29 Micrografia eletrônica de varredura para a superfície d da solução sólida do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$	66
30 Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para estrutura hospedeira $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 550°C, 750 °C, 950 °C e 1150°C por 1 hora.....	67
31 Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para a solução sólida $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$. Sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 550°C, 750 °C, 950 °C e 1150°C por 1 hora.....	68
32 Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para a solução sólida $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$. Sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 550°C, 750 °C, 950 °C e 1150°C por 1 hora.....	68
33 Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para a solução sólida $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$. Sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 550°C, 750 °C, 950 °C e 1150°C por 1 hora.....	69
34 Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para a solução sólida $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$. Sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 550°C, 750 °C, 950 °C e 1150°C por 1 hora.....	69
35 Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 900 a 400 cm^{-1} , para as soluções sólidas: (a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, (b) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, (c) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$, (d) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ e (e) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. Calcinados a 1150 °C por 12 horas..	71
36 Espectro de absorção na região do infravermelho da estrutura hospedeira $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e seu respectivo ajuste teórico.	73
37 Espectro de absorção na região do infravermelho da solução sólida $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ e seu respectivo ajuste teórico.	74
38 Espectro de absorção na região do infravermelho da solução sólida $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e seu respectivo ajuste teórico.	75
39 Espectro de absorção na região do infravermelho da solução sólida $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ e seu respectivo ajuste teórico.	76
40 Espectro de absorção na região do infravermelho da solução sólida $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ e seu respectivo ajuste teórico.	77
41 $\text{Nb}(1)\text{O}_6$ e $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ para a estrutura TB do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	79
42 Difrátogramas de raios X do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 350 °C a 1150 °C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio....	80
43 Difrátogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$,	

	sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 350 °C a 1150 °C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.....	81
44	Difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 350 °C a 1150 °C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.....	81
45	Difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 350 °C a 1150 °C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.....	82
46	Difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 350 °C a 1150 °C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.....	82
47	Difratogramas de raios X do pó precursor (a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, obtido a 1150 °C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.....	84
47	Difratogramas de raios X do pó precursor (b) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ e (c) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$, obtido a 1150 °C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.....	85
47	Difratogramas de raios X do pó precursor (d) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ e (e) $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$, obtido a 1150 °C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.....	86
48	Difratograma de raios X para a solução sólida do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ obtidos a 1150 °C por 12 horas indexados pelas Fichas JCPDS 34-0108 e 17-0179.....	87
49	Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.....	89
50	Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	90
51	Representação dos sítios octaédricos Nb(1) O_6 e Nb(2) O_6 do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	91
52	Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com níquel ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$) calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.....	92
53	Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com níquel ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$) calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.....	93
54	Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com níquel ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$) calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.....	93
55	Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com níquel ($\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$) calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.....	94
56	Variação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária com o grau de dopagem de cátions Ni^{2+} na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	97
57	Representação da estrutura TB da solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	99
58	Representação da estrutura TB da solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	99
59	Representação esquemática da estrutura TB do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	100
60	Representação esquemática da estrutura TB da solução sólida do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$	100
61	Representação esquemática de um sítio octaédrico: (a) Sítio octaédrico do $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]$ e (b) Sítio octaédrico do $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$	101
62	Ficha JCPDS 34-0108 do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	106
63	Gráficos de Williamson-Hall para todos os planos de difração $\{h,k,l\}$ para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1	107
64	Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) $(h,0,0)$, (b) $(cte,k,0)$ e (c) $(0,0,l)$ para a	

	estrutura hospedeira $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	109
65	Gráfico de Willianson-Hall no plano (a) (h,0,0), (b) (cte,k,0) e (c) (0,0,l) para a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	110
66	Gráfico de Willianson-Hall no plano (a) (h,0,0), (b) (cte,k,0) e (c) (0,0,l) para a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	110
67	Gráfico de Willianson-Hall no plano (a) (h,0,0), (b) (cte,k,0) e (c) (0,0,l) para a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	111
68	Gráfico de Willianson-Hall no plano (a) (h,0,0), (b) (cte,k,0) e (c) (0,0,l) para a solução sólida do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$	111
69	Evolução da microdeformação e do tamanho médio de cristalito com a concentração de níquel em mols na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	113
70	Diagramas de impedância do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtidos em um ciclo térmico em várias temperaturas de medida.....	115
71	Ajuste teórico do diagrama de impedância do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 547 °C com seu respectivo circuito elétrico equivalente.....	117
72	Diagramas de impedância da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos em um ciclo térmico a: a) 99 °C, b) 199 °C, c) 299 °C, d) 405 °C, e) 502 °C e f) 605 °C.....	119
73	Diagramas de impedância da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos em um ciclo térmico a: c) 299 °C, d) 405 °C, e) 500 °C e f) 600 °C.....	120
74	Diagramas de impedância da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos em um ciclo térmico a: c) 299 °C, d) 405 °C, e) 500 °C e f) 600 °C.....	121
75	Ajuste teórico do diagrama de impedância do (a) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 540 °C (b) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 550 °C e (c) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 555 °C, com seus respectivos circuitos elétricos equivalentes.....	124
76	Diagrama de Arrhenius para a condutividade do grão em um ciclo térmico de medida (aquecimento e resfriamento) da temperatura ambiente até 650 °C para o (a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e (b) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	128
76	Diagrama de Arrhenius para a condutividade do grão em um ciclo térmico de medida (aquecimento e resfriamento) da temperatura ambiente até 650 °C para o (c) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e (d) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	129
77	Constante dielétrica ϵ_s da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em função da temperatura durante as etapas de aquecimento e resfriamento.	132
78	Constante dielétrica ϵ_s da estrutura $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ em função da temperatura durante as etapas de aquecimento e resfriamento.	133
79	Constante dielétrica ϵ_s da estrutura $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ em função da temperatura durante as etapas de aquecimento e resfriamento.	134
80	Constante dielétrica ϵ_s da estrutura $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ em função da temperatura durante as etapas de aquecimento e resfriamento.	134
81	Variação de ϵ'' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.....	136
82	Variação de ϵ' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.....	138
83	Variação da tangente de perdas da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ com a temperatura a várias frequências.	139
84	Variação de ϵ'' com a temperatura para a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.....	140
85	Variação de ϵ'' com a temperatura para a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.....	141
86	Variação de ϵ'' com a temperatura para a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.....	142
87	Variação de ϵ' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.....	144

88	Variação de ε' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.....	145
89	Variação de ε' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.....	146
90	Variação da tangente de perdas das soluções sólidas de (a) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, (b) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e (c) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$, calcinados a 1150 °C por 12 horas, com a temperatura a várias frequências.	147
91	Valores da Temperatura de Curie (T_c) obtidos a partir ε' vs. T (°C) e da componente real da permissividade (ε'') para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde x = 0; 0,25; 0,5 e 0,75 em 1 ciclo térmico de medida.	148
92	Valores da Temperatura de Curie (T_c) obtidos a partir da ε_s vs. T(°C); ε' vs. T(°C) para a etapa do aquecimento e ε' vs. T(°C) para a etapa do resfriamento, para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde x = 0; 0,25; 0,5 e 0,75.....	149

ÍNDICE DE TABELAS

1	Localização de alguns íons ou grupamentos químicos nos diferentes sítios cristalográficos da estrutura (TB).....	22
2	Lista de valores da energia de ativação de alguns materiais cerâmicos, com estrutura tungstênio bronze (TB).....	25
3	Lista de valores da temperatura de Curie (T_c) e da permissividade máxima ($\epsilon_{\max}$) de alguns materiais cerâmicos, com estrutura tungstênio bronze (TB).....	28
4	Relação entre as funções derivadas da impedância.....	34
5	Tabela contendo os circuitos elétricos equivalentes, o diagrama de impedância e o material associado a cada espectro de impedância modulado pelo CEE.....	36
6	Procedência e características dos reagentes de partida utilizados na preparação das soluções sólidas.....	40
7	Temperaturas e tempo utilizados nas calcinações das soluções sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$; a partir de seus respectivos precursores.....	46
8	Valores da densidade relativa dos pós compactados de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5$ e $0,75$ em relação à densidade teórica.....	48
9	Valores de λ , $\bar{\nu}$ e ν nas regiões do infravermelho próximo, médio e longe.....	50
10	Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$ sem tratamento térmico e tratados termicamente a $550, 750, 950$ e 1150°C	70
11	Tabela contendo o número de onda associado a cada estrutura referente ao material $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1	72
12	Tabela contendo os valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro da estrutura hospedeira $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	73
13	Tabela contendo os valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro da solução sólida $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	74
14	Tabela contendo os valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro da solução sólida $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	75
15	Tabela contendo os valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro da solução sólida $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	76
16	Tabela contendo os valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro da solução sólida $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$	77
17	Dados cristalográficos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ de acordo com a Ficha JCPDS 34-0108.....	88
18	Dados estruturais e índices de refinamento do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	89
19	Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 12 horas em atmosfera de oxigênio.....	91
20	Dados estruturais e índices de refinamento dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos pelo método poliol modificado e calcinados a 1150°C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.....	95
21	Dados estruturais e índices de refinamento do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$, obtido pelo método poliol modificado e calcinados a 1150°C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.....	96
22	Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do	

	KSr ₂ (Ni _{0,25} Nb _{4,75})O _{15-δ} tratado termicamente por 12 hora em atmosfera de oxigênio.....	102
23	Valores de $\Delta z(\text{Nb}_2)$ e P_E para as soluções sólidas de KSr ₂ (Ni _x Nb _{5-x})O _{15-δ} , onde x = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1.....	104
24	Tamanho Médio de Cristalito calculado pela equação de Scherrer para as soluções sólidas de KSr ₂ (Ni _x Nb _{5-x})O _{15-δ} , onde x = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0.....	105
25	Microdeformação média (ϵ_m) e correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para todos os planos (h,k,l), para as soluções sólidas de KSr ₂ (Ni _x Nb _{5-x})O _{15-δ} , onde x = 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1.....	108
26	Valores das microdeformações para os planos (h,0,0), (cte,k,0) e (0,0,l).....	112
27	Valores da resistência do grão e do contorno de grão do KSr ₂ Nb ₅ O ₁₅ obtidas no ciclo térmico de medida.....	118
28	Valores do fator geométrico para as soluções sólidas de KSr ₂ (Ni _x Nb _{5-x})O _{15-δ} onde x = 0,25; 0,5 e 0,75.....	119
29	Valores da resistividade do grão e do contorno de grão para a solução sólida do KSr ₂ (Ni _{0,25} Nb _{4,75})O _{15-δ} obtidos em um ciclo térmico de medida.....	125
30	Valores da resistividade do grão e do contorno de grão para a solução sólida do KSr ₂ (Ni _{0,5} Nb _{4,5})O _{15-δ} obtidos em um ciclo térmico de medida.....	125
31	Valores da resistência do grão e do contorno de grão para a solução sólida do KSr ₂ (Ni _{0,75} Nb _{4,25})O _{15-δ} obtidos em um ciclo térmico de medida.....	126
32	Valores da Energia de Ativação E_a obtidos em diferentes regiões de temperaturas para o KSr ₂ (Ni _x Nb _{5-x})O _{15-δ} onde x = 0; 0,25; 0,5 e 0,75.....	130
33	Tabela contendo os valores de $\epsilon'_{\max}$ e de T_c para as soluções sólidas de KSr ₂ (Ni _x Nb _{5-x})O _{15-δ} , onde x = 0,25; 0,5 e 0,75.....	143

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro de rede
A	Área
b	Parâmetro de rede
c	Parâmetro de rede
C_g	Capacitância do grão
C_{cg}	Capacitância do contorno de grão
C_s	Capacitância específica
d	Diâmetro
d	distancia interplanar
D	Tamanho médio de cristalito
e^-	Elétron
E	Campo Elétrico
E_a	Energia de ativação
E_g	Energia de banda proibida
eV	Eletro-volts
f	Frequência
F	Energia livre de Landau
g	Gramas
$-Im(Z)$	Parte imaginária da impedância
j	Operador complexo
JCPDS	International Centre for Diffraction Data
k	Constante de Boltzman ($8,614 \times 10^{-5} eV.T^{-1}$)
K	Kelvin
K	Fator geométrico
min	minutos
ml	mililitros
MM	Massa molecular
Hz	Hertz
KHz	Kilo Hertz
MHz	Mega Hertz
l	Espessura da pastilha
N_a	Número de Avogrado
NTC	<i>Negative Temperature Coefficient</i> (Coeficiente de temperatura negativa)
$\vec{P}_c$	Polarização em cargas espaciais definidas pelo contorno de grão
$\vec{P}_D$	Polarização de Deslocamento
P_E	Polarização Espontânea
$\vec{P}_e$	Polarização eletrônica
$\vec{P}_i$	Polarização iônica
$\vec{P}_o$	Polarização orientação dipolar
$\vec{P}_t$	Polarização Total
r	Raio
R_g	Resistência do grão
R_{cg}	Resistência do contorno de grão
$Re(Z)$	Parte real da impedância
RC	Circuito em paralelo (resistência e capacitância)
s	Segundos
S	Área do eletrodo

T	Temperatura
T_c	Temperatura de Curie
T_0	Temperatura de Curie-Weis
TB	Tungstênio bronze
UHF	<i>Ultra High Frequency</i> (Frequência Ultra Alta)
V_o	Vacância de oxigênio
V_o^+	Vacâncias de oxigênio carregadas com uma carga positiva
V_o^{++}	Vacâncias de oxigênio carregadas com duas cargas positivas
V_{exp}	Volume experimental da pastilha
V_t	Volume teórico da célula unitária
$\text{sen}\theta$	Seno do ângulo de difração
$\text{cos}\theta$	Cosseno do ângulo de difração
$\text{tan}\delta$	Tangente de perdas
°	Grau
°C	Grau Celsius
α	Coefficiente de temperatura da resistividade
β	Parâmetro característico de um termistor
β	Largura a meia altura
δ	Compensação de carga para manter a eletroneutralidade
ϵ_0	Permissividade no vácuo ($\epsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)
ϵ'	Permissividade Real
ϵ''	Permissividade Imaginária
ϵ_{max}	Permissividade máxima
ϵ_s	Permissividade específica
η	Perda da ordem
θ	Ângulo de difração
λ	Comprimento de onda
π	Número irracional “pi”
ρ_{exp}	Densidade experimental
ρ_t	Densidade teórica
σ_0	Fator pré-exponencial
σ_s	Condutividade específica
ω	Frequência angular
>	Maior que
$\geq$	Maior ou igual a
<	Menor que
$\leq$	Menor ou igual a

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Estrutura dos Materiais Ferroelétricos	2
2.2 Resposta do Material ao Campo Elétrico	4
2.3 Diferentes Tipos de Polarização.	5
2.4 Permissividade e Perdas Dielétricas	9
2.4.1 Transições de Fase	11
2.4.1.1 Teoria de Landau	12
2.5 Condutividade Elétrica	13
2.6 Defeitos em Cristais	14
2.6.1 Defeitos do Tipo Vacâncias de Oxigênio, Relacionados à Estrutura Tungstênio Bronze	17
2.7 Estrutura tipo-Tungstênio Bronze (TB)	19
2.8 Propriedades de Materiais de Estrutura Tungstênio Bronze	23
2.8.1 Propriedades Elétricas de Materiais de Estrutura Tungstênio Bronze	24
2.8.2 Propriedades Dielétricas de Materiais de Estrutura Tungstênio Bronze	26
2.9 Processamento de pós Cerâmicos	28
2.9.1 Método de Combustão Modificado	29
2.9.2 Método Poliol Modificado	29
2.10 Espectroscopia de Impedância	31
2.10.1 Funções Relacionadas à Impedância	32
2.10.2 Análise do Diagrama de Impedância	34
2.11 OBJETIVOS	38
2.11.1 Objetivo Geral	38
2.11.2 Objetivos Específicos	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	40
3.1 Síntese	40
3.1.1 Cálculo do Número de Moléculas de Água no Óxido de Nióbio	41
3.1.2 Síntese do Precursor da Fase $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1	42
3.1.3 Calcinação das Soluções Sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1	45
3.1.4 Compactação dos Pós de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5$ e $0,75$	46
3.1.4.1 Cálculo da Densidade Relativa das Pastilhas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5$ e $0,75$	47
3.2 Métodos de Caracterização	48
3.2.1 Análise Térmica	49

3.2.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	49
3.2.2.1	Análise dos Espectros de Infravermelho	51
3.2.3	Difração de Raios X	51
3.2.3.1	Calculo do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede	52
3.2.3.2	Método de Rietveld.....	53
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	55
3.2.5	Espectroscopia de Impedância.....	55
3.2.5.1	Célula de Medida.....	58
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1	Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos Pós Precusores das Soluções Sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1	60
4.2	Análise Microestrutural do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de Suas Soluções Sólidas Dopadas com Níquel de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1	64
4.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.	67
4.3.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho para os Pós Precusores das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 Calcinaados em Diferentes Temperaturas por 1 Hora.	67
4.3.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho para os Pós Precusores das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ na Região Ampliada de 400 a 900 cm^{-1}	71
4.3.2.1	Análise Quantitativa dos Espectros de Infravermelho	72
4.4	Caracterização Estrutural das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 por Difração de Raios X.....	80
4.4.1.	Análise por Difração de Raios X do Pó Precursor das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 Tratado Termicamente a Várias Temperaturas por 1 Hora.....	80
4.4.2.	Análise por Difração de Raios X do Pó Precursor das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 Calcinaados a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ Durante Diferentes Tempos de Tratamento Térmico	84
4.4.3	Refinamento Estrutural do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	88
4.4.4	Refinamento Estrutural das Soluções Sólidas Dopadas com Níquel de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1	92
4.4.5	Determinação do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede para os Pós Precusores de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das suas Soluções Sólidas Dopadas com Níquel. ...	104
4.4.5.1	Evolução do Tamanho Médio de Cristalito dos Pós das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$	104
4.4.5.2	Evolução da Microdeformação da rede dos Pós das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$	105
4.4.5.3	Correlação entre o Tamanho Médio de Cristalito e a Microdeformação da Rede dos Pós das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$	113

4.5 Caracterização Elétrica do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$	114
4.5.1 Comportamento Elétrico do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	114
4.5.2 Comportamento Elétrico das Soluções Sólidas Dopadas com Níquel de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$	118
4.5.3 Condutividade Elétrica, na Forma de Pastilhas, das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5$ e $0,75$	127
4.6 Propriedades Dielétricas da Estrutura Hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas Soluções Sólidas Dopadas com Níquel onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$	132
4.6.1 Variação da Constante Dielétrica do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em Diferentes Frequências	135
4.6.2 Variação da Constante Dielétrica das Soluções Sólidas do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ a Frequência Fixa.....	139
5. CONCLUSÕES	149
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	152
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
8. ANEXOS	166

1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta da ferroeletricidade em BaTiO_3 , um grande número de trabalhos tem sido desenvolvido sobre óxidos ferroelétricos para aplicações tecnológicas e industriais. Nos últimos anos, pesquisas tem sido realizadas para o desenvolvimento de novos materiais ferroelétricos, isentos de chumbo, *lead-free*, como materiais alternativos, em substituição aos materiais contendo chumbo, como o $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ¹.

Óxidos ferroelétricos, contendo chumbo, têm sido utilizados pela indústria eletroeletrônica como atuadores, transdutores e outros componentes eletromecânicos, em função de suas propriedades piezoelétricas. Entretanto, a toxicidade do chumbo tem levado ao aumento da demanda por materiais alternativos, menos agressivos ao ambiente. Assim, novos materiais isentos de chumbo como os óxidos de estrutura tipo tungstênio bronze (TB), similar aos óxidos K_xWO_3 e Na_xWO_3 ($x < 1$), têm encontrado crescentes aplicações em tecnologia de ponta, seja como materiais monocristalinos ou policristalinos².

Nos últimos anos, óxidos niobatos isentos de chumbo, de estrutura tungstênio bronze (TB) e simetria tetragonal, como por exemplo, o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e o $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, têm despertado interesse, principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina³. Muitos niobatos do tipo TB têm sido desenvolvidos para aplicações ópticas⁴. Compostos à base de nióbio e metais alcalinos e alcalinos terrosos vêm sendo considerados um dos mais promissores entre os materiais ferroelétricos, entretanto, somente nos últimos anos eles têm atraído a atenção. Este fato sugere que existe um potencial para a descoberta de novos materiais ferroelétricos. Não somente o desenvolvimento de novos materiais é relevante, mas o monitoramento das propriedades destes materiais em escalas nanométricas é fundamental. Tal aspecto é relevante para o *design* de propriedades e novas tecnologias envolvendo cerâmicas nanométricas e/ou nanoestruturadas, capacitores multicamadas, compósitos polímero-cerâmica. De fato, nesta escala os “efeitos de tamanho”⁵ são relevantes sobre as propriedades estruturais⁶. Porém, a composição e a distribuição de cátions nos niobatos de estrutura TB têm forte influência também sobre as propriedades elétricas e dielétricas⁷. Além disso, outros fatores como o processamento, estequiometria, homogeneidade química, textura e densificação desses materiais podem influenciar suas propriedades

elétricas. Entre os óxidos de estrutura TB, o óxido niobato de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) tem atraído particular interesse. O $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ é um material ferroelétrico e pertence a uma classe de compostos cerâmicos que apresentam grande potencial de aplicação como dispositivos sensores, atuadores, memórias, transdutores, filtros e capacitores ⁸.

Neste trabalho, foram investigados as propriedades estruturais e elétricas de nanopós de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$, sintetizados pelo método poliol modificado. O comportamento elétrico das nanopartículas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5$ e $0,75$ foi investigado pela técnica de espectroscopia de impedância, no intervalo de frequência entre 5 Hz a 13 MHz, desde a temperatura ambiente até 670 °C. A caracterização elétrica mostrou-se inovadora, uma vez que, ainda não foi reportada na literatura a caracterização elétrica, por espectroscopia de impedância, de nanopartículas envolvendo as soluções sólidas de estrutura tungstênio bronze investigadas neste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Estrutura dos Materiais Ferroelétricos.

Desde a descoberta das propriedades ferroelétricas, uma grande gama de compósitos de estruturas similares e/ou diferentes foi estudada, a fim de se expandir o conhecimento sobre a ferroeletricidade. Este fenômeno, comum em alguns cristais, apresenta dipolos separados por uma pequena distância, que podem ser direcionados a uma mesma direção por intervenção de um campo elétrico externo. Este processo é denominado de polarização. De forma geral, um cristal pode ser definido como ferroelétrico se exibir uma polarização espontânea e uma reversibilidade dos dipolos elétricos na presença de um campo elétrico externo ⁹.

Compostos pertencentes à classe dos ferroelétricos (nome decorrente da analogia entre o comportamento elétrico dos materiais dielétricos e o comportamento magnético de materiais ferromagnéticos) são materiais dielétricos, que apresentam uma polarização espontânea e um efeito de histerese da polarização pelo campo elétrico externo aplicado. A polarização espontânea é definida pelo valor do momento de dipolo

por unidade de volume, ou o valor da carga por unidade de área de superfície em relação ao eixo perpendicular, ao eixo de polarização espontânea (P_E). Uma vez que as propriedades elétricas não se correlacionam com a estrutura cristalina, o eixo de polarização espontânea é muitas vezes uma direção cristalográfica de um monocristal. Um cristal que apresenta um eixo polar é característico de um efeito piezoelétrico. Neste sentido, um cristal apresenta uma polarização P_E ao longo deste eixo cristalográfico polar, onde o valor desta polarização depende da temperatura. Quando há variações de temperatura, ocorrem mudanças nos valores de densidade de carga superficiais, cujas faces apresentam-se perpendiculares apenas ao eixo polar.

Os materiais ferroelétricos caracterizam-se por não possuírem centro de simetria mostrando polarização elétrica espontânea, histerese elétrica, piezoeletricidade e transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Esses materiais apresentam uma temperatura de transição de fase característica, chamada de temperatura de Curie (T_C)¹⁰. Óxidos ferroelétricos apresentam a baixa temperatura ($T < T_C$) uma estrutura cuja simetria é não ideal ou assimetria (fase polar ou ferroelétrica). Esta polaridade surge devido a pequenos deslocamentos relativos de íons dentro da cela unitária, originando momentos de dipolos permanentes. A alta temperaturas ($T > T_C$), estes materiais apresentam uma estrutura de alta simetria (fase apolar ou paraelétrica). Para valores de temperatura superiores à Temperatura de Curie, ocorre o desaparecimento dos momentos de dipolo elétrico. Nessa estrutura o material encontra-se no estado paraelétrico, ou seja, seu átomo central encontra-se centrossimétrico em relação ao octaedro¹¹.

A partir da (Figura 1 a), pode-se observar que os átomos do elemento A ocupam os vértices do tetraedro enquanto os átomos de oxigênio (O) estão localizados nas faces do tetraedro formando uma estrutura octaedral. Para temperaturas acima da temperatura de Curie o átomo do elemento B está localizado no centro do octaedro e do tetraedro. Acima da temperatura de Curie não há formação de momento de dipolo resultante no material. Para temperaturas abaixo de T_C , (Figura 1 b) o átomo B sofre deslocamento ao longo do eixo “c” gerando densidades de carga nos oxigênios extremos do octaedro conferindo ao sistema um momento de dipolo resultante originando a propriedade de ferroeletricidade.

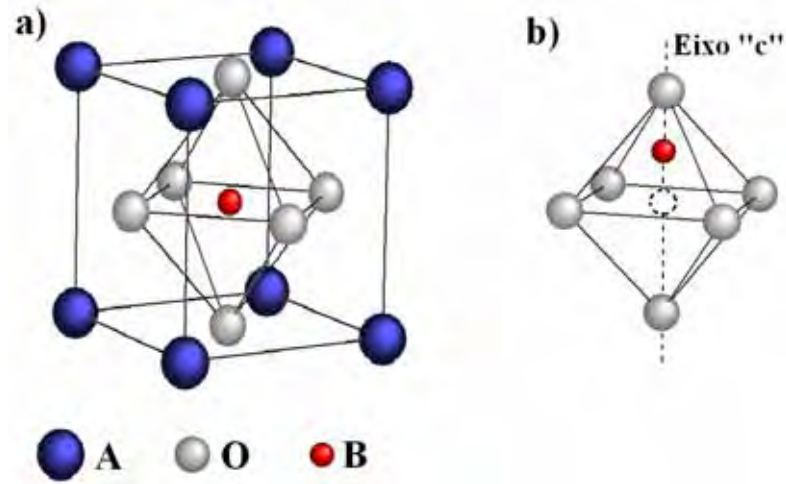


Figura 1: a) Octaedro com o átomo metálico B centralizado, mostrando que $T > T_c$. b) Visão lateral do octaedro BO_6 com o átomo metálico B deslocado da posição central ao longo do eixo “c”, $T < T_c$ ¹².

Dentre tantas estruturas com propriedades ferroelétricas atualmente conhecidas, alguns óxidos, como os das famílias tungstênio bronze, têm apresentado excelentes propriedades dielétricas, além de possuírem características piezoelétricas, piroelétricas, à temperatura ambiente¹³.

2.2 Resposta do Material ao Campo Elétrico

A transição de fase ferroelétrica-paraelétrica pode ser caracterizada por um máximo no valor da parte real da permissividade (ϵ') frente à temperatura, o que é representado pela T_c (Fig. 2). A parte decrescente da curva, a região paraelétrica, segue a lei de Curie-Weiss cuja fórmula é descrita abaixo:

$$\epsilon' = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad (1)$$

Onde C é a constante de Curie, T é a temperatura e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss. A parte independente da temperatura da equação (1) ϵ_0 pode ser negligenciada na maioria das vezes. Em geral, é importante realizar a distinção entre a temperatura de Curie-Weiss T_0 e a temperatura de Curie T_c ou temperatura de transição, sendo que T_0 é ligeiramente menor que T_c .

Este tipo de transição de fase é discutido em termos da dinâmica da rede cristalina, no qual este tipo de interação ocorre através da diminuição progressiva da frequência de vibração reticular onde na T_c a compensação entre interações elásticas de curto alcance e interações coulombianas de longo alcance provocam uma instabilidade na rede cristalina.

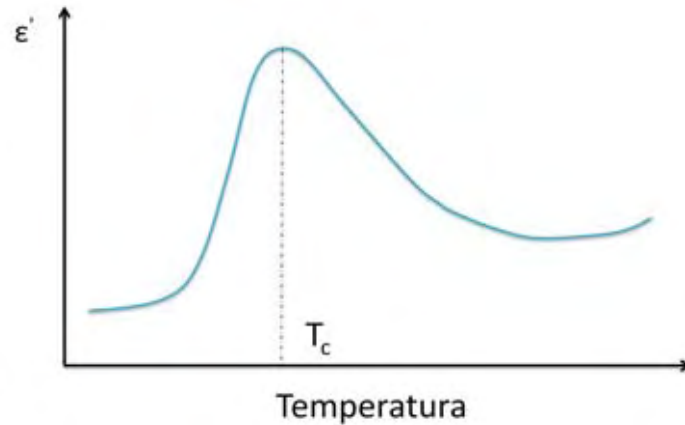


Figura 2: Evolução da permissividade real em função da temperatura em uma frequência determinada.

2.3 Diferentes Tipos de Polarização.

Quando um material é submetido a um campo elétrico externo, seus átomos ou moléculas sofrem um processo de polarização. Em um determinado valor de frequência, característico de cada material, os dipolos se reorientam no sentido do campo, e todos os mecanismos de polarização estão em um alinhamento permanente ou de forma induzida dos momentos de dipolo elétrico.

Momentos de dipolo, por sua natureza, reagem de forma diferente sob a ação do campo elétrico externo. Em geral, a polarização total ($\vec{P}_t$) de um material dielétrico resulta da contribuição destes diferentes mecanismos. A polarização total em um determinado material é igual à soma dos mecanismos de polarização, como na equação (2), sendo que, uma ou mais dos mecanismos de polarizações, podem estar ausente ou apresentar magnitude desprezível com relação aos demais ¹⁴:

$$\vec{P}_t = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_o + \vec{P}_c \quad (2)$$

onde $\vec{P}_e$, $\vec{P}_i$, $\vec{P}_o$ e $\vec{P}_c$ representam respectivamente, a polarização eletrônica, iônica, orientação dipolar e em cargas espaciais definidas pelo contorno de grão.

A polarização eletrônica ($\vec{P}_e$) é uma polarização onde, sobre influência de um campo elétrico E , o orbital eletrônico tende a se deformar, pois os elétrons são atraídos pelo polo positivo do campo e o núcleo é atraído através do polo negativo. Isto resulta em uma deslocação dos elétrons em relação ao núcleo, resultando na formação de um dipolo elétrico (Figura 3 (a)). Este fenômeno também é conhecido como dipolo induzido ¹⁵.

A polarização iônica ($\vec{P}_i$) ocorre de maneira semelhante, diferindo no campo elétrico externo, onde polariza as ligações iônicas de uma maneira que o equilíbrio é perturbado e os cátions se movem em direções opostas aos ânions, atraídos respectivamente pelos polos negativo e positivo (Figura 3 (b)). Este tipo de polarização ocorre em valores de frequência menores (10^{11} Hz)¹⁶ quando comparado com a $\vec{P}_e$. Isto está relacionado com a inércia, uma vez que os íons são muito mais pesados que os elétrons, desta forma, suas frequências são menores quando comparada as dos elétrons.

Em relação à orientação do momento de dipolo, pode-se observar que na ausência de um campo elétrico externo, os dipolos permanentes apresentam-se aleatórios, de modo que, o momento de dipolo total é igual a 0 (Figura 3 (c)). Uma vez que um campo elétrico externo é aplicado, os dipolos tendem a se orientar paralelamente o que resulta em um momento de dipolo diferente de 0. Este fenômeno pode ser observado em região de frequência de 10^8 Hz.

A polarização por carga espacial 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, este tipo de polarização se dá pela baixa mobilidade eletrônica, causando a polarização dos grãos (Figura 3 (d)). Este tipo de polarização pode ser encontrado em regiões de baixa frequência ¹⁷.

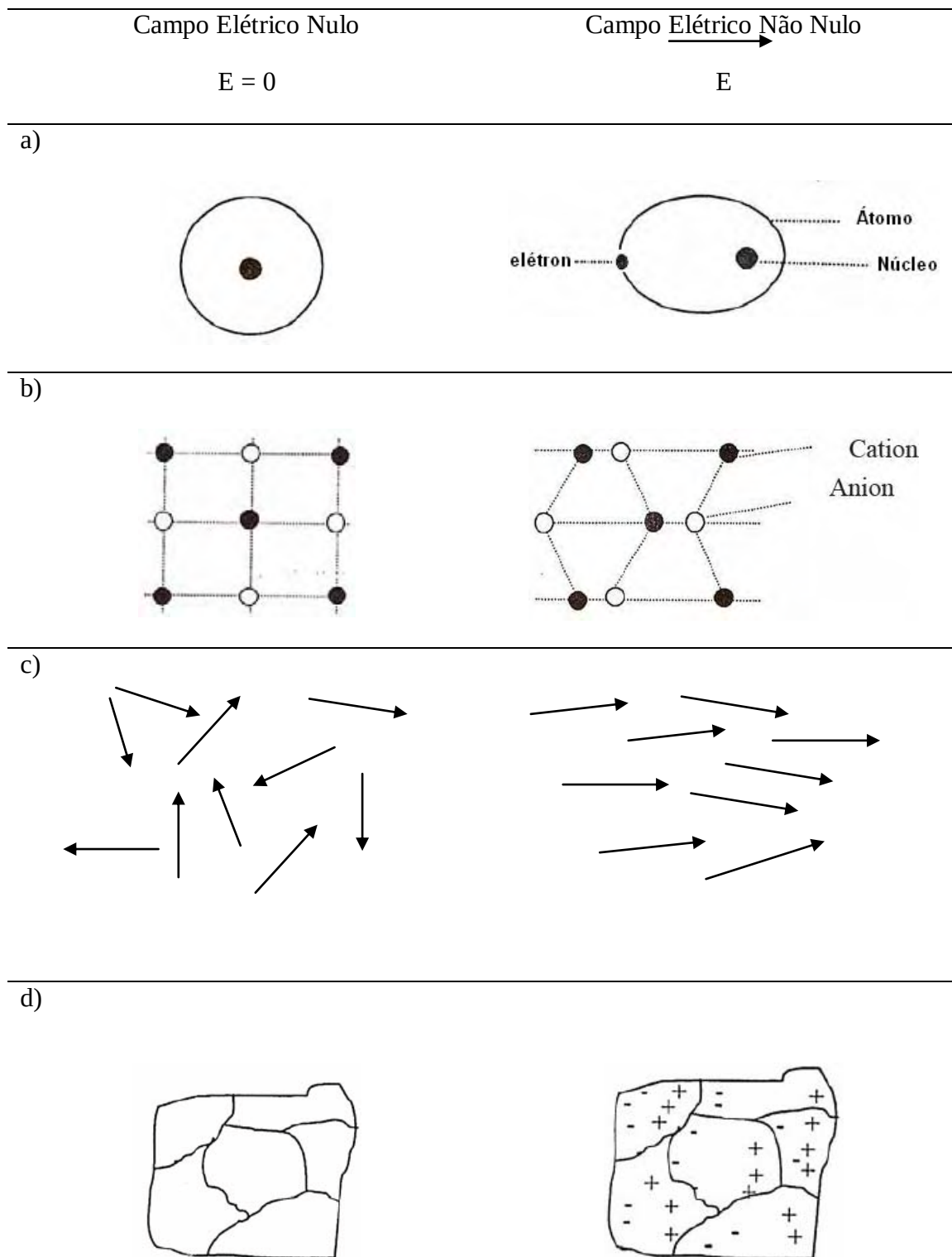


Figura 3: Deslocamento de cátions e ânions em direções opostas sobre efeito de um campo elétrico externo em uma polarização (a) eletrônica, (b) iônica, (c) orientação dipolar e (d) em cargas espaciais¹⁶.

Cada um dos mecanismos de polarização pode ser determinado e investigado em separado utilizando-se técnicas espectroscópicas nas quais monitora-se a resposta do

material sob um campo elétrico alternado. Uma das técnicas viáveis para tal investigação é a espectroscopia de impedância. É possível identificar, dependendo da faixa de frequência, cada mecanismo ou contribuição presente na amostra. Aquelas regiões onde a permissividade dielétrica varia significativamente com a frequência são conhecidas como regiões de dispersão e cada uma está associada a um mecanismo de polarização característico ou predominante.

A Figura 4 mostra o domínio de validade de todos os mecanismos em função da frequência de medida.

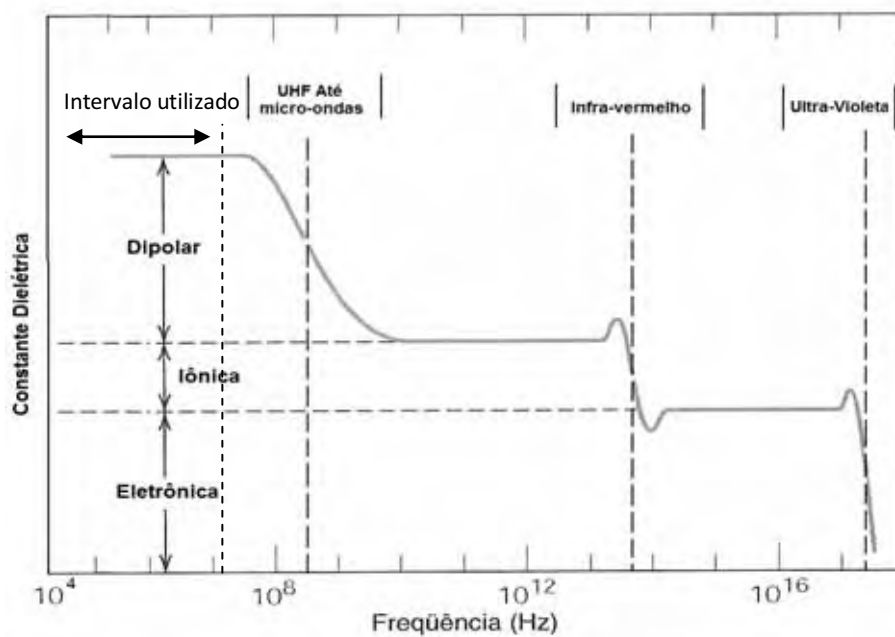


Figura 4: Variação da constante dielétrica em função da frequência de alternância do campo elétrico externo. As contribuições dos mecanismos de polarização são identificadas de acordo com a faixa de frequência¹².

No intervalo de 10^4 Hz (UHF) a 10^8 Hz (microondas), estão presentes os três processos de polarização. Entre 10^8 Hz (microondas) e 10^{13} Hz (infravermelho), identificam-se os processos de polarização do tipo iônico e eletrônico. Para frequências entre 10^{13} Hz (infravermelho) e 10^{17} Hz (ultravioleta), encontra-se apenas o processo de polarização do tipo eletrônico devido à alta frequência de alternância do campo elétrico. Neste trabalho, o intervalo de frequência utilizado foi de 5 Hz a 13 MHz, no qual coexistem os três mecanismos de polarização.

2.4 Permissividade e Perdas Dielétricas

Em geral, um material dielétrico pode ser classificado de acordo com seu respectivo mecanismo predominante de polarização em dielétricos polares, ou dielétricos apolares. Qualquer substância apresenta uma somatória de cargas igual à zero, mantendo assim a eletroneutralidade estrutural. Entretanto, os arranjos estruturais destas cargas podem ser representados de formas diferentes em várias substâncias. Quando o “centro de gravidade” das cargas positivas e negativas de uma estrutura coincide com o centro de simetria do arranjo das cargas, estas estruturas não apresentam polaridade (não polares). No entanto, caso haja uma assimetria em suas moléculas, estas se apresentam polares. Dielétricos não polares podem ser polarizados através da ação de um campo elétrico externo aplicado, no qual, esta polarização se deve ao deslocamento de íons e/ou cargas elétricas. O efeito que este campo elétrico externo aplicado causa na estrutura é a assimetria entre o centro de gravidade das cargas positivas com as negativas, gerando assim, um momento de dipolo induzido na estrutura. No momento em que cessa a ação do campo elétrico externo aplicado, a polarização eletrônica e/ou iônica é destruída. Esta polarização é denominada Polarização de Deslocamento ($\vec{P}_D$), a qual não é dependente da temperatura. Dielétricos polares, de maneira semelhante aos não polares, também podem ser polarizados eletronicamente e/ou ionicamente ($\vec{P}_D$) pela ação de um campo elétrico externo aplicado, mas, *a priori*, estes podem apresentar uma polarização induzida devido à presença de sua assimetria inerente do arranjo espacial de cargas na estrutura. Esta assimetria gera forças iônicas e/ou eletrônicas induzindo momentos de dipolo¹⁸.

A aplicação de tensões alternadas do tipo $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$ em dielétricos ocasiona o aparecimento de correntes em fase e fora de fase com a tensão elétrica. Tais efeitos originam um comportamento complexo na permissividade dielétrica do material $\varepsilon^*(\omega)$ em função da frequência angular $\omega=2\pi f$, como mostrado na equação (3).

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*(\omega)} = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (3)$$

Onde C_0 é a capacitância da célula vazia, j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$, $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ são, respectivamente, as parte real e imaginária da permissividade. Os valores de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ podem ser extraídos através dos dados de impedância de acordo com as seguintes relações:

$$\varepsilon'(\omega) = \text{Im}(Z^*) / (|Z|^2 \omega \varepsilon_0 (l/A)) \quad (4)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \text{Re}(Z^*) / (|Z|^2 \omega \varepsilon_0 (l/A)) \quad (5)$$

onde $|Z|^2$ é o módulo da impedância, l é a espessura da amostra e A é a área do eletrodo.

Através desses parâmetros pode-se analisar o comportamento dielétrico em função da frequência numa determinada temperatura e acompanhar a evolução de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ com a temperatura.

A faixa de frequência que irá ser utilizado em um dielétrico apresenta notável importância pelo efeito que está ir causar no mecanismo de polarização, onde poderá ser observado no processo de relaxação exibido pelo material, em um circuito elétrico de corrente alternada. Cerâmicas dielétricas são compostas por átomos e íons, os quais contribuem para uma grande perda dielétrica. O fenômeno de perdas é maximizado em uma determinada frequência, para a qual o campo aplicado possui o mesmo período do processo de relaxação. A tangente de perda ($\tan\delta$), ou fator de dispersão, é uma propriedade do material e não depende da geometria do capacitor. Ela possui grande influência na utilidade do dielétrico em aplicações eletrônicas¹⁹. A tangente de perdas ($\tan\delta$), de um material dielétrico é definida pela relação entre a parte imaginária efetiva da permissividade e a sua parte real Equação 6:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (6)$$

Em geral, deseja-se uma tangente de perdas baixa na frequência de operação do dispositivo a ser elaborado, de modo que este apresente uma baixa perda por inserção. É muito difícil prever teoricamente o comportamento da tangente de perdas, pois inúmeros fatores influenciam na perda, como por exemplo, os defeitos na estrutura cristalina, propriedades da interface entre materiais ferroelétricos e os eletrodos, e efeitos de tamanho.

2.4.1 Transições de Fase

A transição de fase ocorrente entre diferentes sólidos cristalinos se dá, de maneira geral, através de uma transição de fase onde ocorre um rearranjo estrutural, com isso, o estado do corpo muda descontinuamente. Este tipo de transição de fase é muito comum entre os sólidos, porém, também pode ser encontrado, um tipo específico de transição de fase em que, o estado do corpo evolui continuamente de uma fase para outra com um maior grau de simetria.

As transições de fase em ferroelétricos seguem a teoria de Landau. Esta teoria de Landau é uma das mais importantes teorias formuladas para a compreensão dos fenômenos de transição de fase. Ela fornece uma classificação para as transições de fase com relação à simetria do material podendo ser de dois tipos, as transições sem parâmetros de ordem e as transições com parâmetros de ordem. As transições do tipo sem parâmetros de ordem correspondem àqueles materiais que, em uma transição de fase, a mudança de simetria não está sujeita a nenhuma restrição e as simetrias das duas fases podem não ser correlacionadas ²⁰.

No caso das transições de fase com parâmetros de ordem, o grupo de simetria da fase menos simétrica (a fase ordenada, encontrada abaixo de T_c) é um subconjunto da fase com maior grau de simetria (a fase desordenada, encontrada acima de T_c), ou seja, a simetria de uma das fases é superior à simetria da outra, uma vez que, para valores de $T > T_c$, um material ferromagnético apresenta seus spins orientados aleatoriamente em todas as direções do plano, resultando em uma fase totalmente desordenada e com grande simetria espacial. Quando $T < T_c$, os spins passam a se orientar em uma única direção do plano, exibindo uma magnetização espontânea, e com uma menor simetria espacial ²¹. A perda da ordem pode ser monitorada medindo um parâmetro de ordem física variável chamada η . Esta variável é incompatível com a simetria da fase de alta temperatura, a fim de que, o parâmetro η deve ser zero acima de T_c . A polarização (transição para-ferroelétrica), magnetização (transição para-ferromagnético) e deformação (transição para-ferroelastica) são consideradas exemplos de parâmetros de ordem. A variação de η , em relação à temperatura de transição pode ser ou contínua (transição de segunda ordem) ou descontínua (transição de primeira ordem).

Tratando-se o caso da evolução convencional ferroelétrica, da permissividade real em função da temperatura $\epsilon' = f(T)$, esta função apresenta um máximo na temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, denominada de temperatura de Curie T_c (Figura 5 (a)), já a evolução da permissividade imaginária em função da temperatura $\epsilon'' = f(T)$ apresenta um máximo, muitas vezes, próximo de T_c (Figura 5 (b)). Acima de T_c , a constante dielétrica segue a lei de Curie-Weiss e a função para a permissividade em função de T_c passa a ser $1/\epsilon' = f(T)$, neste caso, a extrapolação da curva intersecta o eixo da temperatura T_0 , de forma que $T_0 \leq T_c$ para uma transição de 1º ordem e $T_0 = T_c$ para uma transição de segunda ordem (Figura 5 (c) e (d)).

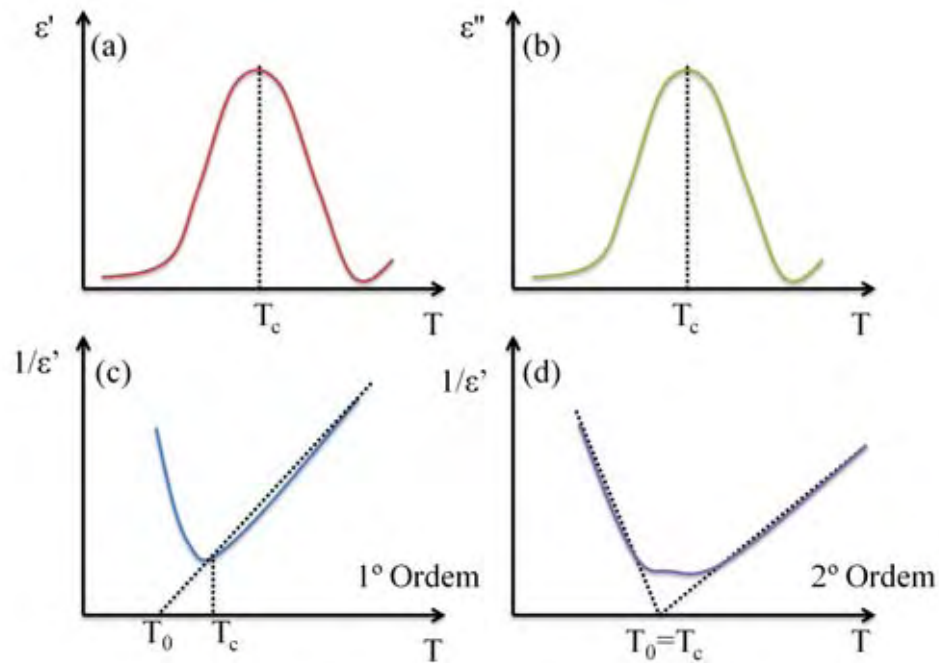


Figura 5: Variação da permissividade (ϵ' , ϵ'' , $1/\epsilon'$) em função da temperatura, em uma faixa de frequência determinada.

2.4.1.1 Teoria de Landau

A teoria termodinâmica para explicar o comportamento de um cristal ferroelétrico pode ser obtida considerando a forma do desenvolvimento da energia livre em função da polarização. Sendo a energia livre de Landau F , é possível representá-la formamente através da equação 7:

$$\hat{F}(P, T) = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \dots - EP \quad (7)$$

Onde os termos α , β e γ , são termos dependentes da temperatura. A série não depende de termos com potências ímpares de P , uma vez que a energia livre de um cristal não sofre mudanças com a polarização reversa²².

Para se obter um estado ferroelétrico, é necessário que o coeficiente de P^2 na equação (7) passe por zero em uma determinada temperatura T_0 (temperatura de Curie-Weiss):

$$\alpha = \frac{(T-T_0)}{C} \quad (8)$$

onde a Equação (8) é o inverso da lei de Curie-Weiss. Um valor positivo de α implica em uma rede cristalina mais próxima da estabilidade, enquanto que, um valor negativo condiz com uma rede não polarizada e instável.

2.5 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica em materiais cerâmicos está diretamente relacionada com sua estrutura cristalina e composição química. Esta pode ser analisada em função da temperatura, através da Lei de Arrhenius²³.

Materiais, em geral, apresentam características próprias em relação a sua condutividade elétrica em função da temperatura. Os materiais podem ser classificados como condutores, semicondutores e isolantes. A diferença entre eles pode ser explicada em termos da estrutura de bandas de energia eletrônica, (como mostrado na Figura 3). Para um material isolante, a banda de energia dos elétrons da camada de valência está separada da banda de energia dos elétrons da camada de condução por uma lacuna (*gap*) de energia, denominada banda proibida (Figura 6a). Assim, para um isolante, a energia que deve ser fornecida a um elétron da camada de valência por um campo elétrico é muito inferior ao *gap* de energia para levar o elétron de uma camada ocupada para uma camada livre. Para um condutor, as bandas de energia de valência e de condução se superpõem (Figura 6b), permitindo a existência de elétrons livres, que são os responsáveis pela alta condutividade elétrica destes materiais. O semicondutor também apresenta uma lacuna de energia devido à banda proibida, porém, o *gap* de energia é inferior ao do isolante (Figura 6c). Onde E_g é a energia da banda proibida.

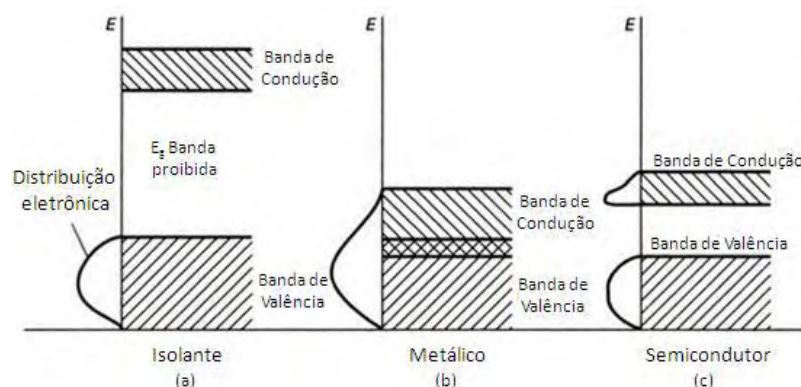


Figura 6: Representação das bandas de energia para (a) um isolante, (b) um metal e (c) um semicondutor²⁴.

Outro efeito, que pode vir a influenciar nas propriedades da condutividade elétrica de um semicondutor é a presença de defeitos, como por exemplo, vacâncias de oxigênio, gerando novos níveis de energia entre a banda de valência e a banda de condução.

Uma grande variedade de materiais cerâmicos, tais como BaTiO_3 , TiO_2 , ZnO , SiC , LiNbO_3 , são excelentes semicondutores, possuindo um valor de energia de ativação entre de 2,5-3,5 eV. Contudo, existem alguns compósitos cerâmicos isolantes, chegando a possuir uma energia de ativação da ordem de 7 eV.

2.6 Defeitos em Cristais

Todos os sólidos possuem uma tendência termodinâmica de adquirir defeitos, pelo fato de que os defeitos vêm a introduzir certa desordem estrutural no cristal perfeito, desta maneira, causa um aumento no valor de sua entropia. A energia de Gibbs de um sólido com defeitos é dependente da entalpia e da entropia, onde os defeitos contribuem com um termo negativo para a energia de Gibbs do sólido. A formação de defeitos pode ser de caráter endotérmico, desta maneira, a entalpia aumenta com o aumento de defeitos. Contudo, quando $T > 0$, a energia de Gibbs terá um mínimo em uma concentração de defeitos diferente de 0 e sua formação será espontânea e, à medida que a temperatura aumenta, o mínimo em Gibbs desloca-se para concentrações de defeitos maiores²⁵.

Um cristal ideal apresenta uma estrutura interna perfeita, podendo vir a se expandir em três dimensões, onde este crescimento apresenta-se ser difícil. Um sólido,

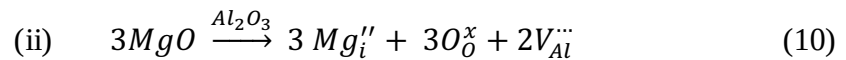
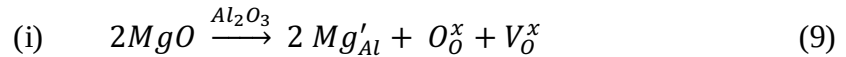
geralmente é constituído por uma matriz de cristais muito pequenos, também chamados de grãos, no qual se encontram deformados por estarem firmemente empacotados entre outros grãos deformados. Em situações favoráveis, existe a possibilidade de crescimento de cristais pequenos com formas perfeitas, entretanto, estes cristais ainda irão possuir irregularidades internas, chamadas de defeitos de cristal, no qual estes defeitos podem vir ser classificados como defeitos lineares e defeitos pontuais ²⁶.

Defeitos de ponto (ou defeitos pontuais) são mais difíceis de serem detectados de imediato. A técnica de difração de raios X, por exemplo, é uma técnica capaz de mostrar a estrutura periódica de um sólido sobre milhares de ângstrons, desta maneira, pequenos desvios de caráter aleatório sobre essa periodicidade podem vir a passarem despercebidos. Ocasionalmente, medidas espectroscópicas indicam a presença de um íon em uma posição não usual ou de um elétron preso a um sítio particular na rede cristalina. A presença de um número apreciável de vacâncias ou de excesso de átomos pode vir a causar mudanças nos valores da densidade do material. A condutividade elétrica também tem sido utilizada para inferir a presença deste tipo de defeitos, onde através de resultados obtidos por medidas de condutividade elétrica, os físicos W. Schottky e J. Frenkel identificaram defeitos pontuais específicos. O defeito de Schottky consiste de uma vacância em uma rede perfeita, ou seja, o defeito pontual no qual um átomo ou íon está fora de seu sítio normal na rede cristalina, de forma que a estequiometria global de um sólido não é afetada pela presença dos defeitos de Schottky, pois estes estão em números iguais de vacâncias nos sítios de cátion e de anion. Este tipo de defeito é exclusivo de materiais cerâmicos ²⁷. Já o defeito de Frenkel é um tipo de defeito pontual em que um átomo e/ou um íon foi deslocado para um sítio intersticial. Neste tipo de defeito, a estequiometria do composto é inalterada, geralmente, este tipo de defeito é encontrado em estruturas mais abertas, como no caso da wurtzita e esfarelita, onde apresentam números de coordenação mais baixos e a estrutura pode fornecer sítios que possam vir a acomodar estes átomos intersticiais ²⁸. A presença destes defeitos nos cristais iônicos aumenta a sua condutibilidade elétrica.

Uma notação padrão utilizada para descrever defeitos em materiais iônicos é a notação de Kröger-Vink, onde um defeito é descrito em três setores de um símbolo. A notação principal, caso o defeito seja uma vacância, é identificada pela letra V, está também pode ser representada por um íon, como por exemplo, “Mg”. O subscrito pode vir a representar o sítio em que o defeito esta ocupando, a posição ocupada pelo íon na

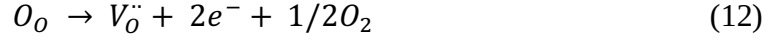
rede hospedeira ou, um sítio intersticial “i”. O sobrescrito identifica a carga efetiva (ou relativa) e pode ser representada por (·) representando uma carga positiva, ou por (·) representando uma carga negativa. Uma representação para a neutralidade pode ser utilizada como (^{x's}). Por exemplo, V_{Mg}'' , representa um sítio vacante de magnésio onde, V representa a vacância, o subscrito “Mg” mostra que este sítio é normalmente ocupado por um átomo de magnésio e o sobrescrito (") mostra que esta vacância apresenta uma carga negativa de 2 elétrons ²⁹. Estes defeitos, podem ser associados na forma de *Clustes*, onde são representados com parênteses sendo que o grupo de defeitos está ligado um ao outro por uma atração eletrostática. Este tipo de defeito é geralmente chamado de “*dimer*” ou “*trimer*”, a representação, por exemplo, $(Nb^{5+}-V_O^x-Nb^{4+})$ é um *cluster* com três defeitos, onde esta notação, geralmente, representa defeitos ocupados por sítios vizinhos.

Como exemplo da aplicação da notação de Kröger-Vink para a representação de defeitos em soluções sólidas, vamos esquematizar a incorporação do MgO na estrutura hospedeira da alumina (Al_2O_3). Com isso, é possível assumir duas hipóteses: (i) que os íons Mg^{2+} irão substituir os íons Al^{3+} na rede cristalina (solução sólida substitucional) e (ii) que os íons Mg^{2+} irão assumir uma posição intersticial (solução sólida intersticial) na rede cristalina da alumina. Estas reações, representadas pela notação de Kröger-Vink, podem ser observadas através das equações 9 e 10 respectivamente.



Uma aplicação da utilização da notação de Kröger-Vink pode ser observado no trabalho publicado por MUCCILLO *et al.* para o óxido de cério, onde os autores mostraram que a densidade da amostra de CeO_2 diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Os autores ainda afirmam que a diminuição da densidade aparente com o aumento da temperatura de sinterização é explicada como uma consequência da redução do CeO_2 a Ce_2O_3 que ocorre a altas temperaturas (> 1200 °C). Esta reação de redução resulta numa perda de massa, que é função do tamanho das partículas: quanto menor o tamanho das partículas maior é a perda de massa³⁰. A reação de redução do

óxido de cério, e a equação de redução na notação de Kröger-Vink podem ser observadas nas equações 11 e 12.



onde $V_o^{\bullet\bullet}$ representa uma vacância de oxigênio que é criada quando um par de íons Ce^{4+} se reduz. Assim, a diminuição na densidade é atribuída à perda de oxigênio que ocorre durante a redução do cério a altas temperaturas.

