

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Propriedades Elétricas e Estruturais do Niobato de Potássio e
Estrôncio Obtido pelo Método de Pechini”**

Alan Rogério Ferreira Lima*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Emerson Rodrigues de Camargo

*** Bolsista CAPES**

São Carlos - SP
2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

L732pe

Lima, Alan Rogério Ferreira.

Propriedades elétricas e estruturais do niobato de potássio e estrôncio obtido pelo método de Pechini / Alan Rogério Ferreira Lima -- São Carlos : UFSCar, 2015.
114 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Físico-química. 2. Propriedades elétricas. 3. Cerâmica eletrônica. 4. Novas tecnologias. I. Título.

CDD: 539 (20^a)



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Alan Rogério Ferreira Lima, realizada em 19/06/2015:

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo
UFSCar

Profa. Dra. Fabíola Manhas Verbi Pereira
UNESP

Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambri
UFSCar

Prof. Dr. Eduardo Antonelli
Unifesp

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta
UFSCar

“Tendo Amor e Saúde, da vida eu não reclamo, amo a vida que levo, e levo a vida que amo!”

“E mesmo que meus passos sejam falsos, mesmo que os meus caminhos sejam errados, mesmo que o meu jeito de levar a vida incomode, eu sei quem sou, e sei pelo que devo lutar. Se você acha que o meu orgulho é grande, é porque nunca viu o tamanho da minha fé!”

Tião Carreiro

Dedico este trabalho

A Deus por tudo.

Aos meus pais Bernardo e Maria, minha irmã Any e meu Cunhado Gilberto por todo amor, carinho confiança, dedicação e apoio.

A minha afilhada Laura.

Aos meu Avós maternos e paternos.

A minha querida tia Angelina.

A todos meus amigos e familiares que têm caminhado comigo nos momentos mais difíceis e alegres da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo pela orientação, pelos ensinamentos e amizade.

A Profa. Dra. Silvania Lanfredi pela co-orientação, ensinamentos, amizade, discussões e sugestões na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite por disponibilizar o LIEC para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre pelas discussões e sugestões nas medidas elétricas.

A Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami (DEMa/UFSCar) por disponibilizar seu Laboratório para prensagem isostática dos corpos cerâmicos.

Ao Diego Mauricio Sandoval Cerón pelas prensagens isostáticas dos corpos cerâmicos.

Ao Ricardo Henrique Gonçalves pelas medidas de MEV e sugestões e discussões.

A CAPES pela bolsa de doutorado concedida.

Ao CNPq, FAPESP, CEPID/CDMF e ao INCTMN.

A todos do Departamento de Química da UFSCar, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).

A CBMM pela doação de insumos de nióbio.

A todos os amigos e colegas do LIEC, UFSCar e USP que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e colaboraram para o meu crescimento e aprendizado.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Localização de alguns íons ou grupamentos químicos nos diferentes sítios cristalográficos da estrutura (TB) ¹⁷	10
TABELA 1.2 - Sequência de transições de fase em estrutura tetragonal tungstênio bronze (TB) de simetria tetragonal ¹⁷	12
TABELA 1.3 - Lista de valores de constante dielétrica a 1 MHz de alguns materiais cerâmicos a 25° C com estrutura tungstênio bronze (TB).....	13
TABELA 1.4 - Lista de valores da temperatura de Curie (T _c) e da permissividade máxima (ε _{max}) de alguns materiais cerâmicos, com estrutura tungstênio bronze (TB) ⁶⁵⁻⁷⁵	20
TABELA 3.1 - Reagentes de partida utilizados na síntese dos pós do K _{1+x} Sr _{2-2x} La _x Nb ₅ O ₁₅ , K _{1+4x} Sr _{2-1,5x} Ti _x Nb _{5-x} O ₁₅ e K _{1+2x} Sr _{2-2x} La _x Nb _{5-x} Ti _x O ₁₅ (x = 0,05; 0,10 e 0,15).....	22
TABELA 3.2 - Temperaturas e tempos empregados na calcinação dos pós precursor da fase K _{1+x} Sr _{2-2x} La _x Nb ₅ O ₁₅	25
TABELA 3.3 - Porosidade aparente (P _{ap}), massa específica aparente (ρ _{ap}) e o volume aparente (V _{ap}) obtidos para os corpos cerâmicos da fase K _{1+x} Sr _{2-2x} La _x Nb ₅ O ₁₅ , K _{1+4x} Sr _{2-1,5x} Ti _x Nb _{5-x} O ₁₅ e K _{1+2x} Sr _{2-2x} La _x Nb _{5-x} Ti _x O ₁₅ (x = 0,05; 0,10 e 0,15).....	28
TABELA 3.4 - Deslocamento atômico, temperatura de Curie e polarização espontânea de alguns compostos ferroelétricos ⁸⁶	32
TABELA 4.1 - Domínio de coerência cristalográfica para o pó precursor da fase K _{1+x} Sr _{2-2x} La _x Nb ₅ O ₁₅ tratado termicamente entre 600-1100°C.....	39
TABELA 4.2 - Dados cristalográficos e índices de refinamento do composto monofásico K _{1+x} Sr _{2-2x} La _x Nb ₅ O ₁₅ calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.....	41
TABELA 4.3 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o K _{1+x} Sr _{2-2x} La _x Nb ₅ O ₁₅ calcinado a 1100°C por 10 horas.....	42
TABELA 4.4 - Distâncias interatômicas e ângulos das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do K _{1+x} Sr _{2-2x} La _x Nb ₅ O ₁₅ tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar.....	45

TABELA 5.1 - Índices de refinamento obtido para os compostos monofásicos de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar	60
TABELA 5.2 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNLa0,05 calcinado a 1100°C por 10 horas	63
TABELA 5.3 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNLa0,10 calcinado a 1100°C por 10 horas	63
TABELA 5.4 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNLa0,15 calcinado a 1100°C por 10 horas	64
TABELA 5.5 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNTi0,05 calcinado a 1100°C por 10 horas.....	64
TABELA 5.6 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNTi0,10 calcinado a 1100°C por 10 horas.....	65
TABELA 5.7 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNTi0,15 calcinado a 1100°C por 10 horas.....	65
TABELA 5.8 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNLT0,05 calcinado a 1100°C por 10 horas	66
TABELA 5.9 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNLT0,10 calcinado a 1100°C por 10 horas	66
TABELA 5.10 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNLT0,15 calcinado a 1100°C por 10 horas	67
TABELA 5.11 - Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNLa0,05 tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar	70
TABELA 5.12 - Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNLa0,10 tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar	70
TABELA 5.13 - Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNLa0,15 tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar	70