2.6.1 Defeitos do Tipo Vacâncias de Oxigênio, Relacionados à Estrutura Tungstênio Bronze

RAO *et al* estudaram os defeitos na cerâmica policristalinas, $Pb_{0,74}K_{0,13}Y_{0,13}Nb_2O_6$, onde comumente, o grão apresenta um comportamento semicondutor, e o contorno de grão um comportamento isolante. Defeitos pontuais nestes materiais foram relacionados às vacâncias de oxigênios, devido ao fato do grão, de caráter semicondutor, perder átomos de oxigênio do octaedro através da notação de Kröger e Vink, uma vez que, materiais, estruturas do tipo TB podem perder oxigênio em alta temperatura³¹. A notação de Kröger e Vink para os defeitos relacionados a vacâncias de oxigênio é mostrada a seguir:



onde V_o representa a vacância de oxigênio, $V_o^{\bullet}$ e $V_o^{\bullet\bullet}$ representam respectivamente vacâncias de oxigênio carregados com uma ou duas cargas positivas e, e^- representa o elétron doado ou capturado. Ainda segundo RAO *et al*, o átomo de Nb pode ser encontrado no estado de oxidação de +3 e/ou +5, e além da possibilidade de existir elétrons livres, provenientes das reações consecutivas mostradas pela notação de Kröger

e Vink, pode ocorrer a sucessiva captura destes elétrons livres por Nb^{5+} formando Nb^{3+32} .

Estudos realizados por GANGULY *et al*, sobre as propriedades dielétricas de cerâmicas de $\text{Ba}_5\text{SmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$, de estrutura TB, sinterizadas em diferentes temperaturas mostraram que, os valores da permissividade relativa (ϵ'_r) e da tangente de perdas ($\tan\delta$) aumentam com o aumento do número de vacâncias e oxigênio ³³.

Wen-Xiang *et al* estudaram o efeito da adição de B_2O_3 em $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e observaram que para uma porcentagem em massa maior que 0,8% de B_2O_3 ocorre o aumento do valor da resistividade. Os autores relacionam este fato com a formação de vacâncias de oxigênio o que está diretamente relacionada com os portadores de carga da estrutura. A adição de B_2O_3 na estrutura gera a formação de vacâncias de oxigênio o que reflete em um aumento no valor da resistividade ³⁴.

Zhang *et al*, a partir de estudos sobre as propriedades elétricas da solução sólida $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x\text{-SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, observaram uma diminuição do valor da condutividade elétrica com o aumento da concentração de Nb_2O_5 para $x > 0,5$. A variação da condutividade elétrica com o inverso da temperatura, representada no diagrama de Arrhenius, mostrou um comportamento não linear. Este comportamento foi relacionado com a transição de fase difusa do tipo ordem-desordem devido à presença de vacâncias de oxigênio ³⁵.

BEHERA *et al* mostraram que o valor da energia de ativação depende do nível de ionização das vacâncias de oxigênio através do estudo das propriedades elétricas da cerâmica de estrutura tungstênio bronze de $\text{KCa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$. Foi observada uma mudança na inclinação da curva no diagrama de Arrhenius, onde a energia de ativação aumentou de 0,35 para 0,42 eV. Este comportamento foi associado à formação de vacâncias de oxigênio devido a presença de diferentes estados de valência do vanádio ($\text{V}^{5+}\text{-V}_0^{\cdot}\text{-V}^{4+}$), a altas temperaturas ($T > 275^\circ\text{C}$) ³⁶.

2.7 Estrutura tipo-Tungstênio Bronze (TB)

A estrutura tungstênio bronze (TB) tornou-se uma das mais importantes classes de materiais ferroelétricos de uma série de materiais isentos de chumbo, após a perovskita. Sua primeira descrição foi em meados do século XX, descoberta por Magneli para o composto $K_{0,57}WO_3$ ($K_{2,85}W_5O_{15}$)³⁷. A estrutura TB pode ser considerada como sendo derivada da estrutura perovskita. Esta estrutura TB tem a capacidade de arranjar em sua estrutura, cátions de diferentes raios iônicos e diferentes valências ao longo de seus sítios intersticiais³⁸. A estrutura tungstênio bronze (TB) é mostrada na Figura 7.

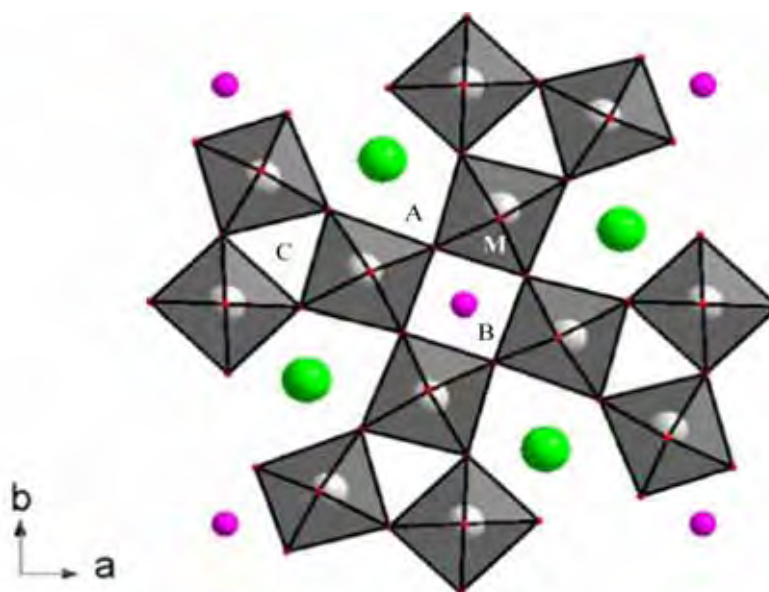


Figura 7: Representação dos sítios cristalográficos da estrutura tungstênio bronze. (A, B e C correspondem aos sítios catiônicos, ocupados geralmente por metais alcalinos e alcalinos terrosos e M ao sítio ocupado por nióbio)³⁹.

A estrutura TB consiste em uma matriz complexa de octaedros distorcidos BO_6 , de forma a gerar cavidades e/ou sítios cristalográficos denominados A, B e C, onde estes correspondem aos sítios pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente⁴⁰⁻⁴¹⁻⁴². A Figura 8 mostra como estes sítios cristalográficos estão arranados através da estrutura cristalina. Pode-se observar que estes sítios estão arranados através da estrutura, paralelos ao eixo “z” na célula unitária da estrutura TB⁴³. A estrutura TB pode ser descrita pela fórmula geral $(A_1)_2(A_2)_4C_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$. De forma que, (A_1) , (A_2) e

(C) apresentam, respectivamente, 12-, 15- e 9- coordenações interatômicas. Os sítios (B_1) e (B_2), são sítios resultantes de dois tipos de distorção dos octaedros do BO_6 , no qual apresentam simetria C_{2v} e C_1 ⁴⁴, respectivamente.

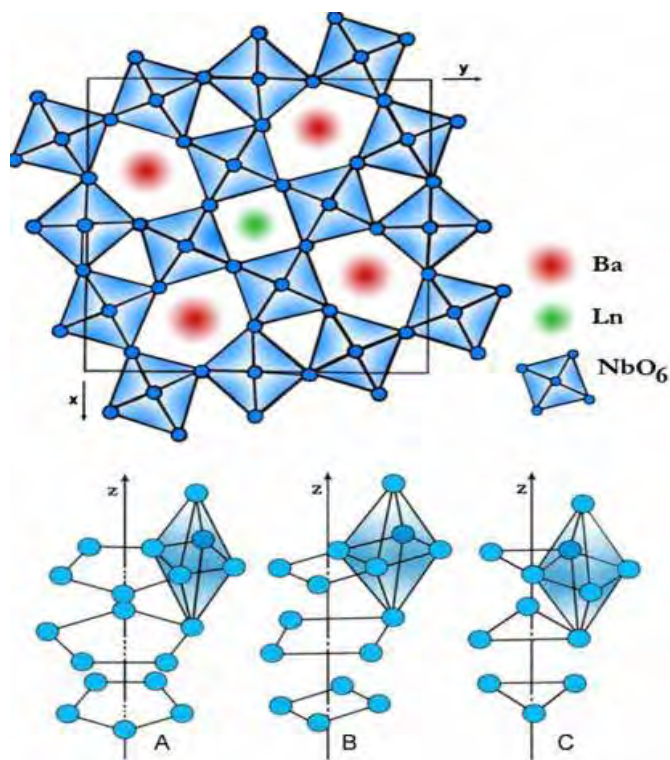


Figura 8: Representação da estrutura TB ao longo do eixo z para o $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ e os sítios A, B e C formando cavidades pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente, ao longo do eixo z⁴⁵.

Esta distorção intraoctaedral, dos sítios não equivalentes B_1 e B_2 (C_{2v} e C_1), é uma característica da estrutura TB. Esta distorção octaedral é causada por diferentes comprimentos de ligações entre Nb-O no octaedro, principalmente em relação aos oxigênios apicais, representados por O1 e O6 na Figura 9. Estas distorções podem ser atribuídas ao *stress* e a defeitos pontuais da rede cristalina⁴⁶.

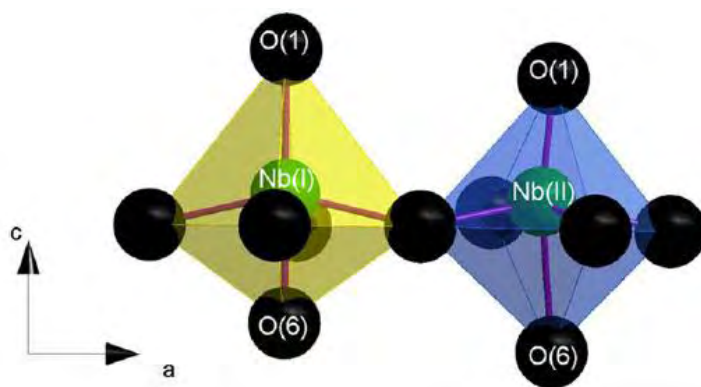


Figura 9: Sítios octaédros do $[\text{Nb(I)}\text{O}_6]$ e $[\text{Nb(II)}\text{O}_6]$ ⁴⁶.

O tamanho dos sítios, na estrutura TB, decresce seguindo a ordem $A > B > C$. Nos compostos de estrutura TB os sítios A e B são ocupados por cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, como Sr^{2+} e Ba^{2+} , e os sítios C ocupados por cátions menores, como o Li^+ ou vacantes. Geralmente, o menor sítio cristalográfico, o trigonal C, permanece vacante. Desta maneira a fórmula geral para estrutura TB pode ser escrita de acordo com a forma reduzida $\text{A}_6\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ ⁴⁷. Por outro lado, o octaedro BO_6 (sítios “M”) pode ser parcialmente ocupado por cátions como Zr^{4+} , Ti^{4+} , Ta^{5+} e W^{6+} , os quais apresentam valores de raio atômico e valência próximos aos do íon Nb^{5+} (0,64 Å).

A variedade de sítios cristalográficos presentes na estrutura TB fornece para esta estrutura graus de liberdade para se ajustar possíveis composições químicas por substituições catiônicas⁴⁸. Sua flexibilidade estrutural e sua versatilidade química tornam esta estrutura adequada para aplicações em dispositivos eletrônicos. Esta flexibilidade da estrutura cristalina TB é capaz de suportar uma ocupação total ou parcial de seus respectivos sítios cristalográficos, o que permite um controle muito fino das propriedades relacionadas⁴⁹. Além disso, características dos metais substituintes, como por exemplo, o tamanho e valência dos íons que substituirão os diferentes sítios da estrutura TB, apresentam efeitos significantes nas propriedades elétricas, dielétricas e ferroelétricas deste material, além de influenciar no grau de desordem da estrutura⁵⁰ e de defeitos, como por exemplo, vacâncias de oxigênio.

A estabilidade química da estrutura TB é máxima quando os sítios cristalográficos A e B são ocupados por cátions grandes (como Ba^{2+} ou Sr^{2+}), quando o sítio cristalográfico C é ocupado por cátions pequenos e de baixa valência (como o Li^+) e quando cátions pequenos e de alta valência (como Nb^{5+} e Ta^{5+}) localizam-se no sítio

M. A estabilidade da estrutura também é máxima para composições que possuam alta taxa de oxigênio ou flúor, como O_{15} e F_{15} .

Os vários íons que podem ocupar os diferentes sítios cristalográficos da estrutura (TB) e suas localizações são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Localização de alguns íons ou grupamentos químicos nos diferentes sítios cristalográficos da estrutura (TB).

Sítios Cristalográficos	Íons
A (<i>pentagonal</i>)	K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , (M-O-M) para (M = Nb, Ta, Mo, W)
B (<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+}
M	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-}

2.8 Propriedades de Materiais de Estrutura Tungstênio Bronze

Materiais de estrutura tungstênio bronze, em particular o niobato de potássio e estrôncio, têm sido reportados na literatura como um material que apresenta propriedades ferroelétricas, dielétricas, piezoelétrica, alta polarização^{13,51}, além de possuir propriedades eletro-óptica, fotocatalíticas⁵² e eletroquímica, podendo ser utilizado como um sensor eletroquímico em um eletrodo modificado⁵³. A propriedade da ferroeletricidade, na estrutura $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, se dá em uma direção uniaxial, onde esta apresenta uma polaridade ao longo de um único eixo cristalográfico, na direção do plano $[001]$ ⁵⁴. Além destas propriedades, o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, apresenta propriedades anisotrópicas^{55,56}. A textura desorganizada, resultante da presença de uma distribuição não-uniforme referente as diferentes orientações do grão ao longo da estrutura cristalina, desse material é a responsável por estas propriedades anisotrópicas, o que reflete nas propriedades elétricas do grão (*bulk*)⁵⁷.

Materiais anisotrópicos têm atraído a atenção como promissores materiais eletrocerâmicos, por possuírem boas propriedades piezoelétricas. A anisotropia está associada à variação do espaçamento atômico ou iônico em função da direção cristalográfica. A extensão e magnitude dos efeitos da anisotropia em materiais cristalinos estão diretamente relacionadas com a simetria do material, onde o grau de anisotropia aumenta quando ocorre a diminuição da simetria estrutural. Para muitos materiais policristalinos, as orientações cristalográficas dos grãos individuais são totalmente aleatórias. Neste sentido, cada grão pode vir a apresentar um caráter anisotrópico. Assim, devido a esta anisotropia, os materiais de estrutura tungstênio bronze têm mostrado excelentes propriedades elétricas e dielétricas⁵⁸, superiores as dos materiais monocristalinos. Isso se deve ao crescimento anômalo dos grãos nas cerâmicas, o qual inibe a densificação e limita o número de direções de polarização. Além disso, cada grão na amostra policristalina assume uma orientação cristalográfica, diferente daquela apresentada pelos grãos vizinhos⁵⁹. De acordo com NEURGAONKAR *et al*, os cristais de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ de estrutura tungstênio bronze com simetria tetragonal apresentam um comportamento do crescimento de grão paralelo ao eixo cristalográfico “*c*”⁶⁰. Materiais de estrutura tungstênio bronze, similares ao

$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, também têm sido citados na literatura por possuírem excelentes propriedades supercondutoras⁶¹.

2.8.1 Propriedades Elétricas de Materiais de Estrutura Tungstênio Bronze

Estudos realizados por PRADHAM *et al*, sobre as propriedades elétricas da solução sólida de $\text{K}_2\text{Ba}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{30}$, de estrutura tungstênio bronze, mostrou a presença de duas regiões distintas na curva da condutividade em função da temperatura, entre 580 °C e 650 °C. Este comportamento apresentou-se similar ao comportamento elétrico do $\text{Sr}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ⁶², indicando a existência de duas energias de ativação para o processo de condução. A temperatura onde ocorreu a mudança na curva da condutividade foi associada à temperatura de Curie. Assim na fase ferroelétrica, ($T < 580$ °C) o valor da energia de ativação determinado foi de 1,29 eV e para a fase paraelétrica ($T > 650$ °C) foi igual a 2,09 eV. O menor valor da energia de ativação, relacionado à fase ferroelétrica, foi associado à diminuição da polarização espontânea nesta região, diminuindo o número de dipolos portadores de carga⁶³.

HORNEBECQ *et al* estudaram o efeito da adição de cátions Li^+ na solução sólida $\text{Pa}_{5-x}\text{Li}_x\text{Ta}_{10}\text{O}_{30-\delta}$, de estrutura tungstênio bronze. Na região de temperatura investigada, entre 250 °C e 450 °C, observou-se um aumento do valor da condutividade e uma diminuição da energia de ativação com o aumento da concentração de cátions lítio. Este fato foi associado à mobilidade dos cátions Li^+ nos interstícios parcialmente preenchidos da estrutura⁶⁴.

A Tabela 2 lista os valores da energia de ativação de alguns materiais cerâmicos com estrutura TB^{65,66}.

Tabela 2: Lista de valores da energia de ativação de alguns materiais cerâmicos, com estrutura tungstênio bronze (TB).

Material (TB)	Região de Temperatura (°C)	Ea (eV)	[Ref]
$\text{Sr}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	450 - 650	1,29	62
$\text{K}_2\text{Ba}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_4\text{W}_2\text{O}_{30}$	100 - 300	0,82	63
$\text{Pa}_{4,5}\text{Li}_{0,5}\text{Ta}_{10}\text{O}_{30-\delta}$	250 - 450	0,80	64
$\text{NaBa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$	225 – 400	0,31	65
$\text{LiCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	200 - 400	0,74	66
$\text{KCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	25 - 400	1,1	68
$\text{NaCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	150 - 350	0,79	70

O conhecimento e o controle preciso das propriedades estruturais e semicondutoras dos materiais de estrutura tungstênio bronze têm permitido a engenharia de novos materiais com excelentes aplicações como dispositivos eletrônicos. Além das propriedades descritas previamente para os materiais de estrutura tungstênio bronze, a adição de metais de transição como o níquel, ferro, manganês, cobalto, cobre entre outros, adicionados à estrutura tungstênio bronze, podem formar um grupo de óxidos que apresentam excelentes propriedades termistoras, como NTC (do inglês, Negative Temperature Coefficient)⁶⁷. Estudos realizados por estudada por CHOUDHARY *et al* na solução sólida de $\text{KCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ mostrou um comportamento característico de um semicondutor, uma vez que o valor de sua condutividade aumenta com o aumento da temperatura. Ainda, este material apresentou também um comportamento característico de termistor com coeficiente de temperatura negativo (NTC)⁶⁸, o qual apresentou variação de três ordens de grandeza do valor da resistividade em um estreito intervalo de temperatura (100-150 °C)⁶⁹. O comportamento de NTC também foi observado para o composto $\text{NaCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ⁷⁰.

Recentemente, LANFREDI *et al*⁷¹ estudaram as propriedades elétricas da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$, de estrutura TB. Esta solução sólida mostrou três diferentes parâmetros característicos de um termistor, β , no intervalo de temperatura

entre 180 – 680 °C. Onde o valor do parâmetro β variou entre $9,82 \times 10^3$ a $1,29 \times 10^4$ K, enquanto que o valor do coeficiente de temperatura da resistividade, α , variou entre -0,047 a -0,023 K⁻¹. A comparação dos dados obtidos com os termistores semicondutores e ferroelétricos clássicos, com coeficiente de temperatura negativo (NTC) como os espinélio e as perovskitas, mostrou que o $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ apresenta valores superiores de β em relação a esses termistores, no mesmo intervalo de temperatura.

2.8.2 Propriedades Dielétricas de Materiais de Estrutura Tungstênio Bronze

As propriedades dielétricas de uma material de estrutura TB está diretamente relacionado com sua propriedades estruturais, anisotrópicas e com a dopagem da estrutura hospedeira, como mostrado em alguns artigos publicados por GANGULY, P *et al*, WEI, L. *et al* e YANG *et al*.

GANGULY, P *et al*, no estudo das propriedades dielétricas da solução sólida $\text{CaBa}_4\text{SmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{27}$, observou que o valor de ϵ_{max} diminui com o aumento da concentração de íons Ca^{2+} na estrutura hospedeira, isto pode estar relacionado com a diminuição da polarização próxima para as soluções sólidas dopadas com Ca, uma vez que este apresenta um valor de raio iônico menor quando comparado com o Ba. Entretanto, este fenômeno não foi observado no valor de T_c , onde com a substituição de Ca na estrutura hospedeira, a T_c aumentou de 170 °C para 198 °C, o que pode estar relacionado à substituição parcial de átomos menores nos sítios cristalográficos previamente ocupados apenas por átomos de Ba⁷².

As propriedades dielétricas do $\text{Sr}_{0,53}\text{Ba}_{0,47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ de estrutura tungstênio bronze, e de suas soluções sólidas dopadas com diferentes concentrações de LiSbO_3 foram estudadas por WEI, L. *et al*. Os valores de ϵ_{max} e de T_c mostraram-se dependentes do grau de dopagem da estrutura hospedeira, onde ϵ_{max} mostrou uma diminuição de 2772 para 2185 com o aumento da concentração do dopante. A T_c , de maneira semelhante a ϵ_{max} , também diminui com o aumento do dopante e apresenta um mínimo de 33 °C para $x = 0,2$ de LiSbO_3 . A diminuição no valor de T_c pode ser devido a distorção da célula unitária, devido a introdução de cátions Li^+ nos sítios cristalográficos C (trigonais), além da possível substituição de octaedros de Nb^{5+} por cátions Sb^{5+} ⁷³.

O estudo das propriedades dielétricas da solução sólida de estrutura tipo tungstênio bronze $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, realizado por YANG, *et al*, mostrou um aumento da temperatura de Curie com o aumento da concentração de íons Ca^{2+} na estrutura O aumento da concentração de $x = 0,05$ para $x = 0,3$, aumentou o valor de T_c de 285°C para 306°C . A substituição de íons Ca^{2+} na estrutura hospedeira também afeta o valor da ϵ_{max} . Quando o valor de x aumenta de 0 para 0,15, ocorre um aumento da ϵ_{max} . Entretanto, quando $x > 0,15$, o aumento da concentração de íons Ca^{2+} provoca uma diminuição no valor da ϵ_{max} . O maior valor de ϵ_{max} obtido foi para $x = 0,15$ ($\epsilon_{\text{max}} = 1954$)⁷⁴.

Estudos realizados por ZHANG *et al*, sobre as propriedades dielétricas da solução sólida do $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, de estrutura tungstênio bronze, mostraram que o valor de T_c decresce de 164°C para 84°C , enquanto que o valor da permissividade máxima (ϵ_{max}), em um valor de frequência de 1 kHz, aumentou de 1445 para 3332, de acordo com o aumento da proporção entre Sr/Ba de 3/7 para 1/1. A diminuição do valor da temperatura de Curie para a solução sólida de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, pode estar relacionado ao fato de que uma maior concentração de íons Sr^{2+} na estrutura TB (onde apresenta valor de raio iônico menor do que o Ba^{2+}), aumenta o nível da polaridade, junto com o aumento da desordem estrutural, fazendo com que, aumente o número de campos elétricos aleatórios e por consequência, diminui o valor de T_c ⁷⁵.

LI *et al*. publicaram um artigo semelhante onde os autores mostraram a transição de fase (T_c) e ϵ_{max} para a solução sólida de estrutura tungstênio bronze $\text{Sr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Nb}_2\text{O}_6 - x\text{BaTiO}_3$, com x variando entre $0 \leq x \leq 0,1$. Os autores mostraram que o valor de ϵ_{max} aumenta de 66 para 3309 com o aumento de x até $x = 0,08$ e em seguida diminuiu a 1625 quando $x = 0,1$. O valor de T_c , seguiu um caminho oposto a ϵ_{max} e apresentou um mínimo em $37,53^\circ\text{C}$ para $x = 0,06$. A diminuição no valor de T_c pode estar associada à substituição de Nb^{5+} por átomos de Ti^{4+} , por outro lado, o aumento de T_c , para $x > 0,06$ pode estar associado ao aumento de íons Ba^{2+} nos sítios cristalográficos pentagonais do octaedro $[\text{Nb}_2\text{O}_6]$. Um aumento na concentração de Ba^{2+} significa que há menos íons Sr^{2+} no octaedro, uma vez que, o octaedro de nióbio não pode acomodar distorções dos íons Sr^{2+} tão facilmente, sendo que a sobreposição da nuvem eletrônica do Sr-O é maior do que a do Ba-O, aumentando assim a energia potencial dos átomos de oxigênio. Por esta razão que, o valor de T_c decresce até $x = 0,06$ e depois aumenta com o aumento do valor de x ⁷⁶.

Tabela 3: Lista de valores da temperatura de Curie (T_c) e da permissividade máxima ($\epsilon_{\max}$) de alguns materiais cerâmicos, com estrutura tungstênio bronze (TB)^{77,78}.

Material	T_c (°C)	$\epsilon_{\max}$	[Ref]
$\text{CaBa}_4\text{SmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{27}$	198	275	72
$(1-x/2)\text{Sr}_{0,53}\text{Ba}_{0,47}\text{Nb}_2\text{O}_6-x\text{LiSbO}_3$			73
$x = 0,0$	80	2772	
$x = 0,005$	72	2750	
$x = 0,010$	55	2490	
$x = 0,015$	40	2300	
$x = 0,020$	33	2185	
$\text{Sr}_{1,85}\text{Ca}_{0,15}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	290	1954	74
$\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	84	3332	75
$\text{Sr}_{0,7}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_{1,96}\text{O}_{6-\delta}-0,06\text{BaTiO}_3$	37,53	1250	76
$\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	440	439	77
$\text{Ba}_5\text{SmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}/\text{Ba}_4\text{CaSmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$	285/225	600/400	78

2.9 Processamento de pós Cerâmicos

O estudo de materiais, onde os tamanhos das partículas que os constituem encontram-se na faixa dos nanômetros (nanomateriais), ganhou importância significativa no final do século XX⁷⁹. Contudo somente a partir do ano 2000 que essa tecnologia foi desenvolvida efetivamente em laboratórios, e logo, as pesquisas alcançaram grandes avanços, sendo hoje o centro das atenções de pesquisadores, indústrias e governos de todo o mundo⁸⁰.

Para contornar os problemas advindos do método de mistura de óxidos, métodos químicos em escala de laboratório, tais como: sol-gel⁸¹, co-precipitação⁸², microemulsão⁸³, reação por combustão⁸⁴ entre outros foram desenvolvidos, e todos eles tem como objetivo a obtenção, o controle da homogeneidade química, morfológica e

granulométrica destes pós, garantindo assim, o controle da microestrutura e propriedades finais do material.

Materiais nanoestruturados, nanopós e as nanopartículas são caracterizados por possuírem uma escala com dimensões nanométricas (1 a 100 nm)⁸⁵. Tendo isto em vista, tornam-se necessárias formas refinadas para seu processamento. Dentre as técnicas disponíveis para o processamento de pós cerâmicos, o Método de Combustão Modificado e o Método Poliol Modificado vêm se destacando por apresentarem vantagens como a homogeneidade química, a obtenção de pós monofásicos e a grande quantidade de material entre 10 a 100 g de pós produzido em um único processo de síntese⁸⁶.

2.9.1 Método de Combustão Modificado

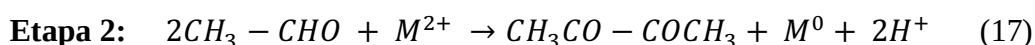
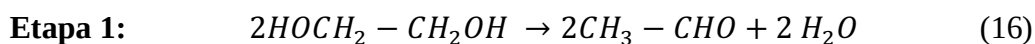
Esta rota química de síntese consiste em um processo de combustão que ocorre devido a uma reação exotérmica de óxido-redução entre os íons nitratos e o combustível, em geral, uréia, glicina e ácido cítrico. O grande volume de gases produzidos na reação promove a desintegração do gel precursor produzindo nanopartículas. A presença de moléculas inorgânicas ou partículas de óxidos atua amortecendo a propagação da reação introduzindo uma modificação no método. Nessa rota química de processamento para nanopós pode-se sintetizar o niobato de potássio estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$), utilizando-se o nitrato de potássio (KNO_3), o nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), o sal complexo de nióbio ($\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o ácido nítrico (HNO_3) e a glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) como reagentes de partida.

2.9.2 Método Poliol Modificado

Estudos realizados mostraram que uma grande variedade de compostos inorgânicos podem ser facilmente obtidos a partir do poliol. Isto se deve à suas numerosas propriedades tais como solvente, incluindo seu alto ponto de ebulição (acima de 250°C), complexante, agente redutor, surfactante, além de seu caráter anfiprótico⁸⁷.

O Método Poliol Modificado consiste de um líquido poliol (ou diol) que atua na reação tanto como solvente para os pós precursores, passivante, meio para o crescimento de partículas e como um agente redutor na redução de íons metálicos, (por exemplo, Co^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+})⁸⁸.

As nanopartículas metálicas são obtidas através da redução do cátion metálico pelo poliol de acordo com as seguintes equações (16) e (17)⁸⁹:



As principais vantagens deste processo são ⁹⁰:

- (a) Devido à alta polaridade dos polióis, os sais inorgânicos (precursores) são facilmente solubilizados;
- (b) As etapas de nucleação e crescimento ocorrem no ponto de ebulição do poliálcool (por exemplo, etilenoglicol a 197°C, dietilenoglicol a 246 °C e tetraetilenoglicol a 314 °C);
- (c) A utilização de altas temperaturas (no ponto de ebulição do poliálcool) produz materiais com elevada cristalinidade;
- (d) A passivação do material formado ocorre concomitantemente com os processos de nucleação e crescimento, o que auxilia a prevenir o processo de aglomeração, em particular o crescimento descontrolado das partículas;
- (e) Os polióis são compostos de baixa massa molar, os quais podem ser removidos da superfície das partículas sob certas condições experimentais;
- (f) É considerado um método de produção de grande quantidade de material e de baixo custo.

Diferentes materiais podem ser obtidos através do Método Poliol ^{91,92}, como o $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, já sintetizado por outras rotas. Tal diversidade é devido ao grande número de variáveis presentes no processo de síntese. Pode-se ajustar o meio para obtenção de determinados materiais com o fino controle de reação. As principais

variáveis de síntese são os reagentes de partida, temperatura e a presença de água no meio de reação. As principais diferenças entre o Método Poliol convencional e o Método Poliol Modificado é a utilização ácido nítrico (HNO_3) para a dissolução dos sais precursores em temperaturas inferiores ao Método Poliol convencional e o álcool utilizado é o etilenoglicol.

Essa rota química de processamento foi utilizada para a síntese da solução sólida do niobato de potássio estrôncio dopado com níquel ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$), onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$.

2.10 Espectroscopia de Impedância

A condutividade elétrica de cerâmicas constituídas a base de óxidos mostram se dependentes das características específicas da amostra, como por exemplo, a composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume dos poros e o tamanho dos grãos.

Em materiais policristalinos, a resistividade total é resultante da somatória das contribuições intragranular e intergranular. Medidas realizadas em corrente contínua fornecem apenas o valor da condutividade total, o que não permitiu obter informações sobre a contribuição do grão e do contorno de grão no valor da condutividade do material. Com o intuito de superar estas limitações, realizam-se medidas de impedância em corrente alternada com sua representação no plano complexo.

Apesar da espectroscopia de impedância ser bem conhecida para sistemas eletroquímicos em solução (EIS)⁹³, foi através do estudo pioneiro de BAUERLE (1969) em que esta técnica foi introduzida para aplicações em materiais cerâmicos, permitindo separar as propriedades específicas elétricas e dielétricas de materiais além de seus defeitos microestruturais.

A espectroscopia de impedância consiste em submeter à amostra a ser analisada a uma tensão senoidal de baixa amplitude e medir a corrente resultante desta perturbação. Na faixa de baixas amplitudes pode-se esperar um comportamento linear para o sistema e, neste caso, define-se a impedância Z^* pela razão entre a tensão e a corrente:

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

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 $\sqrt{-1}$, $\varphi = \arctg [Z''(\omega)/Z'(\omega)]$ 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 dados de impedância podem ser modelados utilizando “circuitos elétricos equivalentes”, via modelagem ou ajustes teóricos, utilizando programas numéricos como o EQUIVCRT⁹⁴. Tais circuitos determinam os parâmetros físicos da amostra como processos de relaxação, resistência (R) e capacitância (C). A impedância associada a esses parâmetros deve ser igual à impedância da amostra obtida experimentalmente.

2.10.1 Funções Relacionadas à Impedância

A impedância é uma grandeza vetorial representada no plano complexo que pode ser definida matematicamente através da equação 19, mostrada no *item 2.10*. Através desta definição é possível medir e/ou derivar outros três formalismos complexos relacionados com a impedância.

- Admitância – Y^*
- Módulo Elétrico – M^*
- Permissividade – ϵ^*

A admitância, Y^* (ou A^*), pode ser definida como o inverso da impedância, Z^* através da equação 20:

$$Y^* = (Z^*)^{-1} = Y' + jY'' \quad (20)$$

Através do formalismo obtido pela equação 16 pode se obter a componente real da admitância (Y'), comumente conhecida como condutância.

O módulo elétrico, M^* , é relacionado com a impedância através da equação 21:

$$M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (21)$$

onde C_0 é a capacitância no vácuo da célula de medida e pode ser calculada como $C_0 = \epsilon_0 \frac{l}{S}$, onde S é a área do eletrodo e l é a distância entre os eletrodos. A permissividade no vácuo, ϵ_0 , é da ordem de $8,854 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$.

A permissividade, ϵ^* , pode ser relacionada com a impedância, através do inverso do módulo elétrico, como mostrado na equação 22:

$$\epsilon^* = (M^*)^{-1} = Y^*(j\omega C_0)^{-1} = \epsilon' + j\epsilon'' \quad (22)$$

onde a componente real da permissividade complexa, ϵ' , é denominada de constante dielétrica.

Desta maneira, os quatro formalismos mostrados estão interligados em relação à impedância e podem ser encontrados através de ferramentas matemáticas. O principal efeito de transformação de cada formalismo é a multiplicação de cada função por ω . Isto mostra que estas funções são validas em relação à impedância devido suas diferentes dependências com a frequência.

Os vários processos de polarização e transferência de carga presentes em sistemas do tipo eletrodo – material, sobre um intervalo de frequência de medida, são mostrados através das diferentes funções interligadas, isto proporciona para a técnica de espectroscopia de impedância grande versatilidade no estudo das propriedades elétricas dos sistemas eletrodo – material. A relação entre as quatro funções mostradas acima pode ser observada através da Tabela 4:

Tabela 4: Relação entre as funções derivadas da impedância⁹⁵.

	M	Z	Y	ε
M	M	μZ	μY^{-1}	ε^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \varepsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \varepsilon$
ε	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ε

$\mu = j\omega C_0$, e C_0 é a capacitância da célula vazia.

Neste trabalho será utilizada a representação complexa da impedância, Z^* , e a componente real e imaginária da permissividade (ε' e $j\varepsilon''$) em função da frequência.

2.10.2 Análise do Diagrama de Impedância

Os diagramas de impedância são representados por curvas características de referentes aos circuitos elétricos submetidos em uma diferença de potencial. Desta maneira, a resposta elétrica em termos de impedância é modulada a partir de um circuito elétrico equivalente (CEE), ou uma associação de circuitos.

O plano de representação, chamado plano complexo, é tal que na abscissa tem-se a parte real ($\text{Re}(Z)$ ou Z'), e na ordenada tem-se a parte imaginária ($-\text{Im}(Z)$ ou $-Z''$). Os diagramas de impedância obtido no plano de Nyquist são geralmente constituídos de semicírculos descentralizados por um ângulo β em relação ao eixo dos reais.

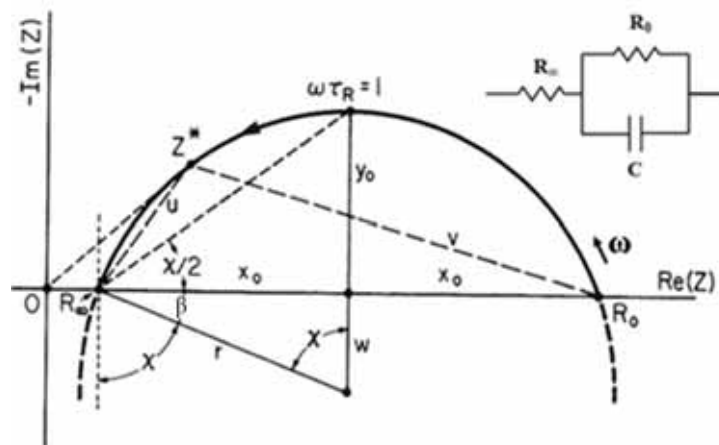


Figura 10: Diagrama de impedância com o seu ângulo de descentralização β e seu respectivo CEE¹².

Sendo o ângulo de descentralização β do semicírculo de impedância, pode-se determinar a impedância e suas componentes de acordo a equação (23) conhecida como teoria de Cole-Cole.

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (j\omega RC)^{1-\theta}} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty) \left[1 + (\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2} \theta \pi \right]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2} (\theta \pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \\ Z''(\omega) = - \frac{(R_0 - R_\infty) (\omega RC)^{1-\theta} \cos \frac{1}{2} \theta \pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2} (\theta \pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \end{cases} \quad (23)$$

onde R_∞ é a resistência a alta frequência e R_0 é a resistência a baixa frequência.

Utilizando um ajuste numérico dos dados de impedância, via EQUIVCRT, pode-se determinar o parâmetro “n” que se relaciona com o ângulo de depressão ou rebaixamento do semicírculo através da equação (24).

$$\theta = 1 - n \Leftrightarrow n = 1 - \theta \quad (24)$$

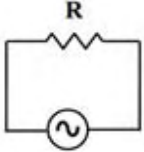
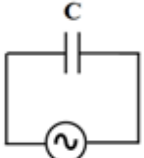
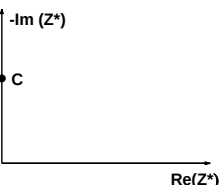
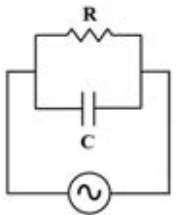
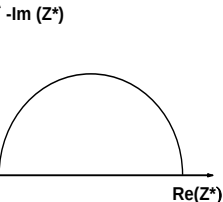
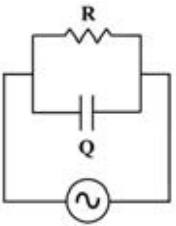
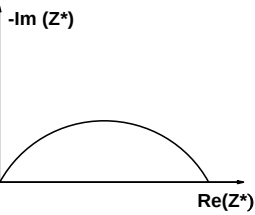
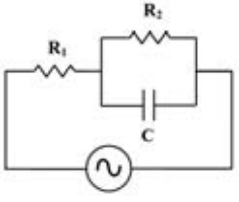
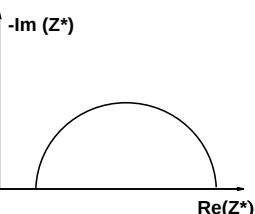
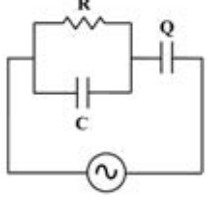
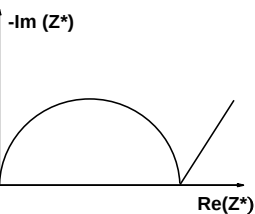
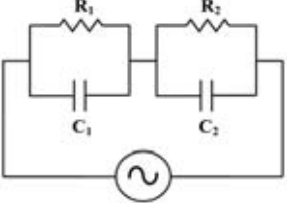
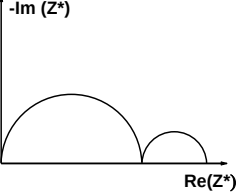
onde, n é um parâmetro de ajuste da curva.

Para os semicírculos que não apresentam rebaixamento ($\theta = 0$), a equação (16) pode ser escrita em sua forma reduzida, e esta equação (25) é conhecida como equação de Debye.

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (j\omega RC)} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (\omega RC)^2} \\ Z''(\omega) = - \frac{(R_0 - R_\infty)(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \end{cases} \quad (25)$$

Através da Tabela 5 é possível observar os circuitos elétricos equivalentes, o qual modula a resposta elétrica do material, o seu respectivo diagrama de impedância e o material associado a cada espectro de impedância modulado pelo CEE. A Tabela mostra a resposta de circuitos elétricos representada no plano complexo, nota-se que, com exceção de materiais puramente resistivos ou puramente capacitivos, a cada semicírculo é associado um circuito RC em paralelo.

Tabela 5: Tabela contendo os circuitos elétricos equivalentes, o diagrama de impedância e o material associado a cada espectro de impedância modulado pelo CEE¹².

CEE	Diagrama de Impedância	Exemplos de Material
		Elemento Puramente Resistivo
		Elemento Puramente Capacitivo
		Líquidos Polares
		Colóides, material biológico
		Cerâmicas
		Cerâmicas e óleos
		Suspensões e cerâmicas

Em sistemas cerâmicos policristalinos, o diagrama de impedância pode ser representado por um conjunto de circuitos RC (Resistência - Capacitância) em paralelo acoplados em série. A Figura 11 mostra o CEE associado à resposta da célula.

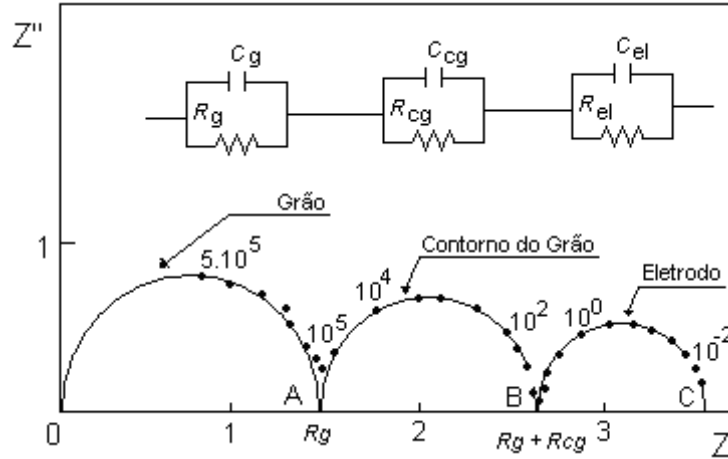


Figura 11: Diagrama de impedância e circuito elétrico equivalente de um material policristalino, mostrando a contribuição intragranular (R_g), intergranular (R_{cg}) e da polarização do eletrodo.

Na Figura mostrada acima R_g , R_{cg} e R_{el} representam a resistência do grão, resistência do contorno de grão e a resistência do eletrodo respectivamente e C_g , C_{cg} e C_{el} representam a capacitância do grão, a capacitância do contorno de grão e a capacitância do eletrodo. Nesta Figura, o primeiro semicírculo, observado em regiões de alta frequência, corresponde às propriedades elétricas e dielétricas específicas (condutividade σ e permissividade dielétrica ϵ) do material (grão e/ou *bulk*)⁹⁶.

O segundo semicírculo, encontrado em regiões de mais baixas frequências, corresponde aos fenômenos de contorno de grão, porosidade e defeitos relacionados à estrutura. O último semicírculo observado é atribuído à polarização do eletrodo, característico de fenômenos que ocorrem nas interfaces eletrodo – amostra⁹⁷.

2.11 OBJETIVOS

2.11.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo o estudo da influência da adição dos cátions Ni^{2+} nas propriedades estruturais e elétricas do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Foi avaliada a evolução da microestrutura (tamanho médio de cristalito e grau de microdeformação da rede). Investigou-se também as ligações químicas, os parâmetros cristalográficos das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ para $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1. Além, foram avaliadas a condutividade elétrica e a permissividade dielétrica em função da temperatura, das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ para $x = 0; 0,25; 0,5$ e 0,75.

2.11.2 Objetivos Específicos

O primeiro conjunto de objetivos está focado na síntese de pós monofásicos nanoestruturados de niobatos de estrutura TB dopados com cátions Ni^{2+} e o estudo de sua morfologia. Para tanto, foi adotado o método de preparação por síntese química, utilizando o método Poliol Modificado.

- Preparação dos pós nanoestruturados dos seguintes niobatos de estrutura TB:
 - $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$
 - $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$
 - $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,50}\text{Nb}_{4,50})\text{O}_{15-\delta}$
 - $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$
 - $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$
- Investigação, através de medidas de difração de raios X, da manutenção e da evolução do nível de microdeformação da rede durante processo de crescimento de partículas.
- Cálculo do tamanho de cristalito dos pós em função da concentração de cátions Ni^{2+} na estrutura hospedeira.

- Determinação do perfil dos difratogramas dos pós de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ para $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$ utilizando-se o método de Rietveld.
- Análise da microestrutura dos pós de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ para $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$ por Microscopia Eletrônica de Varredura.
- Caracterização da estrutura hospedeira e de suas soluções sólidas dopadas com níquel por análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- Análise da evolução das ligações químicas utilizando-se a espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

O segundo conjunto de objetivos consiste na caracterização elétrica das nanopartículas de niobato de potássio e estrôncio e de suas soluções sólidas dopadas com níquel por medidas de espectroscopia de impedância. As medidas elétricas foram realizadas em pós compactados na forma de pastilhas, sem tratamento térmico, alcançando uma densidade relativa em torno de 60 % da densidade teórica. Isto permitiu manter o tamanho médio de cristalito dos nanopós no compacto cerâmico.

Assim, os objetivos foram:

- Realização de medidas elétricas em compactos cerâmicos de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5$ e $0,75$ desde a temperatura ambiente até 670°C .
- Ajuste das curvas dos diagramas de impedância utilizando o programa de Circuitos Equivalentes (EQUIVCRT).
- Determinação da condutividade elétrica do grão, em função da temperatura, bem como a energia de ativação do processo de condução.
- Determinação da temperatura de Curie através da permissividade real e da permissividade relativa.
- Determinação do valor da tangente de perdas em função da temperatura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 Síntese

Neste trabalho foi utilizado o Método Poliol Modificado^{98,99} para a síntese química da fase $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$. Tal método é adequado para obtenção de pós monofásicos além de ser um método já utilizado e conhecido pelo Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF – FCT/UNESP. O processo para a preparação dos nanopós foi dividido em 2 etapas:

1º Etapa – Síntese do precursor: o método de síntese baseou-se na preparação de niobatos e $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, via Método Poliol Modificado, realizando uma pré-calcinação dando origem ao material precursor da fase cerâmica.

2º 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 e apresentando elevada cristalinidade.

A origem e características dos reagentes utilizados na preparação das soluções sólidas são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6: Procedência e características dos reagentes de partida utilizados na preparação das soluções sólidas.

Reagentes	Fórmula química	Peso Molecular	Fonte	Pureza
Ácido Nítrico	HNO_3	99,5 %	63,010	NUCLEAR
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	P.A.	147,73	VETEC
Carbonato de Potássio	K_2CO_3	P.A.	138,21	VETEC
Etilenoglicol	CH_3O	P.A.	62,070	NUCLEAR
Óxido de Níquel (III)	Ni_2O_3	P.A.	165,38	VETEC
Óxido de Nióbio Hidratado	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,28\text{H}_2\text{O}$	-	327,54	CBMM - Araxá

3.1.1 Cálculo do Número de Moléculas de Água no Óxido de Nióbio

Utilizou-se como fonte de nióbio, para a síntese dos niobatos, o óxido de nióbio hidratado. Assim, para determinar a porcentagem de moléculas de água presentes no óxido de nióbio, realizou-se a análise térmica deste material. A Figura 12 mostra a curva Termogravimétrica (TG), a curva da derivada primeira (DTG) e a curva Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, obtidas desde a temperatura ambiente até 1000 °C.

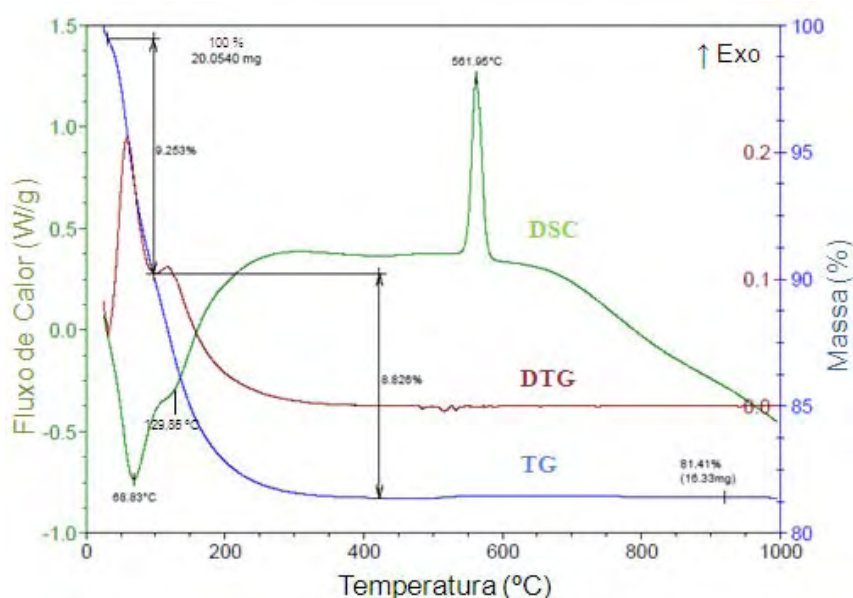


Figura 12: Termogravimetria (TG), primeira derivada da Termogravimetria (DTG) e a Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

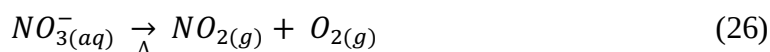
Na curva Termogravimétrica observa-se uma diminuição da massa com o aumento da temperatura, apresentando uma perda total entre a temperatura ambiente e 200 °C igual a 18,18%. Neste intervalo são observadas 2 regiões de perda de massa, identificadas na curva DTG. A primeira região é identificada com máximo a 68,83 °C e a segunda com máximo a 129,85 °C, ambas podem ser associadas à eliminação de moléculas de água¹⁰⁰. Acima de 129,85 °C não foi observada mais nenhuma perda de massa. Assim, a partir da porcentagem de perda de massa identificada, determinou-se o valor da quantidade de moléculas de água presente no óxido de nióbio, que foi igual a 3,28. Desta forma, determinou-se a estequiometria como sendo $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,28\text{H}_2\text{O}$ para o óxido de nióbio hidratado, utilizado como um dos reagentes de partida para a síntese dos niobatos.

Na temperatura de 561,93 °C um processo exotérmico, sem perda de massa, é observado na curva DSC. Este fenômeno pode estar relacionado com o início da cristalização do óxido de nióbio, uma vez que abaixo desta temperatura ele apresenta um caráter amorfo^{101,102}.

3.1.2 Síntese do Precursor da Fase $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1

A preparação dos pós precursores dos niobatos de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) e de suas soluções sólidas dopadas com níquel ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$), denominados neste trabalho de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1,0; foram realizadas a partir de óxidos e carbonatos, de acordo com a Tabela 6.

Para a realização da síntese da estrutura hospedeira do niobato de potássio e estrôncio e de suas soluções sólidas dopadas com níquel, foram dissolvidos, em ácido nítrico, os reagentes que fazem parte da estequiometria de cada solução sólida, com sua massa calculada em função do número de mols que esta apresenta. A quantidade de material preparado por síntese foi de 50 g, os cálculos estequiométricos foram baseados neste valor de massa. Após a dissolução de todos reagentes de partida, referente a cada solução sólida que foi sintetizada, foi adicionado ao sistema, com o auxílio de uma proveta, 100 ml de etilenoglicol. 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 na proporção de 1:2. Em capela, utilizou-se um agitador magnético com aquecimento para elevar a temperatura. Com o aumento gradual da temperatura ocorreu à liberação de um gás de cor castanho-avermelhado, devido à decomposição do grupo NO_3^- , proveniente do ácido nítrico, similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini^{103,104}. A cor observada é característica do gás NO_2 , um gás de cheiro forte e irritante além de ser muito tóxico. Este gás é formado através da pirólise do grupo nitrato em solução (Equação 26):



Após a completa evaporação do gás, foi observada a formação de um gel polimérico, onde este foi sujeito a uma pré-calcinação. Esta pré-calcinação foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi

aumentada a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 150 °C, a qual foi mantida constante por 1 hora para eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como vapor de água e alguns grupos orgânicos. Na sequência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 300 °C, sendo mantida nessa temperatura por 2 horas para a eliminação parcial dos elementos não pertencente à estequiometria das soluções sólidas, como moléculas de CO, CO₂ e H₂O. Esta pré-calcinação foi realizada sob atmosfera de N_{2(g)} com fluxo de 300 ml/min. O forno utilizado para esta etapa de pré-calcinação é mostrado na Figura 13.



Figura 13: Forno utilizado para a calcinação do precursor do K₂Sr₂(Ni_xNb_{5-x})O_{15-δ}. a) Forno fechado e b) Forno aberto.

O resfriamento foi realizado a taxa natural, mantendo o fluxo de nitrogênio. Durante a pré-calcinação ocorre à eliminação significativa da fração de material orgânico, obtendo-se os pós precursores na forma de carvão poroso de cor preta intensa. A Figura 14 mostra a rampa térmica para o processo de pré-calcinação das soluções sólidas de K₂Sr₂(Ni_xNb_{5-x})O_{15-δ}.

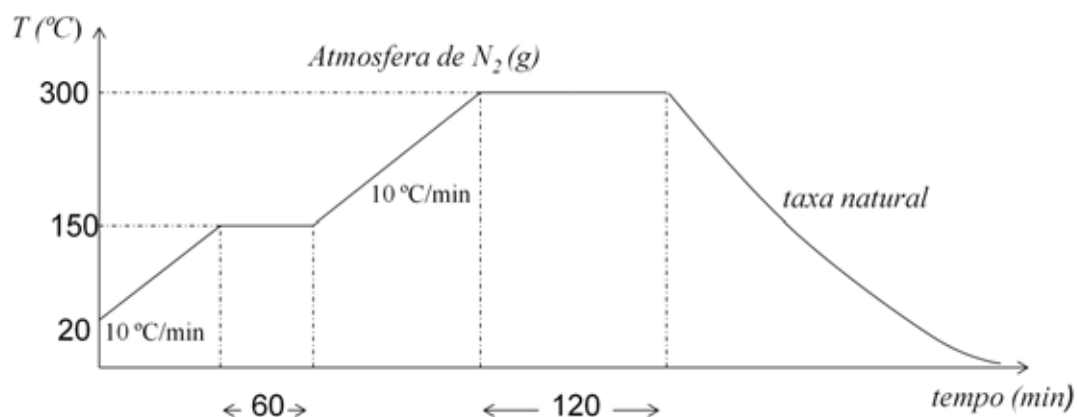


Figura 14: Gráfico para o ciclo térmico, processo de pré-calcinação do pó de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$.

Os pós precursores foram então desaglomerados em almofariz de ágata e forçados a passar por peneira de 325 mesh com abertura de 45 μm . Após as etapas de desaglomeração e peneiramento, os pós precursores passaram a apresentar coloração cinza escuro, exibindo um aspecto fino e homogêneo. A Figura 15 mostra as etapas de preparação dos pós precursores das soluções sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0$; 0,25; 0,5; 0,75 e 1;

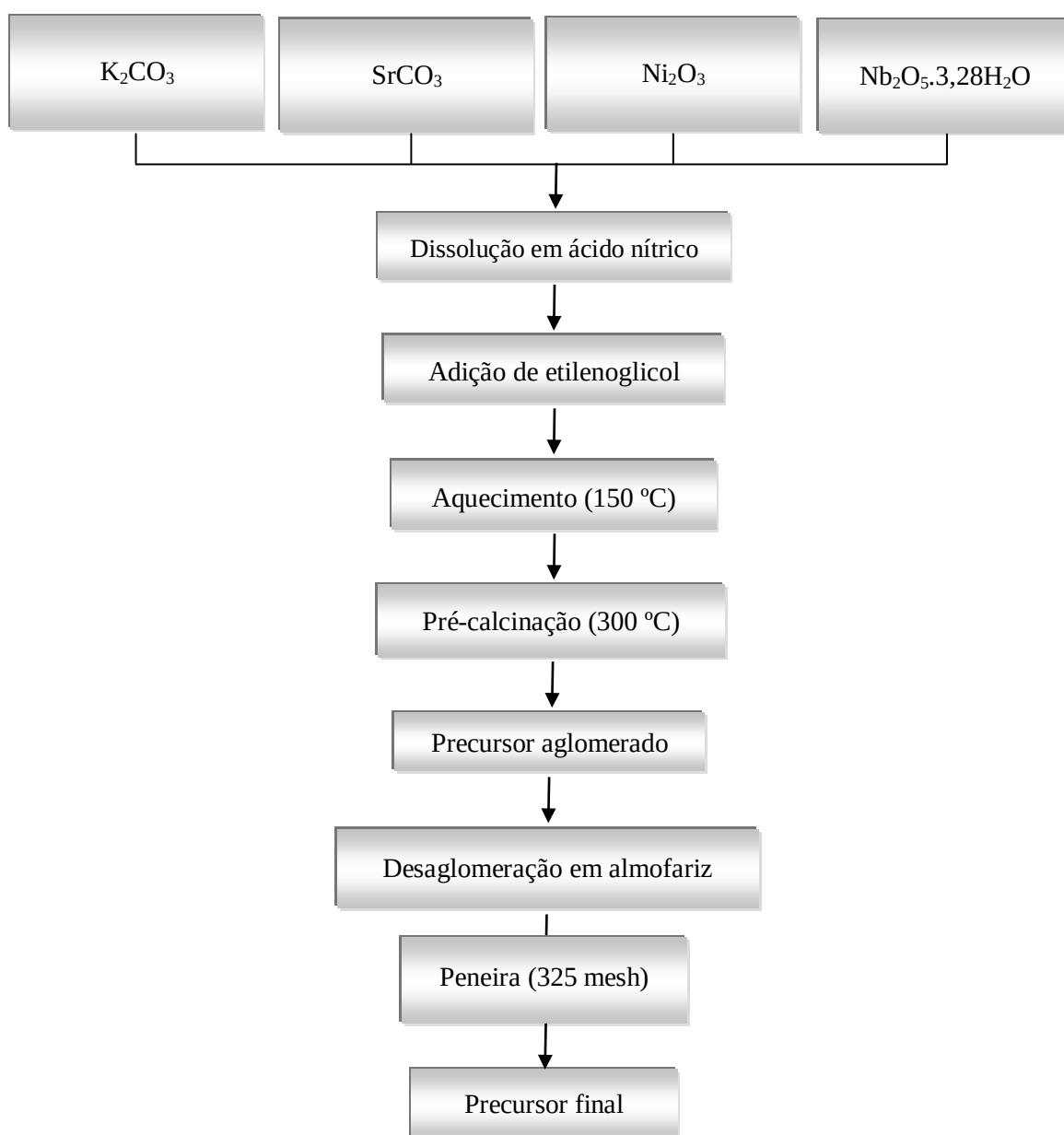


Figura 15: Fluxograma da preparação dos precursores das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0$; 0,25; 0,5; 0,75 e 1 pelo Método Poliol Modificado.

3.1.3 Calcinação das Soluções Sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1

Após o processo inicial, os pós precursores foram colocados em um forno do tipo câmara da marca INTI Forno FL-1300/20 – tipo mufla (Fig. 16). 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 16: Forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI utilizado para a calcinação do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, em diversas temperaturas e tempos de tratamento térmico.

Foi realizado o tratamento térmico, em diferentes tempos e temperaturas, avaliando a evolução da cristalinidade e dos parâmetros estruturais para cada um dos sistemas estudados. A Tabela 7 lista as amostras produzidas com suas respectivas temperaturas e tempos de calcinação empregadas para os precursores dos sistemas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1.