- TABELA 5.14 - Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNTi_{0,05} tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar 71
- TABELA 5.15 - Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNTi_{0,10} tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar 71
- TABELA 5.16 - Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNTi_{0,15} tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar 71
- TABELA 5.17 - Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNLT_{0,05} tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar 72
- TABELA 5.18 - Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNLT_{0,10} tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar 72
- TABELA 5.19 - Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNLT_{0,15} tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar 72
- TABELA 5.20 - Ângulos de ligação obtidos para os octaedros de [Nb(I)O₆] [Nb/Ti(I)O₆] e [Nb(II)O₆] das soluções sólidas dos sistemas KSNLa, KSNTi e KSNLT 73
- TABELA 5.21 - Dados de permissividade relativa da amostra (ϵ_A) e temperatura de Curie (T_C) obtidos para os corpos cerâmicos dos sistemas KSNLa, KSNTi e KSNLT sinterizados a 1350°C por 4 horas em atmosfera de ar 90

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 - a) Estrutura do tipo perovskita abaixo da temperatura de Curie. b) Visão lateral do octaedro BO_6 com o átomo B deslocado da posição central ao longo do eixo “c” ³¹ 6
- FIGURA 1.2 – 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) ¹⁷ 7
- FIGURA 1.3 - Representação da estrutura tipo (TB) do $\text{Ba}_4\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ no plano ab ³⁹ 10
- FIGURA 1.4 - Representação da estrutura tipo (TB) ao longo do eixo c para o $\text{Ba}_{2,15-x}\text{Na}_{0,7+x}\text{Nb}_{5-x}\text{W}_x\text{O}_{15}$ ($x = 1$) ⁴⁰ 11
- FIGURA 1.5 - Representação da estrutura tipo (TB) ao longo do eixo c para o $\text{Pb}_{0,91}\text{K}_{1,72}\text{Li}_{1,46}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ⁴¹ 11
- FIGURA 3.1 - Gráfico para o ciclo térmico, etapas de calcinação da resina precursora da $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$). 24
- FIGURA 3.2 – Gráfico para o ciclo térmico, etapas de tratamento térmico do corpo cerâmico da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$). 26
- FIGURA 4.1 – Difratogramas de raios X do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do pó precursor tratado termicamente a 500°C , 600°C e 700°C e 800°C por 2 horas, em atmosfera de ar..... 38
- FIGURA 4.2 – Difratogramas de raios X do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 900°C (KSN900), 1000°C (KSN1000) e 1100°C (KSN1100) por 2 horas, em atmosfera de ar 38
- FIGURA 4.3 – 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 1100°C por 10 horas, em atmosfera de ar 40
- FIGURA 4.4 – Representação esquemática da estrutura do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado a 1100°C por 10 horas. 43

- FIGURA 4.5 – Representação esquemática dos octaedros de NbO_6 e ângulos de ligações para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado a 1100°C por 10 horas..... 44
- FIGURA 4.6 – Espectros Raman obtidos para os pó precursores da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, tratado termicamente a (a) 600°C , (b) 700°C , (c) 800°C , (d) 900°C , (e) 1000°C e (f) 1100°C por 2 horas, em atmosfera de ar. 46
- FIGURA 4.7 – Difratoograma de raios X obtido para o corpo cerâmico de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sinterizado à 1350°C por 4h em atmosfera de ar..... 47
- FIGURA 4.8 – Espectro Raman obtido para o corpo cerâmico de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sinterizado à 1350°C por 4h em atmosfera de ar. 48
- FIGURA 4.9 – Imagem de MEV do corpo cerâmico da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sinterizado a 1350°C por 4 horas, em atmosfera de ar. 48
- FIGURA 4.10 – Constante dielétrica (ϵ_A) em função da temperatura obtida para o corpo cerâmico de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sinterizado à 1350°C por 4h em atmosfera de ar. 49
- FIGURA 4.11 – Variação de ϵ'' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a várias frequências..... 50
- FIGURA 4.12 – Variação de ϵ'' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a várias frequências..... 51
- FIGURA 4.13 – Evolução de $1/\epsilon'$ com a temperatura para o corpo cerâmico de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ na região de frequências de 10kHz..... 52
- FIGURA 4.14 – Variação da tangente de perdas do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ com a temperatura a várias frequências..... 52
- FIGURA 5.1 – Difratoogramas de raios X dos pós precursores de KSNLa , KSNTi e KSNLT calcinados a 1100°C por 10 horas em atmosfera de ar (a) $\text{KSNLa}_{0,05}$ (b) $\text{KSNLa}_{0,10}$ (c) $\text{KSNLa}_{0,15}$ (d) $\text{KSNTi}_{0,05}$ (e) $\text{KSNTi}_{0,10}$ (f) $\text{KSNTi}_{0,15}$ (g) $\text{KSNLT}_{0,05}$ (h) $\text{KSNLT}_{0,10}$ e (i) $\text{KSNLT}_{0,15}$ 54
- FIGURA 5.2 – Evolução do domínio de coerência cristalográfica (D) para os pós precursores de KSNLa , KSNTi e KSNLT calcinados a 1100°C por 10 horas em atmosfera de ar. 54
- FIGURA 5.3 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio ($\text{KSNLa}_{0,05}$) calcinado a 1100°C por 10 horas, em atmosfera de ar..... 55

- FIGURA 5.4 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNLa_{0,10}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar..... 56
- FIGURA 5.5 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNLa_{0,15}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar..... 56
- FIGURA 5.6 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNTi_{0,05}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar 57
- FIGURA 5.7 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNTi_{0,10}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar. 57
- FIGURA 5.8 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNTi_{0,15}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar. 58
- FIGURA 5.9 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNLT_{0,05}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar. 58
- FIGURA 5.10 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNLT_{0,10}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar. 59
- FIGURA 5.11 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNLT_{0,15}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar. 59
- FIGURA 5.12 – Evolução dos parâmetros de rede a e c para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100°C por 10 horas em atmosfera de ar. 61
- FIGURA 5.13 – Evolução do volume de célula unitária (V_{cel}) para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100°C por 10 horas em atmosfera de ar. 62
- FIGURA 5.14 – Representação esquemática da estrutura do KSNLa_{0,10} calcinado a 1100°C por 10 horas, em atmosfera de ar..... 68
- FIGURA 5.15 – Representação esquemática da estrutura do KSNTi_{0,10} calcinado a 1100°C por 10 horas, em atmosfera de ar..... 68