Tabela 7: Temperaturas e tempo utilizados nas calcinações das soluções sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$; a partir de seus respectivos precursores.

Sistema	Temperatura de calcinação do pó precursor (°C)	Tempo (h)
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	350, 450, 550, 650, 750, 850, 950 e 1050	1
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1150	1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	350, 450, 550, 650, 750, 850, 950 e 1050	1
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	1150	1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	350, 450, 550, 650, 750, 850, 950 e 1050	1
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	1150	1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	350, 450, 550, 650, 750, 850, 950 e 1050	1
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	1150	1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	350, 450, 550, 650, 750, 850, 950 e 1050	1
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1150	1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12

3.1.4 Compactação dos Pós de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5$ e $0,75$.

Nesta etapa do trabalho foram realizadas medidas elétricas dos pós das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5$ e $0,75$. Para tanto os pós foram compactados na forma de pastilhas. Não foram realizadas medidas elétricas da solução sólida $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$, a explicação será descrita nos Resultados e Discussão.

A compactação dos pós de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5$ e $0,75$ foi realizada em um pastilhador convencional com um diâmetro de 10,30 mm. A pressão utilizada para a compactação foi de aproximadamente 0,5 ton. Os pós permaneceram sob influência desta pressão por um tempo estimado de 15 segundos.

Em seguida as pastilhas foram tratadas termicamente a uma temperatura de 1150 °C e permaneceram nesta temperatura por um período de 2 horas. Este tratamento permitiu eliminar gases adsorvidos nas interfaces das partículas, bem como eliminar eventual *stress* sofrido pelos pós durante a compactação. Considerou-se, que nestes compactos cerâmicos, o tamanho médio de cristalito é igual ao dos pós antes da compactação, uma vez que a temperatura de pré-tratamento foi igual a da preparação dos pós.

3.1.4.1 Cálculo da Densidade Relativa das Pastilhas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0$; 0,25; 0,5 e 0,75.

O cálculo da densidade relativa foi realizado através da equação 27:

$$\text{Densidade Relativa} = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_t} \times 100\% \quad (27)$$

onde ρ_{exp} é a densidade experimental, e ρ_t é a densidade teórica, calculada através dos parâmetros estruturais encontrados através do Refinamento Estrutural pelo método de *Rietveld*. O valor da ρ_t pode ser encontrado através da equação 28¹⁰⁵:

$$\rho_t = \frac{n \cdot MM}{V_t \cdot N_a} \quad (28)$$

onde n é um constante que depende da estrutura cristalina, em que representa o número de átomos por célula unitária, para a estrutura tetragonal tungstênio bronze, $n = 2$, MM é a massa molecular, N_a é o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$) V_t é o volume teórico da célula unitária que pode ser encontrado através da equação 29:

$$V_t = a^2 \cdot c \quad (29)$$

Para a estrutura tetragonal tungstênio bronze os valores dos parâmetros de rede são $a = b \neq c$, desta maneira a equação pode ser modificada com o termo a^2 . Através destes cálculos, o valor encontrado de ρ_t para a estrutura hospedeira foi de 4,97. O valor da ρ_{exp} pode ser calculado através das dimensões da pastilha tratada termicamente a 1150 °C por 2 horas, a Figura 17 mostra uma esquematização de como foi calculado o valor de ρ_{exp} .

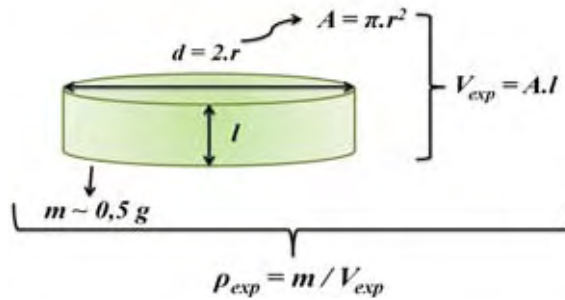


Figura 17: Esquematização para calcular o valor de ρ_{exp} das pastilhas tratadas termicamente a 1150 °C por 2 horas.

Com os valores calculados de ρ_t e ρ_{exp} , é possível encontrar o valor da densidade relativa das pastilhas de $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5$ e $0,75$ a partir da equação 27. Os valores de densidade relativa das pastilhas, após o tratamento térmico estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores da densidade relativa dos pós compactados de $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5$ e $0,75$ em relação à densidade teórica.

Composição	Densidade relativa (%)
$KSr_2Nb_5O_{15}$	56,00
$KSr_2(Ni_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$	64,00
$KSr_2(Ni_{0,5}Nb_{4,5})O_{15-\delta}$	60,30
$KSr_2(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15-\delta}$	61,43

3.2 Métodos de Caracterização

A caracterização dos pós precursores da estrutura hospedeira do $KSr_2Nb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$ foi realizada por:

- Análise Térmica;

A caracterização estrutural da estrutura hospedeira do $KSr_2Nb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$ calcinadas em diferentes temperaturas e tempos, foi realizada utilizando-se das seguintes técnicas.

- Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho;
- Difração de raios X;

A microestrutura dos pós de $KSr_2Nb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura.

A caracterização elétrica, a fim de se estudar as propriedades elétricas e dielétricas, da estrutura hospedeira do $KSr_2Nb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$ foi realizada utilizando-se da seguinte técnica.

- Espectroscopia de Impedância;

3.2.1 Análise Térmica

A técnica de análise térmica permite a análise de determinações quantitativas utilizando reações térmicas em que ocorrem variações de massa. Os resultados obtidos são apresentados em termogramas (TG), na qual o valor da variação da massa é registrado em função da temperatura ou do tempo. Através dos termogramas, pode obter a curva da termogravimetria diferencial (DTG), onde esta é a primeira derivada da curva TG, plotada em função da temperatura ou do tempo. A curva da DTG é útil em casos em casos de reações consecutivas, portanto, mudanças de massa que ocorram em temperaturas próximas podem ser perfeitamente identificadas¹⁰⁶. O comportamento térmico dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$; foi acompanhado por TG, DTG e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os ensaios realizados com os precursores foram da temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) até 1200°C , com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

3.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} . Do ponto de vista tanto da aplicação como da instrumentação, o espectro de infravermelho é comumente dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante, os limites de cada radiação pode ser observado na Tabela 9.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) consiste em incidir um feixe monocromático coerente e colimado de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada. Monitora-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda caracteriza o material, uma vez que esta absorção está relacionada ao tipo de ligação química existente no material. Dentre os diversos fatores que podem ser monitorados por essa espectroscopia pode-se citar a estrutura cristalina, coordenação, massa atômica dos átomos constituintes e a força da ligação ou grupos de ligações. Tal técnica é adequada na caracterização de pós

cerâmicos, porém os espectros de absorção vibracional desses materiais, de modo geral, mostram-se complexos apresentando um grande número de bandas, correspondendo cada banda a uma particular transição vibracional. A interpretação do espectro de pós cerâmicos pode ser realizado atribuindo frequências de vibração a determinados grupos de átomos, quando relacionados à estrutura. A utilização dessa interpretação apresenta algumas adversidades como, por exemplo, a sobreposição de bandas de absorção. Nesta sobreposição, absorções secundárias em frequências muito próximas a banda fundamental podem ser inclusas na banda aparente.

Tabela 9: Valores de λ , $\bar{\nu}$ e ν nas regiões do infravermelho próximo, médio e longe¹⁰⁷.

Região do Infravermelho	λ (cm)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	ν (Hz)
Próximo	$7,8 \times 10^{-5} - 2,5 \times 10^{-4}$	12.800 – 4000	$3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$
Médio	$2,5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14} - 6 \times 10^{12}$
Distante	$5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$	200 - 10	$6 \times 10^{12} - 3 \times 10^{11}$

Neste trabalho a análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR (18) com periférico de refletância difusa. O intervalo espectral utilizado foi na região do infravermelho médio (4500 – 400 cm⁻¹), com resolução de 8 cm⁻¹ e 100 scans. As amostras foram dispersas em KBr na proporção de 1:100.



Figura 18: Espectrofotômetro utilizado para medidas de absorção na região do infravermelho dos pós dos sistemas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 .

3.2.2.1 Análise dos Espectros de Infravermelho

Uma análise quantitativa do espectro de infravermelho da estrutura hospedeira $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel, foram realizadas por deconvolução dos perfis de absorção utilizando o programa Peak-Fit. O procedimento de deconvolução determina a posição das bandas com melhor precisão, permitindo obter mais informações sobre a posição e a intensidade das mesmas. O espectro de infravermelho foi corrigido dos ruídos de fundo utilizando uma linha base de dois pontos. Para um melhor ajuste foram utilizadas, como bandas de partida, as bandas detectadas previamente a partir do espectro de transmitância, que são compostas por máximos aparentes. O ajuste dos dados foi realizado a partir das funções Gaussianas para cada banda de absorção. A posição do parâmetro da largura média a meia altura (FWHM) e a intensidade de cada banda foram ajustadas automaticamente pelo programa. A rotina de ajuste foi baseada na minimização de desvios entre o espectro experimental e o teórico. Os dados sobre as posições de pico (números de onda), detectadas automaticamente pelo espectrômetro, foram utilizados como base de dados. Este procedimento reduziu o número de ensaios realizados até serem encontrados os melhores ajustes dos dados¹⁰⁸.

3.2.3 Difração de Raios X

A técnica de difração de Raios X consiste na incidência de um feixe de Raios X sobre a amostra, segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} devem satisfazer a lei de Bragg (equação 30)¹⁰⁹.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (30)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distancia interplanar (multiplicada por 2 pois as ondas refletidas em planos sucessivos do cristal devem passar duas vezes através do espaço entre os planos) e θ é o ângulo de incidência do feixe.

Os pós precursores e os pós tratados termicamente em diferentes temperaturas, das soluções sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$, foram caracterizados por difração de raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) (Figura 19), com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), operando-se a 40kV e 30mA, no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$, com tempo de varredura de $1,00^\circ/\text{min}$, passos de $0,02^\circ$ e tempo por passo igual a 1,20s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30mm.



Figura 19: Difratômetro utilizado para medidas de difração de raios X dos pós dos sistemas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$.

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

Os valores do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, foram calculados pela equação de Scherrer (equação 31), e pela equação de Williamson-Hall (equação 32) respectivamente.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (31)$$

$$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = 2\varepsilon \left(\frac{2\sin\theta}{\lambda} \right) + \frac{k}{D} \quad (32)$$

onde β é a largura meia altura do pico corrigida, θ o ângulo correspondente à difração, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu ($1,5406 \text{ \AA}$), k é a constante de

proporcionalidade, que depende da forma das partículas $(TB = 0,89)^2$, D é o tamanho médio de cristalito e ε é a microdeformação da rede.

3.2.3.2 Método de Rietveld

Através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel, um conjunto de parâmetros variáveis foi calculado e refinado em relação aos dados fornecidos pelo difratograma experimental. Esses parâmetros podem ser agrupados como o fator de escala, a linha de base (background), o perfil de pico, os parâmetros de cela e o fator de estrutura.

O programa de refinamento estrutural de Rietveld utilizado neste trabalho foi o FullProf¹¹⁰. O objetivo principal do Método de Rietveld é o refinamento de estruturas cristalinas, realizados a partir dos dados da difração dos pós, por meio de modelos teóricos através do método dos mínimos quadrados. O modelo usado para descrever o perfil da amostra, com o ruído de fundo corrigido, é baseado na equação 33.

$$y_{(ic)} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k - I_{i(\text{back})} \quad (33)$$

onde s representa o fator de escala, k representa os índices de Miller, hkl , para cada reflexão de Bragg, F_K (ou F_{hkl}) representa o fator de estrutura para a K -ésima reflexão de Bragg, a função $\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ 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 (34).

$$L_k = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) p \quad (34)$$

De forma que $|F_k| = |F_{hkl}|$, é possível representar a função F_{hkl} através da equação (35).

$$F_k = F_{hkl} \sum_{n=1}^N N_n \cdot f_n \cdot \exp \left[-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \cdot \exp [2\pi i (h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)] \quad (35)$$

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 pode ser representado pela equação (36)

$$R_y(x) = \sum w_i (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2 \quad (36)$$

onde y_i^{exp} e y_i^{cal} representam, respectivamente, as intensidades observadas e calculadas no i-ésimo passo (na escala 2θ), $w_i = \frac{1}{var_{y^{exp}}}$, 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:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{\sum w_i (y_i^{exp})^2} \right]^{1/2} \quad (37)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i (y_i^{exp})^2} \right]^{1/2} \quad (38)$$

De forma que N representa o número de ponto i e P representa o número de parâmetros refinados. O indicador numérico R_{wp} é estatisticamente o mais significativo, pois o numerador (Equação 36) é o parâmetro a ser minimizado. Dois outros indicadores numéricos também apresentam importâncias significativas, 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 37 e 38.

A correção dos efeitos instrumentais foi realizada com uma amostra padrão de Silício (Si), o que permitiu uma maior precisão na determinação dos parâmetros estruturais.

Os dados obtidos, a partir do refinamento dos parâmetros estruturais, foram utilizados no programa Diamond. A vasta gama de ferramentas oferecidas pelo Diamond possibilita a identificação de inúmeras características intrínsecas, como por exemplo, estrutura dos sítios cristalográficos, distâncias interatômicas das ligações oxigênio e metais de transição nos sítios octaédricos.

Dessa maneira, materiais cerâmicos como o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ pode ser estudado a nível atômico, com uma precisão macroscópica. Muitas funções descritas para o Diamond também são acessíveis em Jade 8 Plus, como por exemplo, a construção da cela unitária e a determinação dos sítios cristalográficos.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microestrutural dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$ foi realizada por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Carls Zeiss modelo EVO LS15.

As amostras das soluções sólidas foram diluídas em álcool etílico por ultrassom no qual, uma gota da suspensão de partículas formada na superfície da solução, foi depositada em uma lamínula de vidro. Esta lamínula foi previamente fixada com uma fita condutora de carbono dupla face no *stub* (porta amostra). As amostras tiveram sua superfície metalizada com uma fina camada de ouro, utilizando o Sputtering da marca Quorum modelo Q 150R ES. Os testes foram realizados utilizando um detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante.

3.2.5 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância tem sido aplicada como um dos instrumentos mais versáteis e sensíveis no estudo das propriedades específicas dos materiais como: propriedades elétricas, dielétricas, caracterização de defeitos e transições de fases. Esta técnica constitui um dos meios mais completos de caracterização elétrica e dielétrica de materiais¹¹¹.

Os diagramas de impedância obtidos no plano de Nyquist são geralmente constituídos de um ou mais semicírculos, e a resistividade total do material resulta da

soma das contribuições intragranular (grão) e intergranular (contorno de grão). Medidas realizadas em corrente contínua (d_c) fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações detalhadas sobre a contribuição do grão e contorno de grão na condutividade e nem sobre os efeitos de eletrodo. Com o intuito de superar estas limitações foi realizado medidas de impedância no plano complexo utilizando corrente alternada (a_c). A Figura 20 mostra como exemplo o diagrama de impedância do $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 753 K 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.

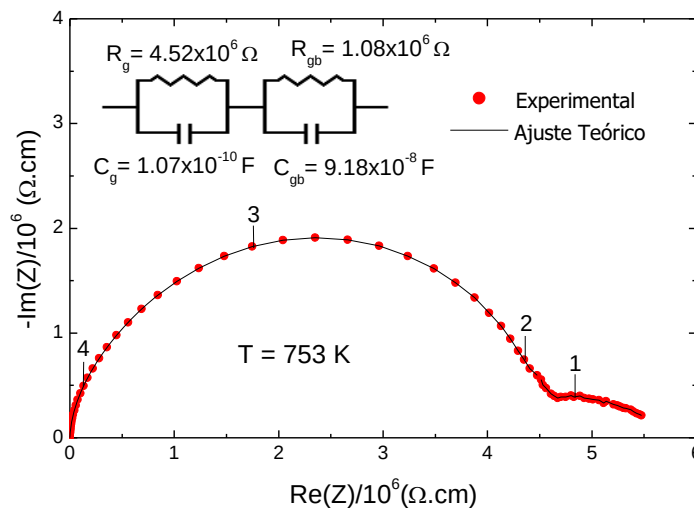


Figura 20: Diagrama de impedância do $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 753 K.

O primeiro semicírculo mostrado na Figura 20 está relacionado com as propriedades volumétricas da cerâmica, em particular a condutividade e a permissividade. O segundo semicírculo mostrado representa as propriedades do contorno de grão do material, esta contribuição não ocorre caso o material apresente uma alta densidade relativa (próximo de 100%), ou seja, não apresente porosidades, defeitos de vacâncias e/ou efeitos de contorno de grão. Os parâmetros R_g e C_g representam respectivamente os valores da resistência e capacitância do grão e R_{cg} e C_{cg} representam respectivamente os valores da resistência e capacitância do contorno de grão.

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

$$\sigma_s = \frac{K}{R_g} \quad \text{onde } K = \frac{l}{S} \quad (39)$$

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 onde esta segue a equação de Arrhenius (40):

$$\sigma_s = \sigma_0 \exp^{-E_a/kT} \quad (40)$$

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 Boltzman ($8,614 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot T^{-1}$).

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 por condução, a partir do coeficiente angular da reta obtida ao se traçar um gráfico de $\log \sigma$ vs. $1/T^{12}$.

É possível encontrar o valor para a permissividade específica (ϵ_s) a partir do valor da capacitância específica (C_s) e das características geométricas da amostra, desta maneira, a ϵ_s do material pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\epsilon_s = \frac{C_s}{\epsilon_0} \times K \quad (41)$$

onde ϵ_0 representa a permissividade do vácuo ($\epsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) e K o fator geométrico (cm^{-1}).

Em casos onde a impedância da amostra analisada é elevada, como em sólidos iônicos, próximo a temperatura ambiente, por exemplo, ou quando dentro do intervalo de frequência analisada, o diagrama de Nyquist não é completo, a determinação da capacitância específica não é possível com confiabilidade. Neste caso, a constante dielétrica específica 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 $1,3 \times 10^7 \text{ Hz}$), de acordo com a equação 42:

$$-\text{Im}(Z) = \frac{1}{jC_s\omega} \quad (42)$$

onde j é o operador complexo. No presente trabalho utilizou-se o intervalo de frequência onde a variação de $-\text{Im}(Z)$ vs. $1/\omega$ é descrita por uma reta com coeficiente de correlação $\geq 0,999$.

Esta determinação é unívoca quando a resposta do material é puramente capacitiva. No entanto, 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 encontrar o valor de C_s que por sua vez, permite o cálculo de ϵ_s a partir da equação 41.

No presente trabalho, as amostras cerâmicas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0$; 0,25; 0,5 e 0,75 foram caracterizados por espectroscopia de impedância utilizando-se um analisador de impedância Alpha N High Resolution Dielectric Analyzer da Novocontrol (21). A deposição dos eletrodos em faces opostas das pastilhas foi realizada com a aplicação de uma tinta de platina (TR-7905 –Tanaka). Após a deposição dos eletrodos, as amostras foram tratadas termicamente a 800 °C por 30 minutos para a completa eliminação do solvente. As medidas elétricas foram realizadas em uma faixa 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 21 mostra o analisador de impedância e a célula de medida utilizada nas medidas elétricas.

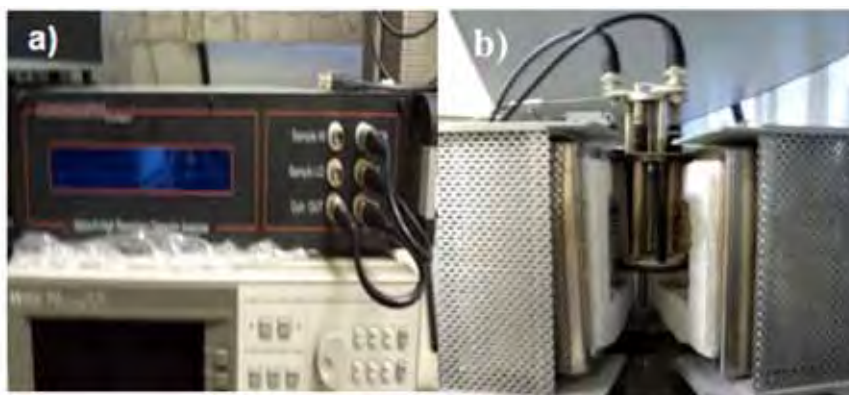


Figura 21: a) Analisador de impedância utilizado para medidas elétricas das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$. b) Cella utilizada para a realização das medidas elétricas em diferentes temperaturas.

3.2.5.1 Célula de Medida

A célula de medida é constituída de um chassi de aço inoxidável, suportado por três hastes presas à sua base por um suporte circular do mesmo material (Figura 22). O eletrodo de platina comum, coletor de corrente, é isolado eletricamente com a ajuda de uma placa de alumina. As amostras são dispostas sobre este eletrodo. O segundo

eletrodo individual a cada amostra é constituído de um fio de platina. Esta célula permite o aquecimento simultâneo de duas amostras, sendo que um dos eletrodos de platina é utilizado como eletrodo referência. Um termopar de platina, localizado no centro da célula de medida à altura das pastilhas, permitiu medir a temperatura de trabalho.

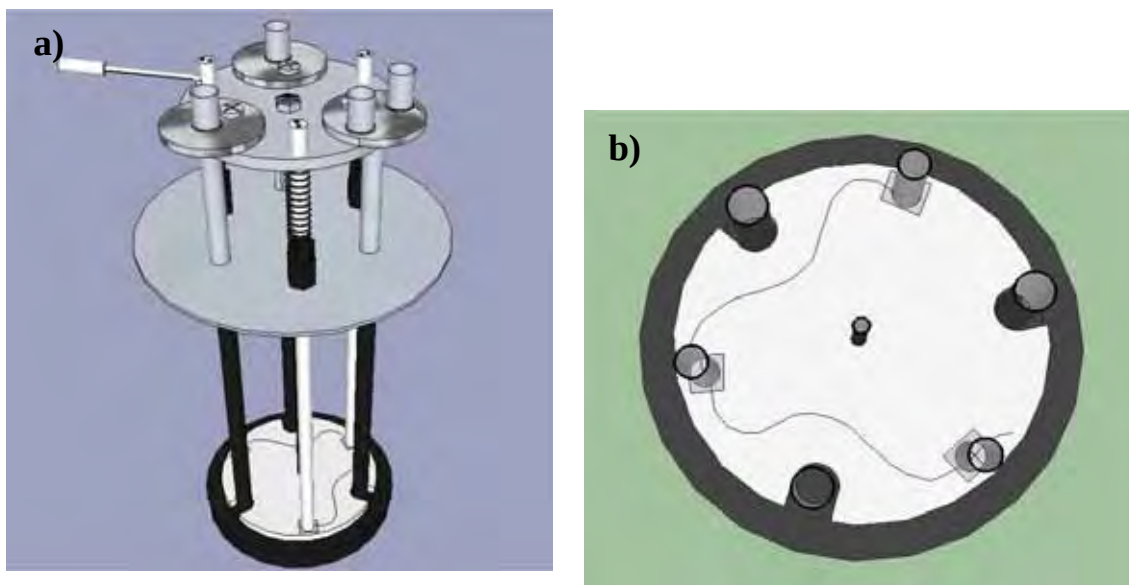


Figura 22: Esquematização da célula de medida (a) Célula inteira e (b) parte inferior da célula de medida.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos Pós Precusores das Soluções Sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1

Para a caracterização dos pós precursores do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel foram empregadas as técnicas de termogravimetria (TG) para o cálculo de perdas de massa e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

As Figuras 23 (a), (b), (c), (d) e (e) e 24 (a), (b), (c), (d) e (e) mostram as curvas termogravimétricas e as curvas da derivada primeira (DTG) da perda de massa dos pós precursores, e as curvas calorimétrica obtidas a partir das medidas de DSC dos pós precursores dos sistemas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 desde a temperatura ambiente até $1000\text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar. As perdas de massa em função da temperatura mostraram uma perda total que varia de $16,07\%$ a $24,92\%$, para as soluções sólidas investigadas.

Pode-se observar, a partir das curvas TG e DTG do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, uma perda de massa de aproximadamente 11% em torno de $59,60$ e $209,36\text{ }^\circ\text{C}$. Estas perdas podem estar associadas à eliminação parcial de moléculas de água de cristalização. Essas perdas são associadas aos processos endotérmicos na curva DSC entre 25 e $200\text{ }^\circ\text{C}$. A curva TG, em $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ mostra uma perda de massa de aproximadamente 13% , que pode ser associada à decomposição de carbonatos CO , CO_2 e CO_3^{2-} , referente à decomposição dos carbonatos utilizados como reagentes de partida¹¹³. Esta região de perda de massa é acompanhada de um processo exotérmico presente na curva DSC ($T = 620\text{ }^\circ\text{C}$), seguido de um processo endotérmico a $640\text{ }^\circ\text{C}$, como mostrado na Figura 24 (a). As soluções sólidas dopadas com níquel apresentaram regiões de perdas semelhantes ao $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, onde foi possível observar perdas associadas à moléculas de água em torno de $60\text{ }^\circ\text{C}$ e perdas associadas à eliminação de CO , CO_2 e CO_3^{2-} , referente à decomposição dos carbonatos utilizados como reagentes de partida em torno de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Esta região de perda de massa é acompanhada de processos exotérmicos presente na curva DSC ($629\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 647^\circ\text{C}$), como mostrado nas Figuras 24 (b), (c), (d) e (e). Estes processos exotérmicos podem estar relacionados ao início da evolução das fases, sendo fornecido nesta região de temperatura, a energia necessária para a formação da estrutura

cristalina do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. A solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ apresentou a maior porcentagem de perdas observadas para as curvas TG (24,92 %).

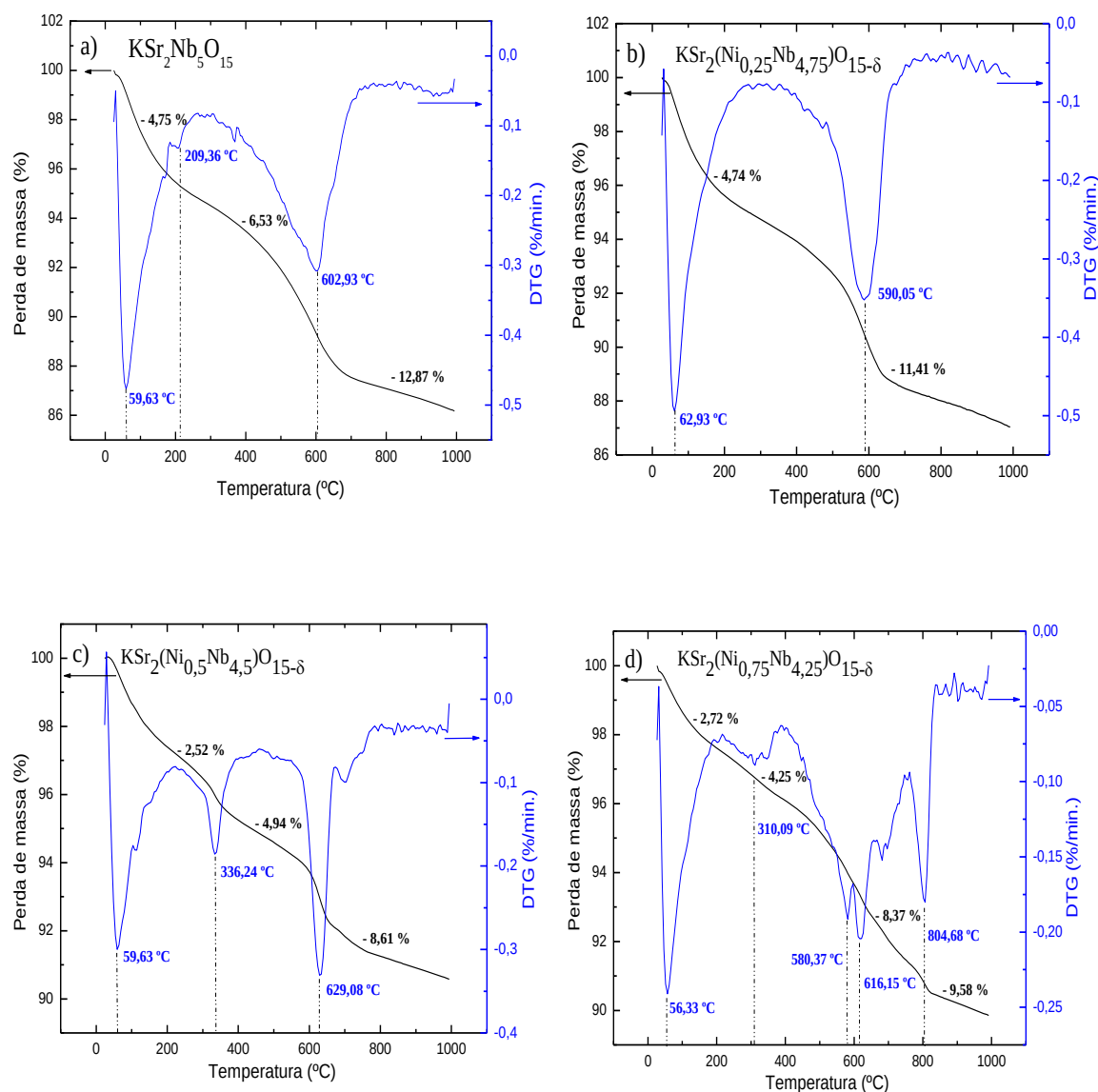


Figura 23: Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para os precursores das soluções sólidas: (a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, (b) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, (c) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e (d) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$.

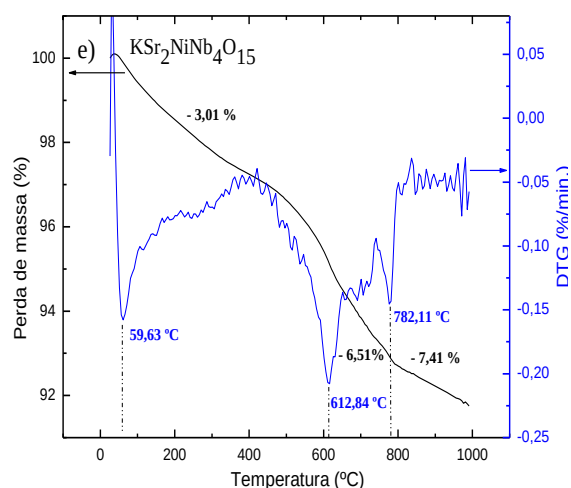


Figura 23: Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para os precursores da solução sólida: (e) $\text{K Sr}_2 \text{Ni}_1 \text{Nb}_4 \text{O}_{15-\delta}$.

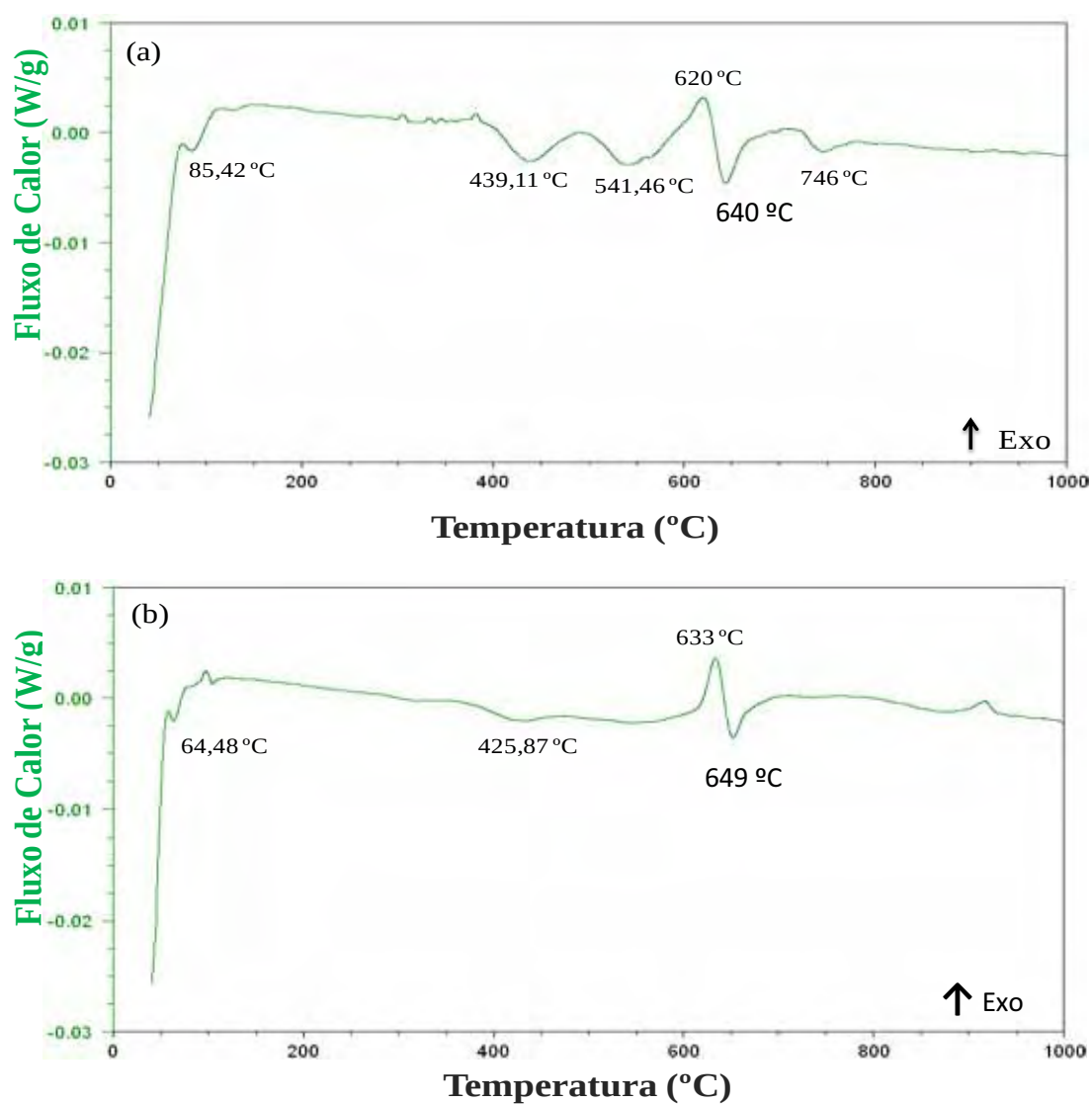


Figura 24: Curva calorimétrica (DSC) para os pós precursores dos sistemas: (a) $\text{K Sr}_2 \text{Nb}_5 \text{O}_{15}$ e (b) $\text{K Sr}_2 (\text{Ni}_{0.25} \text{Nb}_{4.75}) \text{O}_{15-\delta}$

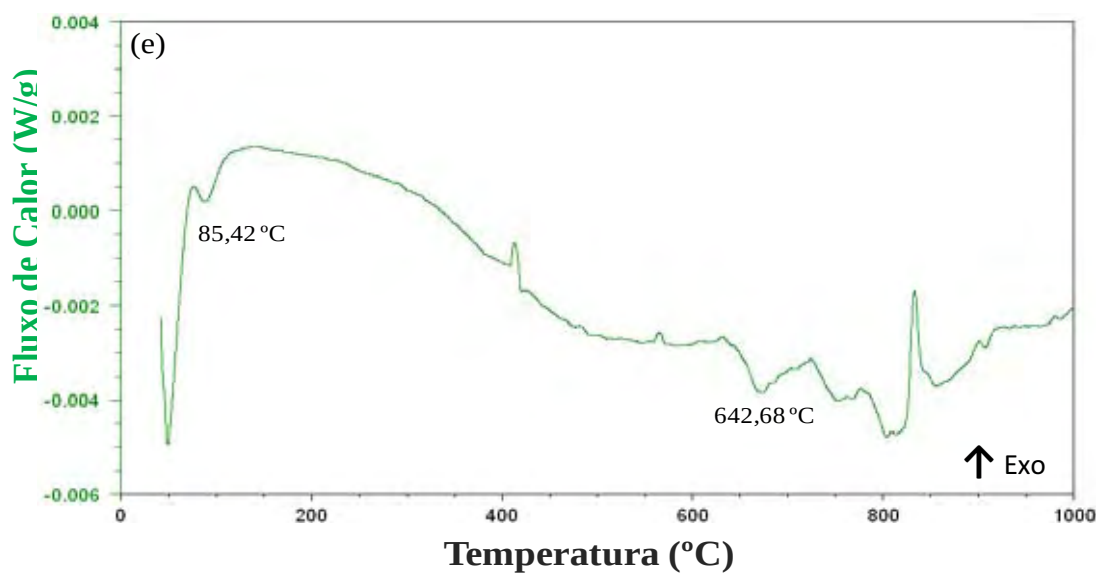
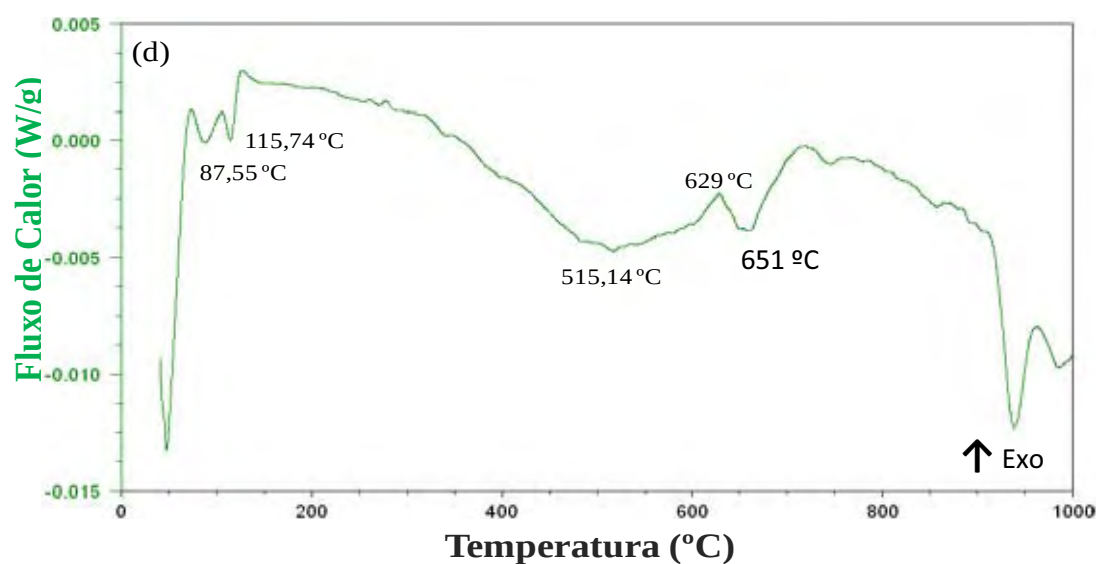
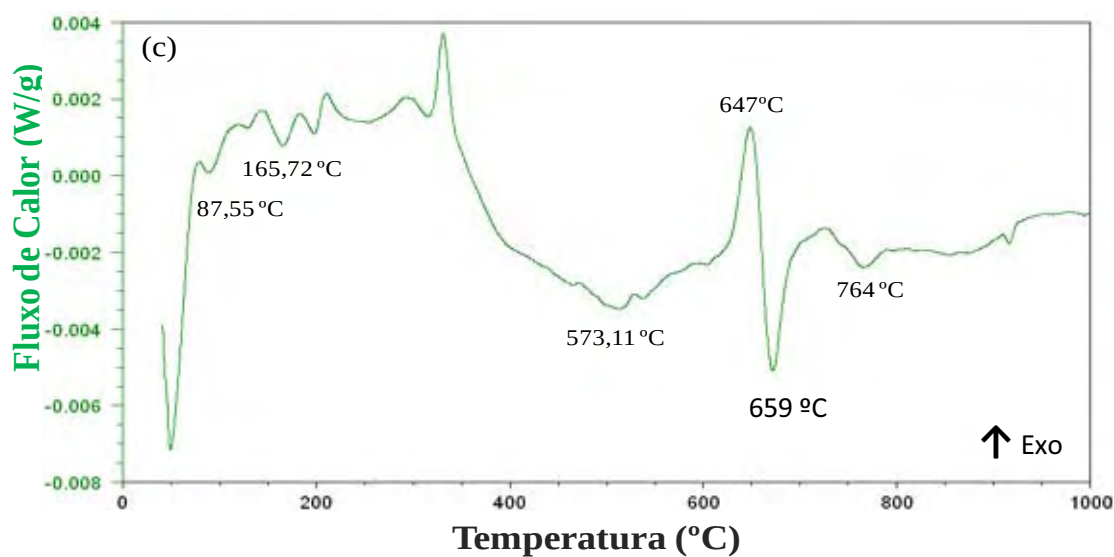


Figura 24: Curva calorimétrica (DSC) para os pós precursores dos sistemas: (c) $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{4.5})\text{O}_{15-\delta}$ (d) $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.75}\text{Nb}_{4.25})\text{O}_{15-\delta}$ e (e) $\text{K Sr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$.

4.2 Análise Microestrutural do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de Suas Soluções Sólidas Dopadas com Níquel de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1

O tamanho e a micro-morfologia dos pós precursores do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , calcinados a 1150°C por 12 horas foram investigados utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), como mostrado nas Figuras 25, 26, 27, 28 e 29.

As micrografias mostraram a presença de partículas esféricas com vários tamanhos, indicando coalescência de nanopartículas e o desenvolvimento de agregados bem definidos. As imagens dos MEV mostraram entre 35 e 50 nm. Devido ao mecanismo de coalescência, partículas secundárias são formadas com tamanho médio entre 80 e 100 nm.

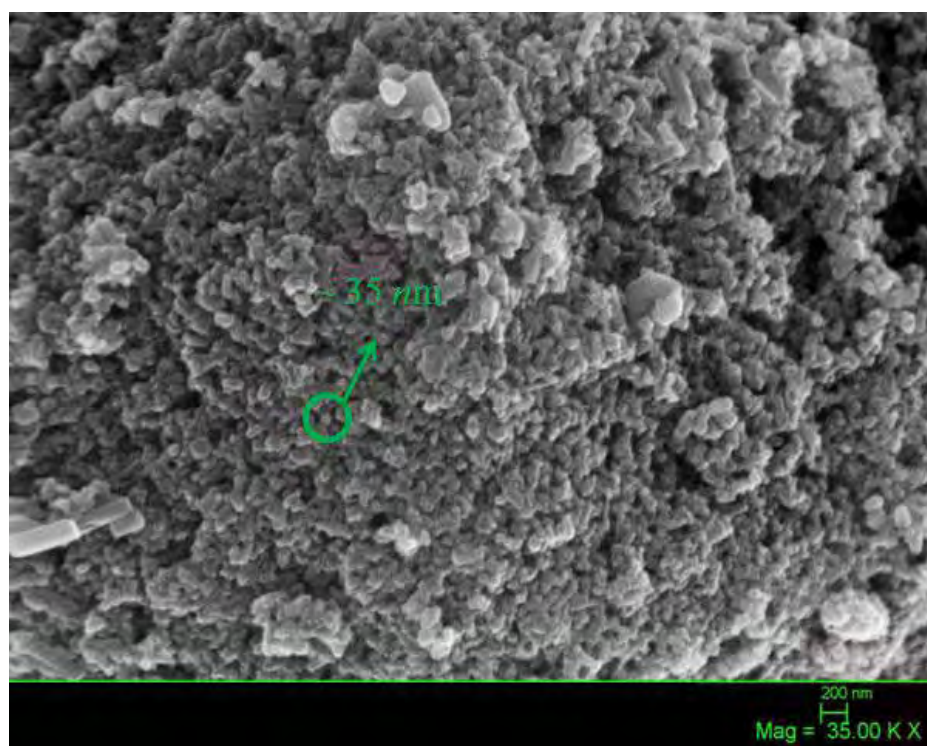


Figura 25: Micrografia eletrônica de varredura para a superfície da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

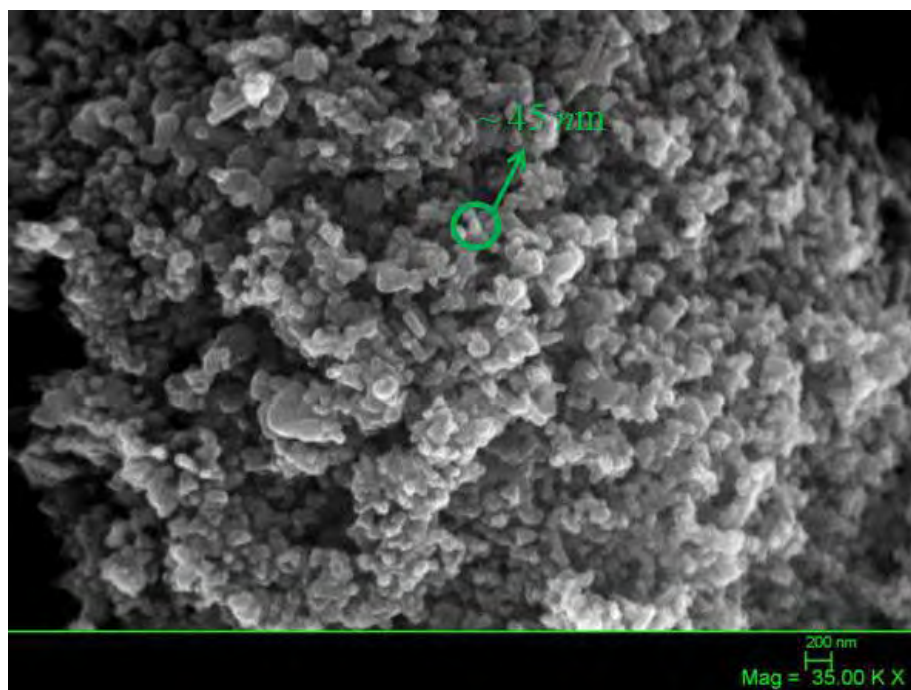


Figura 26: Micrografia eletrônica de varredura para a superfície da solução sólida do $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$.

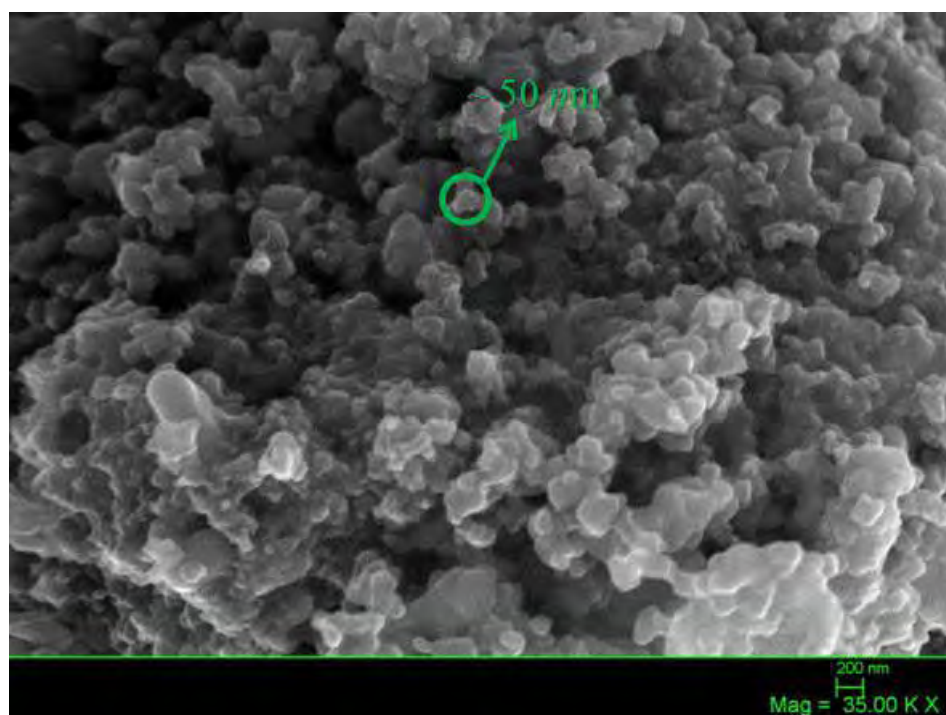


Figura 27: Micrografia eletrônica de varredura para a superfície da solução sólida do $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$.

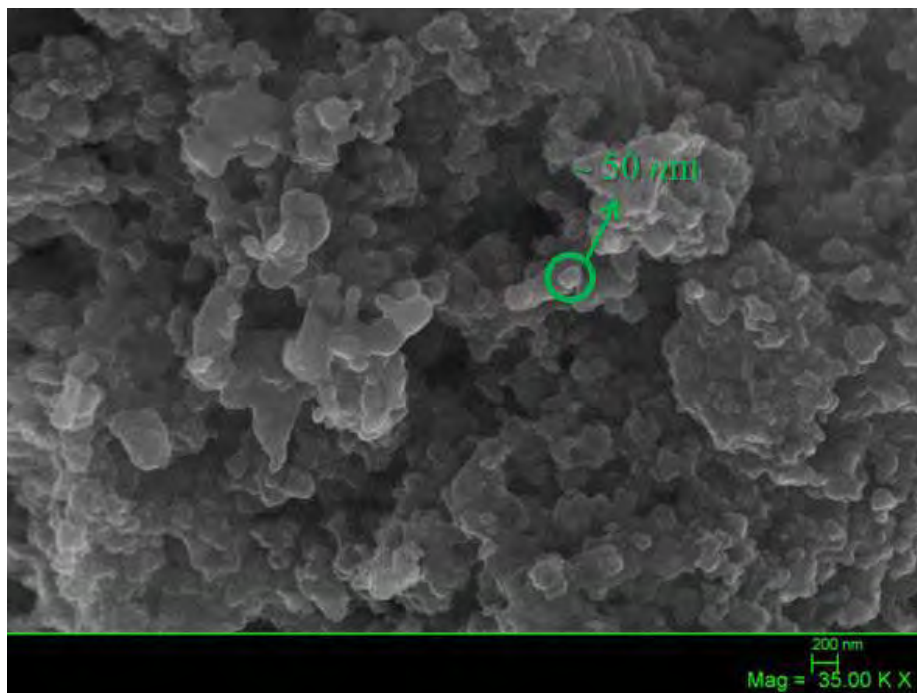


Figura 28: Micrografia eletrônica de varredura para a superfície da solução sólida do $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.75}\text{Nb}_{4.25})\text{O}_{15-\delta}$.

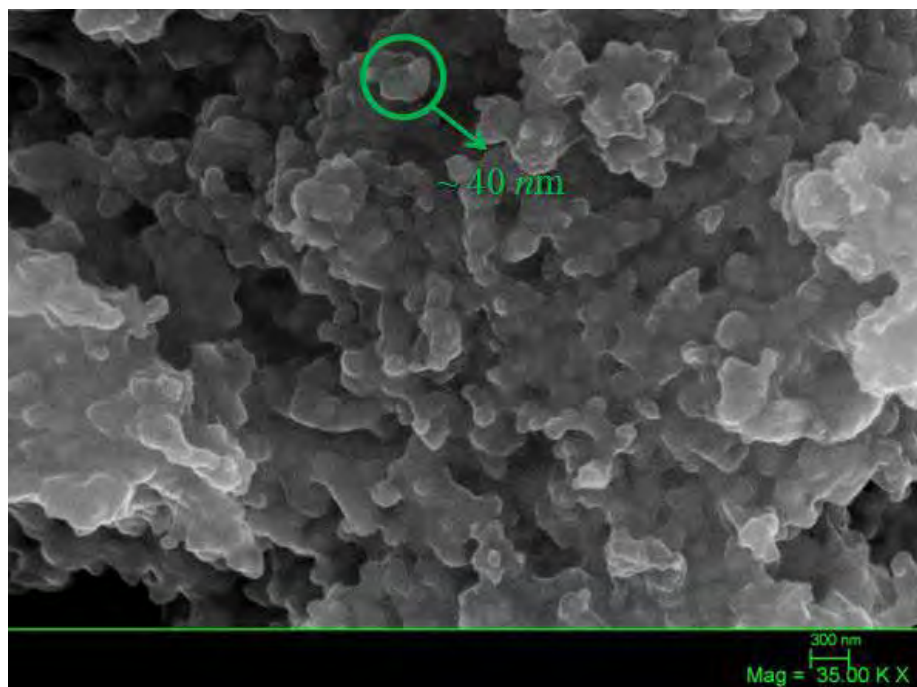


Figura 29: Micrografia eletrônica de varredura para a superfície d da solução sólida do $\text{K Sr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$.

4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

4.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho para os Pós Precusores das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 Calcinados em Diferentes Temperaturas por 1 Hora.

As Figuras 30, 31, 32, 33 e 34 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das suas soluções sólidas dopadas com níquel, onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1, sem tratamento térmico (pó precursor) e tratados termicamente a 550, 750, 950 e 1150 °C por uma hora, no intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . A atribuição tentativa das bandas de absorção é mostrada na Tabela 10.

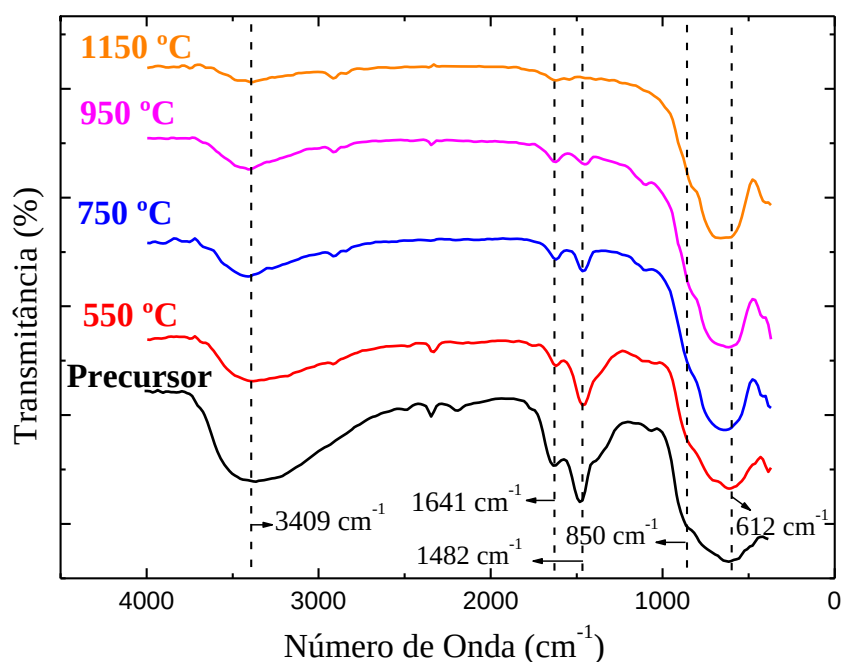


Figura 30: Espectro de absorção na região do infravermelho, do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 550°C, 750 °C, 950 °C e 1150°C por 1 hora.

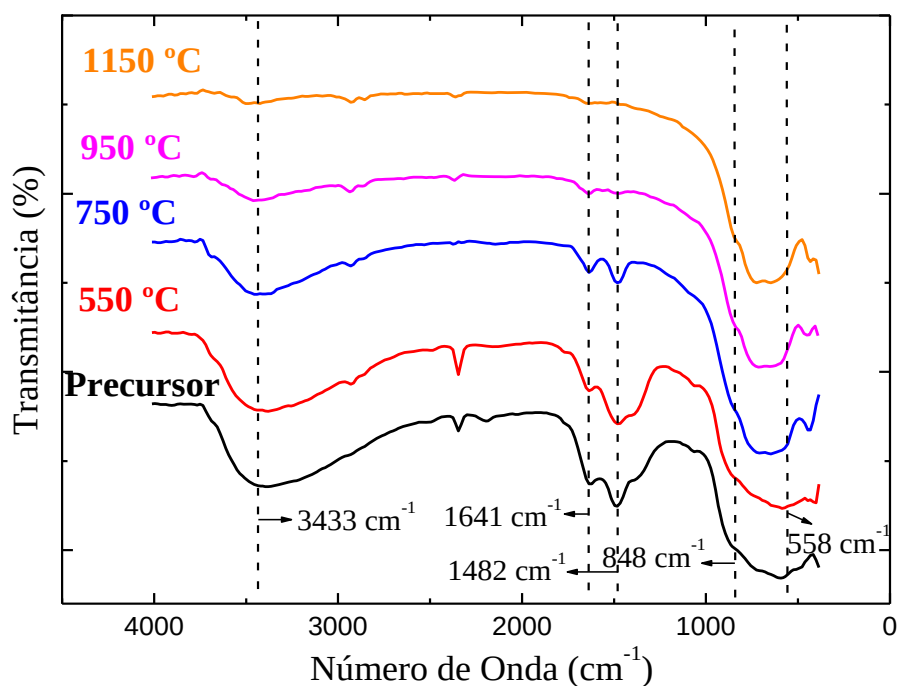


Figura 31: Espectro de absorção na região do infravermelho, para a solução sólida $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 550 °C, 750 °C, 950 °C e 1150 °C por 1 hora.

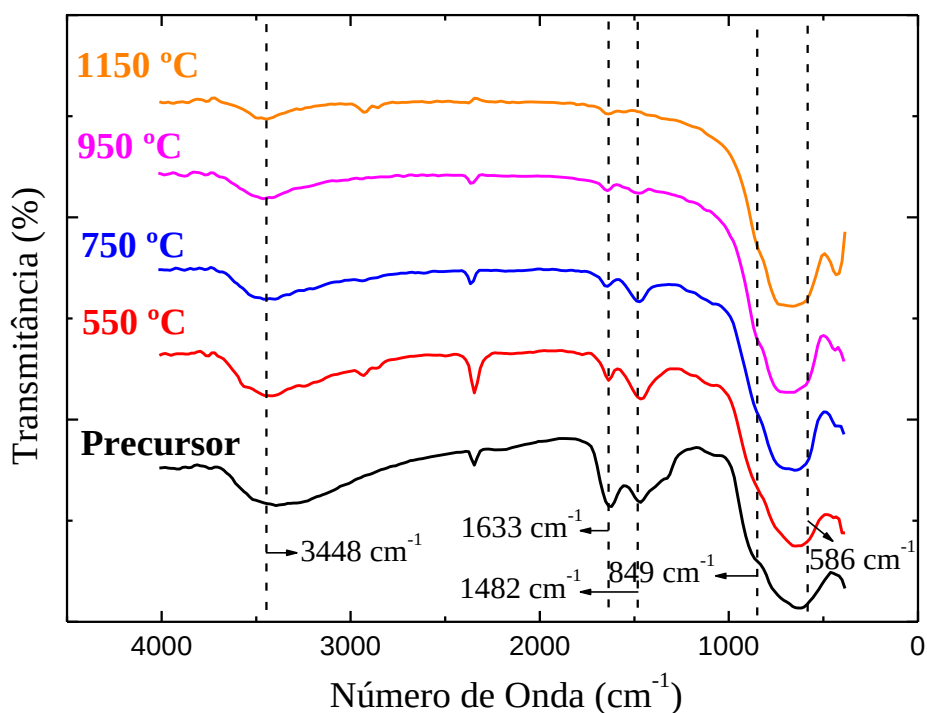


Figura 32: Espectro de absorção na região do infravermelho, para a solução sólida $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 550 °C, 750 °C, 950 °C e 1150 °C por 1 hora.

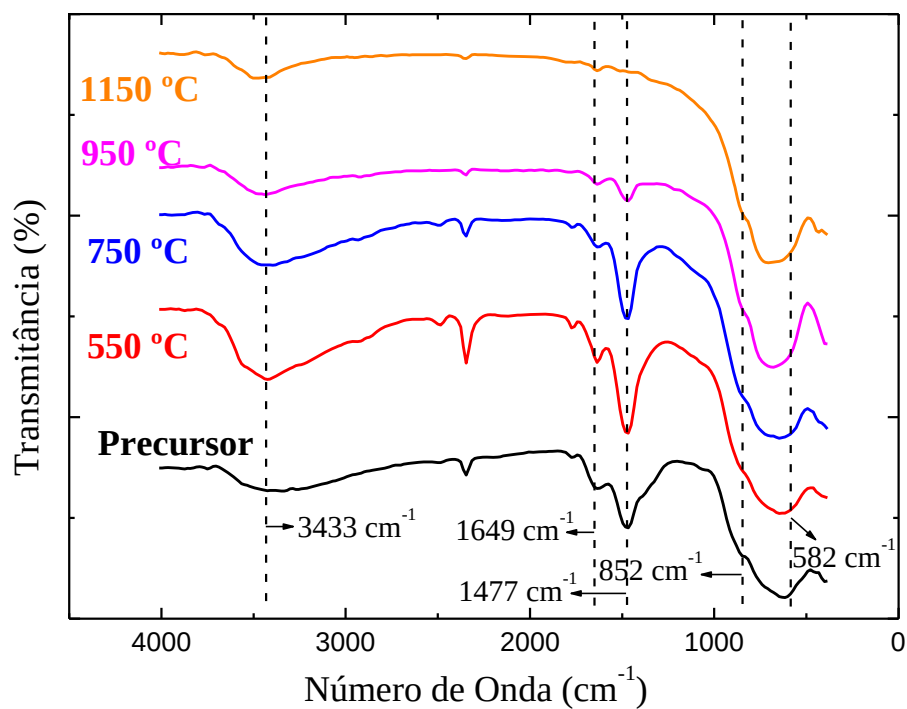


Figura 33: Espectro de absorção na região do infravermelho, para a solução sólida $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 550 °C, 750 °C, 950 °C e 1150 °C por 1 hora.

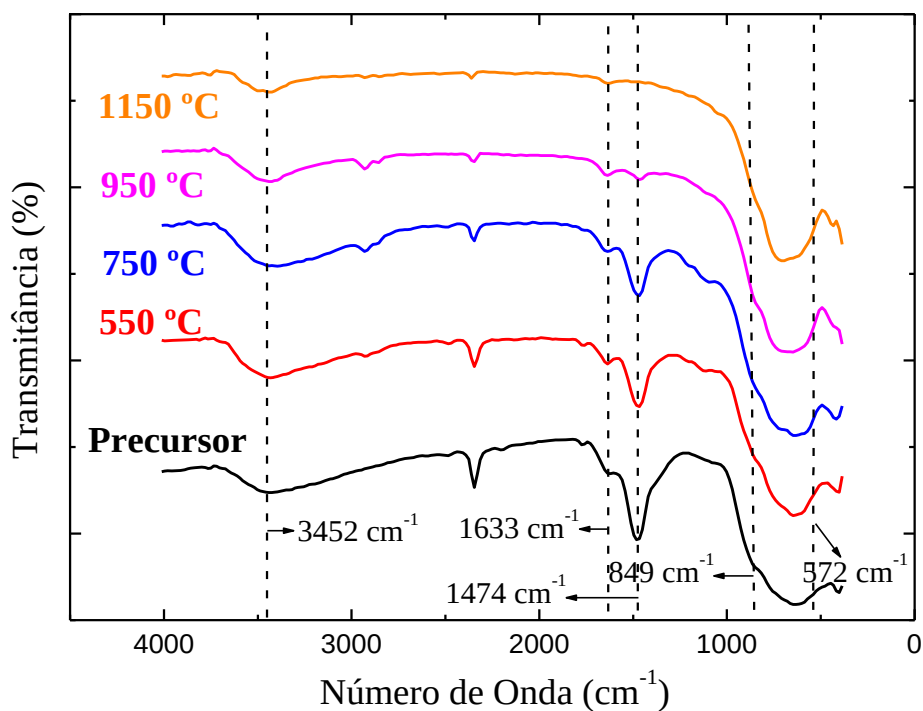


Figura 34: Espectro de absorção na região do infravermelho, para a solução sólida $\text{K Sr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$, sem tratamento térmico (precursor), e calcinado nas temperaturas de 550 °C, 750 °C, 950 °C e 1150 °C por 1 hora.

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho da estrutura hospedeira e das soluções sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , tratados termicamente em temperaturas maiores que 750°C mostram uma diminuição das bandas localizadas na região entre 1400 a 1800 cm^{-1} com a temperatura. Esta diminuição qualitativa da intensidade pode ser atribuída à eliminação dos grupos carbonatos (CO , CO_2 e CO_3^{2-}), proveniente dos reagentes de partida¹¹³. A presença de bandas características dos carbonatos na região de 1400 a 1800 cm^{-1} pode ser associadas aos estiramentos simétricos $\nu_s(\text{C=O})$ e $\nu_s(\text{C-O})$ e ao estiramento antissimétrico $\nu_{as}(\text{CO})$ ^{114,115}.

Em todas as amostras investigadas observou-se um conjunto de bandas em torno de 2500 cm^{-1} , associadas ao estiramento simétrico do dióxido de carbono $\nu_s(\text{C=O})$, presente na atmosfera de medida. As bandas acima de 3400 cm^{-1} são associadas ao estiramento simétrico das moléculas de água $\nu_s(\text{O-H})$.

No intervalo entre 400 e 850 cm^{-1} pode ser observado bandas de absorção referentes às ligações (Nb-O), característica do grupo dos niobatos⁹⁶. Com o aumento da temperatura de calcinação pode-se observar uma diminuição desta banda com a eliminação dos grupos carbonatos para $T > 750^\circ\text{C}$ (deformações angulares fora do plano $\gamma(\text{CO}_3)$), os quais deixam de interferir na intensidade da banda ao redor de 850 cm^{-1} .

Tabela 10: Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 ⁹⁶.

Bandas de absorção (cm^{-1})	Atribuição
403 – 449	$\nu_{as}(\text{Nb-O})$, $\nu_s(\text{C-C})$
558 - 735	$\nu_s(\text{Nb-O-Nb})$
850	$\nu_s(\text{Nb-O}_{ap})$
1000	$\delta(\text{Nb-O})$
1067 - 1117	$\nu_s(\text{C-C})$, $\nu_s(\text{C-O})$
1474-1482	$\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$
1227 - 1797	$[\nu_s(\text{C=O}), \nu_s(\text{C-O})]_{\text{Adsorvido}}$
2144 - 2429	$\nu_s(\text{C=O})$
3000 a 3500	$[\nu_s(\text{O-H})]_{\text{Adsorvido}}$

* ν_s indica estiramento simétrico, ν_{as} estiramento anti-simétrico.

4.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho para os Pós Precusores das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ na Região Ampliada de 400 a 900 cm^{-1}

A Figura 35 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho característicos das soluções sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1, calcinados a 1150 °C por 12 horas em uma faixa espectral ampliada entre 400 a 900 cm^{-1} .

A partir da análise da Figura 35, o espectro de absorção na região do infravermelho do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ mostrou no intervalo entre 400 e 900 cm^{-1} , 6 bandas, sendo 4 bandas largas antissimétricas nas regiões de 612, 679, 756 e 850 cm^{-1} e 2 bandas mais estreitas, nas regiões entre 428 e 449 cm^{-1} . A banda de absorção presente na região entre 850 cm^{-1} pode ser atribuídas ao estiramento simétrico (Nb–O) do octaedro $[\text{NbO}_6]$. A posição da banda de absorção, associada a cada estequiometria do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 é listado na Tabela 11.

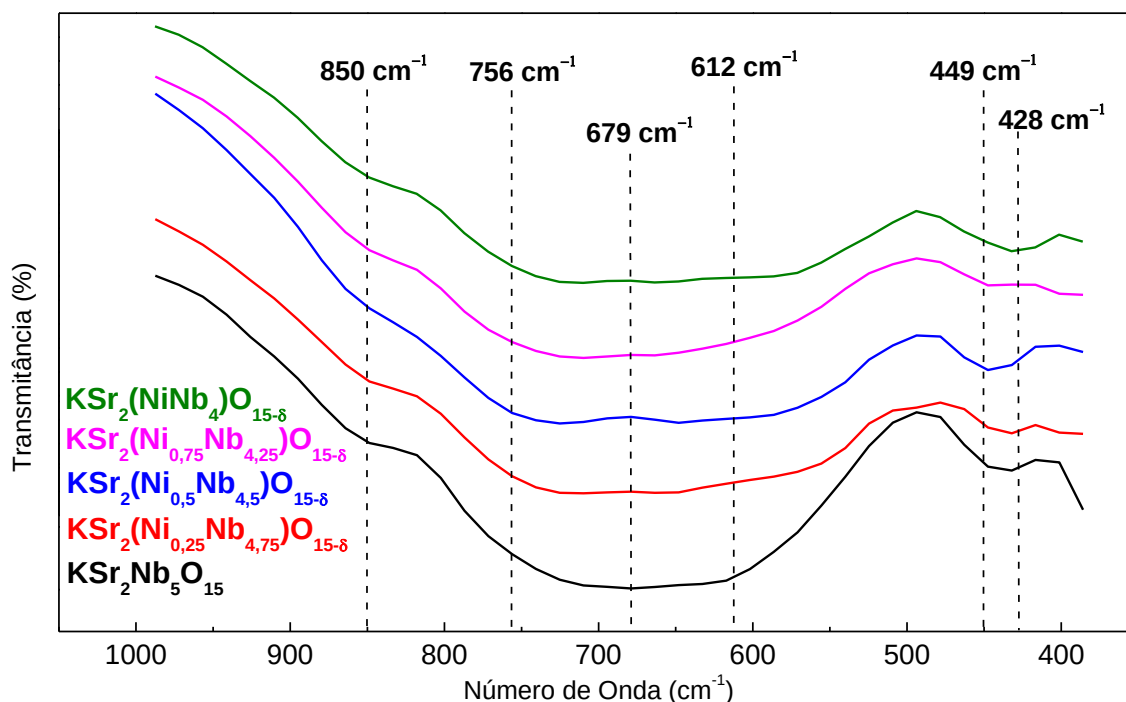


Figura 35: Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 900 a 400 cm^{-1} , para as soluções sólidas: (a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, (b) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, (c) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$, (d) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ e (e) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

Tabela 11: Posição da banda de absorção, associada a cada estequiometria do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 .

Estrutura	Número de onda (cm^{-1})						
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	428	449	612	679	756	850	
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	431	445	558	646	720	848	
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	430	445	586	648	735	849	
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	403	447	582	659	715	852	
$\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$	414	433	572	667	729	849	

A partir dos dados da Tabela 11 foi observado um deslocamento das bandas características das ligações Nb-O e Nb-O-Nb para regiões de baixas frequências com o aumento da concentração de cátions níquel. As bandas mais estreitas e de baixa intensidade deslocam-se para regiões de menor número de onda, em torno de 445 a 433 cm^{-1} e 431-414 cm^{-1} . Essas bandas são atribuídas ao estiramento (Nb-O). As bandas largas e assimétricas de média intensidade nas regiões de 679 cm^{-1} e 612 cm^{-1} , observadas no espectro do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, deslocam-se para regiões entre 646 cm^{-1} e 572 cm^{-1} nos espectros das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 . As bandas na região entre 679 cm^{-1} e 756 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento simétrico (Nb-O-Nb)¹¹⁶. O deslocamento dessas bandas para a região de menor número de onda nos espectros das soluções sólidas do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , mostra que as ligações entre cátions nióbio e oxigênio apresentam-se mais curtas em relação estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

4.3.2.1 Análise Quantitativa dos Espectros de Infravermelho

Uma análise quantitativa das ligações observadas na região característica dos niobatos foi realizada a partir da deconvolução dos espectros de infravermelho utilizando o programa Peakfit. A absorção dos espectros para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 com o seu respectivo ajuste teórico da curva são mostrados nas Figuras 36, 37, 38, 39 e 40.

As Tabelas 12, 13, 14, 15 e 16 listam os centros das bandas, os valores da largura a meia altura (FWHM) e a área atribuída através da deconvolução das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , respectivamente.

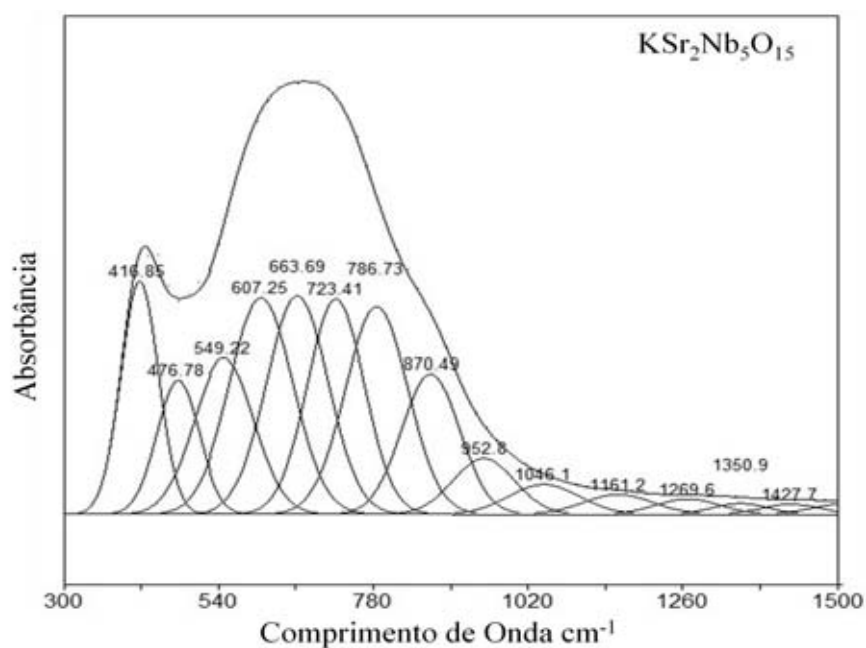


Figura 36: Espectro de absorção na região do infravermelho da estrutura hospedeira $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ obtido a 1150 °C por 12 horas, e seu respectivo ajuste teórico.

Tabela 12: Tabela contendo os valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro da estrutura hospedeira $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$.

Número de onda (cm^{-1})	Área	FWHM
416,85	8	68,76
476,78	7	77,90
549,22	13	109,61
607,25	19	116,39
663,68	18	112,65
723,41	17	103,91
786,73	18	114,03
870,49	11	105,77
952,79	5	112,64
1046,07	3	128,28
1161,16	2	126,66
1269,63	1	116,84
1350,91	1	100,75
1427,71	1	105,59

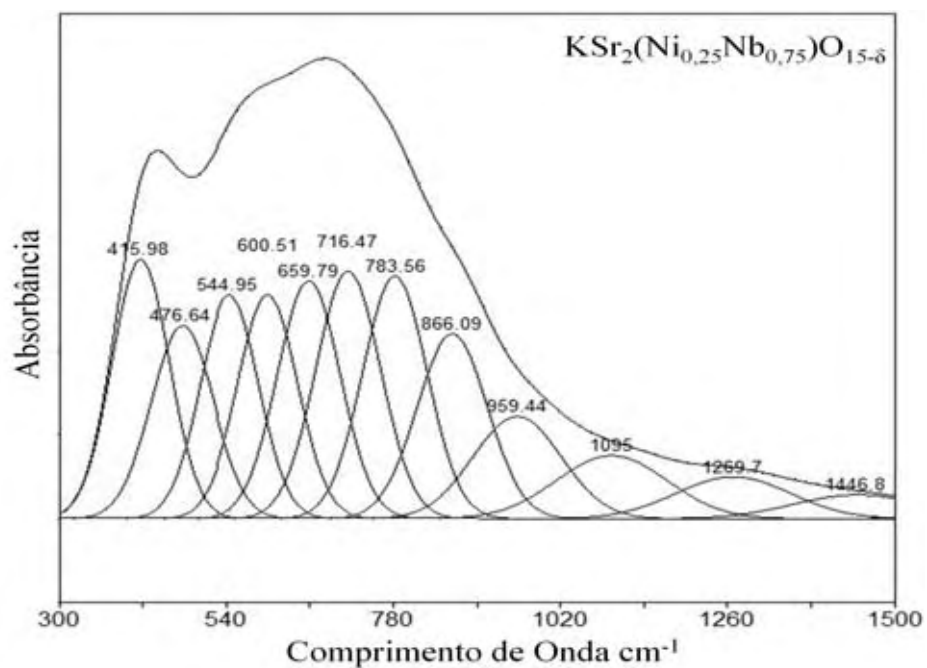


Figura 37: Espectro de absorção na região do infravermelho da solução sólida $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1150 °C por 12 horas, e seu respectivo ajuste teórico.

Tabela 13: Tabela contendo os valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro da solução sólida $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_{15-\delta}$.

Número de onda (cm^{-1})	Área	FWHM
415,98	12	97,14
476,64	13	106,45
544,95	14	99,59
600,51	14	101,68
659,79	16	106,62
716,47	17	109,64
783,56	17	109,24
866,09	14	118,61
959,43	10	149,48
1095,04	8	187,51
1269,68	5	193,94
1446,84	3	214,77

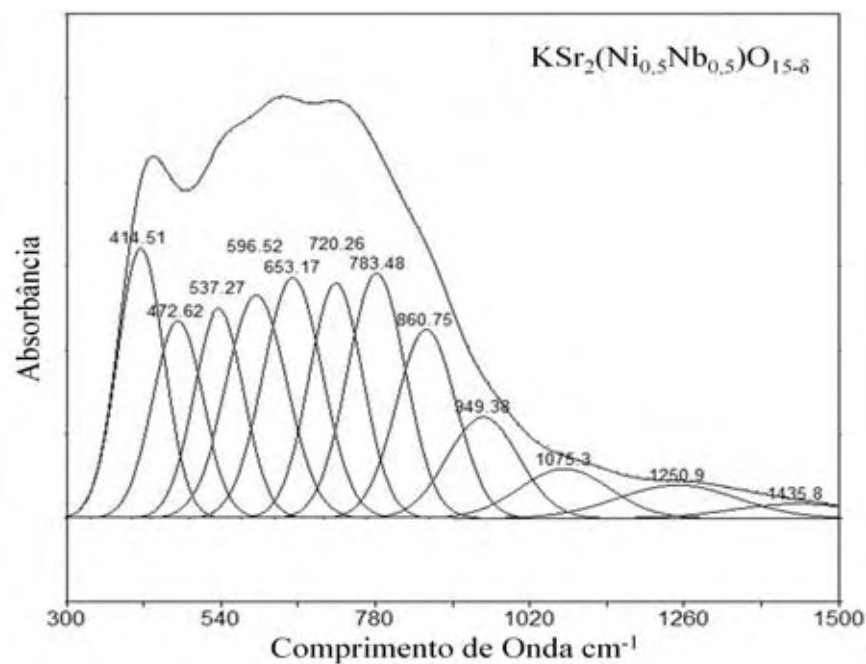


Figura 38: Espectro de absorção na região do infravermelho da solução sólida $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1150 °C por 12 horas, e seu respectivo ajuste teórico.

Tabela 14: Tabela contendo os valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro da solução sólida $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{15-\delta}$.

Número de onda (cm^{-1})	Área	FWHM
414,51	8	84,87
472,62	7	92,40
537,27	7	91,97
596,52	9	111,65
653,17	9	108,09
720,25	8	97,93
783,48	9	105,74
860,75	8	109,30
949,37	5	130,65
1075,33	3	164,86
1250,95	3	218,91
1435,75	1	228,34

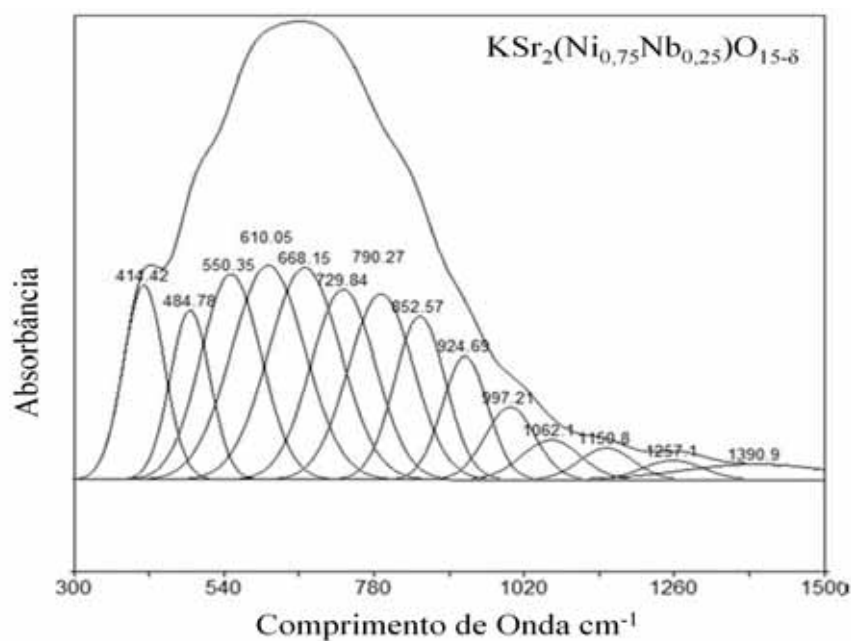


Figura 39: Espectro de absorção na região do infravermelho da solução sólida $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{0,25})\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1150 °C por 12 horas, e seu respectivo ajuste teórico.

Tabela 15: Tabela contendo os valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro da solução sólida $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$.

Número de onda (cm^{-1})	Área	FWHM
414,42	7	76,79
484,78	6	75,04
550,34	11	113,74
610,05	14	138,44
668,15	13	135,88
729,84	11	121,72
790,27	10	122,77
852,57	7	96,18
924,69	5	85,46
1062,1	3	93,46
1150,8	2	109,31
1390,9	1	100,09

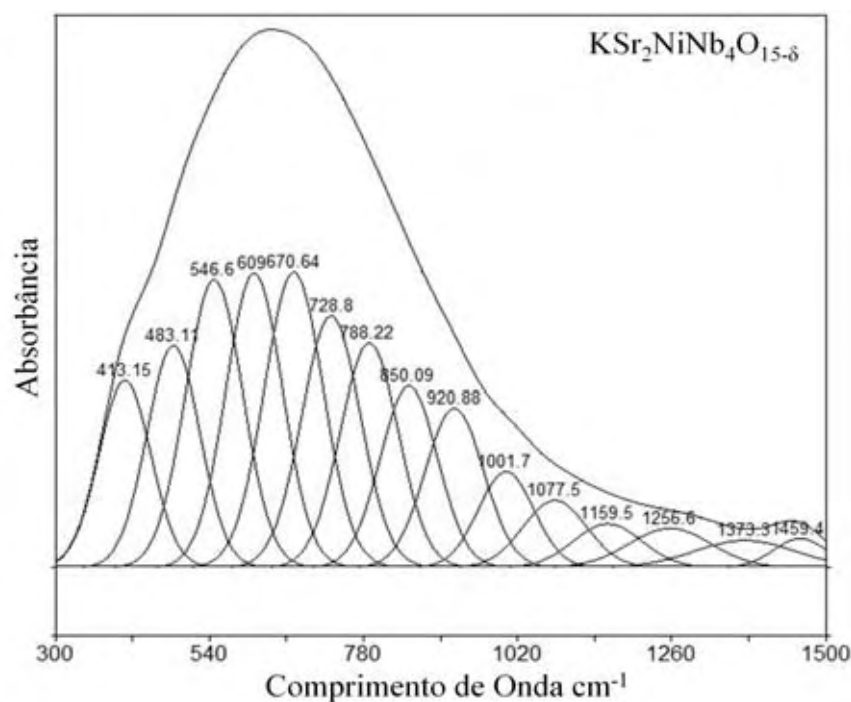


Figura 40: Espectro de absorção na região do infravermelho da solução sólida $\text{K Sr}_2 \text{Ni Nb}_4 \text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1150 °C por 12 horas, e seu respectivo ajuste teórico.

Tabela 16: Tabela contendo os valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro da solução sólida $\text{K Sr}_2 \text{Ni Nb}_4 \text{O}_{15-\delta}$.

Número de onda (cm^{-1})	Área	FWHM
413,15	8	96,22
483,11	10	97,44
546,6	14	105,01
609	14	103,86
670,64	15	107,94
728,8	12	107,47
788,22	11	106,86
850,09	9	105,54
920,88	8	107,29
1001,71	4	102,09
1159,54	3	116,84
1256,59	2	125,79
1373,26	2	150,37
1459,38	1	184,43

Foi observado, na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, um conjunto de 8 bandas entre 400 e 900 cm^{-1} , onde todas as bandas foram atribuídas à ligação Nb-O ^{117,118}. Resultados semelhantes foram observados para as soluções sólidas dopadas com níquel. Acima de 950 cm^{-1} pode-se observar que as vibrações apresentam pequena intensidade. De acordo com a Figura 36 e a Tabela 12, a banda de vibração com maior intensidade, o que apresenta uma significativa contribuição ao espectro, está localizada na região de 416 cm^{-1} para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

A priori, o modo vibracional observado em torno de 416 cm^{-1} , para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, pode estar relacionado ao estiramento antissimétrico (Nb-O) do octaedro $[\text{NbO}_6]$ envolvendo a ligação do nióbio com o oxigênio apical ($\text{Nb-O}_{(\text{ap})}$)¹¹⁹. A posição atribuída ao centro da banda de absorção observada em torno de 416 cm^{-1} , exibe características de um modo de vibração interna do octaedro do $[\text{NbO}_6]$ ¹¹⁶.

A magnitude desta vibração pode ser relacionada com a magnitude do deslocamento do Nb fora de seu eixo de simetria, ocasionada através de mudanças nos valores da constante de força da ligação $\text{Nb-O}_{(\text{ap})}$. A vibração da ligação Nb-O apresenta um caráter covalente forte, paralela ao eixo c do octaedro, o que coincide com a orientação do dipolo nióbio-oxigênio, exibindo características de alongamento do oxigênio apical do octaedro¹²⁰.

Com a adição dos cátions níquel na estrutura hospedeira observou-se um deslocamento das bandas associadas à ligação Nb-O dos oxigênios apicais do octaedro $[\text{NbO}_6]$, para a região de um menor número de onda nos espectros das soluções sólidas dopadas com níquel.

Para a solução sólida de $\text{KSrNiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ não observou-se o modo vibracional de maior intensidade na região de aproximadamente 415 cm^{-1} . Este resultado pode estar relacionado ao fato do $\text{KSrNiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ apresentar uma fase secundária. A fase secundária observada será discutida detalhadamente no item 4.4.

Este deslocamento das soluções sólidas dopadas com níquel, para um menor comprimento de onda, pode estar associado com a distorção do octaedro $[\text{NbO}_6]$, no qual uma variação do conjunto dos comprimentos ligação observados para as diferentes soluções sólidas indica um certo grau de inclinação do octaedro em relação ao eixo c.

O octaedro de $[\text{NbO}_6]$ apresenta dois tipos do cátion central Nb(1) e Nb(2), onde quatro átomos de oxigênio estão presentes no mesmo plano que o cátion central Nb e

formam um tetraedro distorcido. Ao longo do eixo “*c*”, os oxigênios apicais O(1) e O(6), completam o octaedro, como mostrado na Figura 41. Ambos os octaedros [Nb(1)O₆] e [Nb(2)O₆] exibem deslocamento do átomo de Nb a partir do centro do octaedro, resultando em comprimento de ligações curtas e longas dos cátions Nb⁵⁺ ligados aos oxigênios apicais¹²¹.

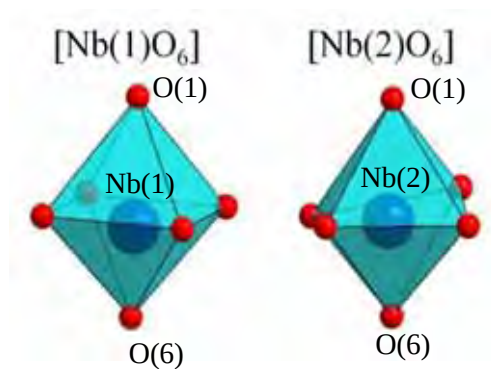


Figura 41: Nb(1)O₆ e Nb(2)O₆ para a estrutura TB do K₂Nb₂O₇.

4.4 Caracterização Estrutural das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 por Difração de Raios X

A caracterização estrutural do pó precursor das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 obtidos pelo Método Poliol Modificado e tratado termicamente a várias temperaturas, foi investigada por difração de raios X. A análise da evolução da cristalinidade foi realizada utilizando-se o programa Jade 8 Plus¹²¹. O programa Jade 8 Plus possui uma interface gráfica de alta resolução, além de diversas funções que permitem calcular uma série de parâmetros estruturais do material, a partir dos dados obtidos do difratograma.

4.4.1. Análise por Difração de Raios X do Pó Precursor das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 Tratado Termicamente a Várias Temperaturas por 1 Hora

As Figuras 42, 43, 44, 45 e 46 mostram os difratogramas de raios X obtidos para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 tratado termicamente a várias temperaturas durante 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

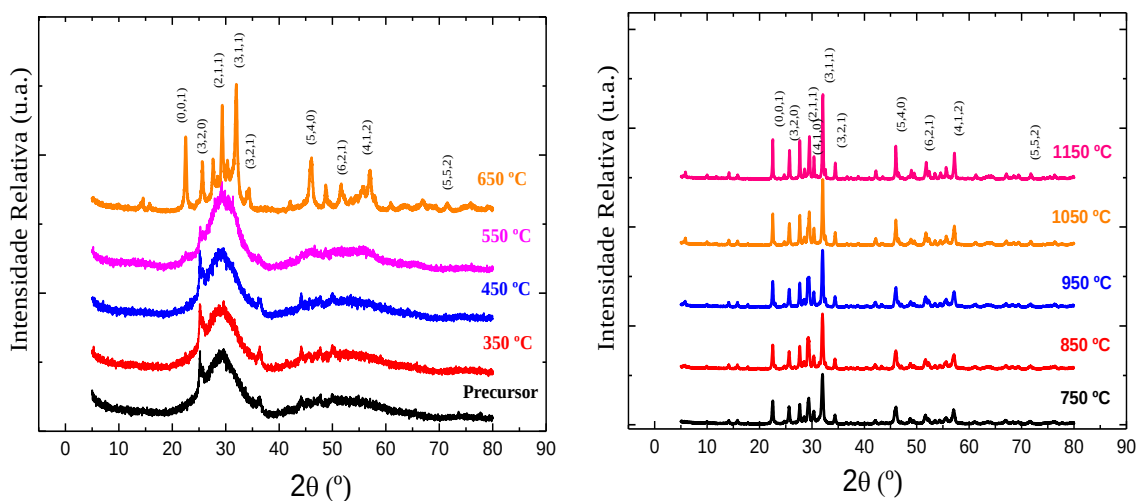


Figura 42: Difratogramas de raios X do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 350 °C a 1150 °C , por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

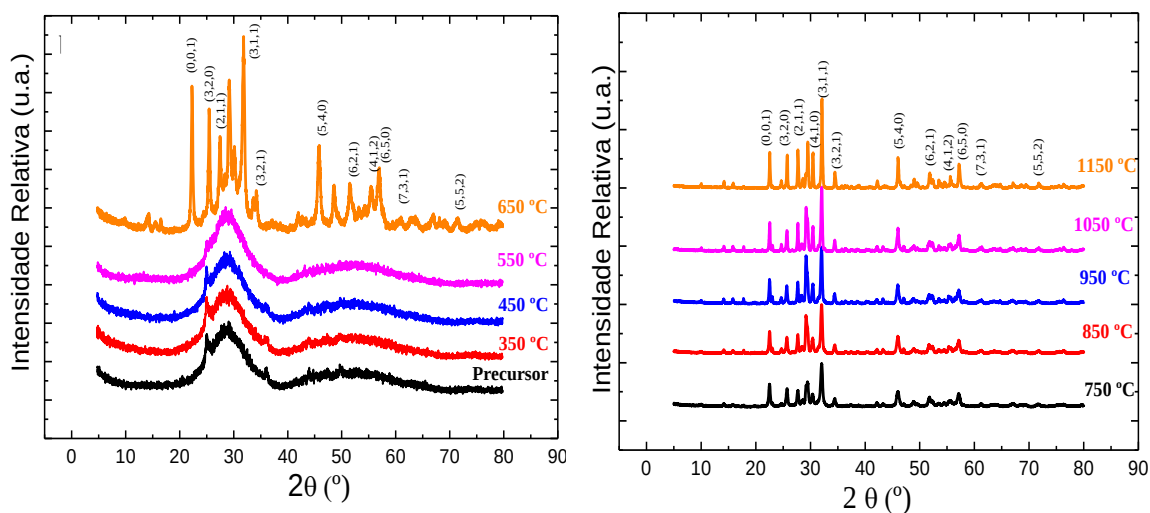


Figura 43: Difrátogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.25}\text{Nb}_{4.75})\text{O}_{15-\delta}$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 350 °C a 1150 °C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

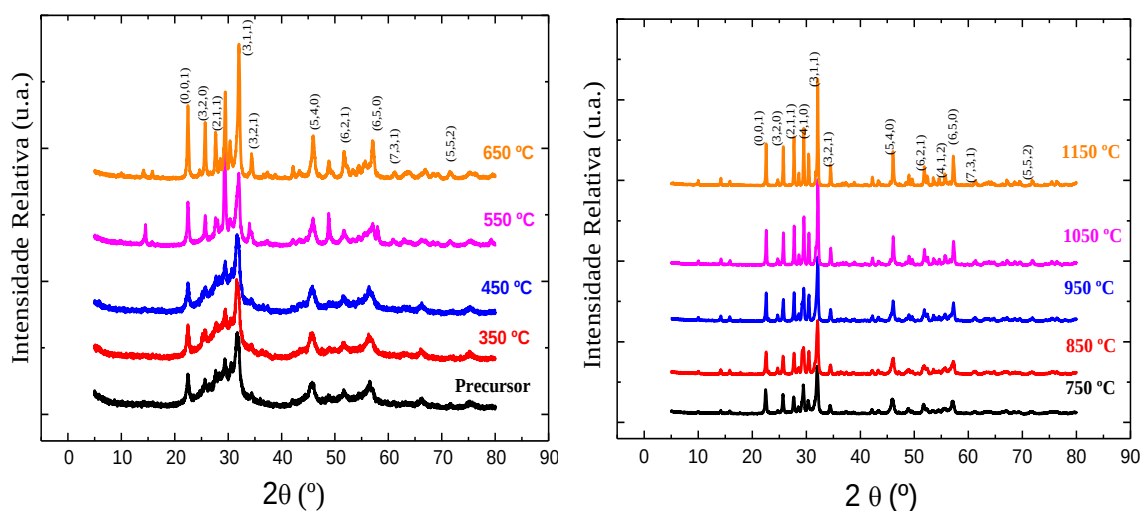


Figura 44: Difrátogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{4.5})\text{O}_{15-\delta}$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 350 °C a 1150 °C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

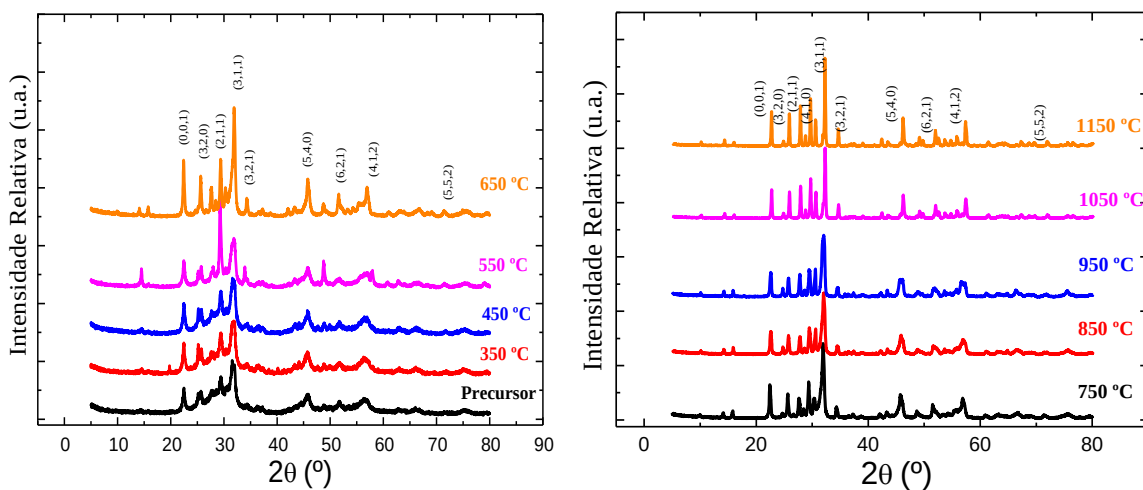


Figura 45: Difratoigramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{K}_{0.75}\text{Nb}_{4.25}\text{O}_{15-\delta}$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 350 °C a 1150 °C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

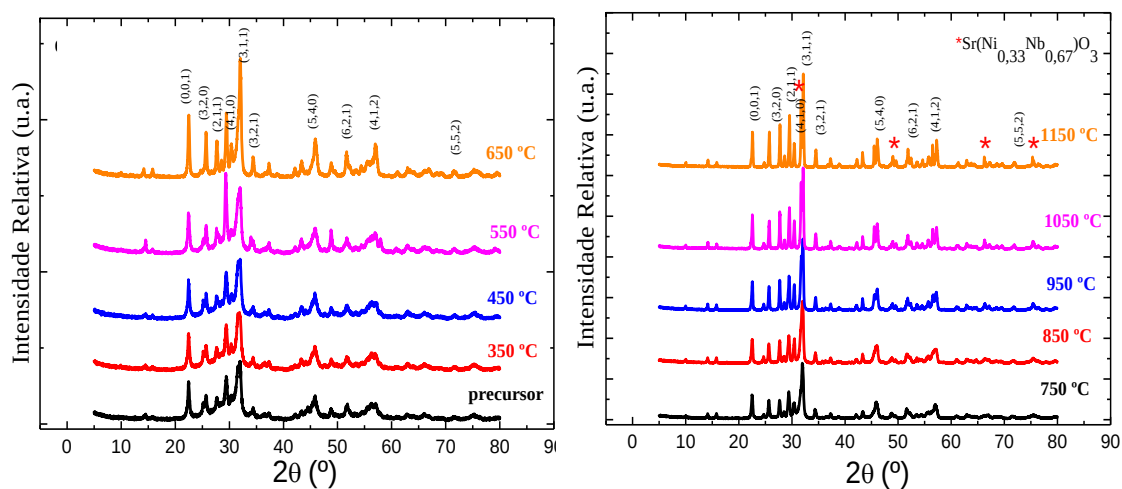


Figura 46: Difratoigramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{K}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$, sem tratamento térmico e tratado termicamente entre 350 °C a 1150 °C, por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

Os pós precursores de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ tratados termicamente abaixo de $650\text{ }^\circ\text{C}$ exibem uma baixa cristalinidade relativa, mostrando um caráter amorfo. O caráter amorfo é caracterizado pelo alargamento dos picos de difração, sem reflexões definidas^{122,123}, o que pode estar associado a um conjunto de fatores tais como: elevado grau de microdeformação na rede, fator de escala de tamanho de cristalito e desordem estrutural¹²⁴. As soluções sólidas para $x \geq 0,75$ apresentaram um certo grau de cristalinidade nos pós precursores sem tratamento térmico. Estas características podem ser confirmadas pela ausência de pico exotérmico na curva DSC na região de $600\text{ }^\circ\text{C}$ para o $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ (ver item 4.1.2).

O aumento da temperatura de calcinação do pó precursor mostrou um aumento da cristalinidade, com uma diminuição da largura dos picos de difração e um aumento da intensidade relativa em temperaturas acima de $650\text{ }^\circ\text{C}$, para todas as soluções sólidas estudadas. Resultados semelhantes foram observados a partir da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, onde foi possível observar uma melhor definição das bandas características dos niobatos ($400 - 900\text{ cm}^{-1}$) com o aumento da temperatura de calcinação (ver item 4.3).

O difratograma de raios X da Figura 42 mostra a formação da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, de simetria tetragonal, com o tratamento térmico do pó precursor a 1150°C . Os valores das distâncias interplanares, intensidade relativa e 2θ do difratograma experimental coincidem com os valores listados na ficha JCPDS: 34-0108¹²⁵, referentes ao $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Para as soluções sólidas com $\leq 0,75$, os difratogramas mostraram a formação de uma única fase associada ao $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Porém, de acordo com os difratogramas de raios X da Figura 46, a solução sólida de $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ apresenta uma fase secundária de estequiometria $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$, identificada pela ficha JCPDS: 17-0179¹²⁵. Esta fase é observada em todos os difratogramas obtidos para o $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ em diferentes tempos de tratamento térmico.

4.4.2. Análise por Difração de Raios X do Pó Precursor das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 Calcinados a 1150 °C Durante Diferentes Tempos de Tratamento Térmico

Os resultados obtidos na caracterização estrutural dos pós, por difração de raios X, mostrou que a melhor temperatura de tratamento térmico do pó precursor, para se obter pós cristalinos, foi a 1150 °C. Assim, a partir desses resultados realizou-se o tratamento térmico do pó precursor a 1150 °C em diferentes tempos, para verificar a evolução da cristalinidade com o aumento do tempo de tratamento térmico.

As Figuras 47 (a), (b), (c), (d) e (e) mostram os difratogramas de raios X dos pós precursores da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos a 1150 °C em diferentes tempos de tratamento térmico, em atmosfera de oxigênio.

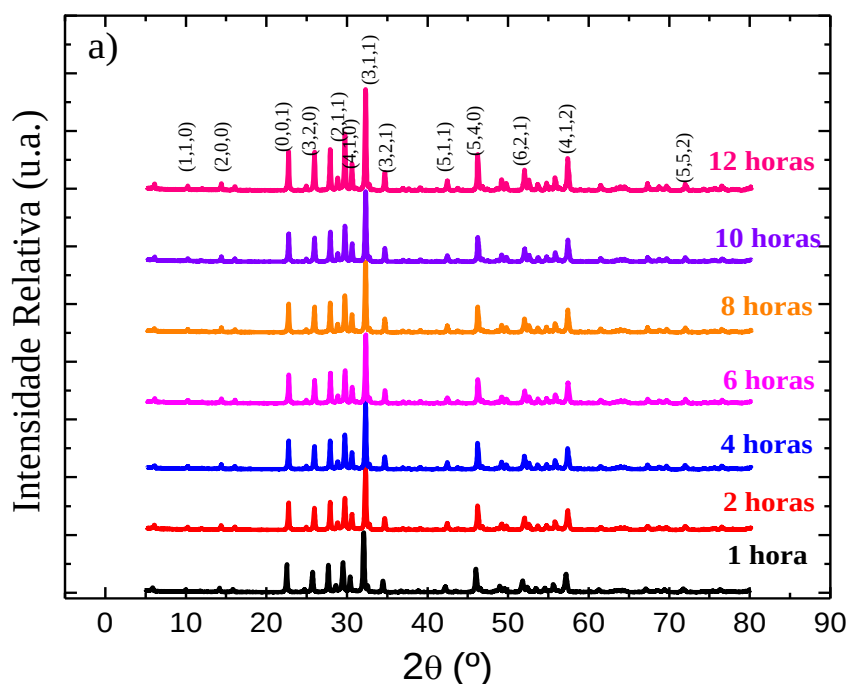


Figura 47: Difratogramas de raios X do pó precursor (a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 1150 °C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.

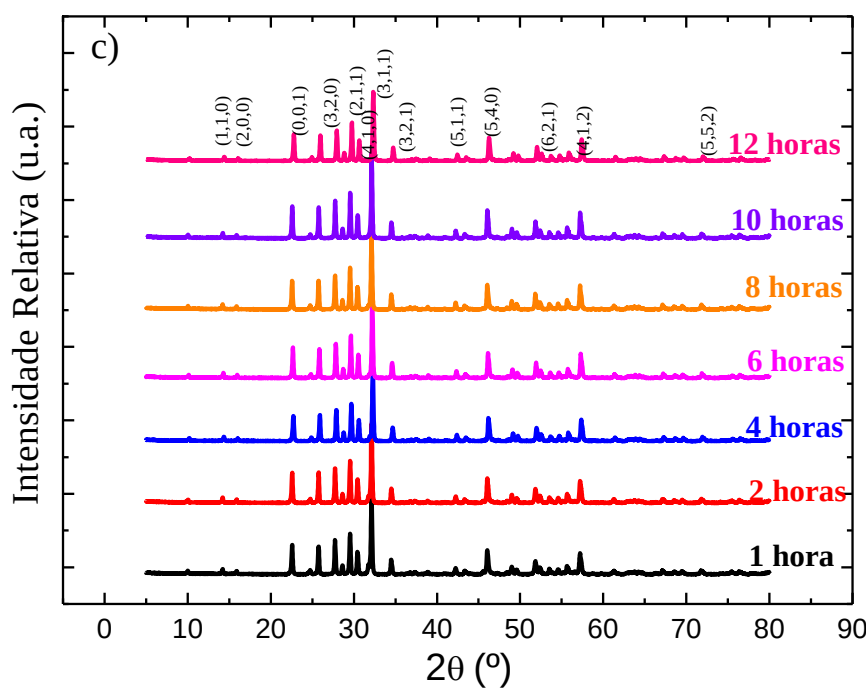
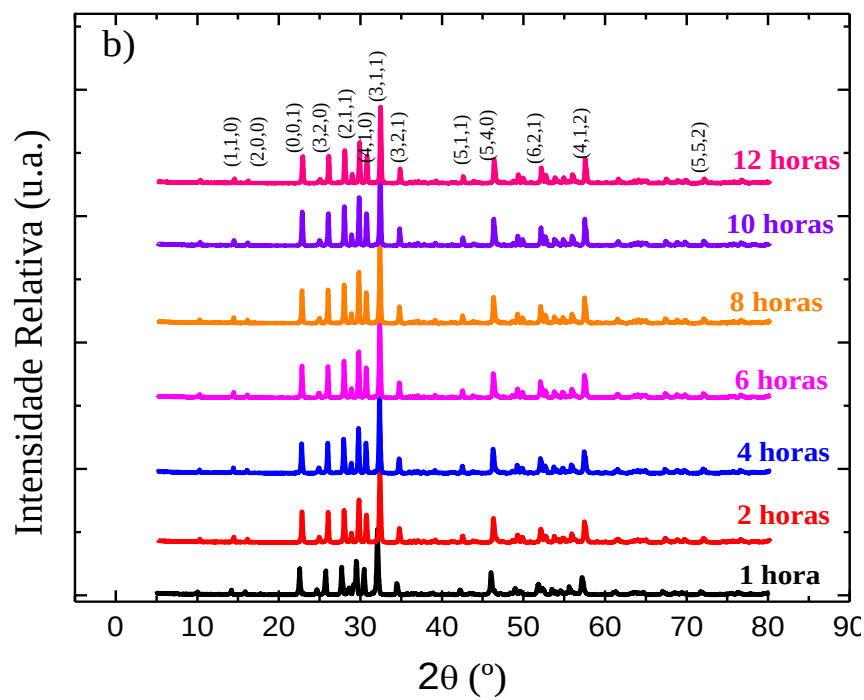


Figura 47: Difrátogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de (b) $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.25}\text{Nb}_{4.75})\text{O}_{15-\delta}$ e (c) $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{4.5})\text{O}_{15-\delta}$, obtidos a 1150 °C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.

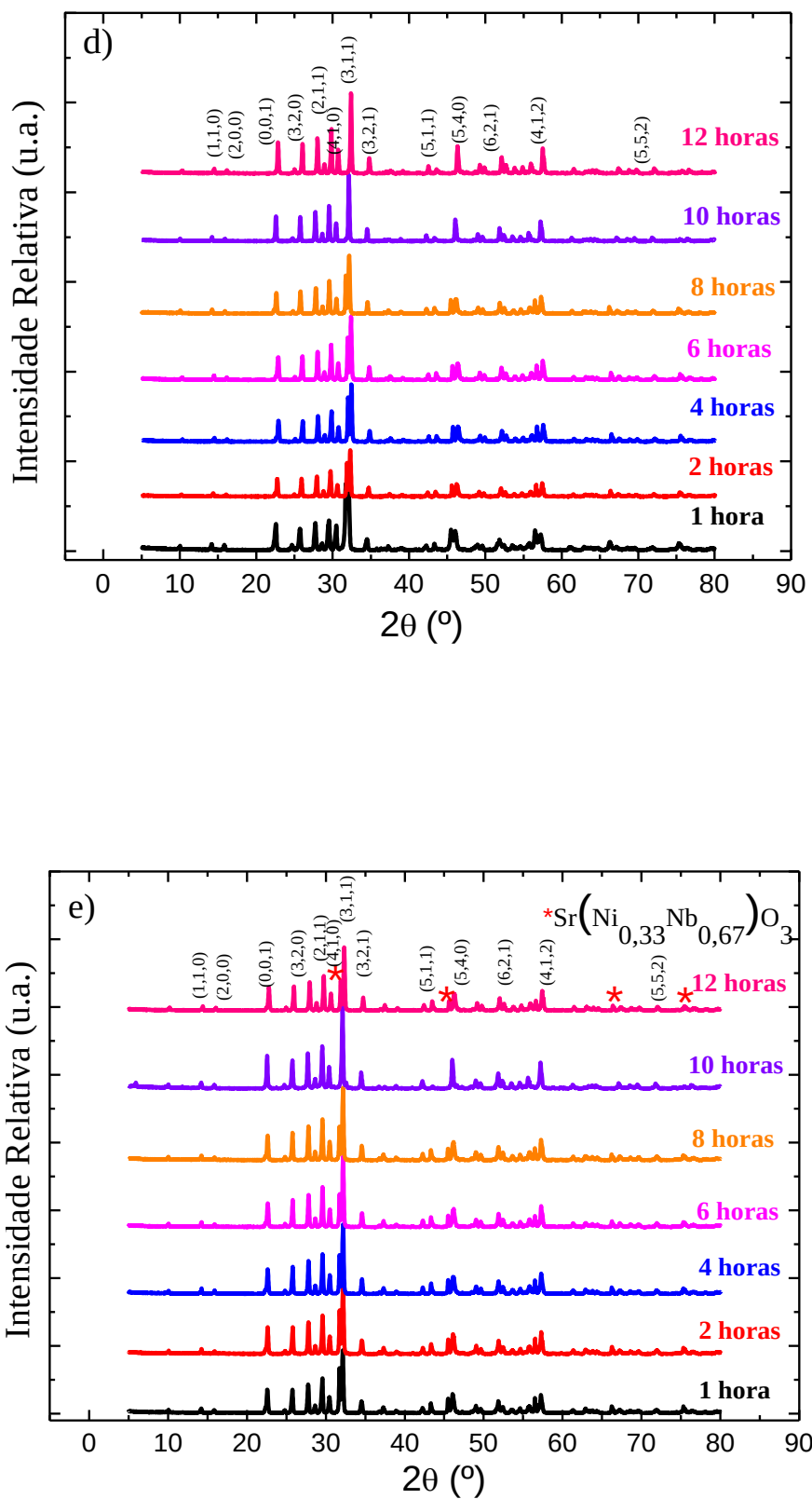


Figura 47: Difrátogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de (d) $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.75}\text{Nb}_{4.25})\text{O}_{15-\delta}$ e (e) $\text{K Sr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$, obtidos a 1150 °C em diferentes tempos de tratamento térmico, em atmosfera de oxigênio.

Os difratogramas de raios X mostram um aumento na definição dos picos de difração, com o aumento do tempo de tratamento térmico, associado com a diminuição da microdeformação da rede e aumento da estabilidade estrutural¹²⁴. Acima de 12 horas de tratamento térmico não foi observada mudança significativa nos difratogramas de raios X do pó precursor das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ para $0 \leq x \leq 0,75$, identificada pela ficha JCPDS: 34-0108. Porém, para $x = 1$ foi observado a presença de uma segunda fase de estequiometria $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$, identificada pela ficha JCPDS: 17-0179 (Figura 48). Assim, para $x > 0,75$ não é mais observado a formação da solução sólida, mostrando uma saturação da estrutura quando 1/5 em mol de átomos de nióbio são substituídos por átomos de níquel.

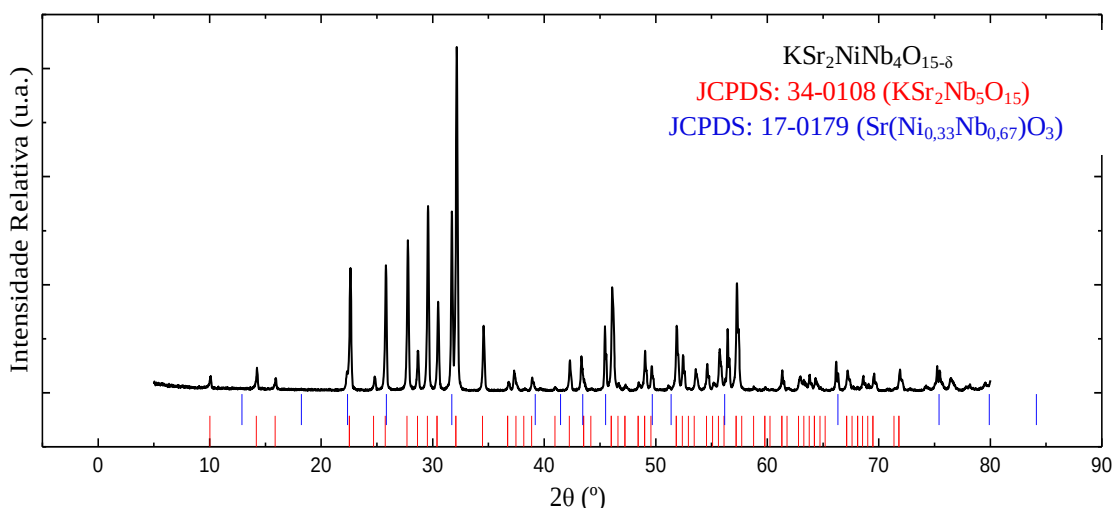


Figura 48: Difratograma de raios X para a solução sólida do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ obtidos a 1150 °C por 12 horas indexados pelas Fichas JCPDS 34-0108 e 17-0179.

Nas soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ é adotada a valência do Ni^{2+} , uma vez que o estado de oxidação +3 do cátion níquel (Ni) tem sido raramente detectado. A substituição de cátions de raio (r) grande como, por exemplo, o Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,18 \text{ \AA}$) por cátions de raio (r) pequeno, como o Ni^{2+} ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,69 \text{ \AA}$) não é favorável. Além disso, os cátions de Ni^{2+} mostram forte preferência pela coordenação octaédrica, a mesma coordenação do nióbio (Nb). Neste sentido, o raio iônico dos cátions de Nb em um alto estado de oxidação ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0,64 \text{ \AA}$), exibe similaridade com o raio iônico do Ni^{2+} . Entretanto, a diferença de valência é igual a três unidades, o que não é favorável. Porém, a melhor similaridade do raio iônico do Ni^{2+} ocorre para o Nb^{5+} parcialmente reduzido a Nb^{4+} ($r_{\text{Nb}^{4+}} = 0,68 \text{ \AA}$). Aqui é importante comentar que o Nb^{4+} representa uma redução parcial do cátion nióbio, enquanto que um estado completamente reduzido é dado pelo nióbio com valência 3+, Nb^{3+} , ($r_{\text{Nb}^{3+}} = 0,72 \text{ \AA}$). Para o $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, a

substituição não-isovalente de 1/5 dos cátions de nióbio da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ por cátions Ni^{2+} pode ser acompanhada de mudança de estequiometria, a qual leva a um aparente excesso de carga negativa, podendo ser compensada pela diminuição desta carga negativa. A estequiometria pode ser ligeiramente mudada, acomodando a menor quantidade de carga positiva, em função da redução parcial do nióbio. O mecanismo de compensação de uma menor quantidade de carga positiva pode ser baseado nas vacâncias de oxigênio¹²⁶.

4.4.3 Refinamento Estrutural do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

Os parâmetros estruturais do pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, foram determinados a partir do refinamento pelo método de Rietveld, utilizando a plataforma *WinPlotr* da Suite *FullProf*. A difração de raios X foi indexada 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 $[(0\ k\ l)\ k = 2n]$. Os principais dados cristalográficos utilizados neste trabalho para os sistemas investigados são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17: Dados cristalográficos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ de acordo com a Ficha JCPDS 34-0108¹²⁶.

Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo Espacial	$P4bm$
Parâmetros de rede	$a = b = 12,4461\text{Å}; c = 3,9431\text{Å}$
Volume	$V = 612,27\text{Å}^3$
Principais picos do DRX (2θ)	25,745; 27,687; 29,521; 29,521; 32,077

O Método de Rietveld é utilizado no refinamento de estruturas cristalinas, a partir do ajuste dos dados obtidos pela difração de raios X e dos dados calculados por meio de um modelo fenomenológico utilizando o método dos mínimos quadrados. O objetivo desse método é refinar os valores dos parâmetros estruturais da amostra em pó com os dados de difração, bem como obter os parâmetros que caracterizam a forma dos perfis dos picos de difração¹²⁷.

A Figura 49 mostra, como exemplo, o Gráfico de Rietveld obtido após refinamento estrutural utilizando o programa *FullProf*, para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

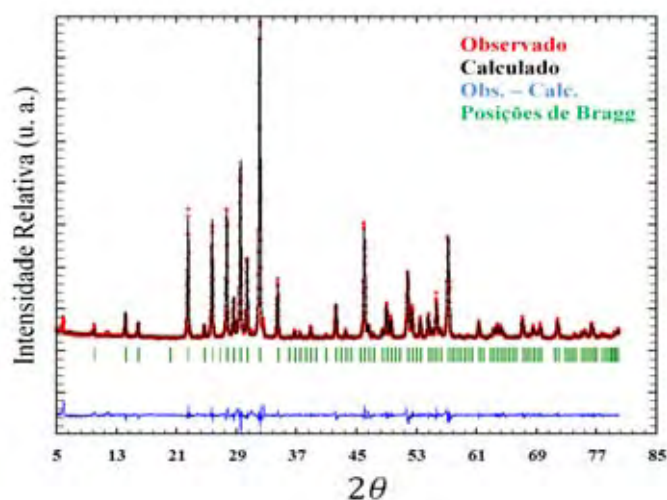


Figura 49: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

Uma boa correlação do ajuste, entre a curva teórica e experimental, foi obtida para o pó precursor calcinado a 1150 °C por 12 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração 2θ confirma a formação do pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ monofásico e cristalino. Os dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18: Dados estruturais e índices de refinamento do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Dados Cristalográficos	
Fase	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$
Temperatura de Calcinação	1150 °C
Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm (n°100)
a [Å]	12,46663
c [Å]	3,94185
V [Å ³]	612,629
Peso molecular	918,872
Índices do Refinamento	
Programa	FullProf
Número de reflexões independentes	140
Número de parâmetros independentes	15
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 6
Função para formato de pico	Pseudo-Voigt
χ^2	3,22

A partir dos parâmetros cristalográficos, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros de cela, grupo espacial, coordenadas atômicas e ocupação relativa), realizou-se a representação estrutural para o sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, utilizando-se o programa Diamond 3.2[®].