- FIGURA 5.16 – Representação esquemática da estrutura do KSNLT0,10 calcinado a 1100°C por 10 horas, em atmosfera de ar..... 69
- FIGURA 5.17 – Evolução do deslocamento no plano z (Δz) para os átomos nióbio Nb(I) e Nb(II) em função da composição para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100°C por 10 horas, em atmosfera de ar..... 74
- FIGURA 5.18 – Evolução do volume de médio dos octaedros $V_{Nb(I)}$ e $V_{Nb(II)}$ para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100°C por 10 horas em atmosfera de ar..... 74
- FIGURA 5.19 – Evolução da evolução da polarização espontânea estrutural P_s em função da composição para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100°C por 10 horas, em atmosfera de ar..... 75
- FIGURA 5.20 – Espectros Raman em função da composição para os pós precursores do sistema KSNLa calcinados a 1100°C por 10 horas, em atmosfera de ar..... 76
- FIGURA 5.21 – Espectros Raman em função da composição para os pós precursores do sistema KSNTi calcinados a 1100°C por 10 horas, em atmosfera de ar..... 77
- FIGURA 5.22 – Espectros Raman em função da composição para os pós precursores do sistema KSNTi calcinados a 1100°C por 10 horas, em atmosfera de ar..... 77
- FIGURA 5.23 – Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNLa0,05 sinterizado à 1350°C por 4 horas em atmosfera de ar..... 80
- FIGURA 5.24 – Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNLa0,10 sinterizado à 1350°C por 4 horas em atmosfera de ar..... 81
- FIGURA 5.25 – Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNLa0,15 sinterizado à 1350°C por 4 horas em atmosfera de ar..... 82
- FIGURA 5.26 – Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNTi0,05 sinterizado à 1350°C por 4 horas em atmosfera de ar..... 83
- FIGURA 5.27 – Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNTi0,10 sinterizado à 1350°C por 4 horas em atmosfera de ar..... 84

- FIGURA 5.28 – Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNTi_{0,15} sinterizado à 1350°C por 4 horas em atmosfera de ar..... 85
- FIGURA 5.29 – Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNLT_{0,05} sinterizado à 1350°C por 4 horas em atmosfera de ar. 86
- FIGURA 5.30 – Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNLT_{0,10} sinterizado à 1350°C por 4 horas em atmosfera de ar. 87
- FIGURA 5.31 – Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNLT_{0,15} sinterizado à 1350°C por 4 horas em atmosfera de ar. 88
- FIGURA 5.32 – Constante dielétrica (ϵ_A) obtida para o corpo cerâmico em função da temperatura. (a) KSNLa_{0,05}; (b) KSNLa_{0,10} e (c) KSNLa_{0,15}..... 91
- FIGURA 5.33 – Constante dielétrica (ϵ_A) obtida para o corpo cerâmico em função da temperatura. (d) KSNTi_{0,05}; (e) KSNTi_{0,10} e (f) KSNTi_{0,15}..... 92
- FIGURA 5.34 – Constante dielétrica (ϵ_A) obtida para o corpo cerâmico em função da temperatura. (g) KSNLT_{0,05}; (h) KSNLT_{0,10} e (i) KSNLT_{0,15}..... 93
- FIGURA 5.35 – Tetragonalidade (c/a) e temperatura de Curie (T_C) em função da composição para os corpos cerâmicos dos sistemas KSNLa, KSNTi e KSNLT. 94
- FIGURA 5.36 – Variação da componente real (ϵ') e imaginária (ϵ'') para (a) e (b) KSNLa_{0,05}, (c) e (d) KSNLa_{0,10} e (e) e (f) KSNLa_{0,15}..... 96
- FIGURA 5.37 – Variação da componente real (ϵ') e imaginária (ϵ'') para (a) e (b) KSNTi_{0,05}, (c) e (d) KSNTi_{0,10} e (e) e (f) KSNTi_{0,15}..... 97
- FIGURA 5.38 – Variação da componente real (ϵ') e imaginária (ϵ'') para (a) e (b) KSNLT_{0,05}, (c) e (d) KSNLT_{0,10} e (e) e (f) KSNLT_{0,15}..... 98
- FIGURA 5.39 – Variação da tangente de perdas ($\tan\delta$) e gráfico de Curie-Weiss ($1/\epsilon'$) na região de frequências de 10kHz para (a) e (b) KSNLa_{0,05}, (c) e (d) KSNLa_{0,10} e (e) e (f) KSNLa_{0,15}. 100
- FIGURA 5.40 – Variação da tangente de perdas ($\tan\delta$) e gráfico de Curie-Weiss ($1/\epsilon'$) na região de frequências de 10kHz para (a) e (b) KSNTi_{0,05}, (c) e (d) KSNTi_{0,10} e (e) e (f) KSNTi_{0,15}..... 101

FIGURA 5.41 – Variação da tangente de perdas ($\tan\delta$) e gráfico de Curie-Weiss ($1/\epsilon'$) na região de frequências de 10kHz para (a) e (b) KSNLT0,05, (c) e (d) KSNLT0,10 e (e) e (f) KSNLT0,15. 102

RESUMO

PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DO NIOBATO DE POTÁSSIO E ESTRÔNCIO OBTIDO PELO MÉTODO DE PECHINI. A busca por novas tecnologias mais eficientes e ambientalmente sustentáveis, provocou a busca por novos materiais e rotas de sínteses que apresentassem um baixo impacto econômico e energético. Neste contexto, niobato de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) de estrutura tungstênio bronze (TB) foi dopado com íons La^{+3} e Ti^{+4} , com o intuito de melhorar as propriedades estruturais e elétricas e compreender os efeitos estruturais nas propriedades dielétricas da estrutura hospedeira. Cerâmicas com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) foram sintetizadas utilizando-se o Método Pechini mantendo-se uma relação molar Ácido Cítrico:Metal de 4:1 e relação mássica Ácido Cítrico:Etilenoglicol de 60:40. Os parâmetros de tempo e temperatura de calcinação foram otimizados afim de se obter pós cristalinos com alto domínio de coerência cristalográfica. Os pós foram prensados uniaxialmente e isostaticamente e sinterizados a fim de obter corpos cerâmicos densos para as medidas elétricas. Os corpos cerâmicos foram caracterizados por análises morfológicas, estruturais e elétricas. A presença dos íons La^{+3} e Ti^{+4} levou a modificações na rede octaédrica e na morfologia da estrutura hospedeira, implicando em distintos comportamentos dielétricos. O maior valor de constante dielétrica foi observado para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. O comportamento dielétrico observado para as soluções sólidas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) foi atribuído ao crescimento abnormal dos grãos no corpo cerâmico, modulações estruturais, ocupações dos sítios octaédricos e distorções da estrutura octaédrica da rede hospedeira.