A Figura 50 mostra, como exemplo, a representação esquemática da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ao longo do plano ab .

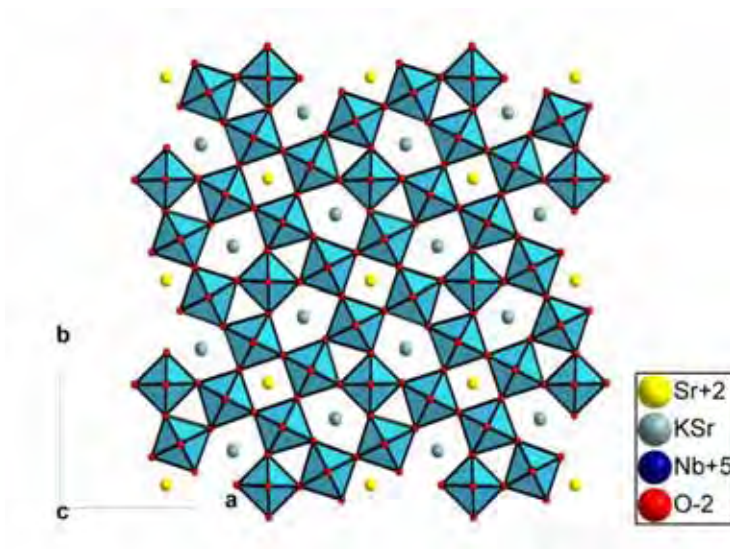


Figura 50: Representação esquemática da estrutura tungstênio bronze do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

De acordo com a Figura 50 é possível observar que os átomos de nióbio na estrutura cristalina são coordenados por átomos de oxigênio na proporção de 1:6, de modo que quatro desses átomos se encontram no mesmo plano em que se encontram os átomos de nióbio, e os outros dois acima e abaixo do plano, respectivamente. Esta é a condição favorável para a formação de sítios octaédricos na estrutura². A estrutura TB obtida para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, mostrou que o tratamento térmico a 1150 °C por 12 horas promove uma estabilidade estrutural, o que pode ser explicado principalmente pela formação de arranjos de octaedros de NbO_6 que possibilita a formação dos sítios pentagonais, tetragonais e trigonais.

Os resultados obtidos, a partir da construção da cela unitária para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, mostraram que o melhor refinamento foi obtido com os sítios pentagonais (sítio $4c(x, x+1/2, z)$) ocupados por iguais quantidade de átomos de K^+ e Sr^{2+} , os sítios tetragonais (sítio $2a(0,0,z)$) ocupados somente por átomos de Sr^{2+} e os sítios octaedrais ocupados por cátions Nb^{5+} ($\text{Nb}(1)$ e $\text{Nb}(2)$)¹²⁸.

A Figura 51 mostra, como exemplo, os sítios octaédricos de Nb(1)O₆ e Nb(2)O₆ na estrutura TB do K₂Sr₂Nb₅O₁₅, onde os oxigênios são representados em esferas vermelhas.

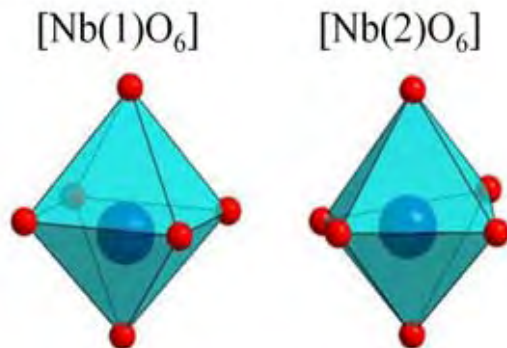


Figura 51: Representação dos sítios octaédricos Nb(1)O₆ e Nb(2)O₆ do K₂Sr₂Nb₅O₁₅.

Os valores das distâncias da ligação entre os átomos de do nióbio com os oxigênios apicais são representados pelas ligações Nb-O(1) e Nb-O(6) na Tabela 19. Esta Tabela mostra os valores das distâncias interatômicas das ligações Nb(1)-O e Nb(2)-O nos sítios octaédricos do K₂Sr₂Nb₅O₁₅ tratado termicamente a 1150°C por 12 horas.

Tabela 19: Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do K₂Sr₂Nb₅O₁₅ tratado termicamente por 12 horas em atmosfera de oxigênio.

[Nb(1)O ₆] Octaedro (K ₂ Sr ₂ Nb ₅ O ₁₅) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,3138	1,9353	1,9353	1,9353	1,9353	1,6280
[Nb(2)O ₆] Octaedro (K ₂ Sr ₂ Nb ₅ O ₁₅) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,2168	1,9562	2,0367	1,9770	1,9934	1,7285

ξ Átomos no plano central do octaedro

De acordo com os dados mostrados na Tabela 19 observa-se que os valores de ambos os octaedros [Nb(1)O₆] e [Nb(2)O₆] exibem deslocamento do átomo de nióbio a partir do centro do octaedro, resultando em comprimento de ligações curtas e longas dos

cátions Nb^{5+} ligados aos oxigênios apicais (ligação Nb-O(1) e Nb-O(6)). Os quatros comprimentos de ligação Nb-O “no plano” (Nb^{ξ}) para o átomo de Nb(1), são iguais. Entretanto, as quatros ligações do plano central do octaedro de Nb(2) são distintos.

4.4.4 Refinamento Estrutural das Soluções Sólidas Dopadas com Níquel de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1

As Figuras 52, 53, 54 e 55, mostram os Gráficos obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld, utilizando o programa FullProf, para os pós precursores das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , calcinados a 1150°C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

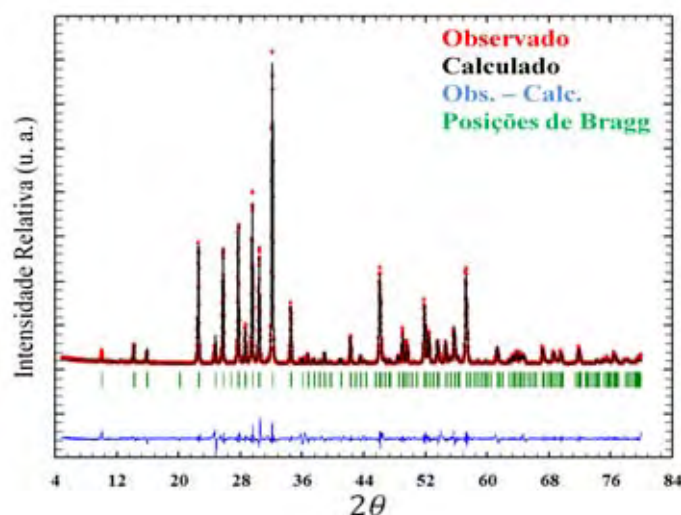


Figura 52: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com níquel ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$) calcinado a 1150°C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

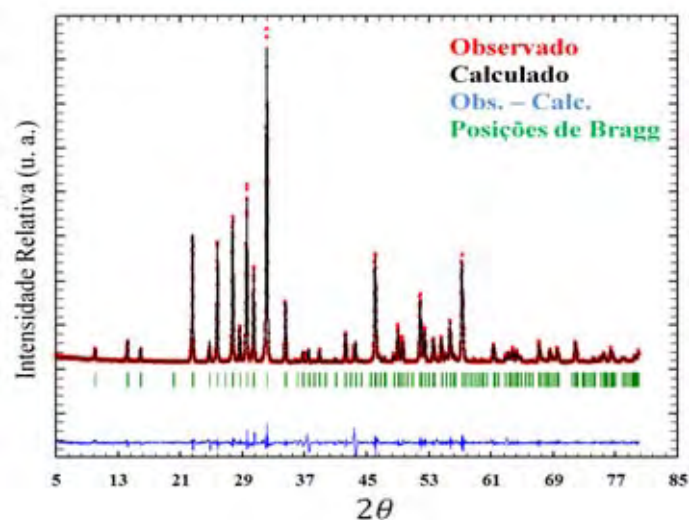


Figura 53: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com níquel ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$) calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

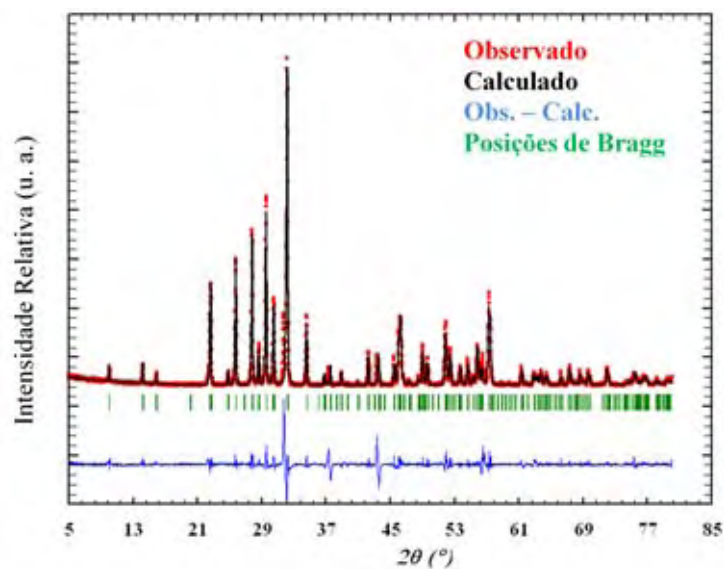


Figura 54: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com níquel ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$) calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

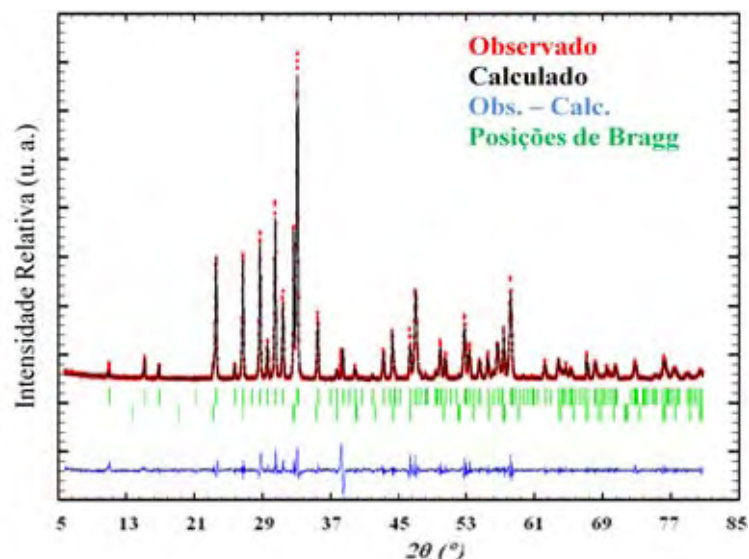


Figura 55: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com níquel ($\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$) calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

Uma boa correlação do ajuste do perfil, entre a curva teórica e experimental, foi obtida para os pós precursores calcinados a 1150 °C por 12 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração confirma a formação das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$, monofásicas e cristalinas.

Para a solução sólida do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$, o refinamento estrutural confirmou a presença de uma segunda estequiometria associado ao $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$, como mostrado na Figura 48, onde foi identificado 14,47 % desta fase na solução sólida estudada.

Os dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento são mostrados nas Tabelas 20 e 21.

Tabela 20: Dados estruturais e índices de refinamento dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos pelo método poliol modificado e calcinados a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

Dados Cristalográficos			
Solução Sólida	$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$
Temperatura de Calцинаção	1150 °C	1150 °C	1150 °C
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm (n°100)	P4bm (n°100)	P4bm (n°100)
a [Å]	12,46370	12,46141	12,46201
c [Å]	3,93633	3,93660	3,92215
V [Å ³]	611,485	611,302	609,116
Peso molecular	910,323	910,774	893,225
Índices do Refinamento			
Programa	FullProf	FullProf	FullProf
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 6	Polinomial-ordem 6	Polinomial-ordem 6
Função para formato de pico	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
χ^2	5,57	7,17	8,64

Tabela 21: Dados estruturais e índices de refinamento do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$, obtido pelo método poliol modificado e calcinados a 1150°C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

Dados Cristalográficos		
Solução Sólida	$\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$	$\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$
Temperatura de Calцинаção	1150°C	1150°C
Sistema Cristalino	Tetragonal	Hexagonal
Grupo Espacial	$P4bm (n^\circ 100)$	$P-3m1$
a [Å]	12.47435	5.64373
c [Å]	3.93382	6.93261
V [Å ³]	612,140	191,232
Peso molecular	884,676	199,74
Índices do Refinamento		
Programa	FullProf	FullProf
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 6	Polinomial-ordem 6
Função para formato de pico	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
χ^2	4,00	4,00

A Figura 56 mostra a evolução dos parâmetros de rede com a concentração em mol de cátions níquel. De acordo com a Figura 56, observa-se uma diminuição dos valores dos parâmetros de rede e o volume das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ com o aumento da concentração de cátions níquel na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ até $x = 0,75$. No entanto, observou-se um aumento dos parâmetros de rede para $x = 1$.

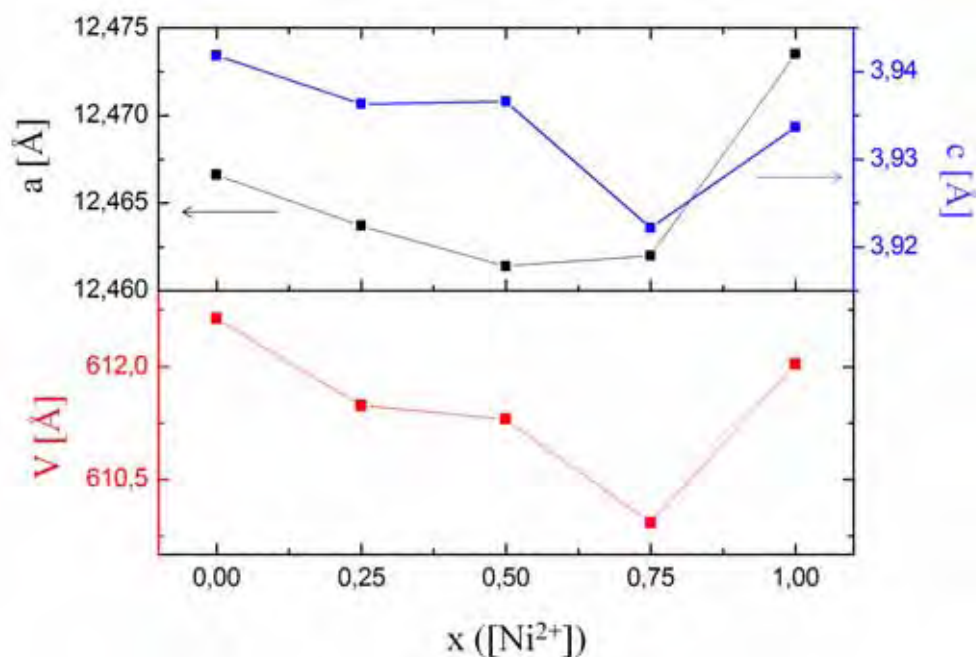
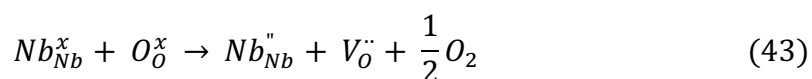


Figura 56: Variação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária com o grau de dopagem de cátions Ni^{2+} na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

A diminuição nos parâmetros de rede pode estar associada com a substituição parcial dos íons Nb^{5+} pelos íons Ni^{2+} na rede cristalina, onde ocorre uma diminuição do caráter covalente da ligação Nb-O com o aumento do caráter iônico da ligação Ni-O como discutido no item 4.3.1. Ainda, como discutido no item 4.4.2, a substituição parcial de cátions nióbio por cátions níquel na estrutura hospedeira pode ser acompanhada pela formação de vacâncias de oxigênio, provenientes do mecanismo de compensação de carga devido à redução parcial do nióbio¹²⁹, como mostrado na equação (43).



Com isso, a formação de vacâncias de oxigênio pode ser acompanhada do desproporcionamento de cátions Nb^{5+} para Nb^{3+} , no qual apresenta um valor de raio iônico maior devido a sua carga pontual, onde $r_{\text{Nb}^{3+}} > r_{\text{Ni}^{2+}} > r_{\text{Nb}^{5+}}$ ^{126,130}, justificando assim a diminuição do valor do volume da célula unitária. Por outro lado, o aumento dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária observado para a solução sólida do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$, pode ser atribuída ao fato da concentração de cátions

Ni^{2+} na solução sólida do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ diminuir, uma vez que foi confirmada a formação de uma fase secundária estável de estequiometria $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$.

A partir dos parâmetros cristalográficos, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros de cela, grupo espacial, coordenadas atômicas e ocupação relativa), realizou-se a representação estrutural para as soluções sólidas do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , utilizando-se o programa Diamond 3.2[®]. As Tabelas das posições atômicas e da ocupação relativa das soluções sólidas são mostradas em anexo.

As Figuras 60, 61, 62 e 63, mostram as representações esquemáticas das soluções sólidas do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ ao longo do plano ab . De acordo com as Figuras 57, 58, 59 e 60, é possível observar que os átomos de nióbio e níquel na estrutura cristalina são coordenados por átomos de oxigênio na proporção de 1:6, onde 4 átomos de oxigênio estão localizados, *a priori*, no mesmo plano que os átomos de nióbio e níquel, e os outros dois átomos de oxigênio estão localizados acima e abaixo do plano, de modo semelhante ao observado na Figura 50, sendo esta a condição favorável para a formação de sítios octaédricos na estrutura².

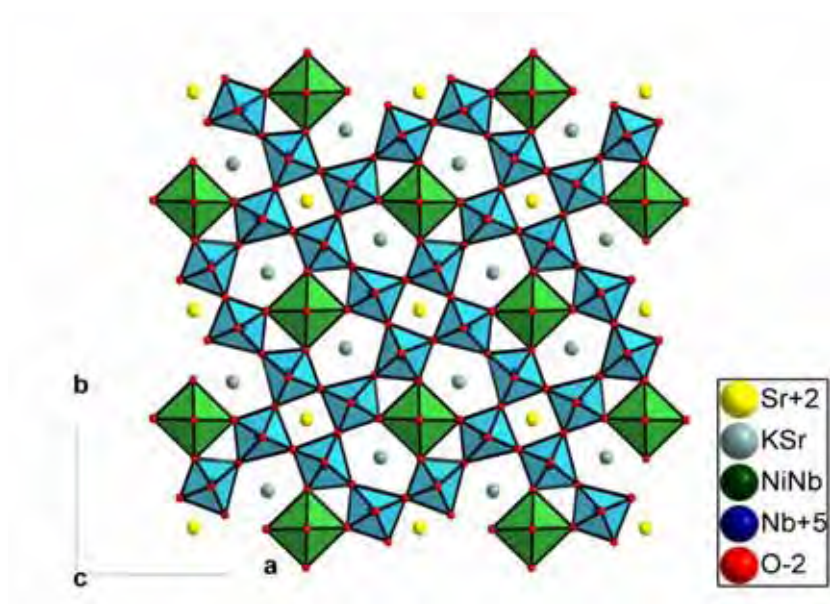


Figura 57: Representação da estrutura TB da solução sólida do $\text{K Sr}_2 (\text{Ni}_{0.25} \text{Nb}_{4.75}) \text{O}_{15-\delta}$.

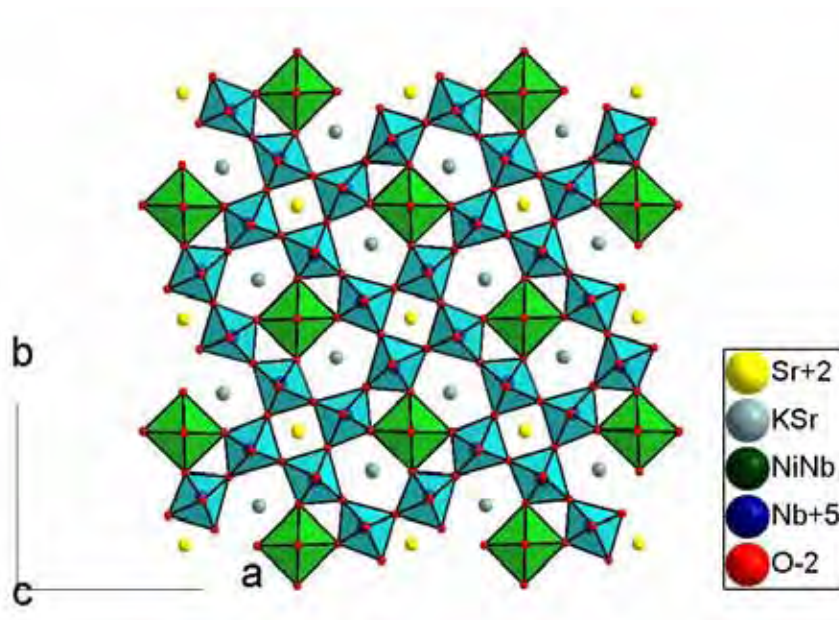


Figura 58: Representação da estrutura TB da solução sólida do $\text{K Sr}_2 (\text{Ni}_{0.5} \text{Nb}_{4.5}) \text{O}_{15-\delta}$.

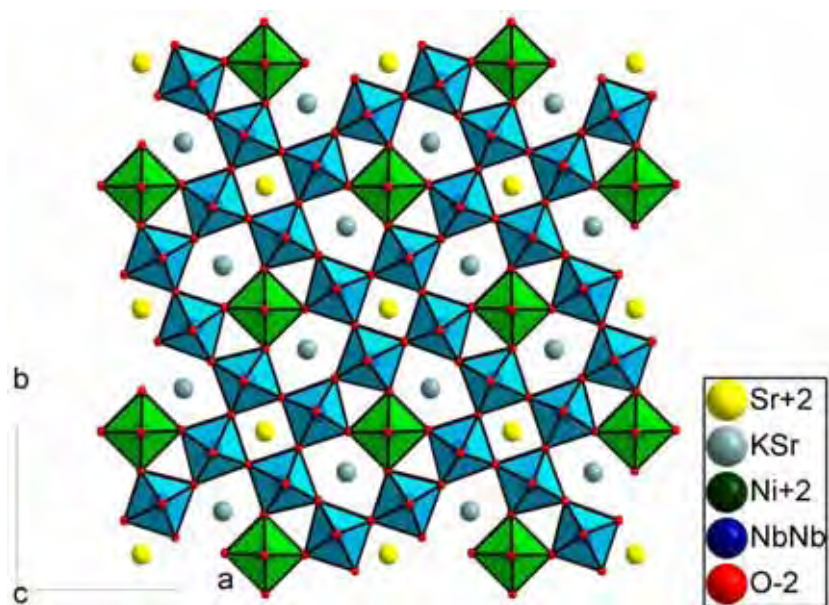


Figura 59: Representação esquemática da estrutura TB do $\text{K Sr}_2 (\text{Ni}_{0.75} \text{Nb}_{4.25}) \text{O}_{15-\delta}$.

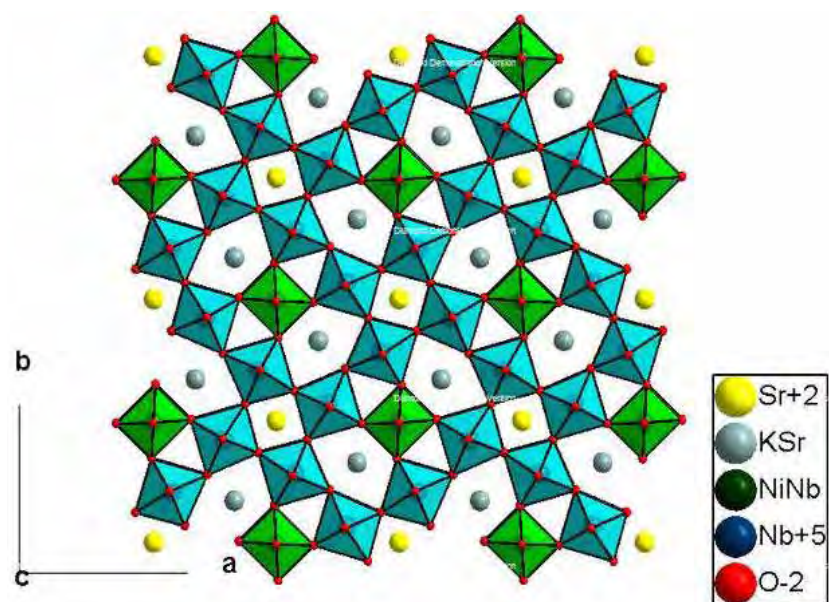


Figura 60: Representação esquemática da estrutura TB da solução sólida do $\text{K Sr}_2 \text{NiNb}_4 \text{O}_{15-\delta}$.

Os resultados obtidos, a partir da construção da cela unitária para as soluções sólidas do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ para $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , mostraram que o melhor refinamento foi obtido com os sítios pentagonais (sítio $4c(x, x+1/2, z)$) ocupados por iguais quantidade de átomos de K^+ e Sr^{2+} , os sítios tetragonais (sítio $2a(0,0,z)$) ocupados somente por átomos de Sr^{2+} e os sítios octaedrais ocupados por cátions Nb^{5+} e Ni^{2+128} .

A estrutura TB obtida para o pós precursores das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , mostraram que o tratamento térmico a 1150°C por 12 horas promove uma estabilidade estrutural, o que pode ser explicado principalmente pela formação de arranjos de octaedros de NbO_6 e NiO_6 que possibilitam a formação dos sítios pentagonais, tetragonais e trigonais. Ainda, de acordo com as Figuras 57, 58, 59 e 60 os cátions níquel ocupam especificamente a posição do Nb(1). Isto pode ser devido ao valor do raio iônico e a ocupação preferencial do octaedro. Esta ocupação resulta em um grau de distorção do octaedro do $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$, onde esta distorção é necessária para que ocorra uma acomodação dos cátions níquel para a formação da estrutura. A Figura 61 mostra, como exemplo, os sítios octaédricos de $\text{Ni}(1)\text{O}_6$ e $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ na estrutura TB da solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ onde os oxigênios são representados em esferas vermelhas.

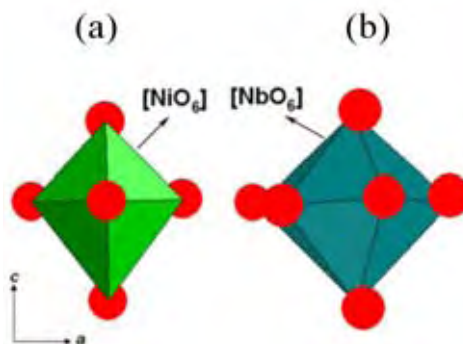


Figura 61: Representação esquemática de um sítio octaédrico: (a) Sítio octaédrico do $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]$ e (b) Sítio octaédrico do $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$.

De acordo com a Figura 61, os octaedros de $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$ mostraram uma distorção tipo alongação, sendo tal alongação assimétrica e caracterizada pelo deslocamento dos oxigênios apicais ($\text{O}(1)$ e $\text{O}(6)$). Ainda, o octaedro $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$ mostra um deslocamento dos cátions Nb^{5+} fora do centro do octaedro, podendo ser representado por uma rotação² e inclinação⁷¹. Neste sentido, é importante realçar a

participação de vacâncias de oxigênio no processo de rotação e inclinação dos octaedros $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$. Os octaedros das soluções sólidas dopadas com níquel de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,75$ e 1 apresentaram distorções semelhantes a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$, como mostrado pela Figura 61.

Os valores das distâncias do nióbio com os oxigênios apicais são representados pelas ligações, Nb-O(1) e Nb-O(6) na Tabela 22. Esta Tabela mostra os valores das distâncias interatômicas das ligações Ni(1)-O, Nb(1)-O e Nb(2)-O nos sítios octaédricos da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$.

Tabela 22: Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12 hora em atmosfera de oxigênio.

$[\text{Ni}^{2+}(1)\text{O}_6]$ Octaedro ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$) - Átomo: Ni) Posição de Wyckoff : $2b^*$						
Ligação	Ni—O(1)	Ni $^\xi$ —O(2)	Ni $^\xi$ —O(3)	Ni $^\xi$ —O(4)	Ni $^\xi$ —O(5)	Ni—O(6)
Distância						
Interatômica	2,0723	1,8835	1,8835	1,8835	1,8835	1,8600
(Å)						
$[\text{Nb}(1)\text{O}_6]$ Octaedro ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : $2b^*$						
Ligação	Nb—O(1)	Nb $^\xi$ —O(2)	Nb $^\xi$ —O(3)	Nb $^\xi$ —O(4)	Nb $^\xi$ —O(5)	Nb—O(6)
Distância						
Interatômica	2,0723	1,8835	1,8835	1,8835	1,8835	1,8600
(Å)						
$[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$ Octaedro ($\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: $8d^*$						
Ligação	Nb—O(1)	Nb $^\xi$ —O(2)	Nb $^\xi$ —O(3)	Nb $^\xi$ —O(4)	Nb $^\xi$ —O(5)	Nb—O(6)
Distância						
Interatômica	2,2519	2,0228	2,1041	1,9224	2,0180	2,0084
(Å)						

$^\xi$ Átomos no plano central do octaedro

De acordo com a Tabela 22, identifica-se um menor comprimento das ligações $[\text{Ni}(1)\text{-O}_6]$ quando comparada às ligações Nb-O do $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$. Assim, os octaedros $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]$ possuem um volume menor que aquele dos octaedros $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$. Isto resulta em uma diminuição do volume da célula unitária, como observado na Figura 56. Ainda, o octaedro $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$ mostra um aumento do comprimento da ligação Nb-O(6) (ligação correspondente ao oxigênio (6) do octaedro ligado ao nióbio), indicando uma rotação sobre o eixo apical do octaedro. Como um todo, os graus de distorção do $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$ são compatíveis com o desenvolvimento de rotação e inclinação dos

poliedros. Os comprimentos de ligações entre nióbio e os oxigênios apicais (O1 e O6) são diferentes, o que pode ser associado à posição do nióbio fora do centro.

Os valores das distâncias dos átomos de nióbio e do níquel com os oxigênios dos octaedros de $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]$, $[\text{Nb}(1)\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$, para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,75$ e 1 são mostrados em Anexo.

De acordo com os dados do refinamento estrutural (item 4.4.4) as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , apresentam grupo espacial $P4bm$. Este grupo espacial é não-centrossimétrico, o que indica o desenvolvimento de ferroeletricidade intrínseca. Nesse sentido, a magnitude da polarização, chamada de polarização espontânea, P_E , pode ser obtida a partir dos parâmetros estruturais. A polarização ferroelétrica intrínseca em óxidos de niobatos é atribuída ao parâmetro Δz , o que dá a magnitude do deslocamento do Nb a partir da posição central do octaedro $[\text{NbO}_6]$. O valor de Δz (coordenada de Nb(2) no sítio 8d) é diferente de $z = \frac{1}{2}$. A magnitude da polarização espontânea nas soluções sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ foi calculada pela Equação P_E , e mostra seus respectivos valores de P_E na Tabela 23.

$$P_E = (258 \pm 9) \Delta z (\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (44)$$

onde P_E é dada em $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

A Tabela 23 mostra os valores de Δz e da polarização espontânea calculada a partir da Equação (44). De acordo com a Tabela 23, observa-se uma diminuição da polarização espontânea das soluções sólidas dopadas com níquel, quando comparadas com a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, consequência de uma diminuição do caráter covalente e um aumento do caráter iônico na estrutura, resultante da diminuição da ligação Nb-O. Neste sentido, os cátions de nióbio tendem a ocupar a posição central do octaedro, o que pode ser associado com a diminuição da polarização espontânea.

Tabela 23: Valores de $\Delta z(\text{Nb}2)$ e P_E para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 .

Solução Sólida	$\Delta z(\text{Nb}2)$ (Å)	P_E ($\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$)
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	0,2441	62,98
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	0,1217	31,39
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	0,1331	34,34
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	0,1093	28,20
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	0,1427	36,82

A polarização espontânea do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, calculada pela Equação 44 é igual $62,98 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$. Este valor é mais de 25 vezes maior que o encontrado por ALKOY, S., et al. para a cerâmica do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, o qual é em torno de $2,46 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$,⁵⁴. Os valores obtidos para as soluções sólidas do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ são compatíveis com aqueles obtidos para compostos ferroelétricos de estrutura TB com grupo espacial P4bm, como o $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, o qual apresenta valores de polarização espontânea em torno de $28 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$,².

4.4.5 Determinação do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da Rede para os Pós Precursores de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das suas Soluções Sólidas Dopadas com Níquel

4.4.5.1 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito dos Pós das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$

O tamanho médio de cristalito das soluções sólidas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$, foi determinado utilizando o programa Jade 8 Plus. Considerou-se o alargamento da largura média a meia altura (FWHM) dos picos de difração do difratograma experimental. O programa Jade 8 Plus calcula o tamanho médio de cristalito aplicando a equação de Scherrer¹³¹. Os fatores instrumentais foram corrigidos utilizando o padrão de Silício (Si).

A Tabela 24 mostra os valores de tamanho médio de cristalito para os pós das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ em função da dopagem de cátions níquel na

estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, calcinados a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio, calculados pela equação de Scherrer, (equação 31, ver item). Onde D é o tamanho médio de cristalito, k é a constante de proporcionalidade, que depende da forma das partículas ($TB = 0,89$)², λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å), β é a largura a meia altura do pico corrigida e θ o ângulo correspondente à difração.

Tabela 24: Tamanho Médio de Cristalito calculado pela equação de Scherrer para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$.

Solução Sólida	Tamanho Médio de Cristalito (nm)
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	37,125
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	43,700
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	47,000
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	48,830
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	40,870

O maior tamanho médio de cristalito foi observado para solução sólida $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$. O aumento do tamanho médio de cristalito, com o aumento do valor de x de 0,0 para 0,75 está relacionado com uma maior distorção da célula unitária, aumentando o processo de difusão e a nucleação dos cristais¹³². Esses valores mostram que o aumento da concentração do dopante promove um aumento da anisotropia estrutural no material¹³³.

4.4.5.2 Evolução da Microdeformação da Rede dos Pós das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$

A microdeformação da rede cristalina dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, calcinadas a 1150°C por 12 horas, foi calculada utilizando-se a equação de Williamson-Hall¹³⁴ (equação 32, ver item). Onde β é a largura meia altura do pico corrigida, θ o ângulo correspondente à difração, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å), k é a constante de proporcionalidade, que depende da forma das partículas ($TB = 0,89$), D é o tamanho médio de cristalito e ε é a microdeformação da rede, que pode ser encontrada pelo coeficiente angular da reta, do gráfico de $\beta \cos\theta / \lambda$ vs. $2\sin\theta / \lambda$.

O cálculo da microdeformação foi realizado utilizando a equação de Williamson-Hall levando em consideração os planos cristalográficos (h,k,l), referente aos ângulos de

difração da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, mostrados na Figura 62, no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$.

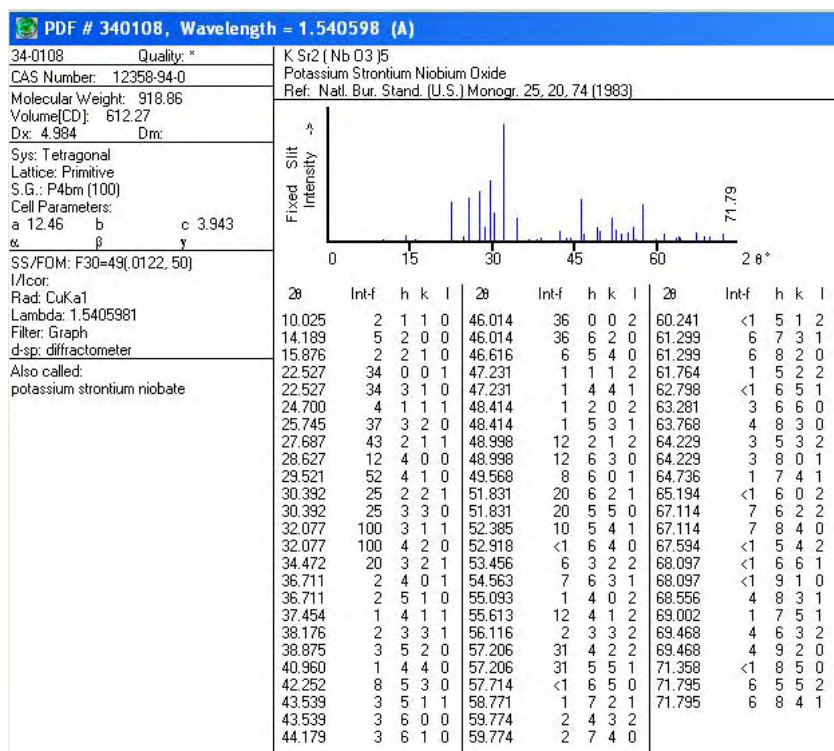


Figura 62: Ficha JCPDS 34-0108 do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

A Figura 63 mostra os gráficos de Williamson-Hall para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 considerando os planos de difração da ficha JCPDS 34-0108, no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$.

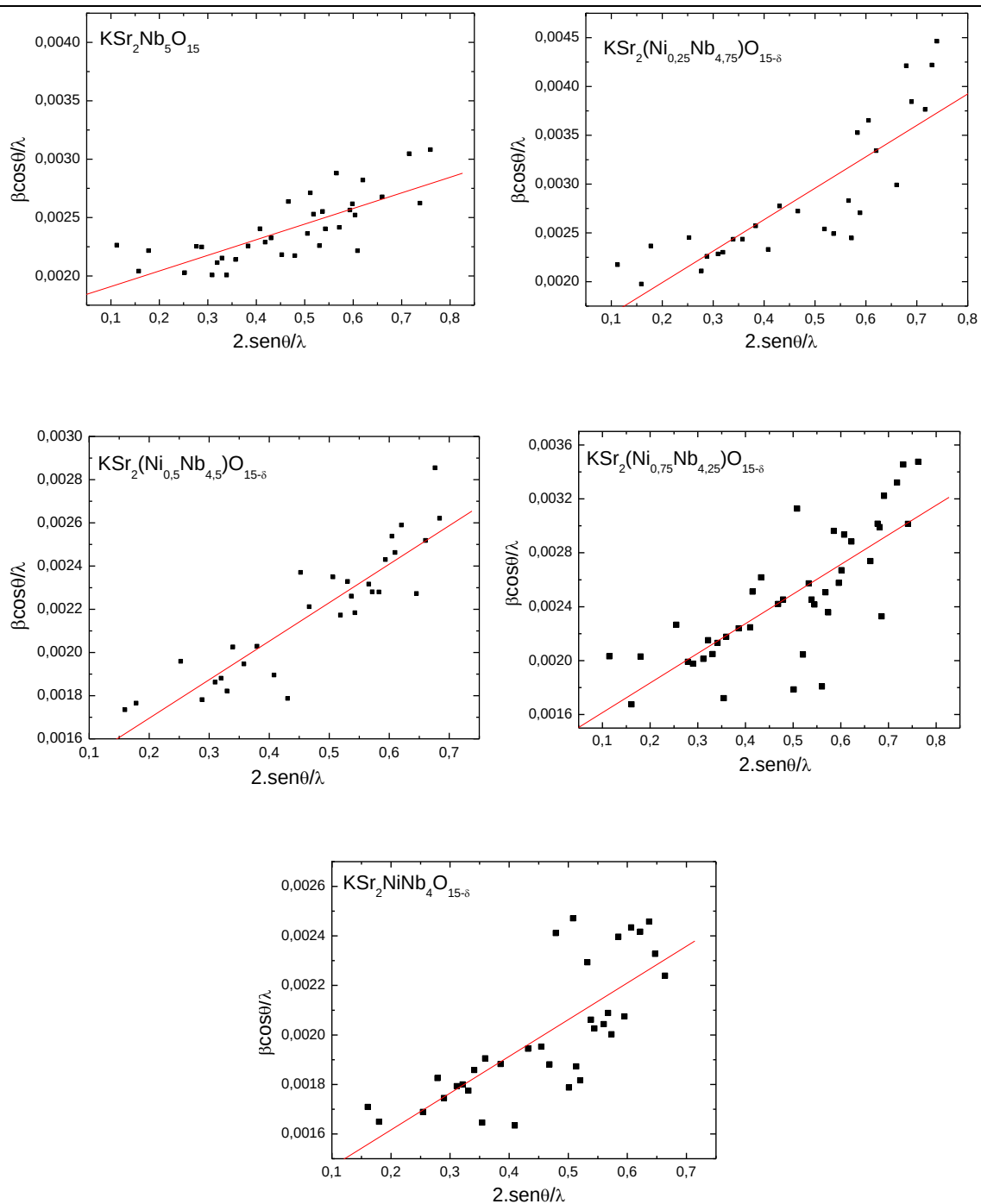


Figura 63: Gráficos de Williamson-Hall para todos os planos de difração (h,k,l) para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75 \text{ e } 1$.

A partir dos gráficos de Williamson-Hall calculou-se a microdeformação média (ε_m) utilizando a equação 45.

$$\varepsilon_m = \frac{\Theta}{2} \quad (45)$$

onde Θ representa o coeficiente angular da reta dos planos de difração no intervalo $5 \leq 2\theta \leq 80$.

A Tabela 25 mostra os valores de ε_m obtidos a partir da Figura 63, bem como a correlação linear (r) de cada reta.

Tabela 25: Microdeformação média (ε_m) e correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para todos os planos (h,k,l), para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 .

Solução Sólida	ε_m	Correlação linear
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	0,00067	0,77076
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	0,00161	0,84234
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	0,00089	0,89763
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	0,00110	0,77718
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	0,00296	0,76869

De acordo com a Tabela 25 o valor da microdeformação da rede mostra uma dependência aparente sobre a concentração de cátions níquel na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Isto é devido às mudanças nos parâmetros de rede e no tamanho médio de cristalito, resultante do efeito da dopagem na estrutura hospedeira com cátions Ni^{2+} ¹³⁵.

O sinal positivo da microdeformação da rede indica uma expansão da rede cristalina, também observado por Golçavels *et. al* no estudo do óxido de níquel, com estrutura cúbica ¹³⁶. Estes resultados sugerem que os nanopós das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ sintetizados pelo Método Poliol Modificado apresentam-se homogêneos em relação ao tamanho médio de cristalito e da microdeformação para $0 \leq x \leq 0,75$. Ainda, pode se observar que ocorre uma maior dispersão dos pontos em regiões de $2\theta > 40^\circ$ ($2\sin\theta/\lambda = 0,44$). Esta dispersão está intimamente ligada com a microdeformação da rede cristalina. Desta maneira, é possível quantificar a direção no plano (h,k,l) em que ocorre uma maior microdeformação. Assim, os gráficos de Williamson-Hall, mostrados na Figura 64, 65, 66, 67 e 68, foram realizados considerando os planos (h,0,0), (cte,k,0,) e (0,0,l).

O conjunto de planos (cte,k,0) foi utilizado pois de acordo com a Ficha JCPDS 34-0108, não existe uma família dos planos onde os índices de Miller seguem a sequência de (0,k,0). O índice de Miller representado por “cte” utilizado foi o índice 5.

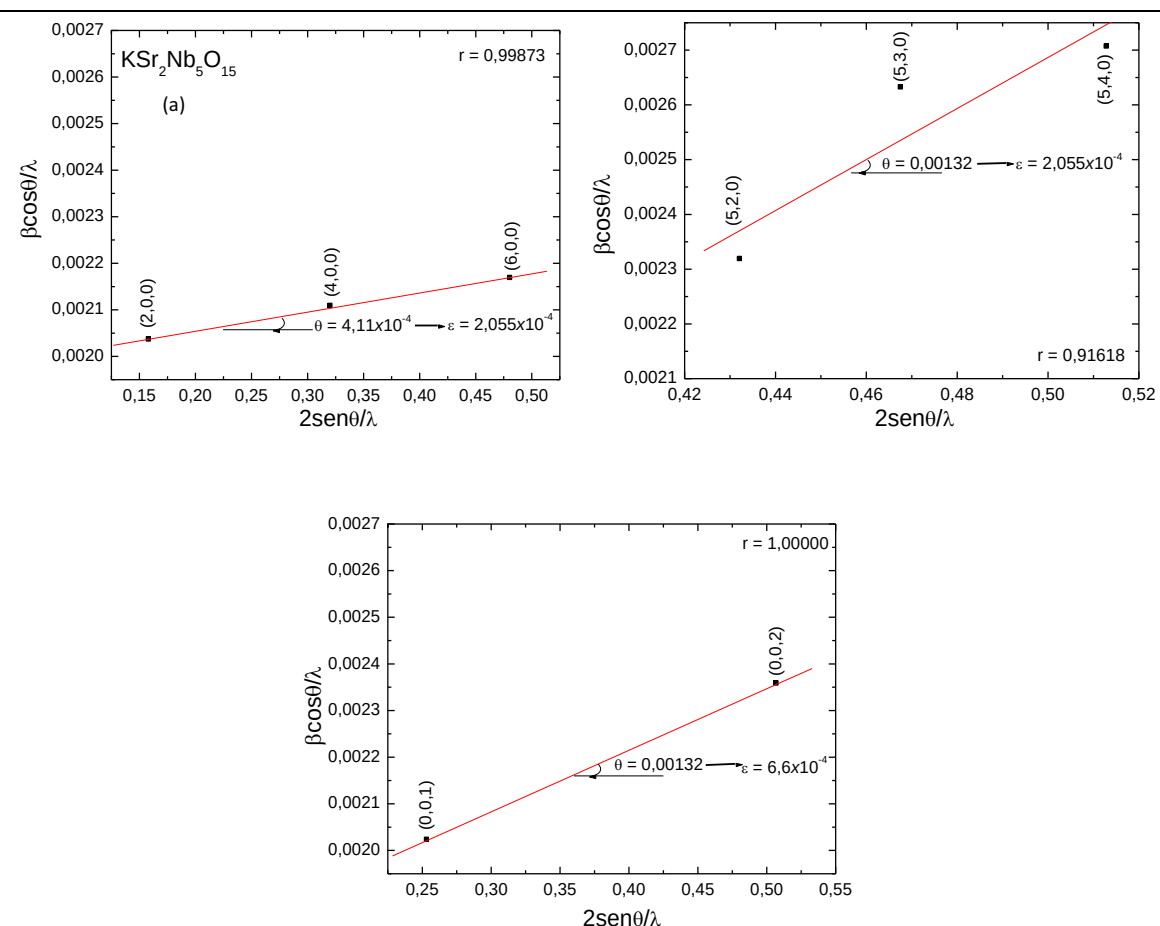


Figura 64: Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h,0,0), (b) (cte,k,0) e (c) (0,0,l) para a estrutura hospedeira $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

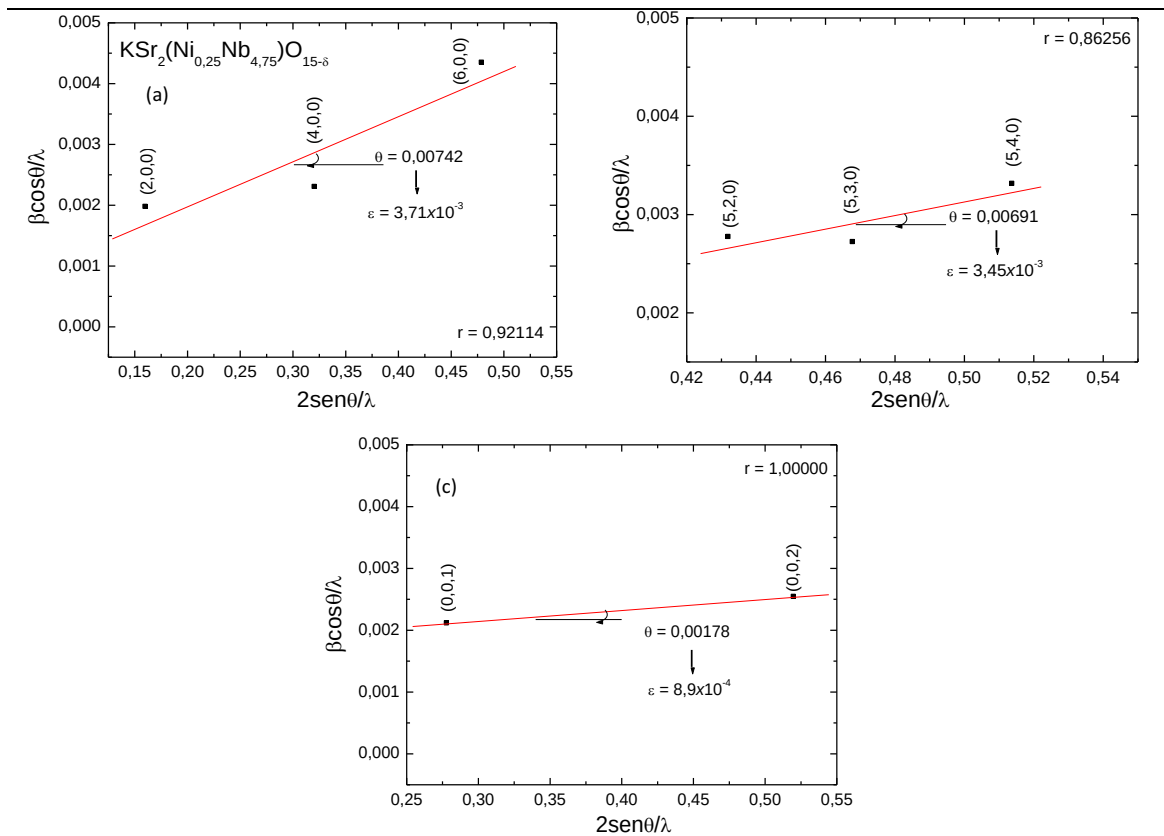


Figura 65: Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h,0,0), (b) (cte,k,0) e (c) (0,0,l) para a solução sólida do $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.25}\text{Nb}_{4.75})\text{O}_{15-\delta}$.

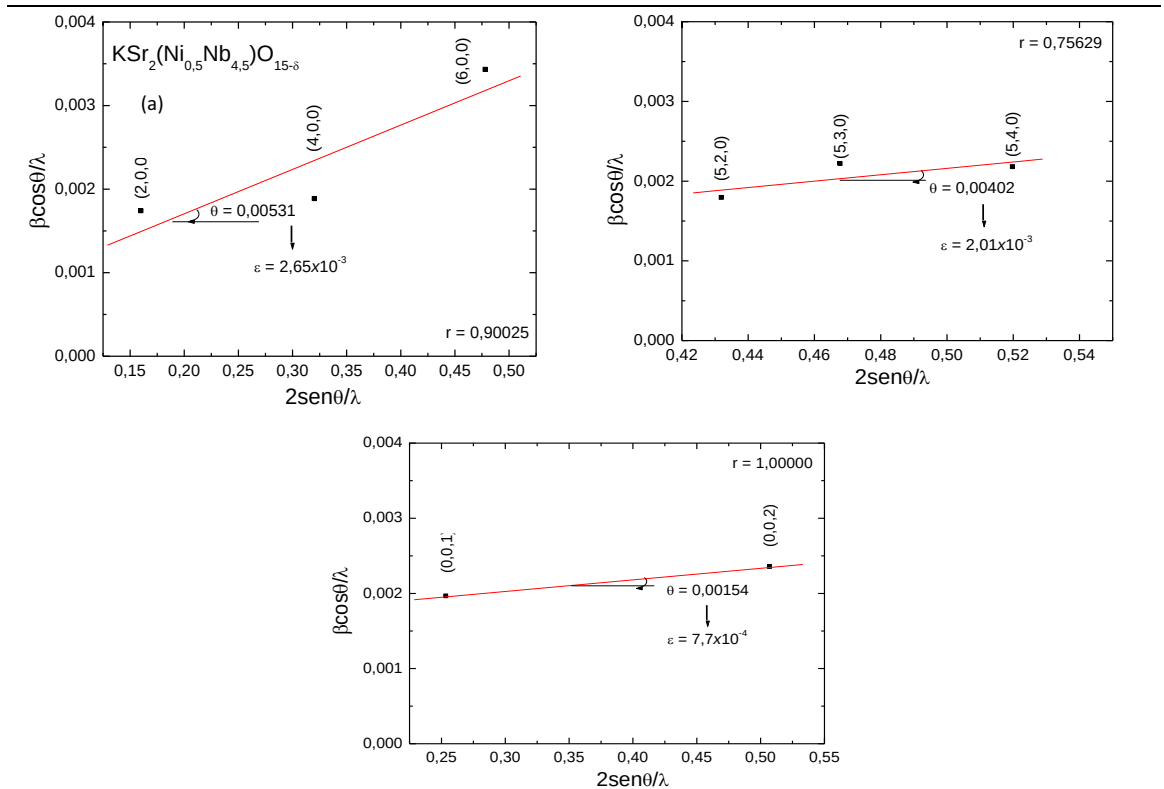


Figura 66: Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) (h,0,0), (b) (cte,k,0) e (c) (0,0,l) para a solução sólida do $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{4.5})\text{O}_{15-\delta}$.

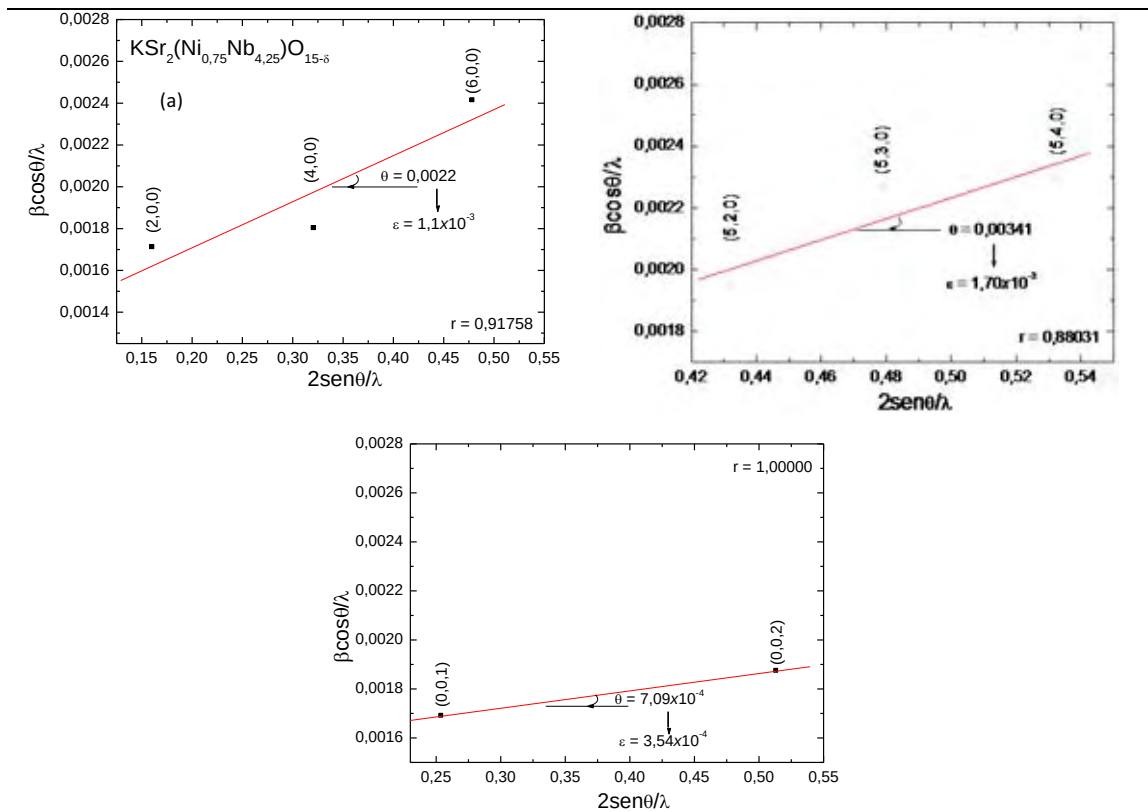


Figura 67: Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) $(h,0,0)$, (b) $(cte,k,0)$ e (c) $(0,0,l)$ para a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0.75}\text{Nb}_{4.75})\text{O}_{15-\delta}$.

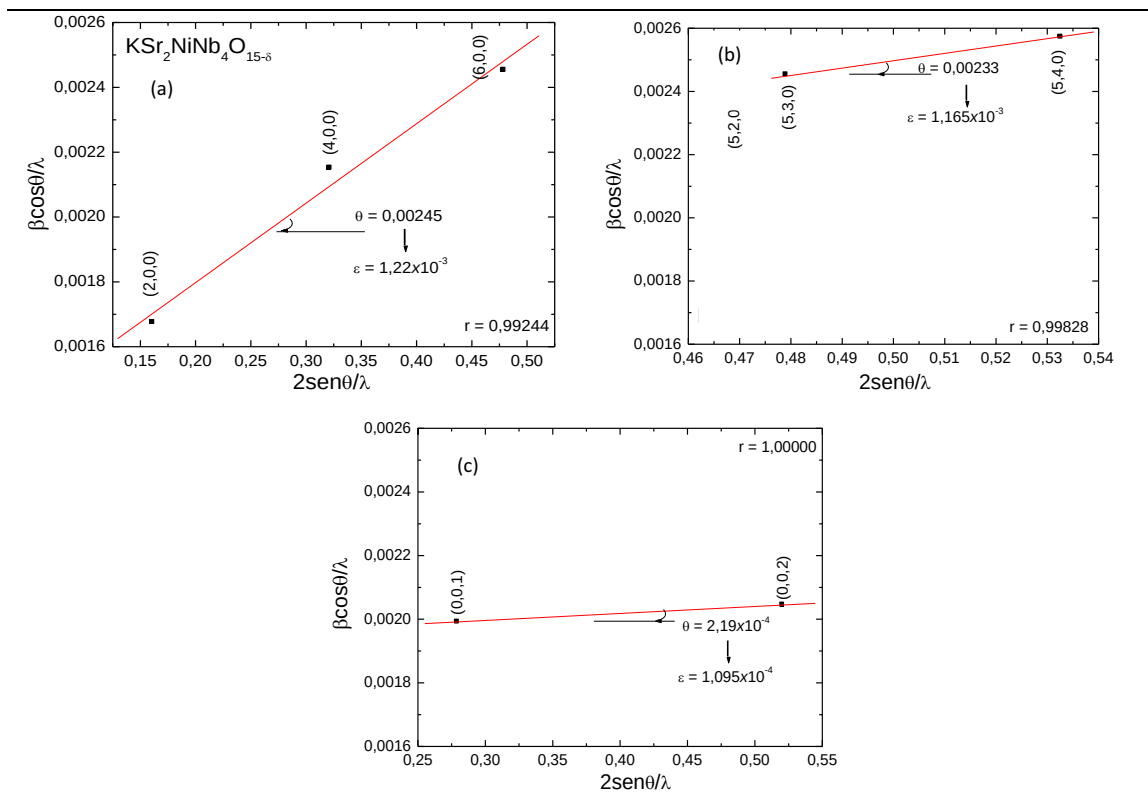


Figura 68: Gráfico de Williamson-Hall no plano (a) $(h,0,0)$, (b) $(cte,k,0)$ e (c) $(0,0,l)$ para a solução sólida do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$.

A Tabela 26, mostra os valores da microdeformação da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel, nos planos (h,0,0), (cte,k,0) e (0,0,l)

Tabela 26: Valores das microdeformações para os planos (h,0,0), (cte,k,0) e (0,0,l).

Solução Sólida	Microdeformação ($\epsilon_{(h,k,l)}$)		
	(h,0,0)	(cte,k,0)	(0,0,l)
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	$2,055 \times 10^{-4}$	$2,055 \times 10^{-4}$	$6,600 \times 10^{-4}$
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	$3,710 \times 10^{-3}$	$3,450 \times 10^{-3}$	$8,900 \times 10^{-4}$
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	$2,650 \times 10^{-3}$	$2,010 \times 10^{-3}$	$7,700 \times 10^{-4}$
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	$1,100 \times 10^{-3}$	$1,700 \times 10^{-3}$	$3,540 \times 10^{-4}$
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	$1,220 \times 10^{-3}$	$1,165 \times 10^{-3}$	$1,095 \times 10^{-4}$

Pela análise da Tabela 26 pode-se observar que os valores de microdeformação nos planos (h,0,0) e (cte,k,0) para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ são iguais. Isto mostra que as distorções na estrutura TB ocorrem preferencialmente na direção c, sendo $a = b \neq c$, o que corresponde à simetria tetragonal de grupo espacial P4bm, como mostrado anteriormente a partir do refinamento pelo método de Rietveld. (item 4.4.3). Ainda, foi observado que a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ apresentou uma maior distorção na direção do eixo “c”, que pode ser atribuído ao deslocamento do Nb fora do centro do octaedro, associado com o aumento do comprimento da ligação Nb–O (6) relacionada ao nióbio com o oxigênio (6), apical do octaedro, como mostrado na Tabela 19. Assim, a distorção parece ser compatível com algum grau de rotação ao longo do eixo c. No entanto, com a substituição dos átomos de nióbio por átomos de níquel na estrutura hospedeira observa-se que $(h,0,0) \neq (cte,k,0) \neq (0,0,l)$. Os valores encontrados para a microdeformação no plano (0,0,l) são inferiores aos encontrados nos planos (h,0,0) e (cte,k,0). Isto pode estar relacionado à diminuição do caráter covalente da ligação Nb–O, diminuindo assim o deslocamento do Nb a partir do centro do octaedro, onde este tende a ocupar a posição central do octaedro¹¹⁶. Estes resultados sugerem que a deformação da rede na estrutura TB, para as soluções sólidas, ocorra principalmente no plano x,y.

4.4.5.3 Correlação entre o Tamanho Médio de Cristalito e a Microdeformação da Rede dos Pós das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$

A Figura 69 mostra a evolução da microdeformação e do tamanho médio de cristalito, com a concentração de níquel em mol na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

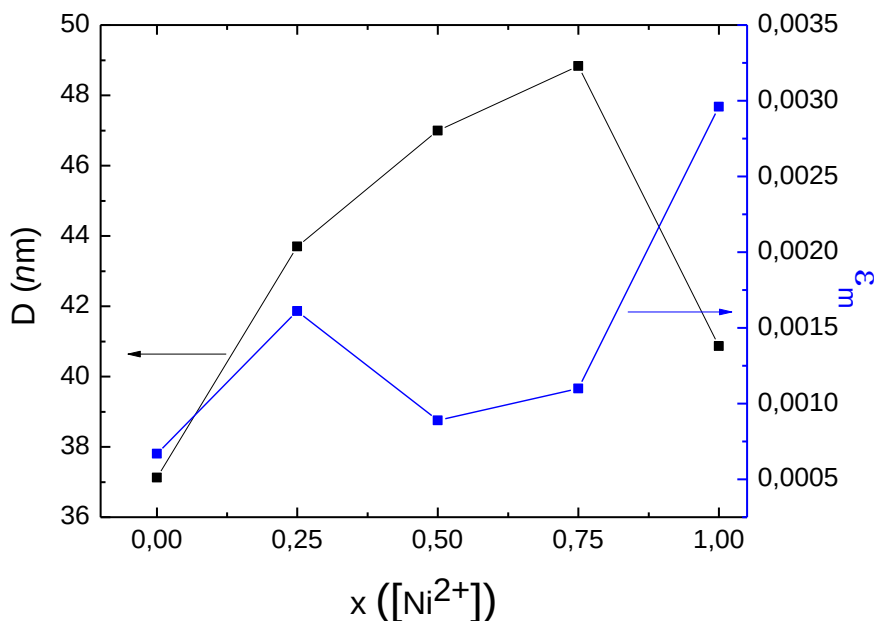


Figura 69: Evolução da microdeformação e do tamanho médio de cristalito com a concentração de níquel em mols na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

De acordo com a Figura 69, o valor do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede sofre um aumento com o aumento do valor de x de 0,0 para 0,75. Para $x > 0,75$ a rede cristalina alcança uma saturação, onde o valor do tamanho médio de cristalito diminui. Este efeito é consequência do alto grau de dopagem da estrutura hospedeira, onde um excesso de cátions níquel gera uma desordem na rede cristalina com a formação de defeitos, ocasionada pela não estequiometria da estrutura. A desordem estrutural reflete em uma menor taxa de crescimento das nanopartículas, formados cristais com um menor tamanho de cristalito¹³⁷.

4.5 Caracterização Elétrica do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$

A caracterização elétrica do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel na forma de pastilha foi realizada por espectroscopia de impedância a partir da temperatura ambiente até 670 °C. Neste intervalo de temperatura foi determinada a condutividade elétrica e a energia de ativação dos sistemas investigados. As medidas foram realizadas a cada 12 °C em toda a faixa de temperatura estudada. O tempo de estabilização da temperatura entre cada medida foi de aproximadamente uma hora e meia. O comportamento elétrico foi avaliado em um ciclo térmico, aquecimento e resfriamento. 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.

Para verificar a influência da amplitude do sinal aplicado sobre a formação e definição do semicírculo, o potencial elétrico foi avaliado para 100, 200, 300, 400 e 500 mV. Para 100, 200, 300 e 400 mV observou-se uma dispersão dos pontos na região de baixas frequências, sendo que essas distorções não foram observados em 500 mV. A variação do potencial aplicado não mostrou influência no comportamento elétrico das amostras. Para todos os potenciais medidos os valores de resistência total foram os mesmos. Em função destes resultados, adotou-se 500 mV como valor de potencial para todas as medidas realizadas no impedancímetro.

Para a solução sólida do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ não foi realizada a caracterização elétrica devido a presença de uma fase secundária na sua estrutura como observado pelo item (4.4.4), onde a fase de estequiometria $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$ foi identificada pela ficha JCPDS: 17-0179¹²⁵.

4.5.1 Comportamento Elétrico do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

O comportamento elétrico do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi avaliado a partir de um ciclo térmico de medida. Este ciclo térmico constituiu de medidas elétricas efetuadas em aquecimento partindo de 25°C (temperatura ambiente) até 670 °C, seguidas de medidas realizadas em resfriamento de 670 °C a 25°C. As medidas realizadas no ciclo térmico para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ mostraram diferença entre os valores de resistividade obtidos na etapa de aquecimento e resfriamento em todo o intervalo de medida.

A Figura 70 mostra os diagramas de impedância normalizados pelo fator geométrico ($f = 0,2848 \text{ cm}$), do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em diferentes temperaturas de medidas. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 equivalem ao $\log_{10}$ da frequência de medida.

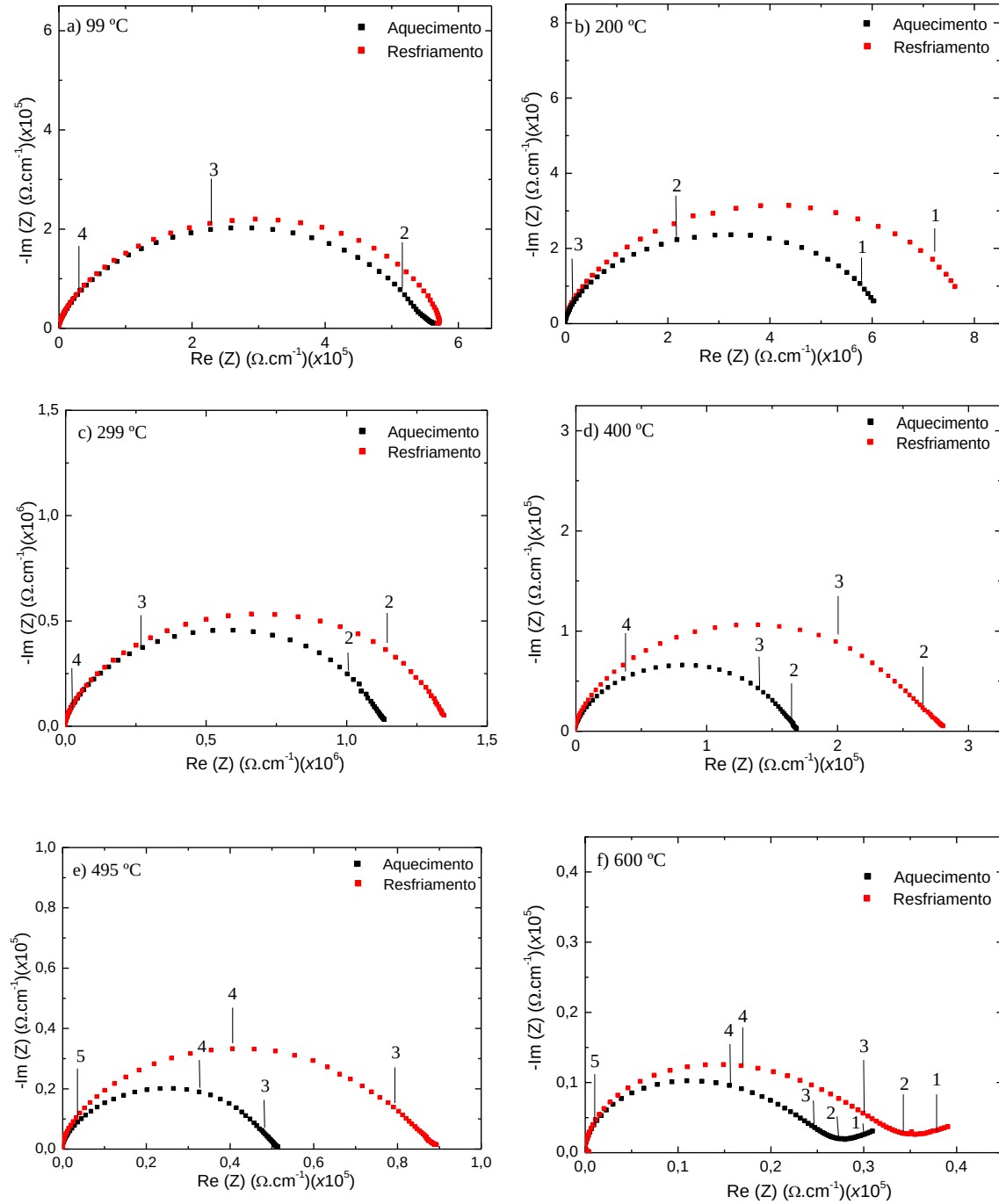


Figura 70: Diagramas de impedância do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtidos em um ciclo térmico em várias temperaturas de medida

O eixo das coordenadas no diagrama de impedância representa a parte imaginária da impedância ($-\text{Im}(\omega)$ ou Z''), enquanto que o eixo das abscissas representa a parte real da impedância complexa ($\text{Re}(\omega)$ ou Z')⁹⁵. A intersecção do semicírculo com a parte real da impedância fornece a resistividade do material. A partir da Figura 70 foi possível observar que o valor da resistividade do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ diminui com o aumento da temperatura¹³⁸.

O ciclo térmico realizado para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ mostrou, que para cada temperatura, foi observado uma histerese térmica entre o aquecimento e o resfriamento. De acordo com a Figura 70 as maiores diferenças entre os valores da resistividade entre o aquecimento e o resfriamento foram encontradas em uma região de temperatura de $T \leq 500$ °C. A diferença entre as resistividades tendem a diminuir com o aumento da temperatura. A 400 °C a relação (R_R/R_A) entre o valor da resistividade referente ao resfriamento (R_R) e o valor obtido no aquecimento (R_A) é de 1,76, enquanto que a 600 °C esta relação diminui para próximo de 1.

A fim de se obter os valores de resistividade do grão e do contorno de grão foi realizado um ajuste teórico nos diagramas de impedância obtidos no ciclo térmico utilizando o programa Equivcrt¹³⁹. A partir deste programa foi possível separar as contribuições do grão e contorno de grão. Para tanto, os parâmetros resistência do grão (R_G) e capacitância do grão (C_G), bem como resistência do contorno de grão (R_{CG}) e capacitância do contorno de grão (C_{CG}) foram calculados. A baixa densidade relativa da amostra de 56% da densidade teórica reflete em uma maior contribuição do contorno de grão, associado à porosidade e outros defeitos microestruturais¹⁴⁰.

A Figura 71 mostra o diagrama de impedância do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 547 °C no aquecimento, com seu respectivo ajuste teórico, linha contínua.

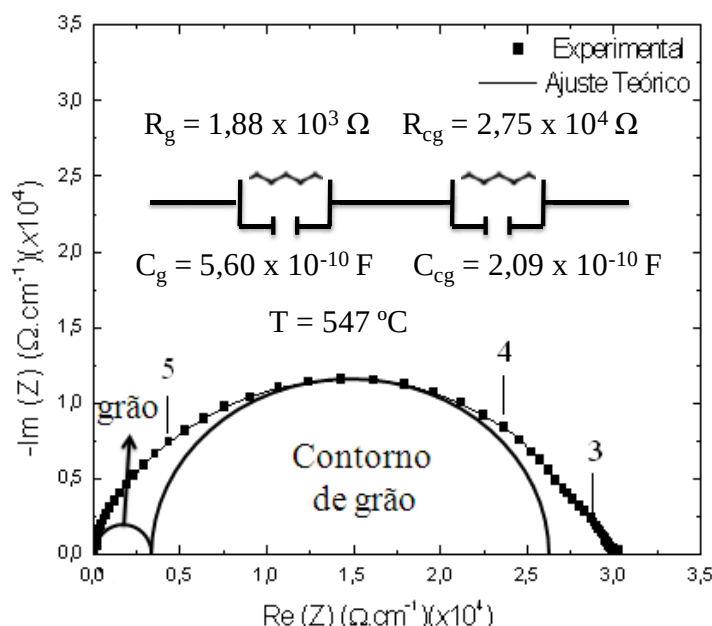


Figura 71: Ajuste teórico do diagrama de impedância do $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ obtido a 547 °C com seu respectivo circuito elétrico equivalente

A Figura 71 mostra que a resposta elétrica é bem representada por dois circuitos elétricos equivalentes paralelos resistência-capacitância RC , conectados em série. Um excelente acordo foi obtido entre dados experimentais e o ajuste teórico.

Os diagramas de impedância mostrados na Figura 70, obtidos em um ciclo térmico de medida, são tipicamente constituídos de dois semicírculos. O primeiro semicírculo, na região de alta frequência, está relacionado com a contribuição do grão, o qual corresponde ao comportamento específico do material¹⁴¹. O segundo semicírculo, na região de baixas frequências, é associado ao contorno de grão e outros defeitos microestruturais.

Em todas as temperaturas de medida, todos os semicírculos apresentaram algum grau de descentralização, com um ângulo de depressão, ao invés de um semicírculo centrado sobre o eixo das abscissas. Este comportamento obedece ao formalismo de Cole-Cole¹⁴². Neste formalismo, um semicírculo descentralizado tem sido interpretado como sendo devido a um fenômeno de relaxação não ideal. Este comportamento é originado de alguns fatores referente à orientação do grão, como por exemplo, a distribuição do tamanho do grão, contorno de grão, distribuição de defeitos e *stress*¹³⁸

A Tabela 27 mostra os valores da resistividade do grão e do contorno de grão para o $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ no ciclo térmico de medida. A partir da Tabela 27 pode-se observar

que os valores da resistividade do grão e do contorno de grão, tanto para o aquecimento quanto para o resfriamento, aumentam com o aumento da temperatura, e quando $T \geq 187\text{ }^{\circ}\text{C}$ é observado que os valores da resistividade do grão e do contorno de grão, diminuem com o aumento da temperatura. Este fenômeno será discutido com mais detalhes no item 4.5.3.

Tabela 27: Valores da resistência do grão e do contorno de grão do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtidas no ciclo térmico de medida.

$T\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	Aquecimento		Resfriamento	
	$R_g - \Omega.\text{cm}^{-1}$	$R_{cg} - \Omega.\text{cm}^{-1}$	$R_g - \Omega.\text{cm}^{-1}$	$R_{cg} - \Omega.\text{cm}^{-1}$
24	$1,69 \times 10^3$	$2,19 \times 10^4$	$2,98 \times 10^3$	$2,60 \times 10^4$
54	$2,10 \times 10^3$	$3,25 \times 10^4$	$3,59 \times 10^3$	$4,84 \times 10^4$
99	$3,42 \times 10^4$	$4,99 \times 10^5$	$5,07 \times 10^4$	$5,22 \times 10^5$
150	$5,38 \times 10^5$	$4,56 \times 10^6$	$7,98 \times 10^5$	$5,35 \times 10^6$
187*	$6,64 \times 10^5$	$7,15 \times 10^6$	$1,02 \times 10^6$	$5,23 \times 10^6$
200	$6,28 \times 10^5$	$6,89 \times 10^6$	$8,15 \times 10^5$	$3,97 \times 10^6$
252	$1,61 \times 10^5$	$2,44 \times 10^6$	$1,91 \times 10^5$	$2,06 \times 10^6$
299	$6,38 \times 10^4$	$1,05 \times 10^6$	$9,70 \times 10^4$	$1,21 \times 10^6$
350	$2,02 \times 10^4$	$3,26 \times 10^5$	$3,66 \times 10^4$	$4,58 \times 10^5$
400	$1,06 \times 10^4$	$1,50 \times 10^5$	$2,17 \times 10^4$	$2,44 \times 10^5$
452	$4,66 \times 10^3$	$7,16 \times 10^4$	$1,58 \times 10^4$	$1,16 \times 10^5$
509	$2,52 \times 10^3$	$4,12 \times 10^4$	$1,04 \times 10^4$	$6,59 \times 10^4$
547	$1,88 \times 10^3$	$2,72 \times 10^4$	$6,34 \times 10^3$	$4,08 \times 10^4$
600	$1,60 \times 10^3$	$2,17 \times 10^4$	$3,51 \times 10^3$	$3,79 \times 10^4$
650	$1,14 \times 10^3$	$1,88 \times 10^4$	$2,46 \times 10^3$	$3,21 \times 10^4$

* Temperatura em que ocorre a transição do estado metálico para o semicondutor (vide Figura Arrhenius).

4.5.2 Comportamento Elétrico das Soluções Sólidas Dopadas com Níquel de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$

O comportamento elétrico das soluções sólidas dopadas com cátions Ni^{2+} de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$ foi avaliado em um ciclo térmico de medida (aquecimento e resfriamento) partindo da temperatura ambiente até $670\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os diagramas de impedância obtidos para as soluções sólidas dopadas com níquel foram normalizados por seus respectivos fatores geométricos. A Tabela 28 mostra os valores do fator geométrico para cada solução sólida estudada.

As Figuras 72, 73 e 74 mostram os diagramas de impedância das soluções sólidas dopadas com níquel de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$ obtidos a

várias temperaturas de medida. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 equivalem ao $\log_{10}$ da frequência de medida.

Tabela 28: Valores do fator geométrico para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0,25$; 0,5 e 0,75.

Solução Sólida	Fator Geométrico (cm)
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	0,2342
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	0,2571
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	0,2142

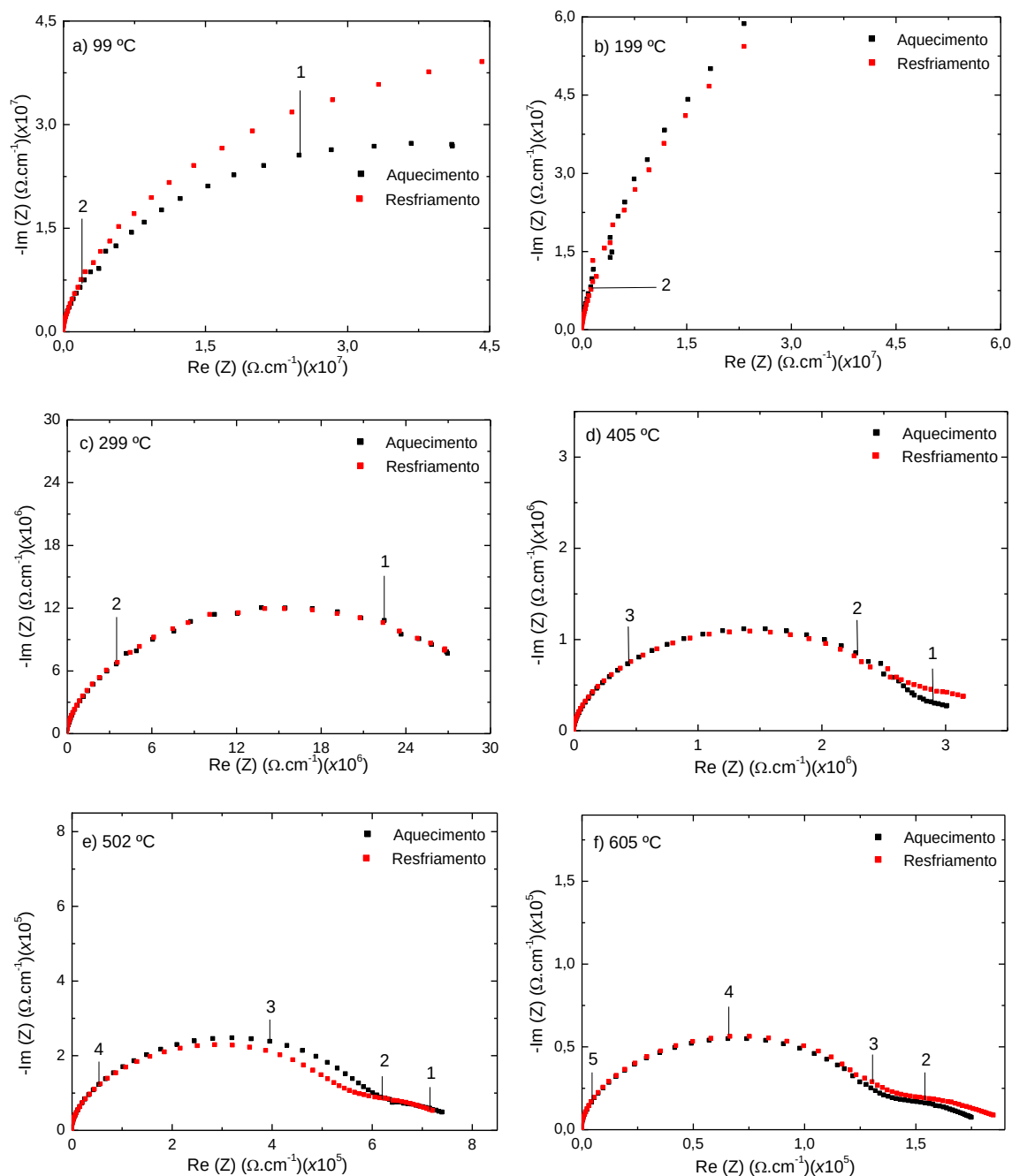


Figura 72: Diagramas de impedância da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos em um ciclo térmico a: a) 99 °C, b) 199 °C, c) 299 °C, d) 405 °C, e) 502 °C e f) 605 °C.

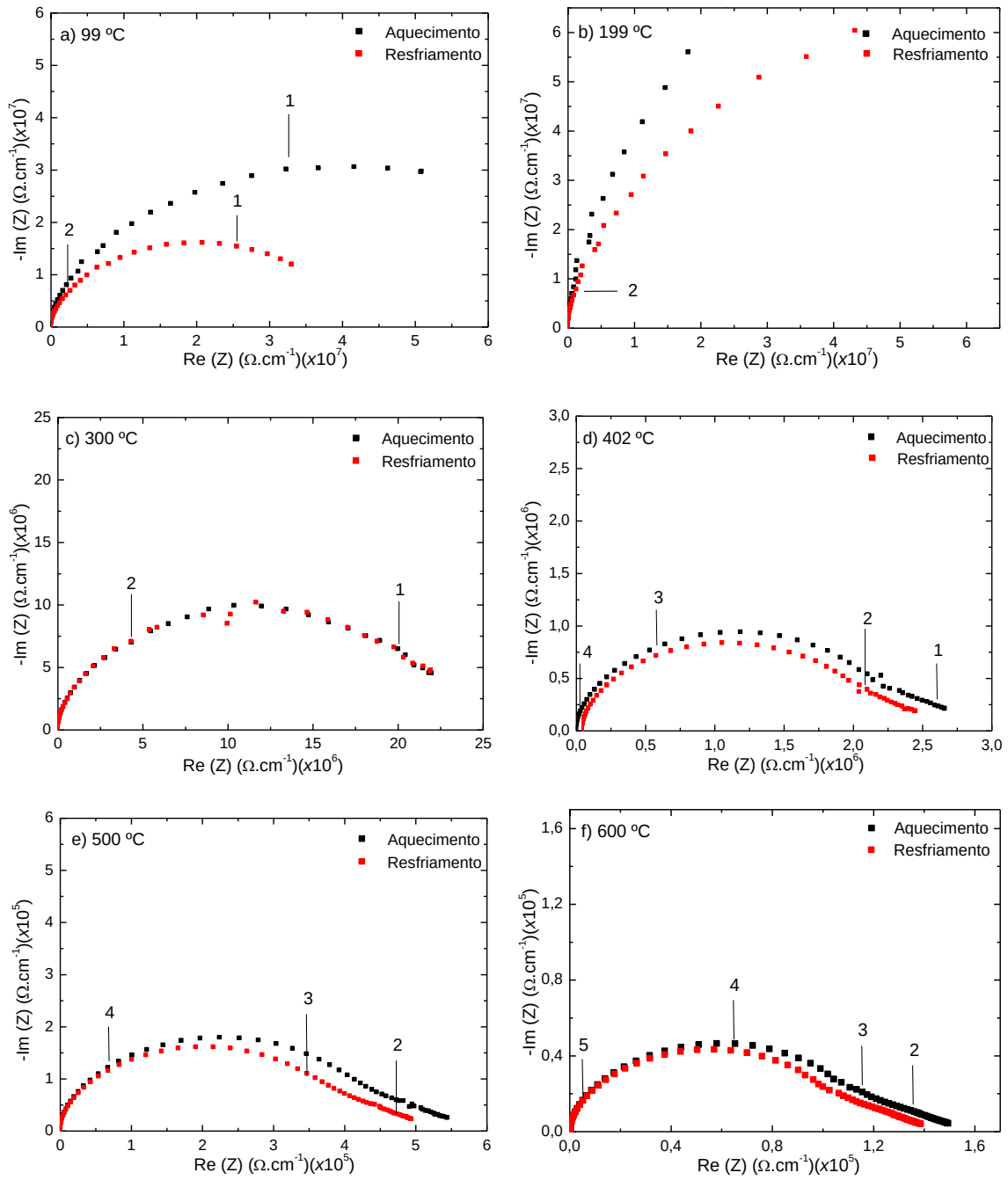


Figura 73: Diagramas de impedância da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos em um ciclo térmico a: c) 299 °C, d) 405 °C, e) 500 °C e f) 600 °C.

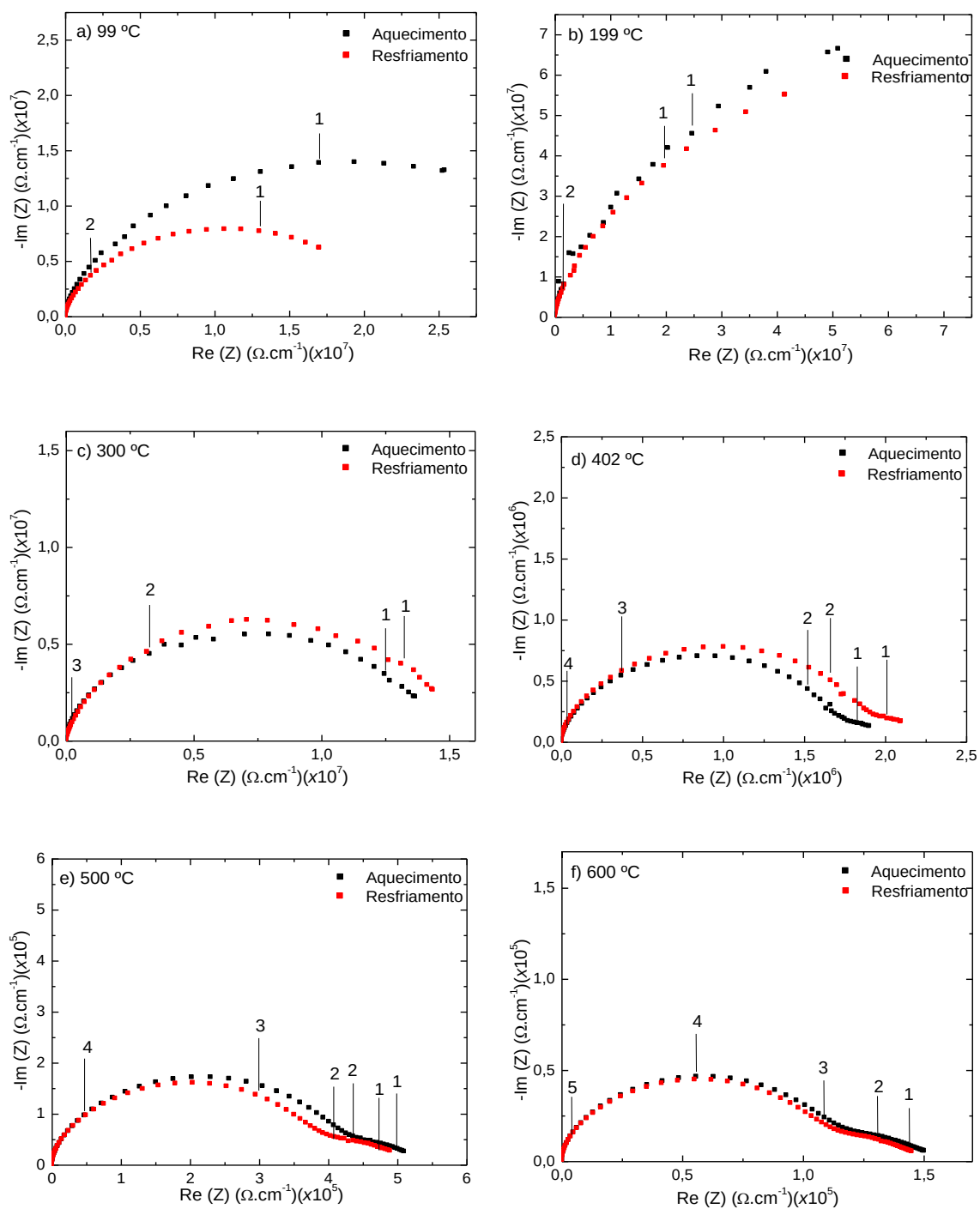


Figura 74: Diagramas de impedância da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0.75}\text{Nb}_{4.25})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos em um ciclo térmico a: c) 299 °C, d) 405 °C, e) 500 °C e f) 600 °C.

O ciclo térmico realizado para as soluções sólidas do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$ mostrou que para cada temperatura, foi observado uma histerese térmica entre o aquecimento e o resfriamento¹⁴³. De acordo com as Figuras 72, 73 e 74 as maiores diferenças entre os valores da resistividade no ciclo térmico foram encontradas em uma região de $T \leq 400$ °C. A diferença entre as resistividades tendem a diminuir com o aumento da temperatura. Ainda estas dispersões mostraram-se menores quando comparadas ao $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, no mesmo intervalo de temperatura.

As amostras das soluções sólidas mostraram maior estabilidade térmica. As diferenças nos valores de resistividade, observadas durante o ciclo térmico, podem ser associadas às mudanças do grupo de simetria. Essas mudanças podem estar relacionadas ao menor deslocamento dos átomos de Nb fora do centro do octaedro, devido a diminuição do caráter covalente da ligação Nb-O com o aumento da concentração de cátions níquel na estrutura.

A partir das Figuras 72, 73 e 74 pode se observar que os diagramas de impedância das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$ mostraram-se incompletos a baixas temperaturas ($T < 300$ °C). Isto pode estar relacionado com a alta resistividade do material, mostrando um comportamento isolante¹⁴⁴. Em temperaturas superiores a 300 °C é observado a formação de um semicírculo na região de baixas frequências, indicando o aumento da condutividade destas soluções sólidas.

Comparando os diagramas de impedância das soluções sólidas com sua estrutura hospedeira $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi observado que a dopagem de cátions níquel na estrutura levou a um aumento da resistividade do material. Para $T \leq 200$ °C, os valores das resistividades encontrados são da ordem de grandeza de 10^7 a 10^8 $\Omega\cdot\text{cm}$ enquanto que para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, sua resistividade no mesmo intervalo de temperatura, foi de 10^5 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Para obter a contribuição do grão e do contorno de grão foi realizado o ajuste dos diagramas de impedância, utilizando o programa Equivcrt¹³⁹. Assim, foi possível determinar os parâmetros resistência do grão (R_G) e capacitância do grão (C_G), bem como resistência do contorno de grão (R_{CG}) e capacitância do contorno de grão (C_{CG}) como observado para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. A baixa densidade da amostra (em torno de 60%)

reflete em uma maior contribuição do contorno de grão, associado à porosidade e outros defeitos microestruturais¹⁴¹.

A Figura 75 mostra o diagrama de impedância das soluções sólidas dopadas com níquel de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$ obtidos a $540, 550$ e 550°C respectivamente, no aquecimento, com seu respectivo ajuste teórico, linha contínua.

A partir dos dados obtidos pela Figura 75 foi observado que a resposta elétrica é bem representada por dois circuitos elétricos equivalentes paralelos resistência-capacitância RC , conectados em série. Um excelente acordo foi obtido entre dados experimentais e o ajuste teórico.

Os diagramas de impedância mostrados nas Figuras 72, 73 e 74, são tipicamente constituídos de dois semicírculos em regiões de $T \geq 300^\circ\text{C}$. O primeiro semicírculo, na região de alta frequência, está relacionado com a contribuição do grão, o qual corresponde ao comportamento específico do material¹⁴⁵. O segundo semicírculo, na região de baixas frequências, é associado ao contorno de grão e outros defeitos microestruturais.

Para $T \geq 300^\circ\text{C}$, onde os diagramas de impedância se mostraram completos, os semicírculos apresentaram algum grau de descentralização, com um ângulo de depressão, ao invés de um semicírculo centrado sobre o eixo das abscissas. Este comportamento obedece ao formalismo de Cole-Cole, como observado para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ¹⁴².

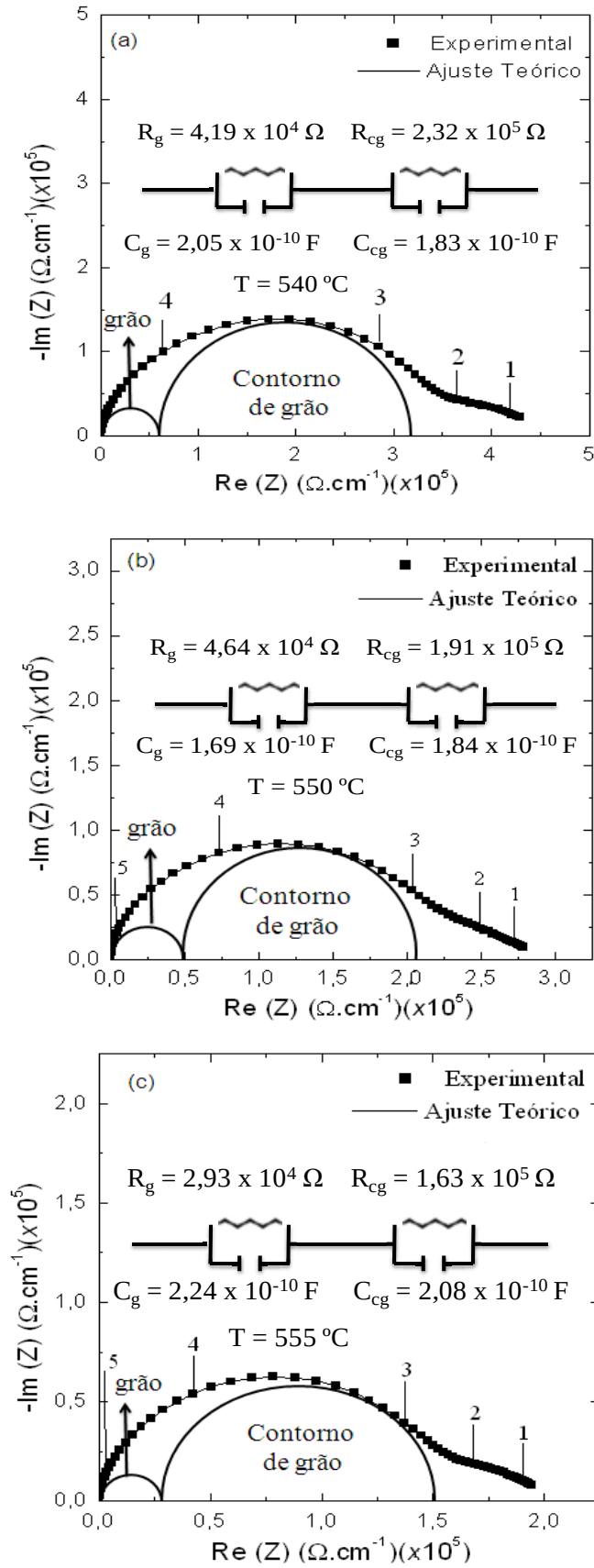


Figura 75: Ajuste teórico do diagrama de impedância do (a) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ obtido a $540^\circ C$ (b) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ obtido a $550^\circ C$ e (c) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ obtido a $555^\circ C$, com seus respectivos circuitos elétricos equivalentes

As Tabelas 29, 30 e 31 mostram os valores da resistividade do grão e do contorno de grão para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$ no ciclo térmico de medida.

Tabela 29: Valores da resistividade do grão e do contorno de grão para a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos em um ciclo térmico de medida.

$T (^{\circ}\text{C})$	Aquecimento		Resfriamento	
	$R_g - \Omega.\text{cm}^{-1}$	$R_{cg} - \Omega.\text{cm}^{-1}$	$R_g - \Omega.\text{cm}^{-1}$	$R_{cg} - \Omega.\text{cm}^{-1}$
25	$3,43 \times 10^4$	-	$6,25 \times 10^4$	-
53	$3,43 \times 10^5$	-	$3,02 \times 10^5$	-
99	$7,69 \times 10^6$	-	$6,65 \times 10^7$	-
143	$7,37 \times 10^7$	-	$1,64 \times 10^8$	-
185*	$7,78 \times 10^7$	-	$2,80 \times 10^8$	-
199	$6,17 \times 10^7$	-	$2,10 \times 10^8$	-
258	$5,98 \times 10^6$	$6,16 \times 10^7$	$8,97 \times 10^6$	$5,90 \times 10^7$
299	$3,43 \times 10^6$	$2,45 \times 10^7$	$3,54 \times 10^6$	$2,08 \times 10^7$
352	$7,65 \times 10^5$	$5,23 \times 10^6$	$7,51 \times 10^5$	$5,90 \times 10^6$
405	$3,65 \times 10^5$	$2,37 \times 10^6$	$4,13 \times 10^5$	$2,23 \times 10^6$
453	$1,71 \times 10^5$	$1,03 \times 10^6$	$1,98 \times 10^5$	$1,02 \times 10^6$
502	$8,06 \times 10^4$	$4,92 \times 10^5$	$7,90 \times 10^4$	$4,35 \times 10^5$
554	$4,19 \times 10^4$	$2,32 \times 10^5$	$4,20 \times 10^4$	$2,15 \times 10^5$
606	$1,88 \times 10^4$	$1,06 \times 10^5$	$1,99 \times 10^4$	$1,05 \times 10^5$
650	$9,93 \times 10^3$	$5,45 \times 10^4$	$1,13 \times 10^4$	$5,32 \times 10^4$

* Temperatura em que ocorre a transição do estado metálico para o semicondutor (vide Figura Arrhenius).

Tabela 30: Valores da resistividade do grão e do contorno de grão para a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos em um ciclo térmico de medida.

$T (^{\circ}\text{C})$	Aquecimento		Resfriamento	
	$R_g - \Omega.\text{cm}^{-1}$	$R_{cg} - \Omega.\text{cm}^{-1}$	$R_g - \Omega.\text{cm}^{-1}$	$R_{cg} - \Omega.\text{cm}^{-1}$
23	$5,74 \times 10^4$	-	$2,00 \times 10^5$	-
53	$4,71 \times 10^5$	-	$3,15 \times 10^5$	-
99	$7,91 \times 10^6$	-	$4,48 \times 10^6$	-
148	$2,19 \times 10^8$	-	$1,15 \times 10^8$	-
185*	$2,17 \times 10^8$	-	$1,31 \times 10^8$	-
210	$1,83 \times 10^8$	-	$1,29 \times 10^8$	-
253	$7,76 \times 10^7$	-	$6,38 \times 10^7$	-
300	$4,56 \times 10^6$	$2,46 \times 10^7$	$7,06 \times 10^6$	$1,57 \times 10^7$
355	$1,05 \times 10^6$	$4,13 \times 10^6$	$1,02 \times 10^6$	$4,61 \times 10^6$
402	$3,44 \times 10^5$	$1,70 \times 10^6$	$3,66 \times 10^5$	$1,50 \times 10^6$
453	$1,69 \times 10^5$	$6,69 \times 10^5$	$1,59 \times 10^5$	$6,26 \times 10^5$
500	$7,48 \times 10^4$	$3,31 \times 10^5$	$7,27 \times 10^4$	$2,88 \times 10^5$
550	$4,64 \times 10^4$	$1,91 \times 10^5$	$3,91 \times 10^4$	$1,47 \times 10^5$
600	$2,17 \times 10^4$	$8,39 \times 10^4$	$2,11 \times 10^4$	$7,65 \times 10^4$
655	$1,32 \times 10^4$	$4,24 \times 10^4$	$1,35 \times 10^4$	$4,09 \times 10^4$

* Temperatura em que ocorre a transição do estado metálico para o semicondutor (vide Figura Arrhenius).

Tabela 31: Valores da resistência do grão e do contorno de grão para a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos em um ciclo térmico de medida.

$T (^{\circ}\text{C})$	Aquecimento		Resfriamento	
	$R_g - \Omega.\text{cm}^{-1}$	$R_{cg} - \Omega.\text{cm}^{-1}$	$R_g - \Omega.\text{cm}^{-1}$	$R_{cg} - \Omega.\text{cm}^{-1}$
23	$2,69 \times 10^4$	-	$2,64 \times 10^4$	-
54	$1,94 \times 10^5$	-	$1,90 \times 10^5$	-
99	$2,50 \times 10^7$	-	$1,50 \times 10^7$	-
149	$1,02 \times 10^8$	-	$5,72 \times 10^7$	-
200	$1,03 \times 10^8$	-	$6,63 \times 10^7$	-
222*	$7,79 \times 10^7$	-	$5,31 \times 10^7$	-
254	$2,09 \times 10^7$	-	$3,45 \times 10^7$	-
302	$2,90 \times 10^6$	$1,09 \times 10^7$	$2,90 \times 10^6$	$1,80 \times 10^7$
352	$6,02 \times 10^5$	$3,89 \times 10^6$	$5,45 \times 10^5$	$4,08 \times 10^6$
403	$2,06 \times 10^5$	$1,48 \times 10^6$	$2,49 \times 10^5$	$1,66 \times 10^6$
454	$9,86 \times 10^4$	$6,10 \times 10^5$	$9,14 \times 10^4$	$5,18 \times 10^5$
500	$5,65 \times 10^4$	$3,42 \times 10^5$	$5,36 \times 10^4$	$3,13 \times 10^5$
555	$2,93 \times 10^4$	$1,63 \times 10^5$	$2,98 \times 10^4$	$1,60 \times 10^5$
602	$1,83 \times 10^4$	$8,86 \times 10^4$	$1,95 \times 10^4$	$1,02 \times 10^5$
642	$9,07 \times 10^3$	$3,30 \times 10^4$	$1,20 \times 10^4$	$5,08 \times 10^4$

* Temperatura em que ocorre a transição do estado metálico para o semicondutor (vide Figura Arrhenius).

As Tabelas 29, 30 e 31 mostram que os valores da resistividade do grão e do contorno de grão, no ciclo térmico de medida, aumentam com o aumento da temperatura para todas as soluções sólidas dopadas com cátions níquel. Entretanto, foi observado para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$, que os valores da resistividade do grão e do contorno de grão diminuem com o aumento da temperatura a partir de $T \geq 185^{\circ}\text{C}$, enquanto que para a solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$, a diminuição da resistividade do grão e do contorno de grão com o aumento da temperatura, foi observada a partir de $T \geq 222^{\circ}\text{C}$. Este fenômeno será discutido com mais detalhes no item 4.5.3.

Ainda, de acordo com as Tabelas 29, 30 e 31, em regiões de $T \leq 200^{\circ}\text{C}$ não foi observado a resposta do contorno de grão, indicando uma maior resistividade do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ em relação a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$, a contribuição do contorno de grão foi observado em regiões de $T \geq 253^{\circ}\text{C}$, indicando que estas soluções sólidas apresentam um caráter mais resistivo, quando comparada com a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$.

Desta maneira, em regiões de alta temperatura ($T \geq 250^{\circ}\text{C}$), dois semicírculos podem ser obtidos, atribuídos à contribuição do grão em regiões de alta frequência e do contorno de grão a baixas frequências.

4.5.3 Condutividade Elétrica, na Forma de Pastilhas, das Soluções Sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5$ e $0,75$

A análise da influência da concentração de cátions níquel sobre a condutividade do grão (σ_s) do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi realizada em um ciclo térmico de medida, aquecimento e resfriamento. A evolução da condutividade do grão com a temperatura para a solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5$ e $0,75$ foi investigada a partir da equação de Arrhenius (eq. 40).

As Figuras 76 (a), (b), (c) e (d) mostram a variação da condutividade com a temperatura, representada nos diagramas de Arrhenius, para a solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5$ e $0,75$ durante um ciclo térmico de medida. O valor da energia de ativação pode ser obtido pelo coeficiente angular da reta dada pelo gráfico de $\log \sigma$ vs. $\frac{1}{T}$.

Pode-se observar pelas Figuras 76 (a), (b), (c) e (d), que a condutividade elétrica do grão do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ diminui com o aumento da temperatura para a região entre 25 °C e 140 °C, indicando um comportamento tipo metálico¹⁴⁶. Acima de 185 °C, o valor da condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura, indicando que para $T > 185$ °C o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ apresenta um comportamento semicondutor¹⁴⁷. Este resultado suporta a ideia que esta estrutura sofre uma transição de fase do tipo metálica para o estado semicondutor em um intervalo de temperatura em torno de 45 °C. Um comportamento similar foi observado para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$. Porém, na região de $T > 185$ °C, as soluções sólidas dopadas com níquel apresentam dois valores de energia de ativação, com uma mudança na inclinação da reta ao redor de 400 °C, a qual pode ser associada ao fenômeno de transição de fase do tipo ordem-desordem, devido ao caráter aberto da estrutura TB e ao grande número de sítios vacantes.

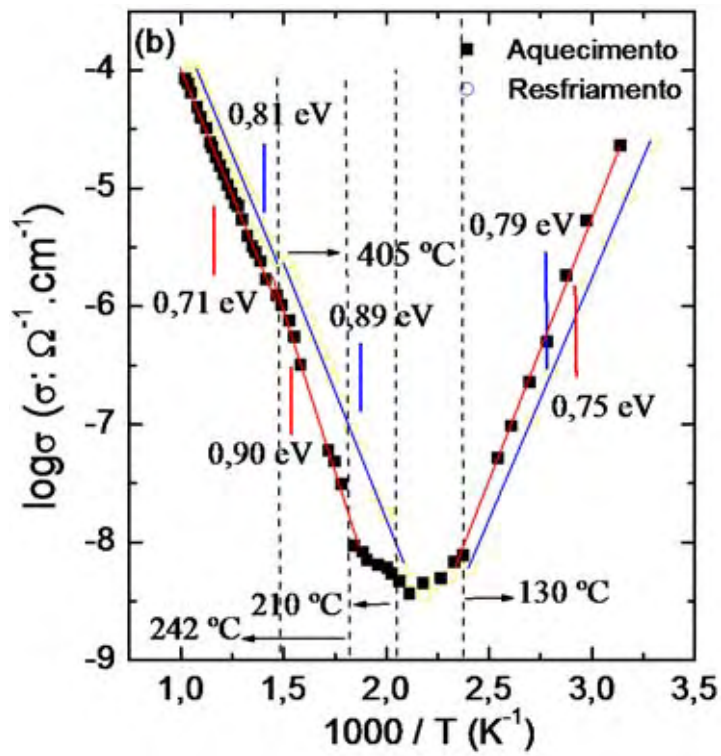
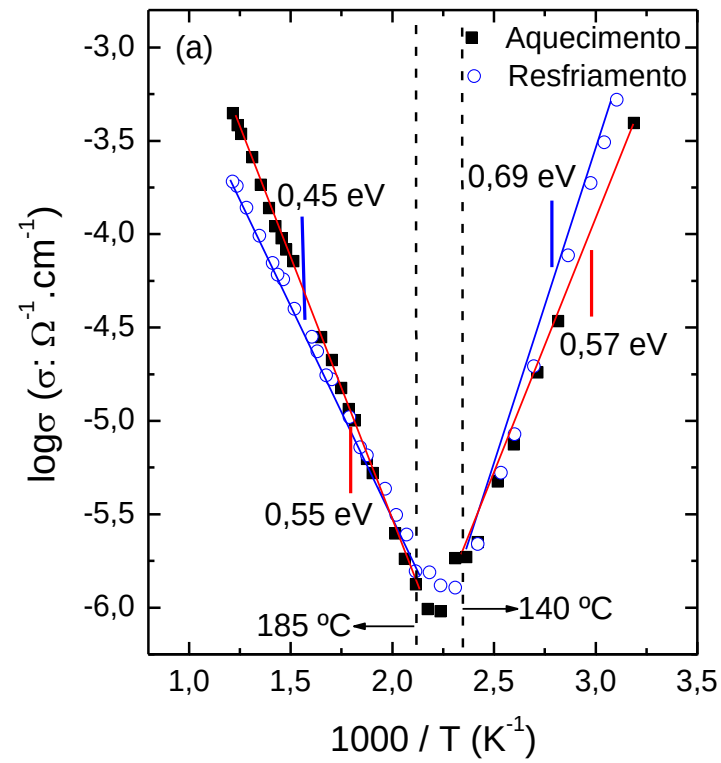


Figura 76: Diagrama de Arrhenius para a condutividade do grão em um ciclo térmico de medida (aquecimento e resfriamento) da temperatura ambiente até 650°C para o (a) $\text{K Sr}_2 \text{Nb}_5 \text{O}_{15}$ e (b) $\text{K Sr}_2 (\text{Ni}_{0.25} \text{Nb}_{4.75}) \text{O}_{15-\delta}$.

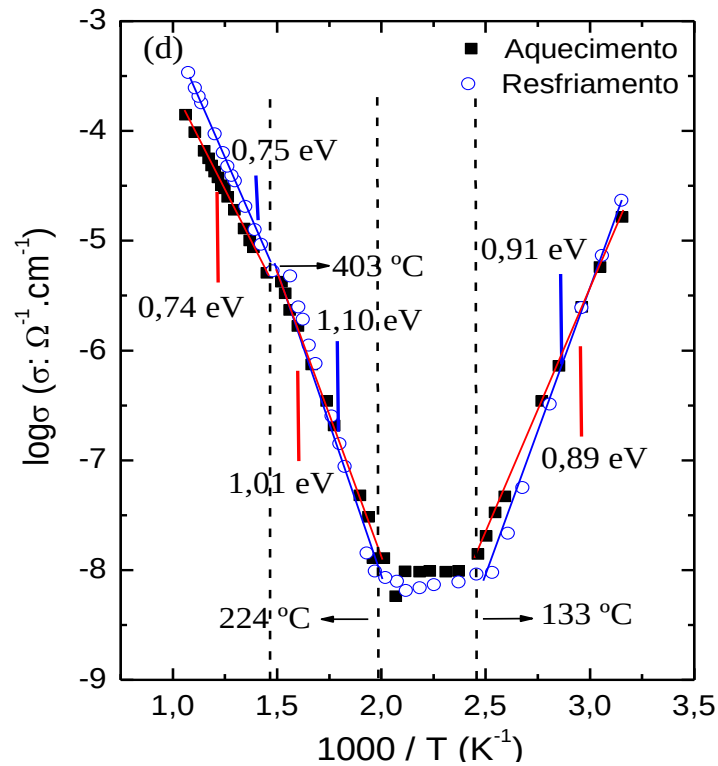
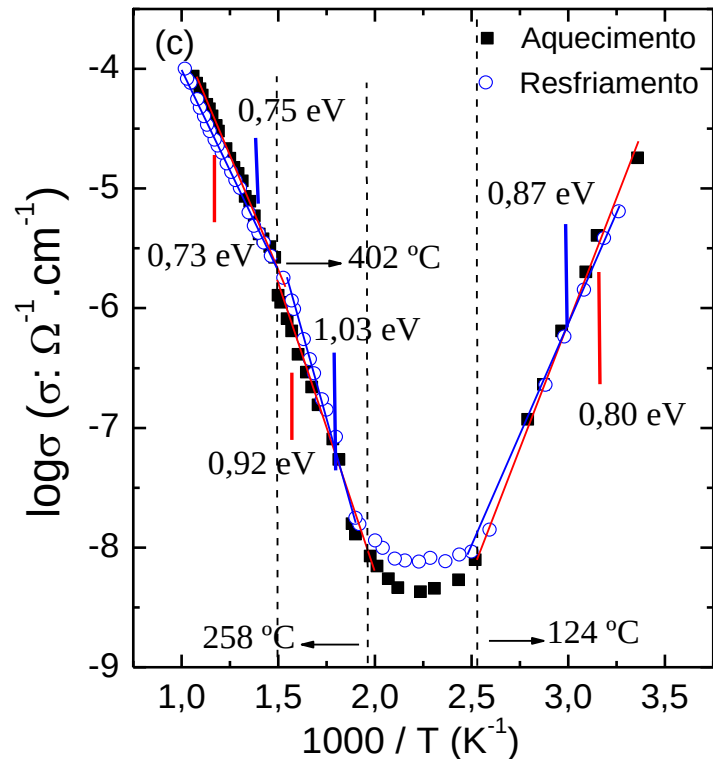


Figura 76: Diagrama de Arrhenius para a condutividade do grão em um ciclo térmico de medida (aquecimento e resfriamento) da temperatura ambiente até 650 °C para o (c) $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e (d) $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$.

Os valores da energia de ativação, obtidos em um ciclo térmico (aquecimento e resfriamento) para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5$ e $0,75$ estão listados na Tabela 32. Maiores energias de ativação foram observadas no resfriamento, quando comparados com os valores do aquecimento. Essas mudanças podem estar associados fenômenos de transição de fase. A $T > 185^\circ\text{C}$, o menor valor de energia de ativação foi encontrado para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($E_a = 0,55$ eV).

Tabela 32: Valores da Energia de Ativação E_a obtidos em diferentes regiões de temperaturas para o $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0; 0,25; 0,5$ e $0,75$.

KSr ₂ Nb ₅ O ₁₅					
Ea (eV) - Aquecimento			Ea (eV) - Resfriamento		
T ≤ 140		T ≥ 185 °C	T ≤ 140 °C		T ≥ 185 °C
0,57		0,55	0,69		0,45
KSr ₂ (Ni _{0,25} Nb _{4,75})O _{15-δ}					
Ea (eV) - Aquecimento			Ea (eV) - Resfriamento		
T ≤ 124	242 °C ≤ T ≤ 405 °C	T ≥ 405 °C	T ≤ 143	210 °C ≤ T ≤ 405 °C	T ≥ 405 °C
0,75	0,90	0,71	0,79	0,89	0,81
KSr ₂ (Ni _{0,5} Nb _{4,5})O _{15-δ}					
Ea (eV) - Aquecimento			Ea (eV) - Resfriamento		
T ≤ 124	258 °C ≤ T ≤ 402 °C	T ≥ 402 °C	T ≤ 124	258 °C ≤ T ≤ 402 °C	T ≥ 402 °C
0,80	0,92	0,73	0,87	1,03	0,75
KSr ₂ (Ni _{0,75} Nb _{4,25})O _{15-δ}					
Ea (eV) - Aquecimento			Ea (eV) - Resfriamento		
T ≤ 133	224 °C ≤ T ≤ 403 °C	T ≥ 403 °C	T ≤ 133	224 °C ≤ T ≤ 403 °C	T ≥ 403 °C
0,89	1,01	0,74	0,91	1,10	0,75

De acordo com a Tabela 32, a variação da condutividade com a temperatura mostra um aumento da energia de ativação para a solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ em relação a $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$, e em relação a $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$. Este aumento é ainda maior quando comparado com o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

A comparação dos perfis das curvas de condutividade mostra uma direta correlação entre a dopagem com cátions níquel e a diminuição da concentração dos portadores de carga, o qual pode ser atribuído à diminuição no número de cátions de nióbio na estrutura, que são diretamente relacionados à geração de portadores de carga e suas mobilidades. Neste sentido, vacâncias de oxigênio parecem participar do fenômeno de condução. Como consequência, a criação de vacâncias de oxigênio pode ser correlacionada com a geração de cátions nióbio com valência menor que +5, como por exemplo, valência +3. Assim, vacâncias de oxigênio no $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e nas soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ atuam como doadoras de elétrons, como evidenciada pela gradual transição na primeira curva da condutividade a baixa temperatura, do comportamento metálico para um comportamento isolante. Na região de temperatura, onde é observado o comportamento semicondutor, as vacâncias de oxigênio exibem características de aceptoras de elétrons. O estado de valência +4 do átomo de nióbio é instável a alta temperatura. Assim, somente os estados de valência +3 e +5 são estados possíveis¹⁴⁸. A geração de Nb^{3+} pode ser correlacionada à geração de Nb^{5+} via desproporcionamento de carga. Na região de comportamento semicondutor, em ambos $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e suas soluções sólidas dopadas com níquel, o mecanismo de desproporcionamento de carga, que envolve nióbio com estado de valência +3 (isto é Nb_{Nb}'') e a criação de vacâncias de oxigênio, contribuem significativamente para a concentração e tipo de portadores eletrônicos¹⁴⁹. O estado de valência do nióbio pode ser modulado pelo estado de ionização da vacância de oxigênio. Portanto, defeitos podem ser representados como clusters tipo tripletes: nióbio-vacância de oxigênio-nióbio, $\text{Nb}^{5+}-\text{V}_\text{O}^{\text{X}}-\text{Nb}^{5+}$. Esta configuração de carga do cluster é compatível com o estado metálico observado na primeira curva, das curvas de condutividade (Figuras 76 (a), (b), (c) e (d)). Entretanto, o triplete pode alcançar outros estados de defeitos. A alta temperatura, defeitos podem ser conectados através de pontes de vacância de oxigênio entre Nb^{4+} e Nb^{5+} . Este mecanismo tem sido proposto recentemente para o $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ¹⁵⁰. Portanto, na região de alta temperatura, onde o comportamento semicondutor ocorre, 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 a presença da desordem estrutural e/ou interações de fônons de elétrons¹⁵¹.