ABSTRACT

ELECTRICAL PROPERTIES AND STRUCTURAL POTASSIUM AND STRONTIUM NIOBATE OBTAINED BY PECHINI METHOD. The search for new technologies more efficient and environmentally sustainable, triggered the search for new materials and synthesis routes that present a low economic and energy impact. In this context, potassium and strontium niobate ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) tetragonal tungsten bronze structure (type-TTB) was doped with La^{+3} and Ti^{+4} ions, with the aim of improving the structural and electrical properties and understand the structural effects on the dielectric properties of the structure host. Ceramics with stoichiometry $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1.5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ and $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0.05$; 0.10 e 0.15) were synthesized using the Pechini method maintaining a molar ratio of citric acid:metal 4:1, mass ratio citric acid:ethylene glycol 60:40. The parameters of time and calcining temperature were optimized in order to obtain powders with high crystal domain crystallographic coherency. The powders were uniaxially and isostatically pressed and sintered in order to obtain dense ceramic bodies for electrical measurements. The ceramic bodies were characterized by morphological, structural and electrical analysis. The presence of La^{+3} and Ti^{+4} ions in octahedral led to changes in the network, and morphology of the host structure resulting in different dielectric behavior. The higher dielectric constant value was observed for the host structure $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. The dielectric behavior observed for solid solutions $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1.5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ and $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0.05$; 0.10 e 0.15) was attributed to growth abnormal grain in the ceramic body, structural modulations, occupation of octahedral sites and distortions of the octahedral host structure.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Revisão Bibliográfica.....	5
1.1.1 - Estrutura dos Materiais Ferroelétricos.....	5
1.1.2 - Características de Estrutura tipo tungstênio Bronze (TB).....	7
1.1.3 - Efeito de escala em materiais óxidos.....	14
1.1.4 - Propriedades de Materiais de Estrutura Tungstênio Bronze	15
1.1.5 - Propriedades Dielétricas de Materiais de Estrutura Tetragonal Tungstênio Bronze.....	16
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....	21
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	22
3.1 - Síntese do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das Soluções Sólidas dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05$; $0,10$ e $0,15$).....	22
3.2 - Calcinação do pó precursor da fase do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das Soluções Sólidas dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05$; $0,10$ e $0,15$)	24
3.3 - Preparação dos Corpos Cerâmicos da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das Soluções Sólidas dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05$; $0,10$ e $0,15$)	25
3.4 - Medidas de Densidade e Porosidade Aparente dos Corpos Cerâmicos da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das Soluções Sólidas dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05$; $0,10$ e $0,15$) ..	27
3.5 - Caracterizações.....	29
3.5.1 - Difração de raios X (DRX).....	29
3.5.1.1 - Método de Rietveld.....	29
3.5.1.2 - Polarização Espontânea.....	31
3.5.2 - Espectroscopia Raman.....	33
3.5.3 - Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	33
3.5.4 - Espectroscopia de Impedância.....	33
3.5.4.1 - Permissividade e Perdas dielétricas.....	34
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O SISTEMA PURO.....	37
4.1 - Caracterização Estrutural do Sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ por Difração de Raios X.....	37

4.1.1 - Refinamento Estrutural Pelo Método de Rietveld Para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	39
4.1.2 - Determinação das coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas do composto monofásico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	42
4.2 - Caracterização do Sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ por Espectroscopia Raman.....	45
4.3 - Caracterização Microestrutural do Corpo Cerâmico de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$..	47
4.4 - Caracterização Elétrica do Corpo Cerâmico de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ por Espectroscopia de Impedância.....	49
4.4.1 - Variação da constante dielétrica do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em diferentes frequências.....	50
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA OS SISTEMAS DOPADOS.....	53
5.1 - Caracterização Estrutural dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) por Difração de Raios X.....	53
5.1.1 - Refinamento Estrutural Pelo Método de Rietveld dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$).....	55
5.1.2 - Determinação das coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$).....	62
5.2 - Caracterização por Espectroscopia Raman dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$).....	75
5.3 - Caracterização Microestrutural do Corpo Cerâmico dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$).....	78
5.4 - Caracterização Elétrica do Corpo Cerâmico dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) por Espectroscopia de Impedância.....	89
5.4.1 - Variação das constante dielétrica dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) em diferentes frequências.....	94
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....	103
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Em grande parte, o bem estar da população e o progresso tecnológico de nossa sociedade dependem do desenvolvimento e do intensivo uso de materiais sintéticos, acarretando a geração de uma grande quantidade de resíduos e um elevado consumo de energia. Esta permanente necessidade por novos materiais e por processos inovadores para a fabricação de materiais tradicionais tem incentivado a busca por rotas de síntese mais eficientes, econômicas e ambientalmente sustentáveis. Neste contexto, foram desenvolvidas várias técnicas que atendem, ao menos parcialmente, as atuais necessidades ambientais e econômicas de síntese de materiais de alto desempenho. Esses novos métodos, geralmente classificados como *métodos de síntese por via úmida*, possibilitaram a fabricação de materiais com estruturas e composições praticamente inacessíveis por meio de técnicas convencionais. No caso dos materiais cerâmicos, essas novas técnicas permitiram a síntese de pós nanométricos com composições muitas vezes exóticas controlando várias propriedades fundamentais como a área específica, sinterabilidade e reatividade, o tamanho médio, a forma e a distribuição do tamanho de partículas. Como consequência, várias áreas estratégicas, como o setor das cerâmicas eletroeletrônicas, magnéticas, catálise, materiais porosos e nanoporosos, foram diretamente beneficiadas¹⁻⁴.

Desde a descoberta da ferroeletricidade e das propriedades relacionadas ao BaTiO₃, muita pesquisa foi feita na procura de novos materiais cerâmicos para aplicações industriais e, em função da importância do setor de comunicações, novos materiais dielétricos não lineares e com alta estabilidade térmica passaram a ser investigados com o intuito de obter sistemas com menores perdas dielétrica, maior estabilidade dos parâmetros elétricos e dielétricos e melhor desempenho em amplas faixa de frequência e temperatura⁵⁻⁸. De forma geral, as cerâmicas dielétricas de alto desempenho apresentam-se

como importantes materiais para a fabricação de ressonadores e capacitores, sendo que alguns óxidos ferroelétricos também são importantes no campo das telecomunicações por micro-ondas, transmissões por satélites e emprego em dispositivos relacionados ao setor da comunicação sem fio (*wireless telecommunication*).

Vários grupos ao redor do mundo estão pesquisando novos materiais visando seu emprego em dispositivos de telecomunicação sem fio⁹⁻¹¹. Óxidos com estrutura perovskita, como o $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) e o $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), além de materiais como o YMnO_3 , o $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, o $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) e o $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PLZT), têm sido amplamente empregados em dispositivos ferroelétricos. Contudo, por razões sócio-ambientais, a utilização de materiais contendo chumbo tem sido limitada¹²⁻¹⁵. Alguns óxidos semicondutores com estrutura do tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB), por outro lado, exibem caráter ferroelétrico e poderiam ser empregados em equipamentos eletrônicos de comunicação. Entretanto, a consolidação tecnológica destes materiais mostrou-se insuficiente, tornando necessária a busca por novos métodos de síntese e de processamento ao mesmo tempo em que se amplia a compreensão da resposta das propriedades destes materiais às modificações em sua composição.

Nos últimos anos, os niobatos com estrutura TTB foram apontados como potenciais ferroelétricos para a indústria de equipamentos por não apresentarem chumbo em sua composição e por possuírem uma alta anisotropia em sua estrutura cristalina. Entre os óxidos com estrutura TTB^{16,17}, o óxido niobato de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) tem se destacado por apresentar uma temperatura de Curie próxima a 430 K (157 °C), permitindo seu emprego como sensores, atuadores, memórias, transdutores, filtros, capacitores¹⁸.