4.6 Propriedades Dielétricas da Estrutura Hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas Soluções Sólidas Dopadas com Níquel onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$.

O comportamento dielétrico do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel foram investigados em função da temperatura em um ciclo térmico de medida (aquecimento e resfriamento). O parâmetro ϵ_s foi calculado 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 (41) (item 3.2.5). A Figura 77 mostra a evolução de ϵ_s com a temperatura durante o ciclo térmico de medida, obtida a partir da equação (42) (ver item 3.2.5).

A Figura 77 mostra um ponto de máximo em ϵ_s (1400) em torno de 174°C para ambas as curvas obtidas durante o aquecimento e o resfriamento, não observando a presença de uma histerese térmica. Este pico de máximo observado a 174°C é atribuído à transição de fase do tipo ferroelétrico– paraelétrico associado à temperatura de Curie (T_c)¹⁵².

Os valores obtidos para a temperatura de Curie do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ estão de acordo com os valores descritos na literatura para cerâmicas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, onde T_c é em torno de 156°C ¹⁵³.

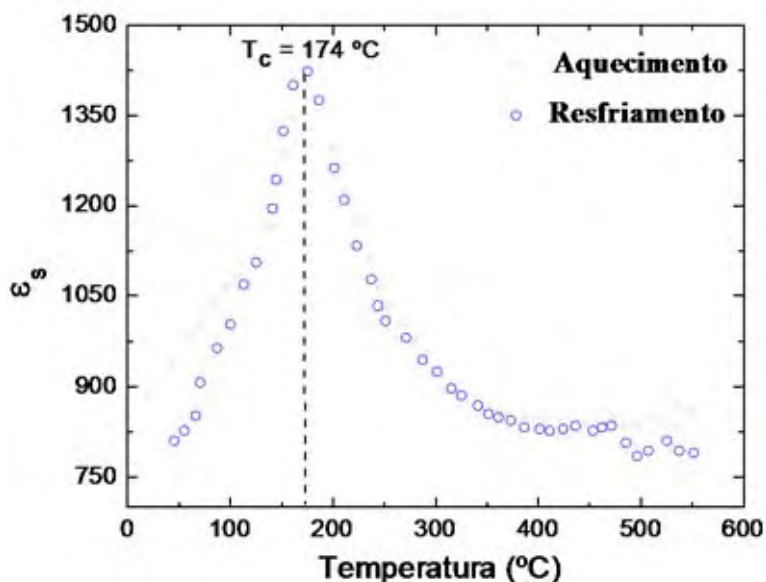


Figura 77: Constante dielétrica ϵ_s da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em função da temperatura durante as etapas de aquecimento e resfriamento.

O cálculo da constante dielétrica ϵ_s realizado para as soluções sólidas dopadas com níquel do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$, seguiu o mesmo procedimento utilizado para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. A variação de ϵ_s com a temperatura foi calculada no intervalo de altas frequências, onde se obteve uma correlação linear $\geq 0,999$, utilizando a relação da equação (26) (item 3.2.5). Os valores de ϵ_s para as soluções sólidas dopadas com níquel foram calculados em um ciclo térmico de medida (aquecimento e resfriamento).

As Figuras 78, 79 e 80 mostram a evolução de ϵ_s com a temperatura durante a etapa de aquecimento e de resfriamento, em um ciclo térmico de medida, para as soluções sólidas do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$ obtidas a partir das equações (41) e (42).

De acordo com as Figuras 78, 79 e 80, as amostras dopadas com níquel apresentam um comportamento similar com a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Para a solução sólida $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ um máximo de ϵ_s é observado em torno de 136°C . O $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ mostra um máximo de ϵ_s a 151°C e para o $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ o máximo de ϵ_s é observado a 131°C . Com o aumento da concentração de cátions níquel ocorre um aumento nos valores da constante dielétrica. O maior valor encontrado para o ϵ_s foi observado para a solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$, onde $\epsilon_s = 2100$ na temperatura de Curie.

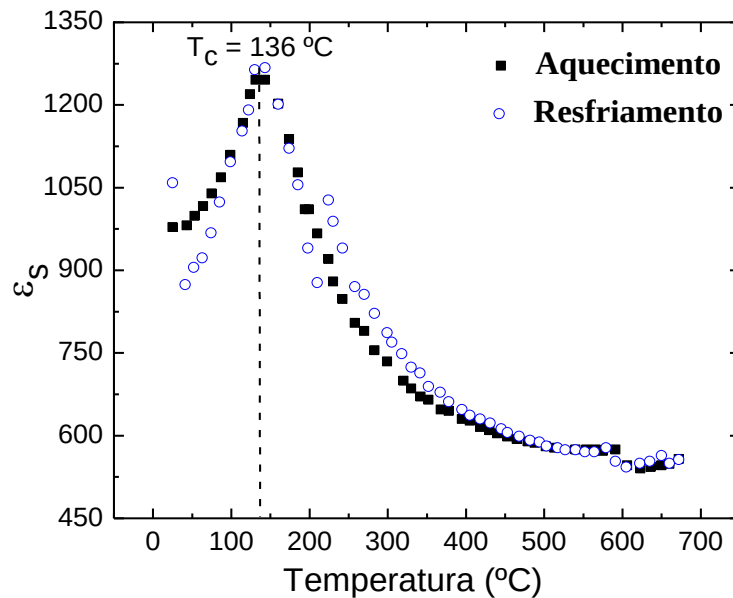


Figura 78: Constante dielétrica ϵ_s da estrutura $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ em função da temperatura durante as etapas de aquecimento e resfriamento.

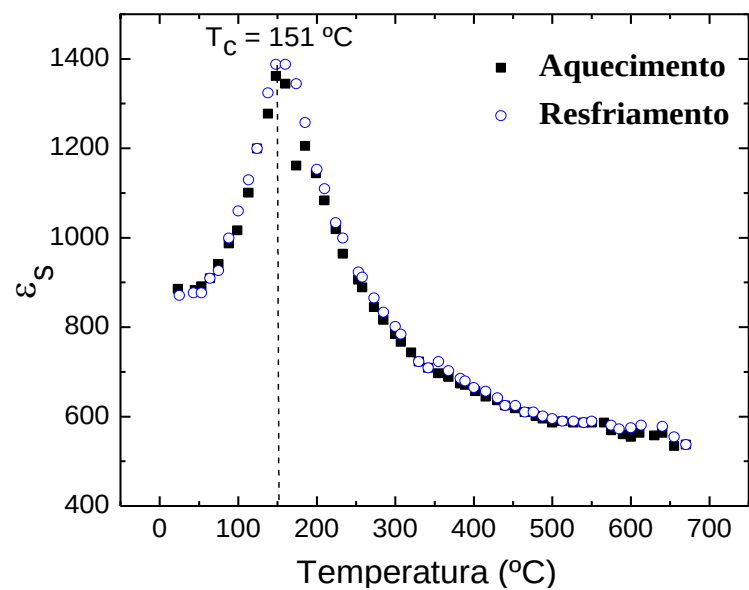


Figura 79: Constante dielétrica ϵ_s da estrutura $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,5} \text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ em função da temperatura durante as etapas de aquecimento e resfriamento.

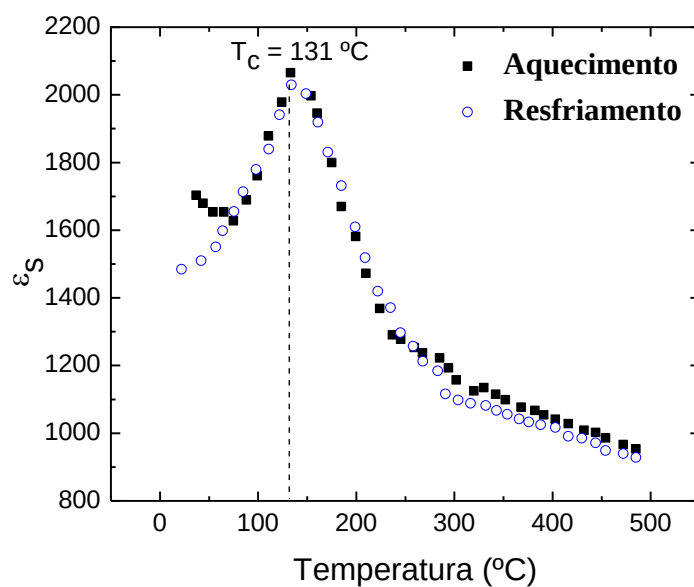


Figura 80: Constante dielétrica ϵ_s da estrutura $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,75} \text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ em função da temperatura durante as etapas de aquecimento e resfriamento.

4.6.1 Variação da Constante Dielétrica do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em Diferentes Frequências

A variação da constante dielétrica do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em diferentes frequências foi estudada a partir da componente real (ϵ') e da componente imaginária (ϵ''), a várias temperaturas. As Figuras 81 (a) e (b) mostram a variação da componente imaginária (ϵ'') com a temperatura nas frequências de 1, 5, 10, 50 e 100 KHz, obtidas em um ciclo térmico de medida.

Pode-se observar, a partir das Figuras 81 (a) e (b), que em regiões de $T < 400^\circ\text{C}$ as perdas dielétricas são pequenas e aumentam com a diminuição da frequência. Em regiões de frequência de 1 KHz, as perdas dielétricas começam a aumentar a partir de $T > 400^\circ\text{C}$. Acima desta frequência, as perdas dielétricas mostram um acentuado aumento para $T > 500^\circ\text{C}$.

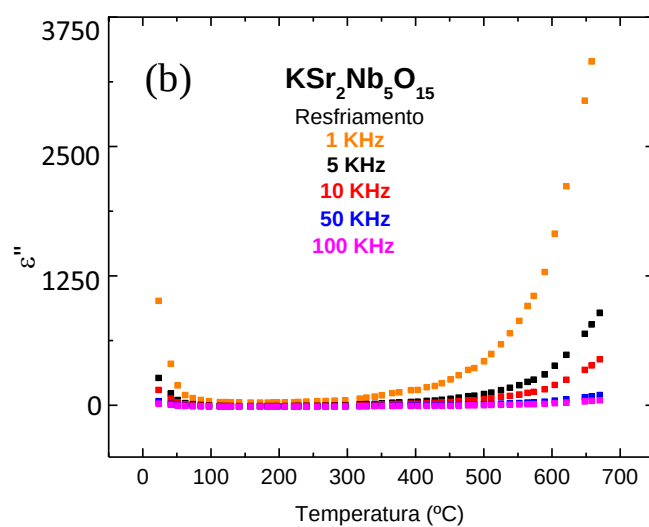
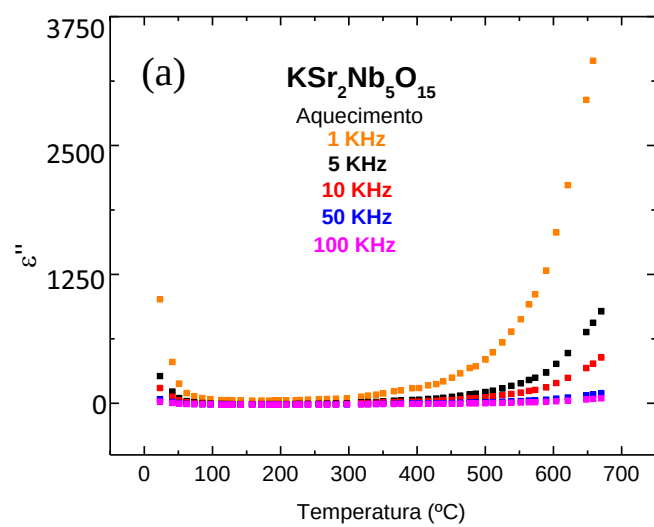


Figura 81: Variação de ϵ'' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{K Sr}_2 \text{Nb}_5 \text{O}_{15}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.

As Figuras 82 (a) e (b) mostram a variação da componente real (ϵ') do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ com a temperatura nas frequências de 1, 5, 10, 50 e 100 KHz, obtidas em um ciclo térmico de medida. Pode-se observar um máximo em ϵ' a 159 °C para o aquecimento e a 173 °C para o resfriamento. Picos na curva da permissividade em função da temperatura, tipicamente sugerem a presença de um fenômeno de polarização. Este fenômeno é fisicamente compatível com a formação de dipolos e com o movimento dos portadores de carga¹⁵⁴. O ponto de máximo, observado tanto no aquecimento, quanto no resfriamento é associado à temperatura de Curie, em que ocorre a transição de fase ferroelétrica – paraelétrica denominada de T_c . A transição de fase apresenta uma histerese térmica com um valor de ΔT_c de 14 °C, este valor sugere uma transição ferroelétrica – paraelétrica de primeira ordem^{153,155}. De acordo com as Figuras 82 (a) e (b) a dispersão da constante dielétrica é observada em $T > 200$ °C, no entanto, não observa-se um deslocamento do pico de máximo da permissividade em função da frequência.. Esta característica mostra que o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ não possui um comportamento relaxor²⁹.

A acentuada dispersão, acompanhada dos altos valores de ϵ' em regiões de baixa frequência ($f \leq 10$ KHz) pode estar associado ao acúmulo de carga no contorno de grão³¹. Este comportamento é encontrado para materiais dielétricos que apresentam um mecanismo de condução do tipo hooping de elétrons¹⁵⁶.

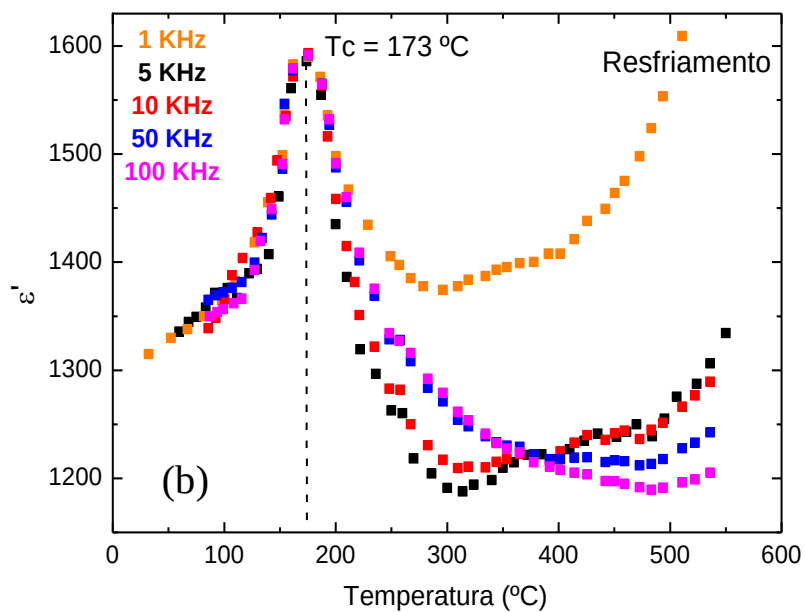
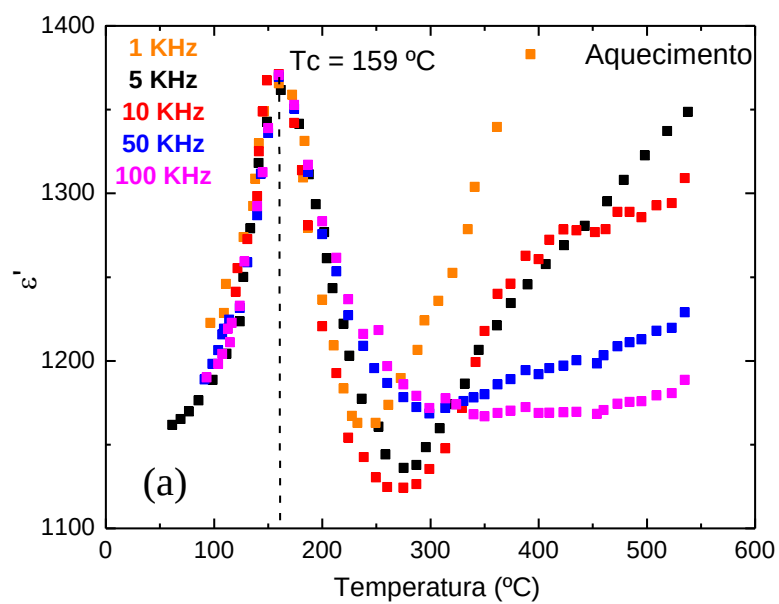


Figura 82: Variação de ϵ' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{K Sr}_2 \text{Nb}_5 \text{O}_{15}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.

A Figura 83 mostra a variação da tangente de perdas ($\tan\delta$) com a temperatura entre 1 e 100 KHz. No intervalo entre a temperatura ambiente e 400 °C o valor de $\tan\delta$ é independente da frequência. As maiores perdas são observadas em valores de $T > 400$ °C e frequência ≤ 10 KHz. Este tipo de dependência da $\tan\delta$ com a frequência é tipicamente associada com perdas por condução¹⁵⁶. O aumento de $\tan\delta$ com o aumento da temperatura mostra um comportamento típico de um semiconductor⁹⁶.

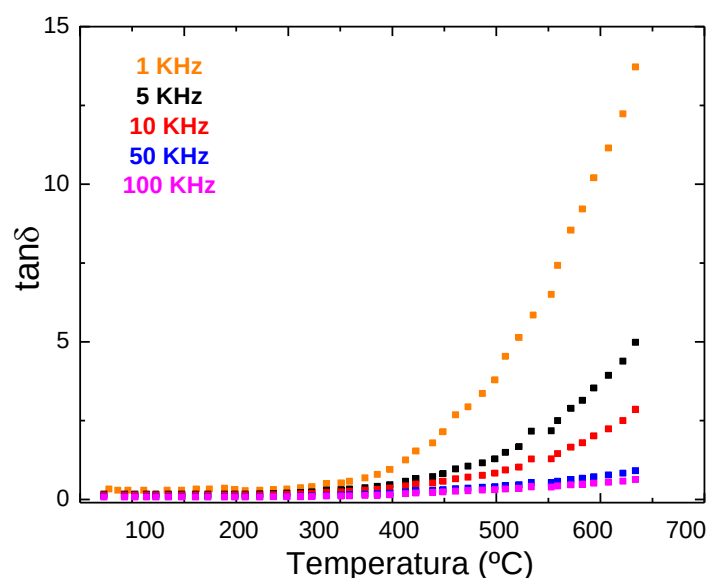


Figura 83: Variação da tangente de perdas da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ com a temperatura a várias frequências.

4.6.2 Variação da Constante Dielétrica das Soluções Sólidas do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ a Frequência Fixa

As Figuras 84, 85 e 86 mostram a variação da componente imaginária (ϵ'') com a temperatura nas frequências de 1, 5, 10, 50 e 100 KHz, obtidas em um ciclo térmico de medida. De acordo com as Figuras 84, 85 e 86, para $T < 400$ °C as perdas dielétricas apresentam-se pequenas tanto na etapa do aquecimento quanto no resfriamento. Quando $T > 500$ °C pode-se observar um acentuado aumento das perdas dielétricas, acompanhado por uma diminuição no valor de ϵ'' com o aumento da frequência. Esta dispersão observada na curva da permissividade, em regiões de baixa frequência, pode estar associada à presença de defeitos na estrutura cristalina¹⁵⁷.

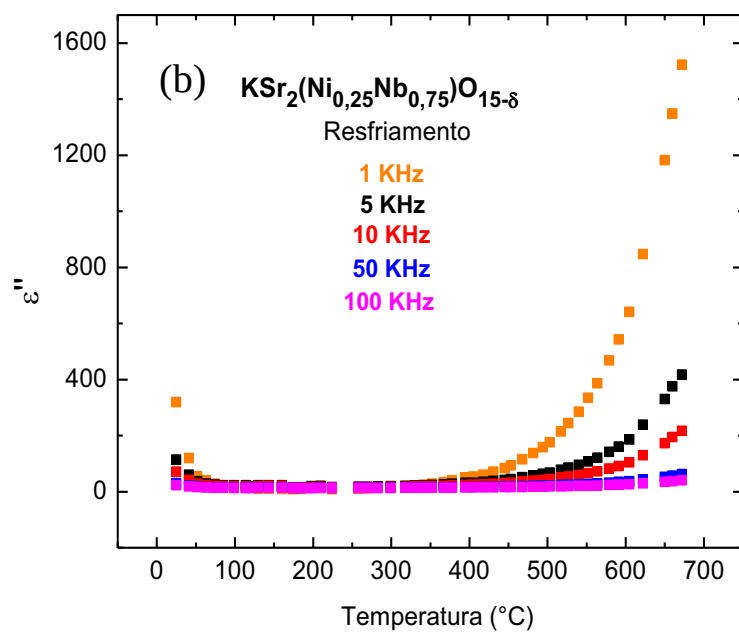
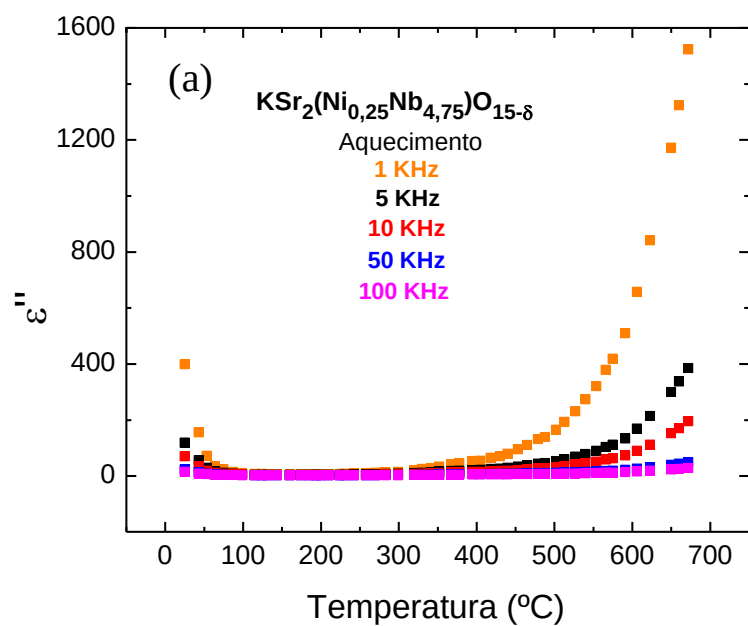


Figura 84: Variação de ϵ'' com a temperatura para a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.

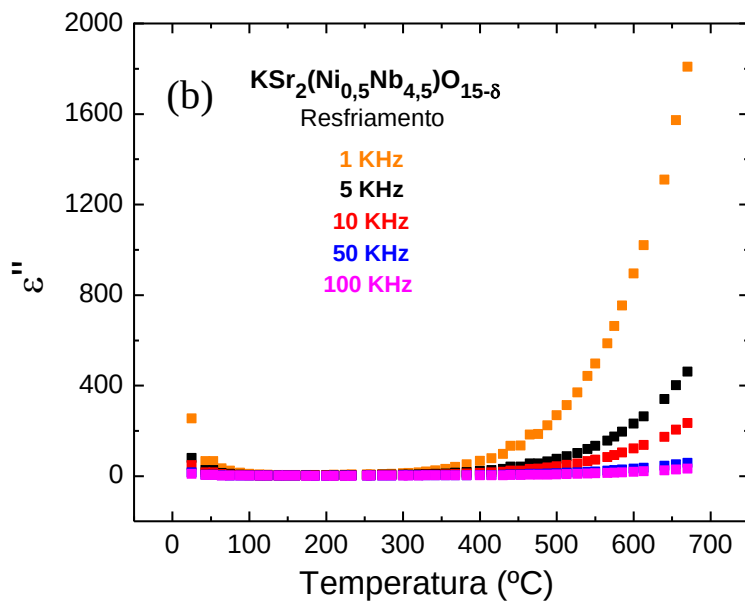
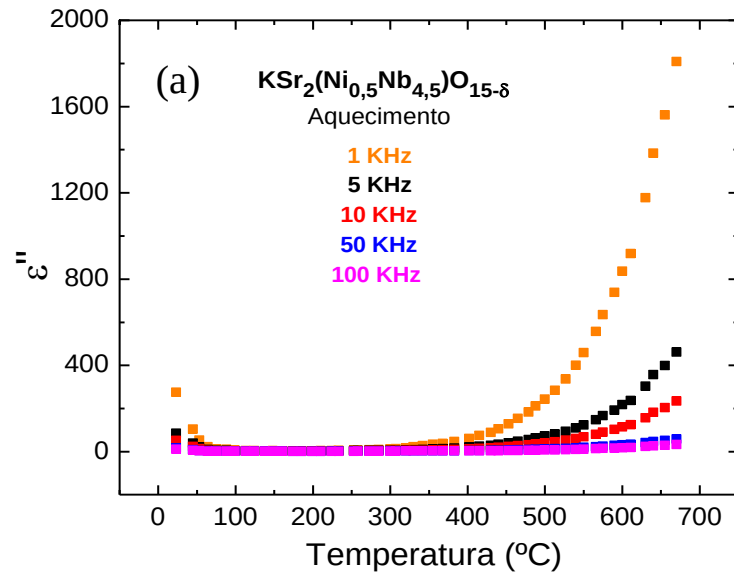


Figura 85: Variação de ϵ'' com a temperatura para a solução sólida do $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{4.5})\text{O}_{15-\delta}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.

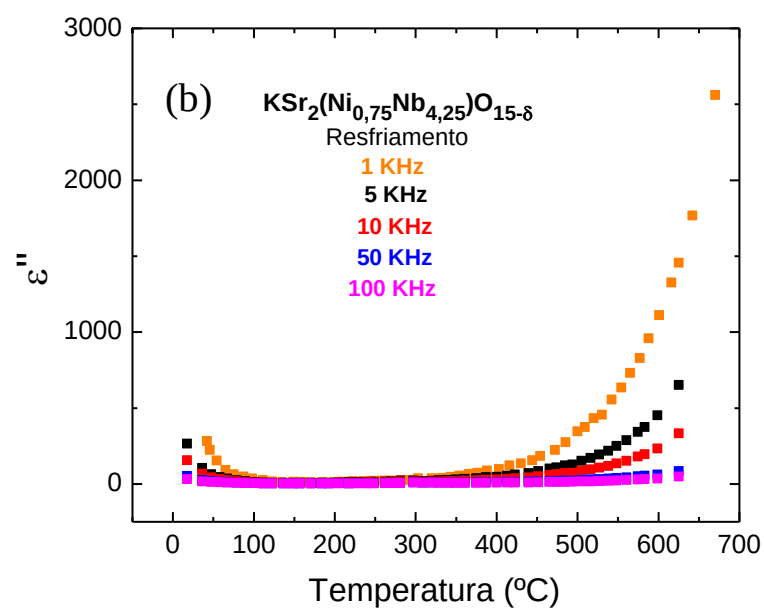
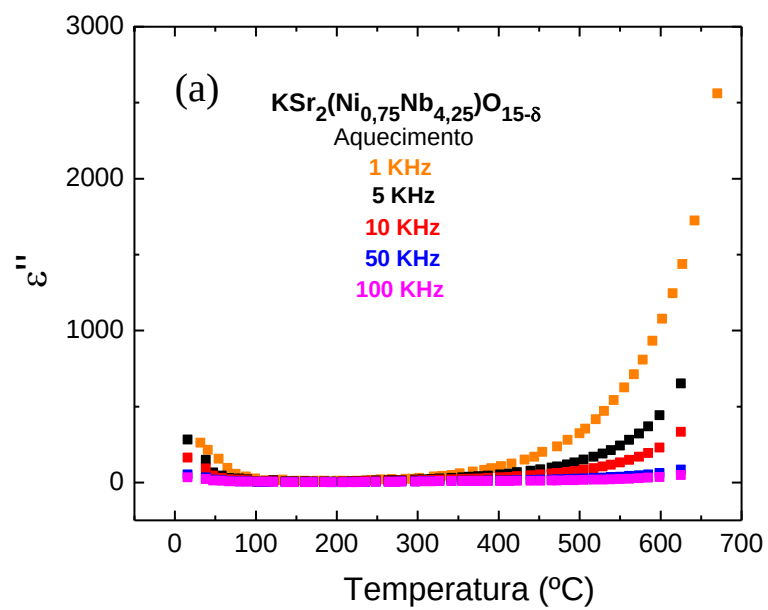


Figura 86: Variação de ϵ'' com a temperatura para a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-8}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.

As Figuras 87, 88 e 89 mostram a variação da componente dielétrica real (ϵ') com a temperatura em regiões de frequências fixas de 1, 5, 10, 50 e 100 KHz, obtidas em um ciclo térmico de medida. Um máximo em ϵ' foi observado tanto no aquecimento como no resfriamento, associados à temperatura de Curie, onde a intensidade e a posição dos picos apresentam valores diferentes, em função da concentração de cátions Ni^{2+} na estrutura hospedeira. A Tabela 33 mostra os valores de ϵ'_{max} e de T_c para cada solução sólida na etapa do aquecimento e do resfriamento.

Tabela 33: Tabela contendo os valores de ϵ'_{max} e de T_c para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$.

Solução Sólida	ϵ'_{max}		T_c (°C)	
	Aquecimento	Resfriamento	Aquecimento	Resfriamento
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$	1220	1210	134	139
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$	1370	1430	151	153
$\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$	2200	2340	121	134

A partir dos dados da Tabela 33 pode-se observar que a temperatura de Curie, acompanhada de uma transição de fase ferroelétrica – paraelétrica, para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$ apresentam uma histerese térmica com um valor de ΔT_c de 5 °C, 2 °C e 13 °C, respectivamente. Estes valores sugerem que a transição ferroelétrica – paraelétrica das soluções sólidas dopadas com níquel é de primeira ordem¹⁵⁴.

A acentuada dispersão, em regiões de baixa frequência ($f \leq 10$ KHz) pode estar associado ao acúmulo de carga no contorno de grão³¹. Este comportamento é encontrado para materiais dielétricos que apresentam um mecanismo de condução por hooping de elétrons¹⁵⁵. Ainda, de acordo com as Figuras 87, 88 e 89, pode-se observar os valores de T_c referentes a cada solução sólida não sofre influência em seu valor com a mudança da frequência, mostrando que T_c é independente da frequência. Estes resultados sugerem que as soluções sólidas do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$ não apresentam comportamento tipo relaxor. Este comportamento pode ser melhor representado na Figura 94, onde mostra a variação da tangente de perdas ($\tan\delta$) com a temperatura entre 1 e 100 KHz. A Figura 90 mostra que no intervalo entre a temperatura ambiente e 400 °C o valor de $\tan\delta$ é independente da frequência. Dispersões são observadas a partir de $T > 400$ °C, as quais aumentam com a diminuição da

frequência. Este tipo de dependência da $\tan\delta$ com a frequência é tipicamente associada com perdas por condução¹⁵⁶. O aumento de $\tan\delta$ com o aumento da temperatura mostra um comportamento típico de um semicondutor⁹⁶.

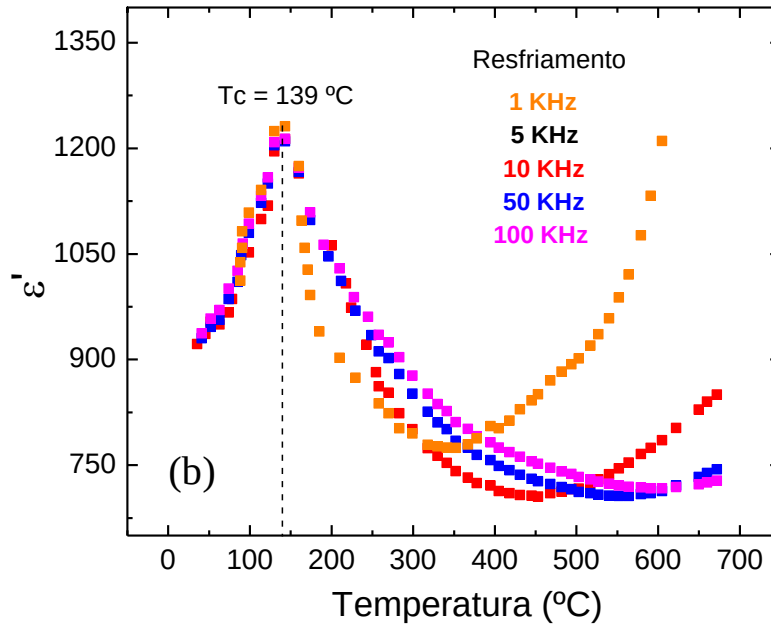
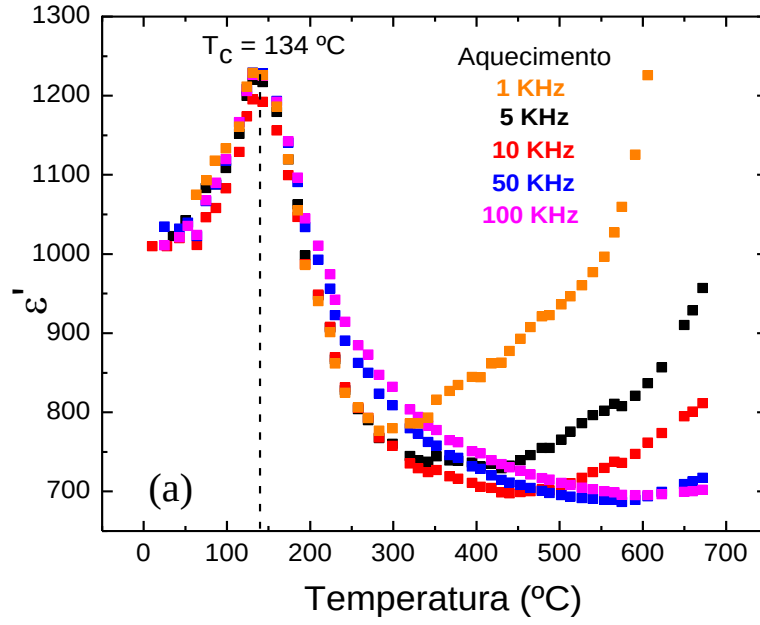


Figura 87: Variação de ϵ' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.

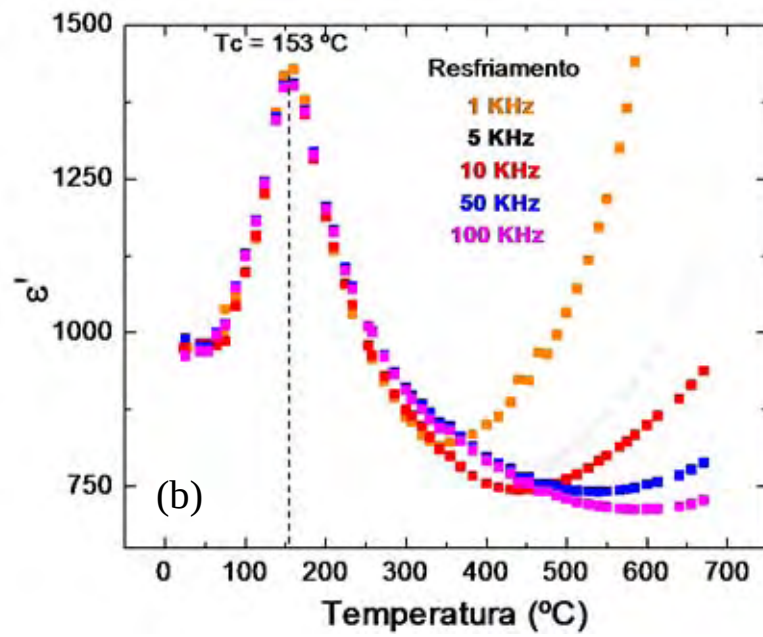
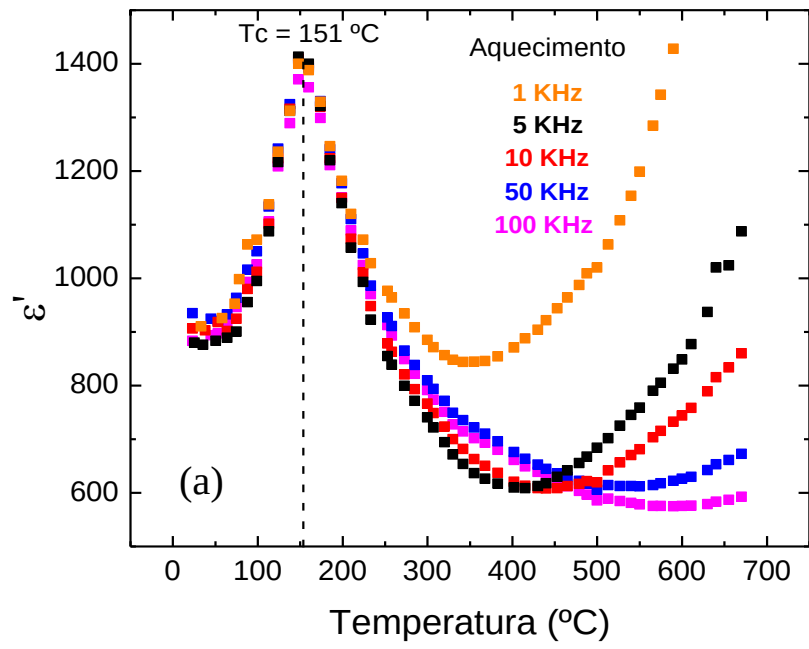


Figura 88: Variação de ϵ' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_{4.5})\text{O}_{15-\delta}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.

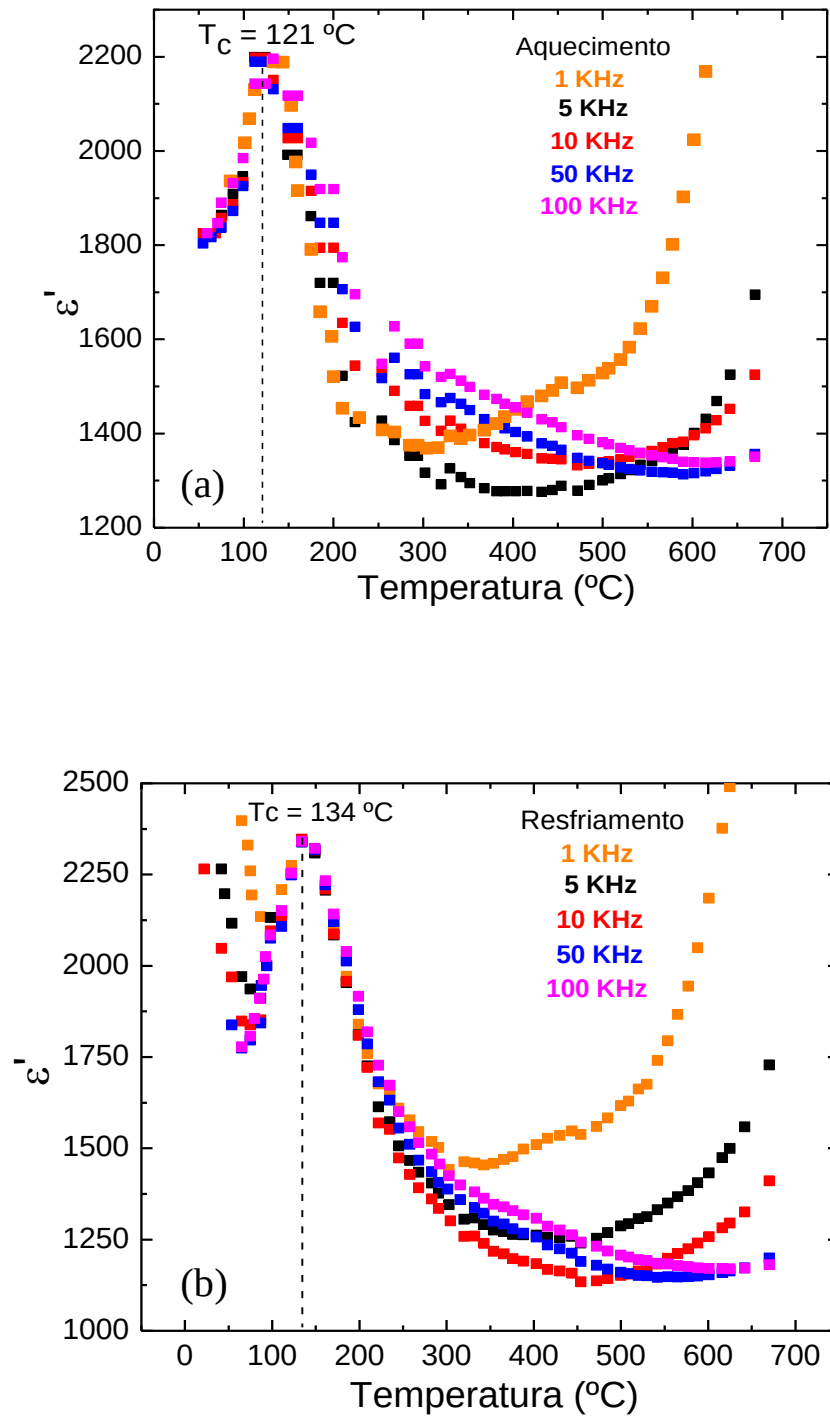


Figura 89: Variação de ϵ' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{K Sr}_2(\text{Ni}_{0.75}\text{Nb}_{4.25})\text{O}_{15-\delta}$ a várias frequências, obtida durante o (a) aquecimento e (b) resfriamento.

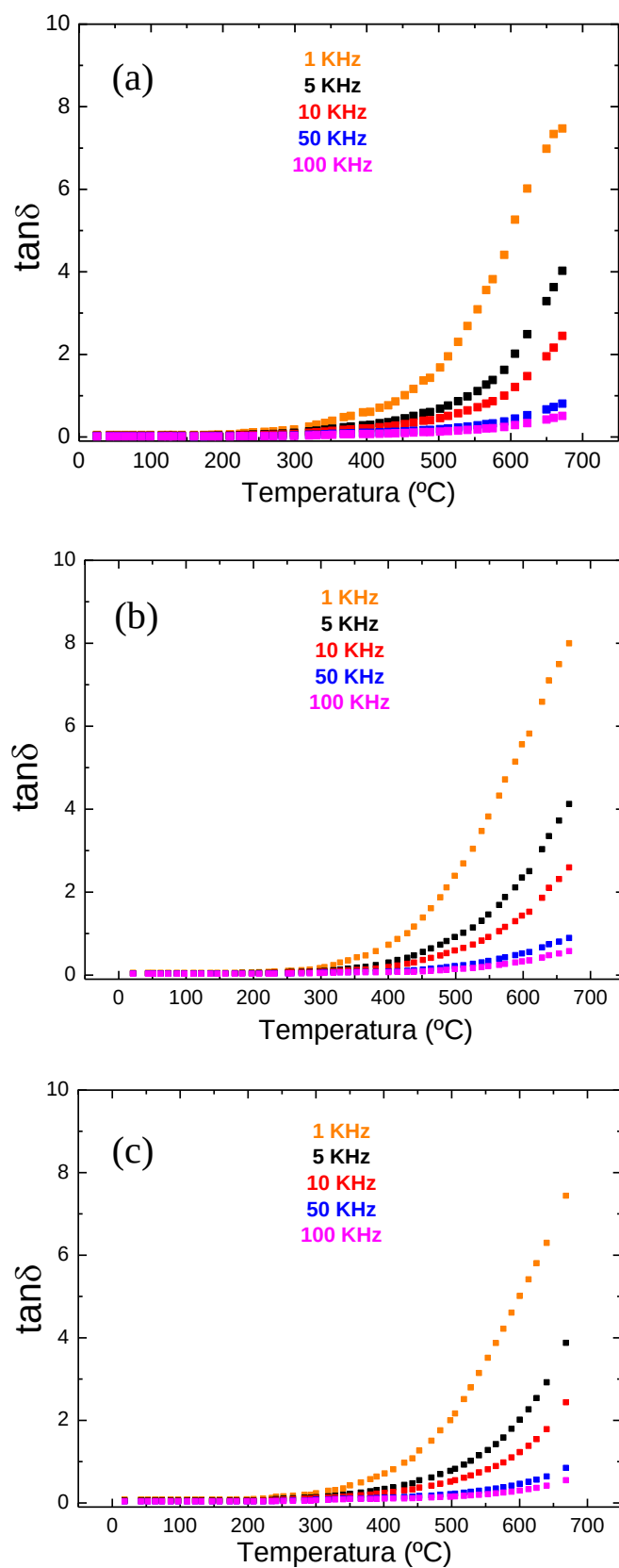


Figura 90: Variação da tangente de perdas das soluções sólidas de (a) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, (b) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ e (c) $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$, calcinados a 1150 °C por 12 horas, com a temperatura a várias frequências.

A Figura 91 mostra a evolução da temperatura de Curie (T_C) e a constante dielétrica máxima ($\epsilon'_{\max}$) com a concentração de cátions níquel na estrutura hospedeira em um ciclo térmico de medida.

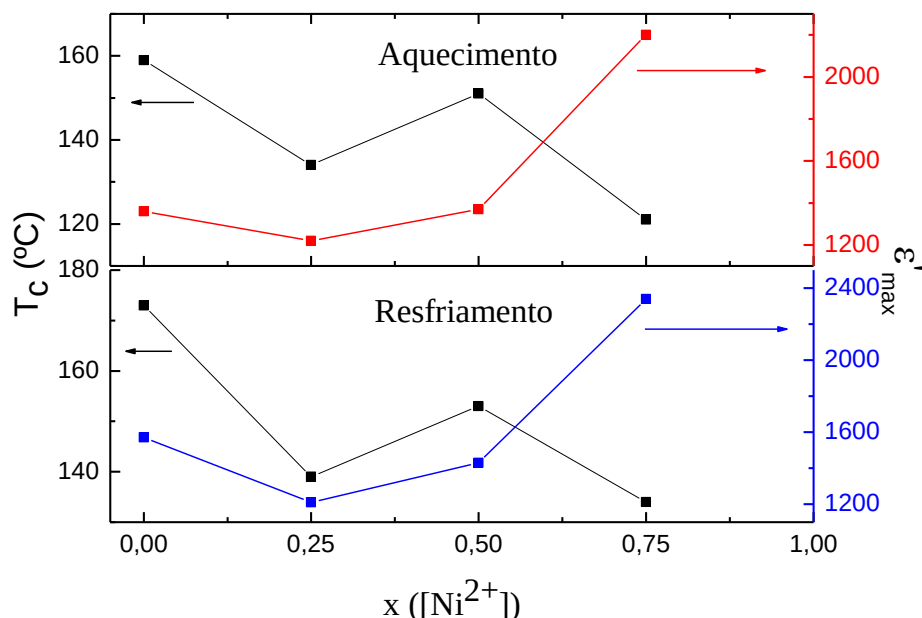


Figura 91: Valores da Temperatura de Curie (T_C) obtidos a partir ϵ' vs. T ($^{\circ}\text{C}$) e da componente real da permissividade (ϵ') para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5$ e $0,75$ em 1 ciclo térmico de medida.

De acordo com a Figura 91, pode-se observar que o valor da constante dielétrica máxima ($\epsilon'_{\max}$) do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ diminui de $x = 0$ para $x = 0,25$ e depois aumenta gradativamente com o aumento da concentração de cátions Ni^{2+} na estrutura hospedeira para o ciclo de aquecimento de 1220 a 2200 e para o ciclo de resfriamento de 1210 a 2340. Ainda, de acordo com a Figura 91, pode-se observar que a variação da T_C , tanto para o aquecimento como para o resfriamento, se comportam de maneira semelhante e apresentam os maiores valores da temperatura de Curie para a estrutura hospedeira, quando comparada com suas soluções sólidas dopadas com níquel.

Quando o valor de x , na solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, passa de 0 para 0,25 é observado na Figura 95 que o valor da T_C diminui de 159 $^{\circ}\text{C}$ para 134 $^{\circ}\text{C}$ para o aquecimento, e de 173 $^{\circ}\text{C}$ para 139 $^{\circ}\text{C}$ no resfriamento. A diminuição no valor de T_C pode estar associada à distorção dos octaedros de nióbio, devido à substituição de cátions Nb^{5+} por cátions Ni^{2+} ⁷³. Com o aumento do grau de dopagem de cátions Ni^{2+} de $x = 0,25$ para $x = 0,5$ é observado um aumento de 134 $^{\circ}\text{C}$ para 151 $^{\circ}\text{C}$ no aquecimento e

de 139 °C para 154 °C no resfriamento, o que pode estar relacionado com uma menor distorção dos octaedros de $[\text{NbO}_6]$, quando comparado com a solução sólida do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$. Em seguida, T_c diminui de $x = 0,5$ para $x = 0,75$ de 151 °C para 121 °C no aquecimento, e de 154 °C para 134 °C no resfriamento.

Os resultados mostrados na Figura 91 sugerem que, a diminuição no valor de T_c das soluções sólidas dopadas com níquel, quando comparadas com a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, ocorrem devido ao aumento do caráter iônico na estrutura, com a diminuição das ligações Nb-O. Neste sentido, o aumento da concentração de cátions níquel na estrutura provoca o fenômeno de rotação e distorção do octaedro do $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$, onde os cátions de nióbio tendem a ocupar a posição central do octaedro, o que provoca a diminuição do valor da polarização espontânea, como discutido no item 4.4.4. Desta maneira, a diminuição no valor da polarização espontânea é acompanhada por uma diminuição do valor de T_c , como observado na Figura 91.

A Figura 92 mostra a comparação entre os valores de T_c obtidos a partir dos gráficos da permissividade específica e da constante dielétrica nas etapas de aquecimento e resfriamento em função da temperatura, para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5$ e $0,75$. De acordo com a Figura 92, pode-se observar que os valores da T_c são próximos, onde a maior diferença encontrada foi para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($\Delta T = 23$ °C). Além disso, pode se observar que para todas as curvas, os valores de T_c seguem o mesmo comportamento.

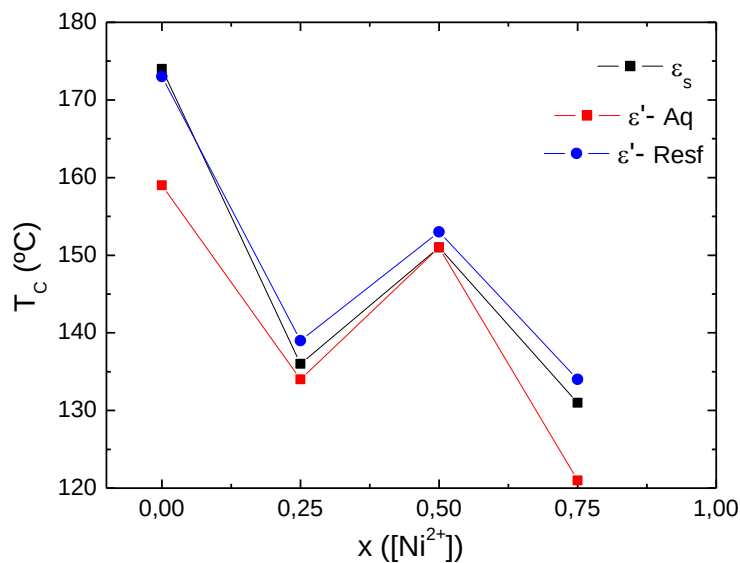


Figura 92: Valores da Temperatura de Curie (T_c) obtidos a partir da ϵ_s vs. T (°C); ϵ' vs. T (°C) para a etapa do aquecimento e ϵ' vs. T (°C) para a etapa do resfriamento, para as soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5$ e $0,75$.

5. CONCLUSÕES

O método Poliol Modificado mostrou-se adequado para a obtenção de nanopós monofásicos e cristalinos de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5$ e $0,75$. A solução sólida de $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$, mostrou uma fase secundária de estequiometria $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$. A substituição de átomos de nióbio por cátions níquel na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ mostrou uma diminuição dos parâmetros de rede com o aumento da concentração de níquel. Ainda, o aumento da concentração de cátions níquel na estrutura hospedeira resultou em um aumento do tamanho médio de cristalito e uma diminuição da microdeformação da rede para $0,25 \leq x \leq 0,75$. Este efeito está relacionado com uma maior distorção da célula unitária, aumentando o processo de difusão e a nucleação dos cristais. Esses valores mostram que o aumento da concentração do dopante promove um aumento da anisotropia estrutural no material.

A análise térmica dos pós precursores de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$, mostrou a presença de perda de massa entre 25 e 800 °C, referente a eliminação de moléculas de H_2O e moléculas de CO , CO_2 e CO_3^{2-} , associadas à decomposição de carbonatos provenientes dos reagentes de partida. As curvas DSC mostraram a presença de um pico exotérmico em torno de 600 °C associado à transição do estado amorfo para o cristalino dos sistemas investigados.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostrou um deslocamento das bandas características das ligações Nb-O para regiões de baixas frequências com o aumento da concentração de cátions níquel. Este deslocamento mostra que as ligações entre cátions nióbio e oxigênio, para as soluções sólidas dopadas com níquel, apresentam-se mais curtas em relação ao $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

A determinação da estrutura cristalográfica para a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ mostrou que os sítios pentagonais são ocupados por iguais quantidades de íons K^+ e Sr^{+2} , os sítios tetragonais totalmente ocupados por íons Sr^{+2} e os sítios octaedrais totalmente ocupados por cátions Nb^{5+} . A mesma ocupação relativa foi observada para os sítios pentagonais e tetragonais dos sistemas $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. No entanto, para esses sistemas os sítios octaedrais são parcialmente ocupados por cátions Ni^{2+} .

A partir do deslocamento dos átomos de Nb(2) no plano z (Δz) determinou-se a magnitude da polarização espontânea para os materiais estudados. O maior valor de P_E , obtido para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, sugere que a dopagem com cátions níquel resulta em uma diminuição do caráter covalente e um aumento do caráter iônico na estrutura, resultante da diminuição da ligação Nb-O. Neste sentido, os cátions de nióbio tendem a ocupar a posição central do octaedro, o que pode ser associado com a diminuição da polarização espontânea.

Os diagramas de impedância das soluções sólidas dopadas com níquel apresentaram elevada resistividade, entre 64 °C e 330 °C, em relação à estrutura hospedeira, confirmado pela não formação de um semicírculo em regiões de baixa frequência. Quando $T > 330$ °C foi observado uma maior definição dos diagramas de impedância, bem como a diminuição do valor da condutividade com o aumento da temperatura.

Os diagramas de Arrhenius mostram duas regiões distintas. Na região de baixa temperatura, $T \leq 185$ °C, foi observado um estado metálico (condutor) e na região de alta temperatura, $T \geq 210$ °C, observou-se um estado semicondutor. Ainda, os valores de energia de ativação obtidos mostraram uma direta correlação entre a dopagem com cátions níquel e a diminuição da concentração dos portadores de carga, onde vacâncias de oxigênio parecem participar do fenômeno de condução. Na região do comportamento semicondutor, o mecanismo de condução pode ser associado com o mecanismo clássico baseado em *hopping* de elétrons.

O máximo observado na constante dielétrica nos materiais estudados está associado à temperatura de Curie. A substituição de cátions Nb^{5+} por cátions Ni^{2+} na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ mostrou uma diminuição da temperatura de Curie com o aumento da concentração de níquel, consequência da diminuição da polarização espontânea ocasionada pela distorção da célula unitária, onde os cátions Nb^{5+} tendem a ocupar o centro do octaedro. A baixa perda dielétrica em regiões de alta frequência, para as soluções sólidas estudadas, mostrou um potencial para aplicações desses sistemas em regiões de frequência de GHz.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Otimização do processo de síntese para obter pós monofásicos do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$;
- Realizar medidas elétricas dos sistemas investigados em amostras cerâmicas sinterizadas;
- Investigar o caráter ferroelétrico das nanopartículas a partir de medidas de histerese ferroelétrica, polarização remanescente e campo coercitivo, em função da temperatura;
- Estudo das propriedades termistoras das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$, onde $x = 0; 0,25; 0,5$ e $0,75$ e avaliar seu potencial para aplicação em sensores de temperatura;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ ROTARU, A., ARNOLD, D., C., DAOUD-ALADINE, A., MORRISON, F., D., Origin and Stability of the Dipolar Response in a Family of Tetragonal Tungsten Bronze Relaxor, **Phys. Rev. B**, 83, (2011).
- ² 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; **Química Nova**; 33, 1071-1076, (2010).
- ³ TRIBOTTE, B.; HERVIEU, M.; DESGARDIN, G.; Dielectric and structural properties of A-cation-deficient perovskites, tetragonal tungsten bronzes and their composites in the $K_2Sr_4(Mg_xNb_{10-x})Li_{3x}O_{30}$ system, **J. Mater. Sci.**, 33, 4609 (1998).
- ⁴ KUMAR, S., N.; KUMAR, P.; AGRAWAL, D., K.; Structural, Dielectric and Ferroelectric Properties of SBN Ceramics Synthesized by Microwave Reactive Sintering Technique; **Ceramics International**; 38, 5243–5250, (2012).
- ⁵ IKEDA, T.; HARAGUGHI, T.; ONODERA, Y.; SAITO., T.; Some compounds of tungsten-bronze type $A_6B_{10}O_{30}$ (B= Nb, Ti or Nb, W), **Jpn. J. Appl. Phys.** 10, 987 (1971).
- ⁶ WAKIYA, N.; WANG, L., K.; SAIKI, A.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N.; Synthesis and dielectric properties of $Ba_{1-x}R_{2x/3}Nb_2O_6$ (R: Rare earth) with tetragonal tungsten bronze structure, **J. Eur.Ceram. Soc.**, 19, 1071 (1999).
- ⁷ YAO, Y., B.; MAK, C.,L.; PLOSS, B.; Phase Transitions and Electrical Characterizations of $(K_{0.5}Na_{0.5})_{2x}(Sr_{0.6}Ba_{0.4})_{5-x}Nb_{10}O_{30}$ (KNSBN) Ceramics with ‘Unfilled’ and ‘Filled’ Tetragonal Tungsten–Bronze (TTB) Crystal Structure; **Journal of the European Ceramic Society**; 32, 4353–4361, (2012).
- ⁸ PRADHAN, D., K., BEHERA, B., DAS, P., R., Studies of Dielectric and Electrical Properties of a New Type of Complex Tungsten Bronze Electroceramics, **J Mater Sci: Mater Electron** , 23, 779–785, (2012).
- ⁹ FELIX, A., A.; **Estudo da Estabilização da Fase Perovskita PMN em Filmes Ultrafinos**. 2009, Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – SP, Universidade Estadual Paulista UNESP. Ilha Solteira, (2009).
- ¹⁰ FUJINO, T., T., **Transições de Fases Estruturais em Cerâmicas Ferroelétricas do Sistema PMn-Pt**. 2006, Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – SP, Universidade Estadual Paulista UNESP. Ilha Solteira, (2006).
- ¹¹ GONTIJO, M., R., F.; **Investigação das Propriedades Elétricas e Magnéticas no Composto $BaNb_xFe_{2-x}O_4$** , 2007, Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Itajubá, Itajubá-MG, 2007.

-
- ¹² BELLUCCI, F., S.; **Caracterização Dielétrica de Partículas Nanométricas e Nanoestruturadas de Óxido de Niobato da Família Tetragonal Tungstênio Bronze com Estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$** . 2009. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual Paulista, Campus de Presidente Prudente, Presidente Prudente-SP, 2009.
- ¹³ SHANMING, K. E.; HUIQING, F.; HUANG, H.; CHAN, H. L. W.; YU, S. Dielectric, ferroelectric properties, and grain growth of $\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics with tungsten bronzes structure. *Journal of Applied Physics*, 104, 24101 (2008).
- ¹⁴ ASKELAND, D. R. **The Science and Engineering of Materials**. 3rd Edition, ITP, New York, cap. 6, (1994).
- ¹⁵ KITTEL, C.; **Elementary Solid States Physucs: A Short Course**, Estados Unidos. John Wiley & Sons. 1962.
- ¹⁶ KHACHANE, M. **Étude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz**, 2007. 224f. Tese (Doutorado) Université du Sud Toulon- Var, Toulon, FR, 2007.
- ¹⁷ KINGERY, W., D.; **Introduction to Ceramics**. Estados Unidos. John Wiley & Sons. 1960.
- ¹⁸ HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J.; **Fundamentos de Física – Eletromagnetismo**, Estados Unidos, John Wiley & Sons. 2005.
- ¹⁹ SALMAZO, L., O.; ALVES, W.; NOBRE, M., A., L.; **Apostila: Materiais Dielétricos. Correlação: Propriedades e Defeitos**; Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF; FCT/UNESP/DFQB, Presidente Prudente; 2006.
- ²⁰ CASTRO, F., A., M.; **Dinâmica Hamiltoniana, Sólitos e Funções Elípticas em Cristais Líquidos Ferroelétricos**. 2005. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2005.
- ²¹ DINIZ, J., P.; **Quebra de Simetria de Cargas em Estruturas Eletrônicas Blindadas**, 2008. Tese (Doutorado) Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2008.
- ²² GUARANY, C., A.; **Estudo de Transições de Fases Estruturais nos Sistemas PZT e PMNPT por Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia de Impedância**; 2009. Tese (Doutorado) Universidade Estadual Paulista, Campus de Presidente Prudente, Presidente Prudente-SP, 2009.
- ²³ BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R.; **Impedance Spectroscopy: Theory, Experimental, and Applications**, Estados Unidos. John Wiley & Sons. 2005.
- ²⁴ KITTEL, C.; **Introduction to Solid State Physics**. Estados Unidos. John Wiley & Sons. 1967.
- ²⁵ MYERS, H., P.; **Introductory Solid State Physics**; Suíça. CRC Press, 2002.

-
- ²⁶ RUSSEL, J., B.; **Química Geral**; Canadá. Pearson Makron Books, 2006.
- ²⁷ ASKELAND, D., R.; PHULÉ, P., P.; **Ciência e Engenharia dos Materiais**, Estados Unidos, CENGAGE-Learning, 2008
- ²⁸ SHRIVER, D., F., ATKINS, P., W.; **Química Inorgânica**; Inglaterra. Bookman, 2003.
- ²⁹ CHIANG, Y., BIRNIE, D., KINGERY, W., D., **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. Estados Unidos. John Wiley & Sons. 1997.
- ³⁰ MUCCILLO, E., N., S.; PORFIRIO, T., C.; TADOKORO, S., K.; REY, J., F., Q.; ROCHA, R., A.; STEIL, M., C.; MUCCILLO, R.; Propriedades Físicas do Óxido de Cério Preparado por Técnica de Solução e a Condutividade Elétrica em Função da Pressão Parcial de Oxigênio em Cerâmicas Sinterizadas; **Cerâmica**; 51, 157-162, (2002).
- ³¹ 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**, 540, 267–274, (2012) .
- ³² RAO, K., S.; KRISHNA, P., M.; PRASAD D., M.; LEE, J., H.; Electrical and Electromechanical Properties of Lead–Potassium–Yttrium–Niobate Ceramics—Piezoelectric Applications; **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 70, 1231–1241, (2009).
- ³³ GANGULY, G.; JHA, A., K.; DEORI, K., L.; Enhancement of Dielectric Properties by Optimization of Sintering Condition in Tungsten–Bronze Structured $\text{Ba}_5\text{SmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ Ferroelectric Ceramics, **J Electroceram**, 22, 257–262, (2009).
- ³⁴ YUAN, W., X.; LI, Z., J.; WANG, C., D.; Relationship Between Microstructural Evolution and Electric Properties of $\text{B}_2\text{O}_3\text{--CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Composite Ceramics, **J Mater Sci: Mater Electron**, 23, 1552–1557, (2012).
- ³⁵ ZHANG, G.; LIU, Z.; ZHU, N.; JIANG, W.; DONG, X.; JIN, W.; A Novel Nb_2O_5 -Doped $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ Oxide With High Permeability and Stability for Oxygen Separation, **Journal of Membrane Science** 405, 300–309, (2012).
- ³⁶ BEHERA, B.; NAYAK, O.; CHOUDHARY, R., N., P.; Studies of Dielectric and Impedance Properties of $\text{KCa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$ Ceramics, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 69, 1990–1995, (2008).
- ³⁷ MAGNELI, A.; The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze, **Ark. Kemi**, v. 24, p. 213, 1949.
- ³⁸ CHANGZHENG, H., XIYANG, P., LIANG, F., CHUNCHUN, L., BOLIN, W., Preparation, Structure and Dielectric Properties of Tungsten Bronze Ferroelectrics in

SrO-Eu₂O₃-TiO₂-Nb₂O₅ System. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.** 311-314, (2011).

³⁹ CASTEL, E.; JOSSE, M.; MICHAU, D.; MAGLIONE, M.; Flexible Relaxor Materials: Ba₂Pr_xNd_{1-x}FeNb₄O₁₅ Tetragonal Tungsten Bronze Solid Solution; **J. Phys.: Condens. Matter** 21, (2009).

⁴⁰ ABRAHAMAS, S., C.; JAMIESON, P., B.; BERNSTEIN, J., L.; Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures III – potassium lithium niobate K_(6-x-y)Li_(4+x)Nb_(10+y)O₃₀, **J. Chem. Phys.**, 54, 2355 (1971).

⁴¹ TRIBOTTE, B.; HERVIEU, M.; DESGARDIN, G.; Dielectric and structural properties of A-cation-deficient perovskites, tetragonal tungsten bronzes and their composites in the K₂Sr₄(Mg_xNb_{10-x})Li_{3x}O₃₀ system, **J. Mater. Sci.**, 33, 4609 (1998).

⁴² LANFREDI, S.; C. X. CARDOSO, M. A. L. NOBRE.; Crystallographic properties of KSr₂Nb₅O₁₅, **Mat. Sci. and Eng.**, 112, 139 (2004).

⁴³ LI, K., ZHU, X., L., LIU, X., Q., CHE, X., M., Relaxor Ferroelectric Characteristics of Ba₅LaTi₃Nb₇O₃₀ Tungsten Bronze Ceramics, **Appl. Phys. Lett.** 100, (2012).

⁴⁴ BOUZIANE, M., TAIBIB, M., BOUKHARIA, A., Synthesis and ferroelectric properties of rare earth compounds with tungsten bronze-type structure. **Materials Chemistry and Physics** 129, 673– 677, (2011).

⁴⁵ CASTEL, E.; VEBER, P.; ALBINO, M.; VELÁZQUEZ, M.; PECHEV, S.; DENUX, D.; CHAMINADE, J. P.; MAGLIONE, M.; JOSSE, M.; Crystal Growth and Characterization of Tetragonal Tungsten Bronze Ferroniobates Ba₂LnFeNb₄O₁₅, **J. Cryst. Growth**.1-10, (2011).

⁴⁶ LANFREDI, S., GÊNOVA, D., H., M., BRITO, I., A., O., LIMA, A., R., F., NOBRE, M., A., L., Structural Characterization And Curie Temperature Determination of a Sodium Strontium Niobate Ferroelectric Nanostructured Powder, **J. Sol. St. Chem.**, 184, 990–1000, (2011).

⁴⁷ YANG, Z., FANG, L., LIU, L., HU, C., CHEN, X., ZHO, H., Dielectric Properties and High-Temperature Dielectric Relaxation of Tungsten-Bronze Structure Ceramics Ba₂GdFeNbTa₃O₁₅, **J Mater Sci.**, 23, 229–233, (2012).

⁴⁸ CHEN, G., ZHANG, W., LIU, X., ZHOU, C., Preparation and properties of strontium barium niobate based glass-ceramics for energy storage capacitors. **J. Electroceram.**, 27, 78–82, (2011).

⁴⁹ CASTEL, E., VEBER, P., ALBINO, M., VELÁZQUEZ, M., PECHEV, S., DENUX, D., CHAMINADE, J., P., MAGLIONE, M., JOSSE, M., Crystal Growth and Characterization of Tetragonal Tungsten Bronze FerroNiobates Ba₂LnFeNb₄O₁₅. **Journal of Crystal Growth**, (2011).

-
- ⁵⁰ WU, Y., J., GU, S., P., WANG, N., CHEN, X., M., LI, J., Crystal Structure, Dielectric Relaxation and Magnetic Properties of Ba₅NdNiNb₉O₃₀ Ceramic, **Materials Chemistry and Physics**, 132, 476–480, (2012).
- ⁵¹ VIEIRA, D., C., CARDOSO, C., X., DURAN, R., M., Análises Térmicas e Processo de Sinterização da Cerâmica K_{Sr}₂Nb₅O₁₅ Dopada com CuO, **Quim. Nova**, 32, 1704–1709, (2009).
- ⁵² GAOKE, Z.; YIQIU, L.; JUNTING, W.; HAIBIN, T.; XINYI, Y.; Characterization and Photocatalytic Activity of K_{Sr}₂Nb₅O₁₅ with Tungsten Bronze Structure; **Journal of Wuhan University of Technology-Mater**; 24, 742–746, (2009).
- ⁵³ TEIXEIRA, M., F., S., FREITAS, B., H., SERAPHIM, P., M., SALMAZO, L., O., NOBRE, M., A., L., LANFREDI, S. Development of an Electrochemical Sensor For Potassium Ions Based on K_{Sr}₂Nb₅O₁₅ Modified Electrode, **Procedia Chemistry** 1, 293–296, (2009).
- ⁵⁴ ALKOY, S.; DURAN, C.; HALL, D., A.; Electrical Properties of Textured Potassium Strontium Niobate (K_{Sr}₂Nb₅O₁₅) Ceramics Fabricated by Reactive Templated Grain Growth, **J. Am. Ceram. Soc.**, 91, 1597–1602, (2008).
- ⁵⁵ TANAKA, S.; MAKIYA, A.; OKADA, T.; KAWASE, T.; KATO, Z.; UEMATSU, K, C-Axis Orientation of K_{Sr}₂Nb₅O₁₅ Using a Rotating Magnetic Field, **J. Am. Ceram. Soc.**, 90 [11] 3503–3506 (2007).
- ⁵⁶ SHVARTSMAN, V., V.; LUPASCU, D., C.; Lead-Free Relaxor Ferroelectrics, **J. Am. Ceram. Soc.**, 95, 1–26, (2012).
- ⁵⁷ ZIMMERMAN, M., H.; BASKIN, D., M.; FABER, K., T.; FULLER Jr, E., R.; ALLEN, A., J.; KEANE, D., T.; Fracture of a Textured Anisotropic Ceramic, **Acta mater.** 49, 3231–3242, (2001).
- ⁵⁸ YANG, Z.; WEI, L.; CHANG, Y., Preparation and morphology of anisometric K_{Sr}₂Nb₅O₁₅ particles, **J. Eur. Cer. Soc.**, v. 27, p. 267–272, 2007.
- ⁵⁹ KIMURA, T.; MIYAMOTO, S.; YAMAGUCHI, T.; Microstructure Development and Dielectric Properties of Potassium Strontium Niobate Ceramics, **J. Am. Cer. Soc.**, v. 73, p. 127, 1990.
- ⁶⁰ ALKOY, S.; DURSUN, S.; Processing and Properties of Textured Potassium Strontium Niobate (K_{Sr}₂Nb₅O₁₅) Ceramic Fibers – Texture Development, **J. Am. Ceram. Soc.**, 95, 937–945, (2012).
- ⁶¹ GUO, J.; DONG, C.; YANG, L.; FU, G.; CHEN, H.; Crystal Structure and Electrical Properties of New Tungsten Bronzes: B_xWO₃(0.01 ≤ x ≤ 0.08); **Materials Research Bulletin**; 42, 1384–1389, (2007).

-
- ⁶² KAISER, A.; BRADLEY, J., L.; SLATER, P., R.; IRVINE, J., T., S.; Tetragonal Tungsten Bronze Type Phases $\text{Sr}_{0,2}\text{Ba}_{0,4}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$: Material characterisation and performance as SOFC Anodes, **Solid State Ionics**, 135, 519–524, (2000).
- ⁶³ PRADHAM, D., K.; BEHERA, B.; DAS, P., R.; Studies of dielectric and electrical properties of a New Type of Complex Tungsten Bronze Electroceramics, **J Mater Sci: Mater Electron**, 23, 779–785, (2012).
- ⁶⁴ HORNEBECQ, V.; RÉAU, J., M.; RAVES, J.; New Li^+ Ferroelectric Conductors With Tetragonal Tungsten Bronze Structure, **Solid State Ionics**, 127, 231–240, (2000).
- ⁶⁵ BEHERA, B.; NAYAK, O.; CHOUDHARY, R., N., P.; Impedance Spectroscopy Study of $\text{NaBa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$ Ceramic, **Journal of Alloys and Compounds**, 436, 226–232, (2007).
- ⁶⁶ BEHERA, B.; NAYAK, P.; CHOUDHARY, R., N., P.; Dielectric and impedance properties of $\text{LiCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ceramics, **J Mater Sci: Mater Electron** 19, 1005–1011, (2008).
- ⁶⁷ GOMES, K., Q.; **Materiais de estrutura tetragonal tungstênio bronze, similares ao $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, tem sido citados na literatura por possuírem excelentes resultados no ramo da supercondutividade.** 2003. 185 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- ⁶⁸ BEHERA, B.; NAYAK, P.; CHOUDHARY, R., N., P.; Structural and Electrical Properties of $\text{KCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ceramics; **Cent. Eur. J. Phys.**, 6, 289-295, (2008).
- ⁶⁹ 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- Fe_2O_3 com coeficiente de temperatura negativo, **Cerâmica** 54, 443-450, (2008).
- ⁷⁰ BEHERA, B.; NAYAK, O.; CHOUDHARY, R., N., P.; Impedance Spectroscopy Study of $\text{NaCa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Ceramics, **Moder. Physcs Letters B**, 23, 97-109 (2009).
- ⁷¹ LANFREDI, S.; PALACIO, G.; BELLUCCI, F., S., COLIN, C., V.; NOBRE, M., A., L.; Thermistor behaviour and electric conduction analysis of Ni-doped niobate ferroelectric: the role of multiple β parameters, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 45, 13p (2012).
- ⁷² GANGULY, P.; JHA, A., K.; Structural, Dielectric and Electrical Properties of $\text{CaBa}_4\text{SmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ Ferroelectric Ceramic; **Bull. Mater. Sci.**, 34, 907–914, (2011).
- ⁷³ WEI, L.; YANG, Z.; GU, R.; YAN, X.; LI, Y.; Effect of LiSbO_3 on the Phase Structure, Microstructure and Electric Properties of $\text{Sr}_{0,53}\text{Ba}_{0,47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Ceramics, **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 7247–7252, (2011).

- ⁷⁴ WEI, L.; YANG, Z.; HAN, X.; LI, Z.; Structures, Dielectric and Ferroelectric Properties of $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Lead-Free Ceramics, **Journal of Materials Research**, 27, 979-984, (2012).
- ⁷⁵ ZHANG, J.; WANG, G.; GAO, F.; MAO, C.; CAO, F.; DONG, X.; Influence of Sr/Ba Ratio on the Dielectric, Ferroelectric and Pyroelectric Properties of Strontium Barium Niobate Ceramics, **Ceramics International** 39, 1971–1976, (2012).
- ⁷⁶ LI, J.; PU, Y.; WHANG, Z.; DAI, J.; Effect of BaTiO_3 Addition on the Microstructure and Relaxor Ferroelectric Properties of $\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Ceramics, **Ceramics International** 38, 6699–6704, (2012).
- ⁷⁷ BELBOUKHARI, A.; ABKHAR, Z.; GAGOU, Y.; BELHADI, J., ELMOZNINE, R.; MEZZANE, D.; MARSSI, M., E.; LUK'YANCHUK, I.; Dielectric Properties and Relaxation Phenomena in the Diffuse Ferroelectric Phase Transition in $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Ceramic, **Eur. Phys. J. B** 85, 215, (2012).
- ⁷⁸ LI, K., ZHU, X., L.; LIU, X., Q.; CHEN, X., M.; Effects of Ca-substitution on Structural, Dielectric, and Ferroelectric Properties of $\text{Ba}_5\text{SmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ Tungsten Bronze Ceramics, **Applied Physics Letters** 101, 042906 (2012).
- ⁷⁹ ZARBIN, A., J., G. ; Química de (Nano)Materiais, **Quim. Nova**, Vol. 30, 1469-1479, (2007).
- ⁸⁰ NEVES, R., B., S.; Nanotecnologia Aplicada à Indústria de Alimentos: O uso de Biossensores, Seminário apresentado ao Programa de PósGraduação em Ciência Animal da Escola de Veterinária e Zootecnia da Universidade Federal de Goiás, (2011).
- ⁸¹ ALBUQUERQUE, A., S.; ARDISSON, J., D.; MACEDO, W., A., A.; A Study of Nanocrystalline NiZn -ferrite- SiO_2 Sythesized by Sol-Gel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**; 192, 277-280, (1999).
- ⁸² ANILKUMAR, P., S.; Low Temperature Synthesis of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Powder and its Characterization; **Materials Letters**; 27, 293-296, (1996).
- ⁸³ XUAN, Y.; LI, Q.; YANG, G.; Synthesis and Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite Nanoparticles; **Journal of magnetism and magnetic materials**; 312, 464-469, (2007).
- ⁸⁴ Costa, A., C., F., M.; Morelli, M., R.; Kiminami, R., H., G., A.; Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização; **Cerâmica**; 49, 133-140, (2003).
- ⁸⁵ PASCHOALINO, M., P., MARCONE, G., P., S., JARDIM, W., F.; Os Nanomateriais e a Questão Ambiental, **Quim. Nova**, 33, 421-430, (2010).
- ⁸⁶ 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 – SP, UNESP, Presidente Prudente, 2011.

-
- ⁸⁷ POUL, L., JOUINI, N., FIÉVET, F.; Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal) Zinc, Cobalt, and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study; **Chem. Mater.** 12, 3123-3132, (2000).
- ⁸⁸ LI, C., CAI, W., CAO, B., SUN, F., LI, Y., KAN, C., ZHANG, L., Mass Synthesis of Large, Single-Crystal Au Nanosheets Based on a Polyol Process ,**Adv. Funct. Mater.**, 16, 83–90, (2006).
- ⁸⁹ SUN, Y.; YIN, Y.; MAYERS, B. T.; HERRICKS, T.; XIA, Y. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly (vinyl pyrrolidone), **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4736-4745, 2002.
- ⁹⁰ FELDMAN C. Polyol - Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials, **Solid State Science**, v. 7, p. 868-873, 2005.
- ⁹¹ VIVEKANANGHAN, S.; VENKATESWARLU, M.; SATYANARAYANA, N. Effect of Ethylene Glycol on Polyacrylic Acid based Combustion Process for the Synthesis of Nano-cristalline Nickel Ferrite (NiFe₂O₄), **Materials Letters**, v. 58, p. 2717-2720, 2004.
- ⁹² XU, Y.; HUANG, G.; LONG, H. Synthesis of Lanthanum Aluminate via the Ethylenediaminetetraacetic Acid Gel Route, **Ceramics International**, v. 29, p. 837-840, 2003.
- ⁹³ BRITO, R.; TREMONT, R.; CABRERA, C., R.; Electron Transfer Kinetics Across Derivatized Self-Assembled Monolayers on platinum: a Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study; **Journal of Electroanalytical Chemistry**; 574, 15–22, (2004).
- ⁹⁴ Boukamp; B., A.; **Equivalent circuit—EQUIVCRT Program-Users Manual.** *University of Twente – Holand*, v.3, p.97, (1989).
- ⁹⁵ MCDONALD, J., R.; **Impedance Spectroscopy**; Nova Iorque, Jonh Wiley & Sons, 1987.
- ⁹⁶ LANFREDI, S.; **Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Impedância das Cerâmicas de NaNbO₃ e das Soluções Sólidas Na_{1-x}Li_xNbO₃ e Na_{1-x}K_xNbO₃**, 1998. 293f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de São Carlos - São Carlos-SP, 1998.
- ⁹⁷ LANFREDI, S. **Preparação por via úmida, caracterização e estudo das propriedades elétricas dos metaniobatos de Lítio, de Sódio e de Potássio**. 1993. 210 f. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.

-
- ⁹⁸ DANTAS, S. A.; LANFREDI, S.; SALMAZO, L.; O.; LIMA, A., R., F.; NOBRE, M., A., L.; Crystallographic Properties of $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Synthesized by Modified Polyol Method, In: **54º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2010, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- ⁹⁹ GUTIÉRREZ, J., B.; GARCÍA, A., J., S.; LÓPEZ, H., F.; Synthesis of Silver Nanocrystals by a Modified Polyol Method; Journal of Applied Polymer Science, **107**, 45, (2007).
- ¹⁰⁰ VOLANTI, D., P.; Estudo do grau de ordem-desordem no $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ pela influência do íon Eu^{3+} e tratamento térmico por microondas. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007. Dissertação de Mestrado.
- ¹⁰¹ THAYER, R. L., RANDALL, C., A., TROLIER-MCKINSTRY, S.; Medium Permittivity Bismuth Zinc Niobate Thin Film Capacitors, **J. of Applied Physics**, **94**, 1941-1947, (2003).
- ¹⁰² REN, W., TROLIER-MCKINSTRY, S., RANDALL, C., A., SHROUT, T., R.; Bismuth Zinc Niobate Pyrochlore Dielectric Thin Films for Capacitive Applications, **J. of Applied Physics**, **89**, 767-774, (2001).
- ¹⁰³ HUO, S., X., YUAN, S., L., QIU, Y., MA, Z., Z., WANG, C., H., Crystal structure and multiferroic properties of $\text{BiFeO}_3\text{--Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ solid solution ceramics prepared by Pechini method, **Materials Letters**, **68**, 8, (2011).
- ¹⁰⁴ ZAKI, T., KABEL, K., I., HASSAN, H., Preparation of high pure $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles at low temperatures using Pechini method, **Ceramics International**, (2011).
- ¹⁰⁵ CUNHA, F., A., P.; **Ferritas de Níquel como Catalisadores para Reação de Combustão do Metano na Modelagem para Aplicação em Combustores de Gás Natural**; Tese (Doutorado) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2009.
- ¹⁰⁶ CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D.; **Análise Instrumental**, Chile, Interciência. 2000.
- ¹⁰⁷ COLTHUP, N., B.; DALY, L., H.; WIBERLEY, S., E.; **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, Estados Unidos, Academic Press. 2010.
- ¹⁰⁸ STUART, H., B.; **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**; Austrália, John Wiley and Sons, 2004.
- ¹⁰⁹ EWING, G., W.; **Métodos Instrumentais de Análise Química**, Estados Unidos, Edgard Blucher LTDA. 1972.
- ¹¹⁰ CARVAJAL, J. R. An introduction to the program FullProff 2000 (version March. 2010), **Setup_FullProff_Suite_Mar10.exe**. Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay, FRANCE. Plataforma Windows.

-
- ¹¹¹ MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy emphasizing solid material and systems**. New York, Wiley Interscience, 1987.
- ¹¹² LANFREDI, S.; RODRIGUES, A., C., M.; Impedance Spectroscopy Study of the Electrical Conductivity and Dielectric Constant of Polycrystalline LiNbO_3 , **J. Appl. Phys.** 86, 2215-2219, (1999).
- ¹¹³ GIBSON, I., R.; BONFIELD, W.; Novel Synthesis and Characterization of an AB-type Carbonate-Substituted Hydroxyapatite, **J. Biom. Mat. Research**, 59, 697-708, (2001).
- ¹¹⁴ SILVA, D.; DEBACHER, N., A. ; JUNIOR, A., B., C.; ROHERS, F.; Caracterização Físico-Química e Microestrutural de Conchas de Moluscos Bivalves Provenientes de Cultivos da Região Litorânea da Ilha de Santa Catarina; **Quim. Nova**, 33, 1053-1058, (2010).
- ¹¹⁵ 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.
- ¹¹⁶ LANFREDI, S.; FOLGUERAS-DOMÍNGUES, S.; RODRIGUES, A. C. M. Preparation of LiNbO_3 Powder from the Thermal Decomposition of a Precursor Salt Obtained by an Evaporative Method. **J. Mater. Chem.** v. 5, p. 1957, 1995.
- ¹¹⁷ FARREL, F.J.; MARONI, V. A.; SPIRO, T.G.; **Inorganic Chemistry**, No. 12, 2638–2642 (1969).
- ¹¹⁸ JEHNG, J. M.; WACHS, I. E.; Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides, **Chemistry of Materials**, 3, No. 1, 100–107 (1991).
- ¹¹⁹ LANFREDI, S., GÊNOVA, D., H., M., BRITO, I., A., O., LIMA, A., R., F., NOBRE, M., A., L., Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder, **Journal of Solid State Chemistry**, 184, 990, (2011).
- ¹²⁰ LANFREDI, S.; BRITO, I., A., O.; POLINI, C.; NOBRE, M., A., L.; Deriving The Magnitude Of Niobium Off-Center Displacement In Ferroelectric Niobates From Infrared Spectroscopy, **Journal of Applied Spectroscopy**, 79, 254-260, (2012).
- ¹²¹ Jade 8 Plus, XRD Pattern Processing, Identification & Quantification, *Materials Data, Inc.*, Copyright®, 1995-2007.
- ¹²² LIMA, R., J., C., M, A., J., D., CASTRO, S., F., L., GONÇALVES, J., R., S., OLIVEIRA, A., B., SASAKI, J., M., FREIRE, T., C., Taninos Hidrolisáveis em Bixa orellana L, **Qui. Nova**, 29, 507, (2006).

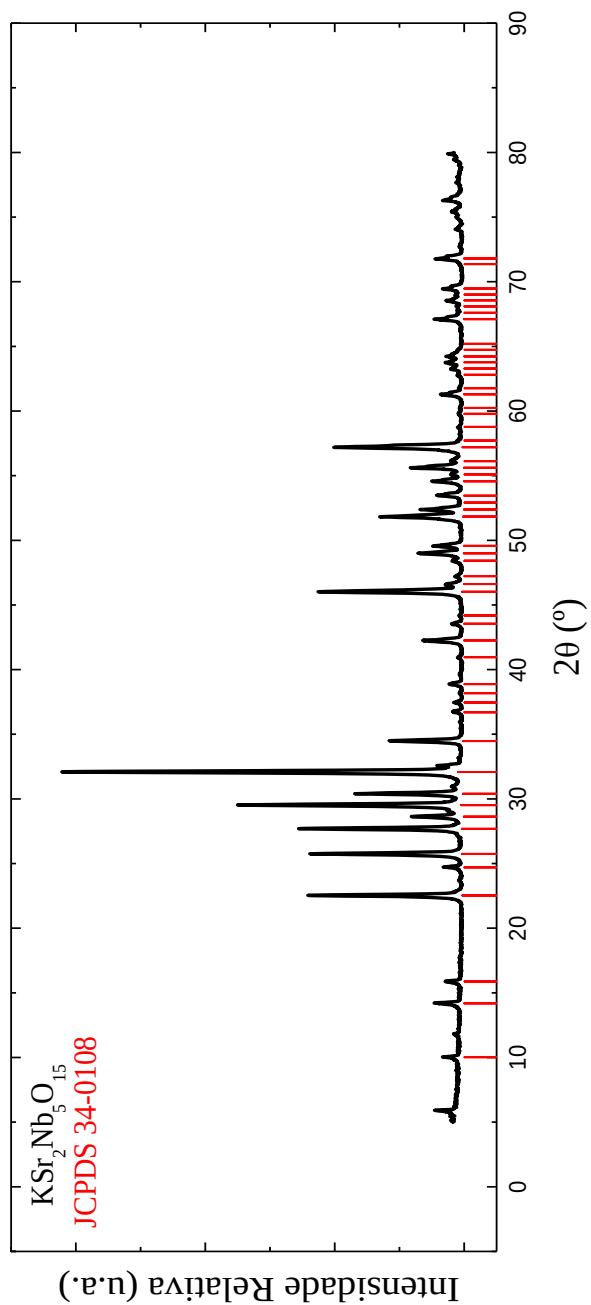
- ¹²³ MULINARI, D., R., SILVA, G., L., J., P., SILVA, M., L., C., P., Adsorção de Íons Dicromato nos Compósitos Celulose/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Preparados Pelos Métodos da Precipitação Convencional e em Solução Homogênea, **Qui. Nova**, **29**, 496, (2006).
- ¹²⁴ LANFREDI, S., TRINDADE, L., R., BARROS, A., R., FEITOSA, N., R., NOBRE, M., A., L., Síntese e Caracterização Estrutural do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB, **Cerâmica**, **51**, 151, (2005).
- ¹²⁵ JCPDS – International Centre for Diffraction Data. **PCPDFWIN v. 2.1** . Copyright© JCPDS-ICDD. 2000.
- ¹²⁶ LIMA, A., R., F.; **Efeito De Metais De Transição Sobre A Polarização Espontânea Na Estrutura Cristalina De Nanopós Da Família Tungstênio Bronze**; Dissertação (Mestrado), Mestre em Química Aplicada - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-Pr, (2011).
- ¹²⁷ MIKARO, C.; GENOVA, D., H., M.; NOBRE, M., A., L.; LANFREDI, S.; Contribuição Das Ligações Nióbio-Oxigênio Na Distorção Octaedral em Niobato de Potássio e Estrôncio Dopado com Níquel, In: 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu, PR, Bra.
- ¹²⁸ MORAES, P., G., P.; PALACIO, G.; LIMA, A., R., F.; LANFREDI, S.; NOBRE, M., A., L.; Caracterização Estrutural De Nanopós De Niobatos De Estrôncio E Potássio Dopados Com Níquel, In: 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais , Joinville, SC, Brasil, 2012.
- ¹²⁹ NOBRE, M., A., L.; LONGO, E.; LEITE, E., R.; VARELA, J., A.; Synthesis and Sintering of Ultra Fine NaNbO_3 Powder by Use of Polymeric Precursors; **Materials Letters**; **28**, 2 15-220, (1996).
- ¹³⁰ POLINI, C.; LIMA, A., R., F.; DANTAS, S., A.; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S.; Evolução do Tamanho de Cristalito em Nanopós de Niobato de Sódio e Estrôncio Dopado com Níquel. **Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Guarujá – SP, 2009.
- ¹³¹ AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J., **The Powder Method in X-Ray Crystallography**, McGraw-Hill, 1958.
- ¹³² MELO, D., S.; **Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas e da Natureza de João Pessoa – PB. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- ¹³³ DANTAS, S., A.; LIMA, A., R., F.; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S.; Análise Cristalográfica e Efeito da Dopagem com Cátions Ferro Sobre a Cerâmica $\text{Sr}_2\text{Na}(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ com Estrutura Tetragonal Tungstênio Bronze. **Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Guarujá – SP, 2009.
- ¹³⁴ WILLIAMSOM, G. K.; HALL, W. H., X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22-31, 1953.

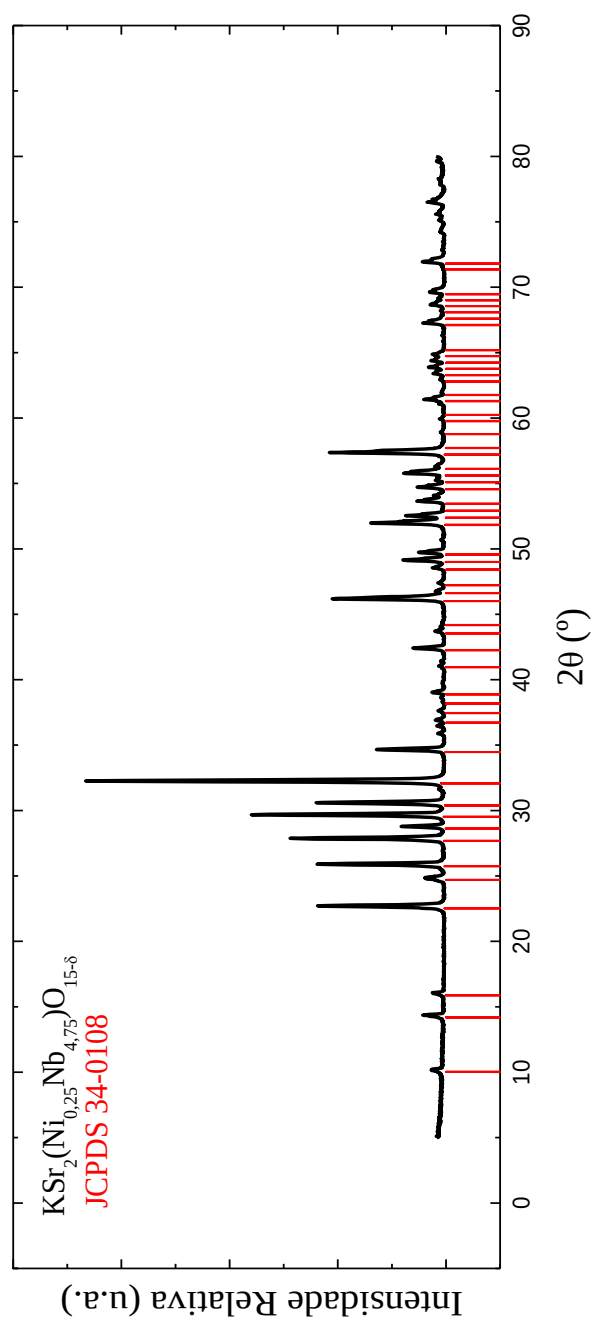
- ¹³⁵ ZHANG, Y. W.; SUN, X.; XU, G.; YAN, C., H.; Doping effects of Yb³⁺ on the crystal structures, nanoparticle properties and electrical behaviors of ZrO₂ derived from a facile urea-based hydrothermal route. **Solid State Sciences** 6, 523–531, (2004).
- ¹³⁶ GONÇALVES, N., S.; CARVALHO, J., A.; LIMA, Z., M.; SASAKI, J., M.; Size-Strain Study of NiO nanoparticles by X-Ray powder diffraction line broadening. **Material Letters**, 72, 36-38, (2012).
- ¹³⁷ WANG, W.; WANG, Y.; HUANG, W.; ZOU, B.; KHAN, Z., S.; ZHAO, Y.; YANG, J.; CAO, X.; Influence of CeO₂ addition on crystal growth behavior of CeO₂–Y₂O₃–ZrO₂ solid solution. **Ceramics International** 38, 2087–2094, (2012).
- ¹³⁸ RAI, R.; COONDOO, I.; RANI, R.; BDIKIN, I.; SHARMA, S.; KHOLKIN, A., L.; Impedance Spectroscopy and Piezoresponse Force Microscopy Analysis of Lead-Free (1 - x) K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ - xLiNbO₃ Ceramics; **Current Applied Physics**; 13, 430-440, (2013).
- ¹³⁹ BOUKAMP, B. A. - **Manual de instruções: Equivalent circuit - EQUIVCRT Program**, v. 3, University of Twente-Holand, Enschede, p. 97, 1989.
- ¹⁴⁰ FRECHERO, M., A.; ROCCI, M.; SCHMIDT, R.; DÍAZ-GUILLÉN, M., R.; DURÁ, O., J.; RIVERA-CALZADA, A.; SANTAMARIA, J.; LEON, Y., C.; Caracterización Eléctrica De Fronteras De Grano en Conductores Iónicos Mediante Medidas de Espectroscopia de Impedancias en un Bicristal, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 51, 13-18, (2012).
- ¹⁴¹ LANFREDI, S.; NOBRE, M., A., L.; Negative Temperature Coefficient Thermistor Based on Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ Ceramic: An Oxide Semiconductor at High Temperature, **Appl. Phys. Lett.**, 82, 2284-2286 (2003).
- ¹⁴² COLE, KENNETH S.; COLE, ROBERT H. Dispersion and absorption in dielectrics: I. Alternating current characteristics. **Journal of Chemical Physics**, 9, 341–351, (1941).
- ¹⁴³ LANFREDI, S.; NOBRE, M., A., L.; Ferroelectric State Analysis in Grain Boundary of Na_{0.85}Li_{0.15}NbO₃ Ceramic, **J. Appl. Phys.**, 93, 5557-5562, (2003).
- ¹⁴⁴ SUMAN, C., K.; PRASAD, K.; CHOUDHARY, R., N., P.; Impedance Analysis of Pb₂Sb₃LaTi₅O₁₈ Ceramic; **Mater. Sci.**; 27, 547-553; (2004).
- ¹⁴⁵ LANFREDI, S.; NOBRE, M., A., L.; Grain Boundary Electric Characterization of Zn₇Sb₂O₁₂ Semiconducting Ceramic: A Negative Temperature Coefficient Thermistor, **J. Appl. Phys.**, 93, 5576-5582, (2003).
- ¹⁴⁶ CHUNG, I.; SONG, J., H.; IM, J.; ANDROULAKIS, J.; MALLIAKAS, C., D.; LI, H.; FREEMAN, A., J.; KENNEY, J., T.; KANATZIDIS, M., G.; CsSnI₃: Semiconductor or Metal? High Electrical Conductivity and Strong Near-Infrared Photoluminescence from a Single Material. High Hole Mobility and Phase-Transitions; **J. Am. Chem. Soc.** 134, 8579–8587, (2012).

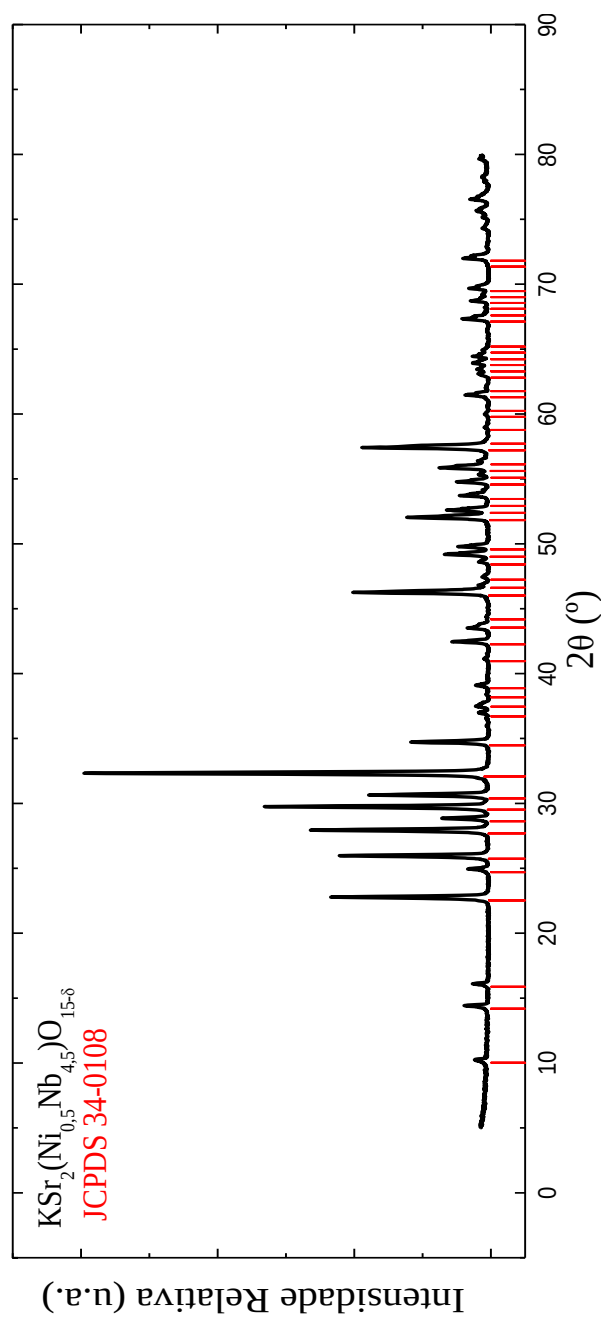
-
- ¹⁴⁷ YASUKAWA, M.; SHIGA, Y.; KONO, T.; Electrical Conduction and Thermoelectric Properties of Perovskite-Type $\text{BaBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$. **Solid State Communications**, 152, 964–967, (2012).
- ¹⁴⁸ D'YACHENKO, O., G.; ISTOMIN, S., Y.; ABAKUMOV, A., M., ANTIPOV, E., V.; Synthesis, structure, and properties of mixed niobium(IV,V) oxides, **Inorg. Mater.** 36, 247-259 (2000).
- ¹⁴⁹ DASGUPTA, N.; KRISHNAMOORTHY, R.; JACOB, K., T.; Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$), **Mater. Sci. Eng. B** 90, 278-286 (2002).
- ¹⁵⁰ KE, Q., LOU, X.; WANG, Y.; WANG, J.; Oxygen-vacancy-related relaxation and scaling behaviors of $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_3$ ferroelectric thin films, **Phys. Rev. B** 82, 024102-7 (2010).
- ¹⁵¹ NIKLASSON, G., A.; NORLING, A., K.; BERGGREN, L.; Charge Transport Between Localized States in Lithium-Intercalated Amorphous Tungsten Oxide; **Journal of Non-Crystalline Solids**; 353, 4376–4379, (2007).
- ¹⁵² PADHEE, R.; DAS, P., R.; PARIDA, B., N.; CHOUDHARY, R., N., P.; Electrical and Pyroelectric Properties of Lanthanum Based Niobate; **J. Phys. Chem. Sol.**; 74, 377–385, (2013).
- ¹⁵³ BURNS, G.; O'KANE, D., F.; GIESS, E., A.; SCOTT, B., A.; Ferroelectric Properties OF THE $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ - LaNb_3O_5 System; **Solid State Communications**; 6, 223-226, (1968).
- ¹⁵⁴ NOBRE, M., A., L.; LANFREDI, S.; Dielectric properties of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ Ceramics at High Temperature; **Materials Letters**; 47, 362–366, (2001).
- ¹⁵⁵ Y.B. Yao, C.L. Mak; Effects of Ca-Dopant on the Pyroelectric, Piezoelectric and Dielectric Properties of $(\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ Ceramics; **Journal of Alloys and Compounds**; 544, 87–93, (2012).
- ¹⁵⁶ NOBRE, M., A., L.; LANFREDI, S.; Dielectric spectroscopy on $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ceramic: an approach based on the complex impedance; **J. Phy. Chem. Sol.**; 64, 2457–2464, (2003).
- ¹⁵⁷ Gênova, D., H., M.; Mikaro, C.; NOBRE, M., A., L.; LANFREDI, S.; Correlação Entre Perdas Dielétricas e Distorção Estrutural da Cerâmica de Niobato de Estrôncio e Potássio Dopado Com Níquel; In: 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 30 de maio a 02 de junho de 2010, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

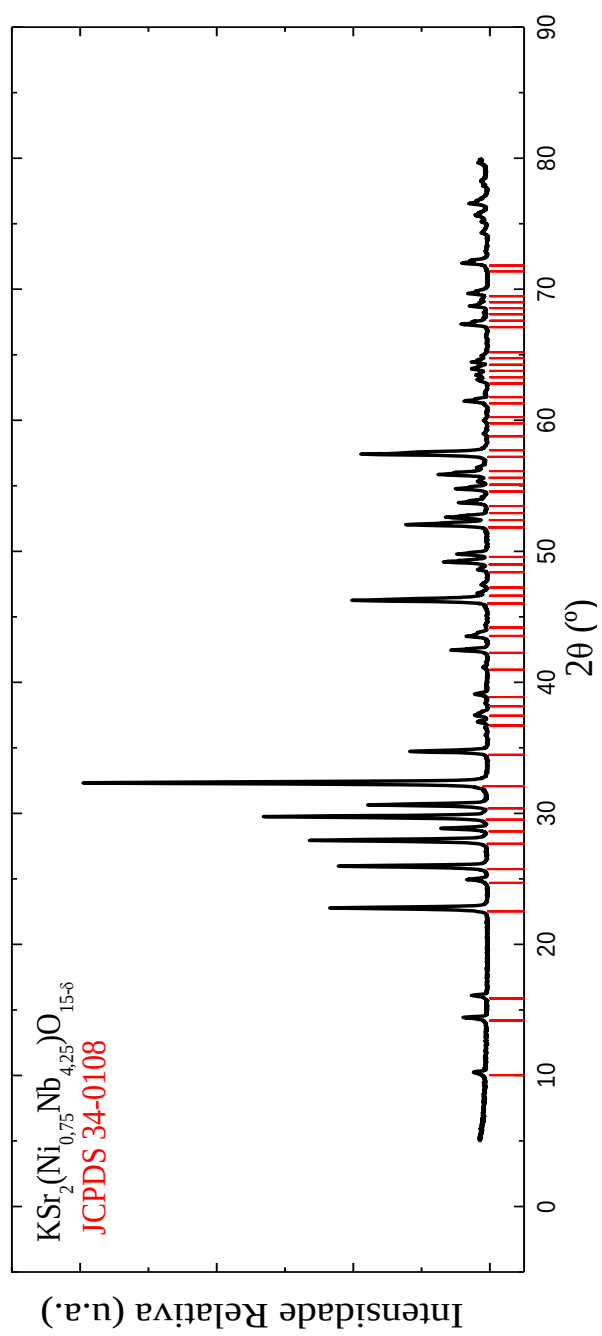
ANEXOS

Difratogramas de raios X da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 0,25; 0,5$ e $0,75$ calcinados a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas em atmosfera de O_2 .

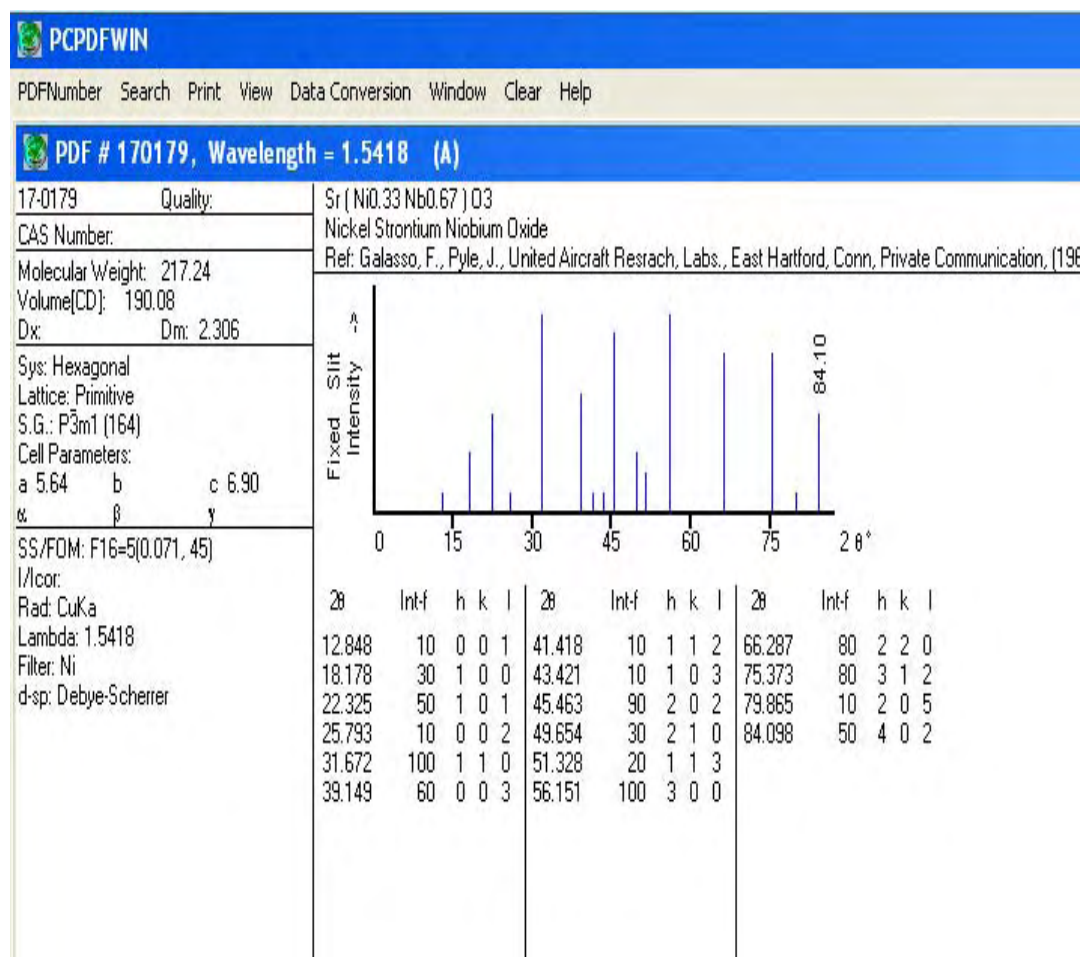








Ficha JCPDS da estrutura $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$ (17-0179)



Refinamento de posição atômica da fase secundária do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ calcinados a 1150 °C por 21 hora.

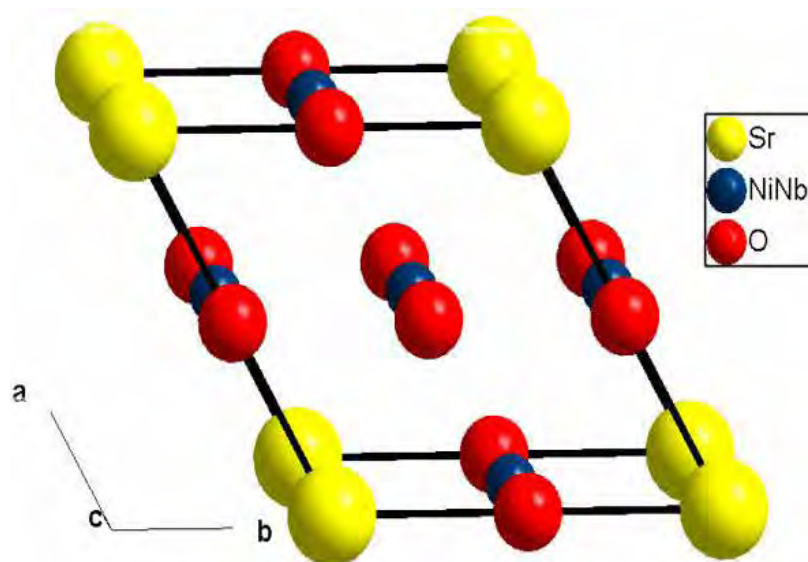


Figura Anexo 4: Representação esquemática da fase secundária da estrutura TB do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ de estequiometria $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$.

Tabela Anexo 1: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	Biso ($\text{\AA}^2$)	P
Sr (1)	2 ^a	0	0	0,01241(4)	1,480 (13)	0,25
K (2)	4c	0,17195(2)	0,67195(2)	-0,00180(6)	3,860 (2)	0,25
Sr (2)	4c	0,17195(2)	0,67195(2)	-0,00180(6)	3,860 (2)	0,25
Nb (1)	2b	0	1/2	1/2	2,104(12)	0,25
Nb (2)	8d	0,07579(16)	0,21271(16)	0,49817(4)	1,106(9)	1
O (1)	8d	0,14055(10)	0,06940(10)	0,56157(6)	1,000(1)	1
O (2)	8d	0,34626(9)	0,00350(7)	0,56791(6)	1,420(3)	1
O (3)	8d	0,07077(11)	0,20842(10)	0,05978(6)	1,420(3)	1
O (4)	4c	0,28112(8)	0,78112(8)	0,43375(7)	1,420(3)	1/2
O (5)	2b	0	1/2	0,08683(10)	1,420(3)	0,25

Tabela Anexo 2: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	Biso ($\text{\AA}^2$)	P
Sr (1)	2a	0	0	0	5,772(22)	0,25
K (2)	4c	0,17307(4)	0,67307(4)	-0,02956(5)	6,657(3)	0,25
Sr (2)	4c	0,17307(4)	0,67307 (4)	-0,02956(5)	6,657(3)	0,25
Ni (1)	2b	0	1/2	0,47230(0)	10,712(2)	0,25
Nb (1)	2b	0	1/2	0,47230(0)	10,712(2)	0,20
Nb (2)	8d	0,07763(3)	0,21397(2)	0,48575(4)	0,467(10)	0,80
O (1)	8d	0,13875(12)	0,06103(13)	0,56427(6)	0,998(1)	1
O (2)	8d	0,32037(15)	-0,00370(11)	0,58715(5)	0,994(3)	1
O (3)	8d	0,07995(14)	0,19493(12)	1,88098(11)	0,994 (3)	1
O (4)	4c	0,30064(12)	0,80064(12)	0,39552(8)	0,994(3)	1/2
O (5)	2b	0	1/2	0,93595(16)	0,994(3)	0,25

Tabela Anexo 3: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	Biso ($\text{\AA}^2$)	P
Sr (1)	2a	0	0	0	4,815(21)	0,25
K (2)	4c	0,17181(4)	0,67182 (4)	-0,00199(6)	6,853(3)	0,25
Sr (2)	4c	0,17181(4)	0,67182 (4)	-0,00199(6)	6,853(3)	0,25
Ni (1)	2b	0	1/2	0,47230(0)	10,169(2)	0,25
Nb (1)	2b	0	1/2	0,47230(0)	10,169(2)	0,20
Nb (2)	8d	0,07667(3)	0,21361(2)	0,46760(4)	0,497(10)	0,80
O (1)	8d	0,13123(12)	0,06963(12)	0,53970(5)	0,990(1)	1
O (2)	8d	0,32192(15)	-0,00497(11)	0,38266(6)	0,963(3)	1
O (3)	8d	0,08248(14)	0,20001(13)	1,07678(5)	0,963 (3)	1
O (4)	4c	0,30462(12)	0,80462(12)	0,39795(8)	0,963(3)	1/2
O (5)	2b	0	1/2	1,02906(17)	0,963(3)	0,25

Tabela Anexo 4: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	Biso ($\text{\AA}^2$)	P
Sr (1)	2a	0	0	-0,03490(6)	-4,739(10)	0,25
K (2)	4c	0,17061(4)	0,67061 (4)	0,01756(6)	-2,599(10)	0,25
Sr (2)	4c	0,17061(4)	0,67061 (4)	0,01756(6)	-2,599(10)	0,25
Ni (1)	2b	0	1/2	1/2	-4,168(10)	0,25
Nb (1)	2b	0,07495(3)	0,21154(3)	0,49297(5)	-4,814(10)	0,20
Nb (2)	8d	0,07495(3)	0,21154(3)	0,49297(5)	-4,814(10)	0,80
O (1)	8d	0,13561(23)	0,06824(23)	0,43018(17)	0,995(2)	1
O (2)	8d	0,33754(20)	0,00262(14)	0,40194(9)	-2,649(10)	1
O (3)	8d	0,08493(22)	0,20867(19)	-0,07638(10)	-2,649(10)	1
O (4)	4c	0,28427(16)	0,78427(16)	0,52528(18)	-2,649(10)	1/2
O (5)	2b	0	1/2	0,02363(21)	-2,649(10)	0,25

Tabela Anexo 5: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	Biso ($\text{\AA}^2$)	P
Sr (1)	2a	0	0	0,01301(6)	0,843(7)	0,25
K (2)	4c	0,17100(4)	0,67100 (4)	0,04749(6)	3,061(7)	0,25
Sr (2)	4c	0,17100(4)	0,67100 (4)	0,04749(6)	3,061(7)	0,25
Ni (1)	2b	0	1/2	1/2	-1,914(6)	0,25
Nb (1)	2b	0	1/2	1/2	-1,914(6)	0,05
Nb (2)	8d	0,07613(2)	0,21219(2)	0,53308(4)	-0,380(6)	0,950
O (1)	8d	0,12645(13)	0,07306(13)	0,57812(8)	0,985(1)	1
O (2)	8d	0,34796(13)	0,00800(0)	0,53246(10)	1,842(7)	1
O (3)	8d	0,06652(14)	0,21770(15)	0,10810(6)	1,842 (7)	1
O (4)	4c	0,28172(13)	0,78172(13)	0,60752(9)	1,842 (7)	1/2
O (5)	2b	0	1/2	0,02700(0)	1,842 (7)	0,25

Tabela Anexo 6: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para a fase secundária $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	Biso ($\text{\AA}^2$)	P
Sr (1)	1a	0	0	0	0,000	0,02083
Ni (1)	3f	1/2	1/2	1/2	0,000	0,00694
Nb (1)	3f	1/2	1/2	1/2	0,000	0,01390
O (1)	3e	1/2	1/2	0	0,000	0,06250

Tabela Anexo 7: Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{4,5})\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12 hora em atmosfera de oxigênio.

[Ni²⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(Ni_{0,5}Nb_{4,5})O_{15-δ}) - Átomo: Ni(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Ni—O(1)	Ni ^ξ —O(2)	Ni ^ξ —O(3)	Ni ^ξ —O(4)	Ni ^ξ —O(5)	Ni—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1285	2,0193	2,0193	2,0193	2,0193	1,9941
[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(Ni_{0,5}Nb_{4,5})O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1285	2,0193	2,0193	2,0193	2,0193	1,9941
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(Ni_{0,5}Nb_{4,5})O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,2755	2,1357	2,0292	1,9593	1,9793	2,0093

ξ Átomos no plano central do octaedro

Tabela Anexo 8: Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12 hora em atmosfera de oxigênio.

[Ni²⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15-δ}) - Átomo: Ni(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Ni—O(1)	Ni ^ξ —O(2)	Ni ^ξ —O(3)	Ni ^ξ —O(4)	Ni ^ξ —O(5)	Ni—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,8826	1,8795	1,8795	1,8795	1,8795	2,0395
[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,8826	1,8795	1,8795	1,8795	1,8795	2,0395
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,2355	2,1357	2,0292	1,9593	1,9793	2,0893

ξ Átomos no plano central do octaedro

Tabela Anexo 9: Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12 hora em atmosfera de oxigênio.

[Ni²⁺(1)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$) – Átomo: Ni(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Ni—O(1)	Ni ^ξ —O(2)	Ni ^ξ —O(3)	Ni ^ξ —O(4)	Ni ^ξ —O(5)	Ni—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0731	1,9029	1,9029	1,9029	1,9029	1,8607
[Nb(1)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0731	1,9029	1,9029	1,9029	1,9029	1,8607
[Nb(2)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,2661	1,9926	2,1537	1,8540	1,9963	1,9807

ξ Átomos no plano central do octaedro