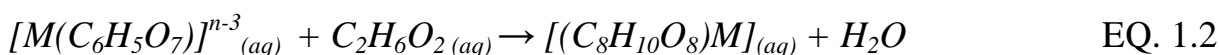
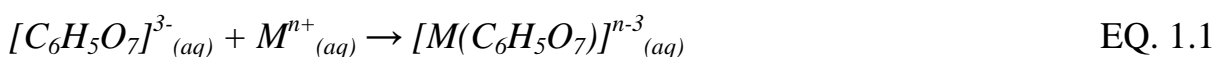
A estrutura tipo tungstênio bronze (TB) permite uma variedade de substituições em sua composição e apresenta uma grande flexibilidade em relação ao uso de dopantes. A substituição do tungstênio por elementos de

transição com alta valência, por exemplo, resulta em um grande número de materiais funcionais com excelentes propriedades ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas¹⁹, sendo que o tamanho e o tipo dos íons substituintes e seu efeito na desordem estrutural influenciam fortemente as propriedades dielétricas¹⁷. Por essa razão, o conhecimento da estrutura do material é crucial para a previsão e determinação das suas propriedades. A determinação dos parâmetros estruturais fornece importantes informações a respeito da sua simetria e da localização dos átomos na rede cristalina. Especificamente, os óxidos contendo nióbio e metais alcalinos ou alcalinos terrosos em sua composição vêm sendo considerados como uma das mais promissoras classes de materiais ferroelétricos. Contudo, é necessário compreender como as suas propriedades são afetadas em escala nanométrica pela presença de dopantes para que possam ser empregados como cerâmicas ferroelétricas nanoestruturadas, capacitores multicamadas ou compósitos polímero-cerâmica^{20,21}.

É bem conhecido que as propriedades dos niobatos ferroelétricos com estrutura TB estão relacionadas com o método de preparação²². Pós de niobatos de metais alcalinos são geralmente preparados por reação no estado sólido a partir de óxidos ou carbonatos. Entretanto, esse método nem sempre leva a uma mistura homogênea dos reagentes de partida, sendo necessário vários ciclos de moagem e queima. Por outro lado, a síntese por métodos por via úmida, como os processos de co-precipitação, sol-gel e Pechini, apresentam diversas vantagens, como o controle da estequiometria, da textura e da homogeneidade composicional²³⁻²⁵. O método de Pechini, em especial, tem sido utilizado com sucesso na obtenção de pós cerâmicos de diversos óxidos policatiônicos e também na obtenção de filmes finos^{26,27}. Essa rota de síntese consiste na formação de complexos de coordenação entre os cátions e os ácidos carboxílicos (Equação (1.1)) que, em seguida, são polimerizados por meio de uma reação de poliesterificação com um poliálcool visando manter a homogeneidade em nível molecular da solução (Equação (1.2)). Durante a

poliesterificação, a maior parte do solvente é removida, resultando em uma resina polimérica viscosa. Após este estágio, a resina é decomposta termicamente para eliminar a fração orgânica.

Assim como em outros métodos por via úmida, a etapa crítica do método de Pechini é a obtenção do precursor amorfo, o qual após um tratamento térmico conveniente resulta nos pós cristalinos desejados. De modo geral, o processo permite a obtenção de pós com elevada área específica, tamanho de partícula reduzido, elevada homogeneidade química e distribuição de fases controladas ²⁸.



Assim, a obtenção e aplicação de niobatos de estrutura tungstênio bronze está relacionada ao conhecimento dos métodos de preparação, tornando fundamental o desenvolvimento de rotas de síntese otimizados para a sua obtenção e uso. Neste trabalho, foram preparadas novas composições pelo método Pechini a partir da estrutura hospedeira (TB) do $KSr_2Nb_5O_{15}$ modificadas com La e Ti. O efeito da adição de elementos de transição na estrutura do $KSr_2Nb_5O_{15}$ foi correlacionado com a ocupação dos diversos sítios cristalográficos e microestrutura das soluções sólidas. Para viabilizar o método de Pechini como uma alternativa sintética eficiente para a produção de niobatos com estrutura TB, foi necessário determinar como os diversos cátions envolvidos (essencialmente Nb, K e Sr como elementos constituintes da estrutura cristalina e Ti e La como dopantes) estão estruturados no precursor amorfo, como as condições de síntese interferiram na formação da estrutura local dos precursores amorfos e, por sua vez, como a estrutura local do precursor interferiu no processo de cristalização da fase desejada. Além disso,

também foi necessário investigar como as condições de calcinação interferiram na formação da estrutura cristalina dos niobatos. Também foi fundamental caracterizar as propriedades morfológicas desses niobatos e como o tamanho de partícula e sua distribuição de tamanho afetaram os processos de sinterização das amostras cerâmicas. Por fim, foi necessário caracterizar as suas propriedades elétricas e dielétricas empregando corrente alternada por meio de espectroscopia de impedância com o objetivo de correlacioná-las com as características estruturais e de processamento. Assim, o estudo desses novos materiais abrangeu um completo ciclo de processamento, desde a preparação até a caracterização estrutural e dielétrica.

1.1 - Revisão Bibliográfica

1.1.1 - Estrutura dos Materiais Ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos, nome decorrente da analogia entre o comportamento elétrico dos materiais dielétricos e o comportamento magnético de materiais ferromagnéticos, apresentam uma estrutura assimétrica a baixas temperaturas²⁹ (fase polar ou ferroelétrica) e uma estrutura simétrica a altas temperaturas³⁰ (fase apolar ou paraelétrica). A fase polar surge abaixo da temperatura de Curie devido aos pequenos deslocamentos relativos de íons dentro da célula unitária, originando momentos de dipolos permanentes. A fase apolar surge acima da temperatura de Curie, na qual o material apresenta alta simetria, desaparecendo os momentos de dipolo elétrico. Nessa estrutura o material encontra-se no estado paraelétrico ou estado de altas temperaturas.

Os materiais ferroelétricos mais estudados são os que apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita³¹ com fórmula química geral ABO_3 , no qual o elemento A pode ser um cátion mono, di ou trivalente e B um cátion penta, tetra ou trivalente, ou estruturas derivadas da perovskita como a estrutura

tungstênio bronze (TB) de simetria tetragonal. Os exemplos mais comuns de materiais com estrutura perovskita são o BaTiO_3 , CaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 , NaNbO_3 e KNbO_3 . A Figura 1 mostra uma representação da estrutura tipo perovskita clássica a baixa temperatura.

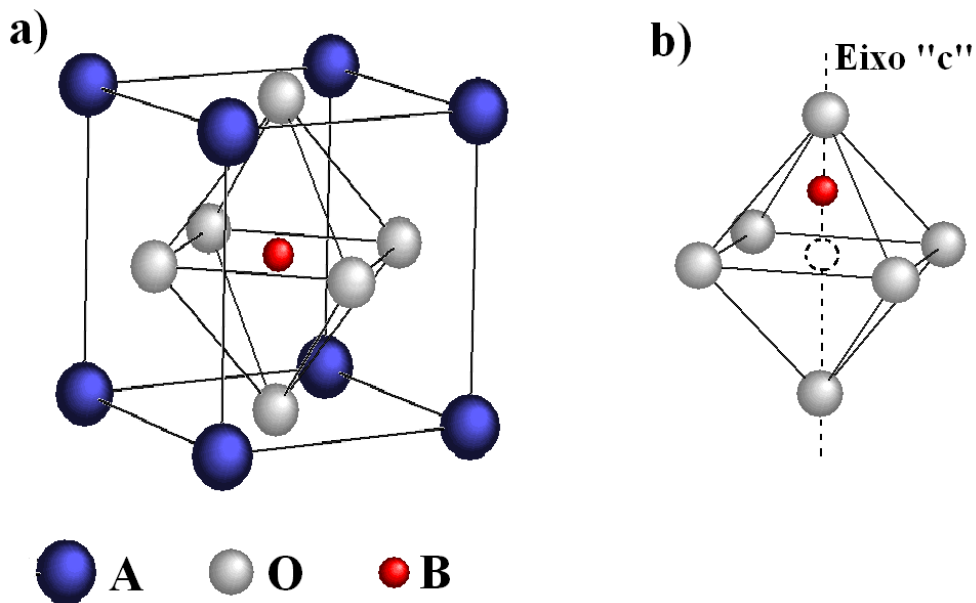


FIGURA 1.1 – a) Estrutura do tipo perovskita abaixo da temperatura de Curie. b) Visão lateral do octaedro BO_6 com o átomo B deslocado da posição central ao longo do eixo “c”³¹.

De acordo com a Fig. 1.1 (a), os átomos do elemento A ocupam os vértices do octaedro, enquanto que os átomos de oxigênio estão localizados nas faces do octaedro formando uma estrutura octaedral. Para temperaturas acima da temperatura de Curie, o átomo do elemento B está localizado no centro do octaedro. Para tais temperaturas não há formação de momento de dipolo no material. Para temperaturas abaixo da temperatura de Curie (Fig. 1.1 (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, originando a propriedade de ferroeletricidade. Se o material for submetido a temperaturas superiores a temperatura de Curie, a célula unitária

torna-se cúbica e todos os íons assumem suas posições centrossimétricas dentro da célula unitária e o efeito ferroelétrico desaparece.

1.1.2 - Características de Estrutura tipo tungstênio Bronze (TB)

A estrutura tungstênio bronze (TB) foi determinada pela primeira vez para o composto $K_{0,57}WO_3$ ($K_{2,85}W_5O_{15}$) por Magneli ³² e é mostrada na Figura 1.2 ¹⁷.

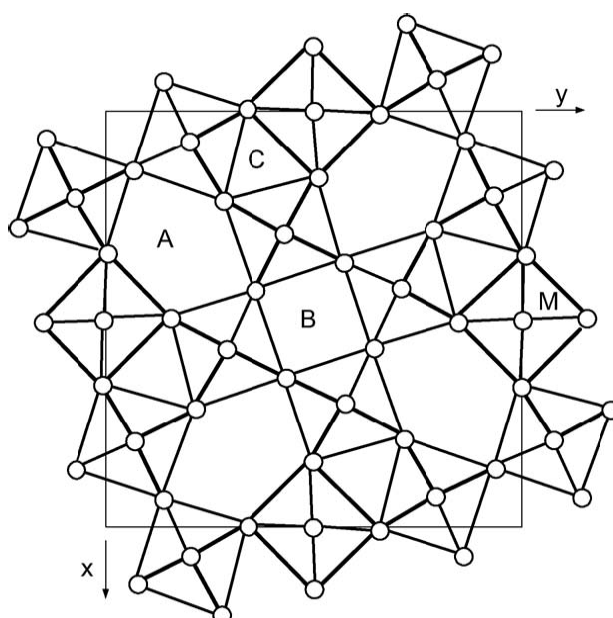


FIGURA 1.2 – Representação dos sítios cristalográficos da estrutura tungstênio bronze. (A, B e C correspondem aos sítios catiônicos, ocupados geralmente por metais alcalinos e alcalinos terrosos e M ao sítio ocupado por nióbio) ¹⁷.

A estrutura TB pode ser considerada como sendo derivada da estrutura perovskita, em que os octaedros BO_3 são transformados para dar origem a três diferentes tipos de cavidades e/ou sítios cristalográficos, classificados como pentagonais, tetragonais ou trigonais. Os sítios pentagonais e tetragonais são favoráveis à substituição por cátions grandes e os sítios trigonais são favoráveis à substituição por cátions pequenos ou ânions ³³. Esta estrutura pode ser descrita pela fórmula geral $B_2A_4C_4Nb_{10}O_{30}$ onde A representa os sítios

pentagonais, B os tetragonais e C corresponde aos sítios trigonais, exibindo uma ordem decresce de tamanhos na seguinte ordem $A > B > C$.

Existem várias famílias de compostos de estrutura tipo TB. Uma diferença básica entre elas é atribuída ao sítio A e/ou à ocupação do sítio C, que é determinada pela valência iônica, número de coordenação e raio iônico das espécies presentes na composição³⁴. Uma grande variedade de substituição de cátions é permitida na estrutura TB. A substituição do tungstênio por cátions de elementos de transição de alta valência conduz a um grande número de materiais funcionais, possuindo excelentes propriedades ferroelétrica, piroelétrica e piezoelétrica¹⁹. O tamanho e tipo dos íons substituídos nos diferentes sítios da estrutura e a quantidade de desordens têm um efeito significativo nas suas propriedades dielétricas¹⁷. Na estrutura TB, a coexistência de cátions é favorável a ambos os sítios A e B. A desordem na repartição catiônica é associada ao comportamento relaxor³⁵.

Estudos sobre os niobatos de estrôncio e sódio com estrutura TB mostraram que esses materiais apresentam uma célula unitária baseada em uma superestrutura constituída de $2\sqrt{2}a_{TTB} \times \sqrt{2}c_{TTB}$ ($\sqrt{2}x\sqrt{2}x\sqrt{2}$). Essa superestrutura é formada por quatro células “distintas”, diferenciadas entre si pela distorção dos octaedros que formam a supercélula de repetição³⁶.

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^+ ³⁷. A natureza e o número de sítios ocupados dependem das restrições cristalográficas e à exigência de eletroneutralidade²⁰. Compostos de estrutura TB com fórmula $\text{A}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, onde $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$, são óxidos semicondutores. Uma possível razão para este comportamento semicondutor pode estar relacionado à baixa concentração de elétrons em relação aos compostos como o $\text{Na}_{4,5}\text{W}_{10}\text{O}_{30}$. Contudo, o aumento do número de portadores de carga é possível pela substituição de cátions alcalino-terrosos divalentes por íons trivalentes, como no sistema $\text{M}_{6-x}^{2+}\text{Ln}_x^{3+}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ²¹.

A razão para que niobatos com estrutura TB apresentarem extensos intervalos de solução sólida e para que exibam uma determinada taxa de ocupação dos sítios em um cristal e/ou policristal, são difíceis de determinar, sendo conhecidas somente para alguns materiais. Muitos niobatos do tipo TB têm sido desenvolvidos para aplicações ópticas como, por exemplo, o $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ³⁸. Os vários íons que podem ocupar os diferentes sítios cristalográficos da estrutura TB e suas localizações são mostrados na Tabela 2.1¹⁷. A estabilidade química é máxima quando:

- a) cátions grandes (como Ba^{2+} ou Pb^{2+}) ocupam um sítio A;
- b) cátions pequenos e de baixa valência, como o Li^+ , ocupam um sítio C;
- c) cátions pequenos e de alta valência (como Nb^{5+} e Ta^{5+}) localizam-se no sítio M;
- d) composições com alta taxa de oxigênio (como O_{15});
- e) composições com alta taxa de flúor (como F_{15});

TABELA 1.1 – Localização de alguns íons ou grupamentos químicos nos diferentes sítios cristalográficos da estrutura (TB)¹⁷.

Sítios Cristalográficos	Íons
A (pentagonal)	K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , (M-O-M) para (M = Nb, Ta, Mo, W)
B (tetragonal)	Na^+ , K^+ , Ag^+ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Eu^{2+} , Pb^{2+} Ln^{3+} , ..., Bi^{3+} Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} ...
C (trigonal)	Li^+ , Na^+ Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}
M (octaedral)	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+}

As Figuras 1.3, 1.4 e 1.5 mostram algumas representações da estrutura de óxidos niobatos do tipo (TB):

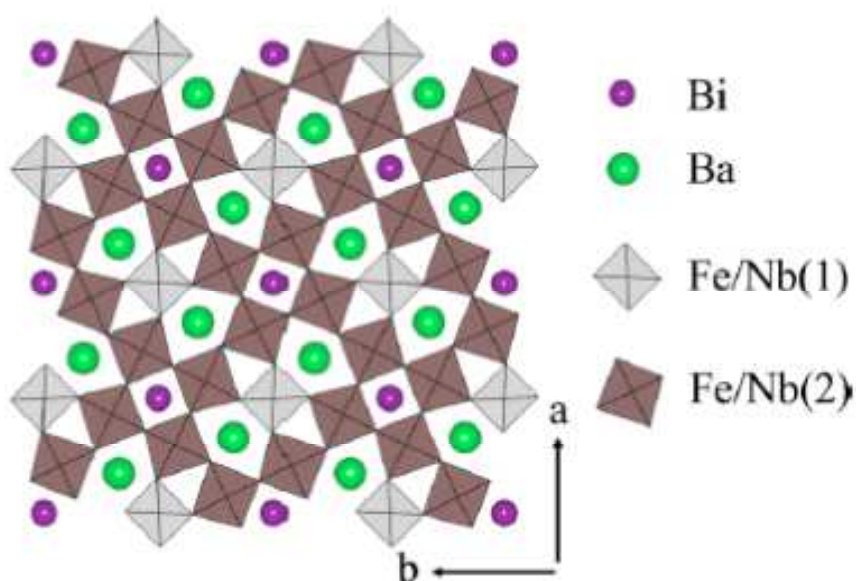


FIGURA 1.3 – Representação da estrutura tipo (TB) do $Ba_4Bi_2Fe_2Nb_8O_{30}$ no plano ab ³⁹.

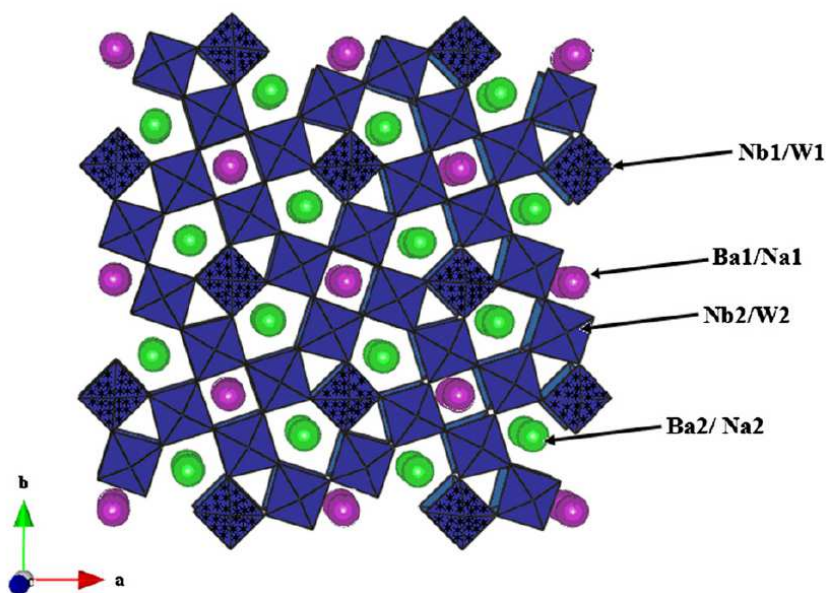


FIGURA 1.4 – Representação da estrutura tipo (TB) ao longo do eixo c para o $\text{Ba}_{2,15-x}\text{Na}_{0,7+x}\text{Nb}_{5-x}\text{W}_x\text{O}_{15}$ ($x = 1$)⁴⁰.

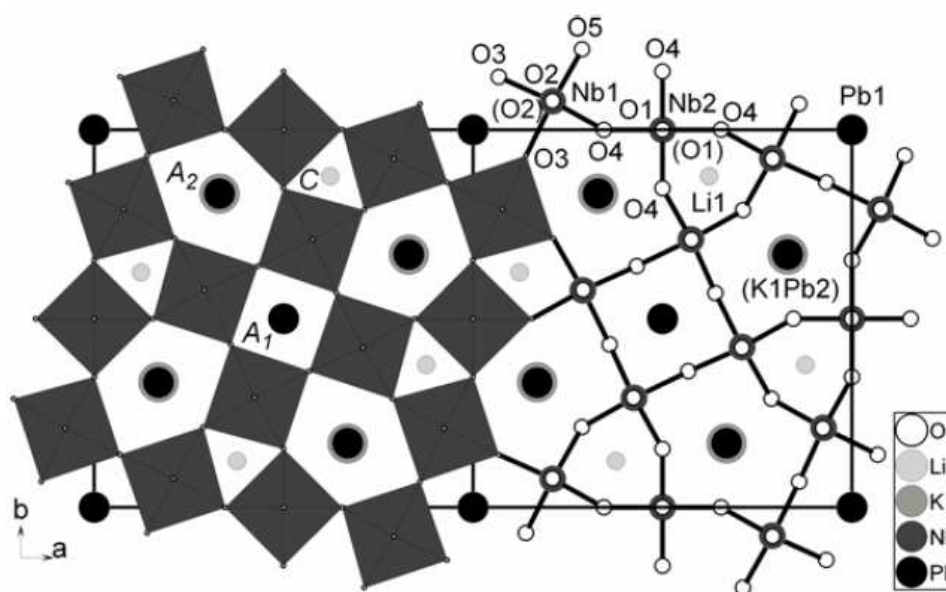


FIGURA 1.5 – Representação da estrutura tipo (TB) ao longo do eixo c para o $\text{Pb}_{0,91}\text{K}_{1,72}\text{Li}_{1,46}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ⁴¹.

Cristais com estrutura TB apresentam uma alta anisotropia, persistindo até mesmo nas fases centrosimétricas, não sendo possível alcançar a simetria cúbica¹⁷. A Tabela 1.2 mostra as várias seqüências de transições de fase possíveis na estrutura tungstênio bronze TB de simetria tetragonal.

TABELA 1.2 – Sequência de transições de fase em estrutura tetragonal tungstênio bronze (TB) de simetria tetragonal ¹⁷.

<i>N^a</i>	Composições	Sequência de transições				
0	$K_3Nb_5O_{13}F_2$	4/ <i>mmm</i> paraelétrica paraelástica				
1	$K_3Li_2Nb_5O_{15}$	4 <i>mm</i> ferroelétrica [001] paraelástica	→	4/ <i>mmm</i> paraelétrica paraelástica		
	$Sr_2K_{0,5}Li_{0,5}Nb_5O_{15}$	<i>mm2</i> ferroelétrica[001] ferroelástica	→	4/ <i>mmm</i> paraelétrica paraelástica		
	$Pb_2KNb_5O_{15}$	<i>mm2</i> ferroelétrica[001] ferroelástica	→	4/ <i>mmm</i> paraelétrica paraelástica		
2	$Sr_2KTa_5O_{15}$	<i>mm2</i> ferroelétrica[001] ferroelástica	→	<i>mmm</i> paraelétrica ferroelástica	→ 4/ <i>mmm</i> paraelétrica paraelástica	
	$Pb_{2,07}K_{0,56}Nb_{0,91}Ta_{4,15}O_{15}$	<i>mm2</i> ferroelétrica[010] ferroelástica	→	<i>mmm</i> paraelétrica ferroelástica	→ 4/ <i>mmm</i> paraelétrica paraelástica	
3	$Ba_2NaNb_5O_{15}$	4 <i>mm</i> ferroelétrica[001] paraelástica	→	<i>mm2</i> ferroelétrica[001] ferroelástica	→ 4 <i>mm</i> ferroelétrica[001] paraelástica	→ 4/ <i>mm</i> paraelétrica paraelástica
	$Ba_{2,14}Li_{0,71}Nb_{2,5}Ta_{2,5}O_{15}$	222 antiferroelétrica ferroelástica	→	<i>mm2</i> ferroelétrica[001] ferroelástica	→ 4-2 <i>m</i> paraelétrica paraelástica	→ 4/ <i>mmm</i> paraelétrica paraelástica

^a número de transições

Materiais policristalinos de baixa simetria e altamente texturizados, como o $KSr_2Nb_5O_{15}$, exibem excelentes propriedades elétricas e dielétricas anisotrópicas ⁴², sendo normalmente superiores às dos materiais monocristalinos. Isso se deve ao crescimento anômalo dos grãos, o qual inibe a densificação dos corpos cerâmicos e limita o número de direções de polarização. Além disso, cada grão na amostra policristalina assume uma orientação

cristalográfica diferente daquela apresentada pelos grãos vizinhos ⁴³. A Tabela 1.3 mostra os valores da constante dielétrica de alguns materiais cerâmicos a 25 °C com estrutura tungstênio bronze TB de simetria tetragonal ⁴⁴⁻⁴⁷.

TABELA 1.3 – Lista de valores de constante dielétrica a 1 MHz de alguns materiais cerâmicos a 25 °C com estrutura tungstênio bronze (TB).

Material (TB)	ϵ_r (25 °C)
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1000
$\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	90
$\text{NaBa}_2\text{Ta}_5\text{O}_{15}$	60
$\text{KBa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$	130
$\text{Li}_2\text{BiV}_5\text{O}_{15}$	450

O conhecimento da estrutura do material é importante para a previsão e determinação de propriedades ou efeitos correlatos. As determinações dos parâmetros estruturais fornecem importantes informações a respeito da simetria do material, bem como a localização de átomos e sítios na rede cristalina. Compostos à base de nióbio e metais alcalinos e alcalinos terrosos vêm sendo considerados um dos mais promissores entre os materiais ferroelétricos, entretanto, somente nos últimos anos eles têm atraído 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 suas propriedades em escalas nanométricas é fundamental. Tal aspecto é relevante para o *design* de propriedades e para o desenvolvimento de novas tecnologias envolvendo cerâmicas nanométricas e/ou nanoestruturadas, como capacitores multicamadas ou compósitos polímero-cerâmica. De fato, nesta escala os “efeitos de tamanho” ²⁰ são relevantes sobre as propriedades estruturais ²¹.

1.1.3 - Efeito de escala em materiais óxidos

O efeito de escala pode ser considerado um fenômeno que descreve o surgimento ou desaparecimento de uma propriedade em decorrência da variação na escala dimensional. Efeito semelhante, denominado efeito de tamanho de partículas, é atribuído a intensificação ou redução de uma propriedade do material em decorrência da variação dimensional, porém tal propriedade existe independente da escala. As nanopartículas e os materiais nanoestruturados têm sido utilizadas com grande sucesso em engenharia, por conferir aos produtos propriedades óticas, calorimétricas, mecânicas, resistência magnéticas e elétricas diferenciadas em função de efeitos de escala e tamanho.

Dentre os resultados de efeito de escala conhecidos, destaca-se o efeito de escala sobre os parâmetros de rede da célula unitária em nanocristais de titanato de bário (BaTiO_3), com tamanho de partícula variando entre 20 nm e 480 nm, em que o fator de tetragonalidade (c/a) sofre influência decorrente da mudança de escala podendo ser cúbica, cúbica distorcida ou tetragonal⁴⁸. Para nanopós e pós sub-micrométricos ferroelétricos de BaTiO_3 , com tamanho de grão entre 22 nm e 500 nm, é possível determinar a constante dielétrica em função do tamanho da partícula a 20 °C e a 20 MHz. Há um crescimento da constante dielétrica em decorrência do aumento do tamanho de partícula até um máximo de aproximadamente 15000 para partículas de 50 a 80 nm. A partir desse valor observa-se um acentuado decréscimo da constante dielétrica com o aumento do tamanho da partícula^{49,50}. Para a mesma fase de BaTiO_3 , o efeito de escala pode ser identificado para a transição de fase das nanopartículas com tamanho entre 50 nm e 1,2 μm . Para amostras com tamanho entre 500 nm e 1,2 μm , observa-se a transição de fase da estrutura cristalina ortorrômbica para tetragonal, ambas as fases ferroelétricas. Para amostras com tamanho de grão de 300, 500 e 1,2 μm identifica-se a transição de fase (ferroelétrico-paraelétrico) da estrutura cristalina tetragonal. Nenhuma das transições foi observada para

amostras com tamanho de grão de 50 e 100 nm ^{5,51}. Identifica-se também, o efeito de escala para a polarização em partículas de BaTiO₃ com tamanho de partículas entre 1 nm e 1,0 μm. Para a superfície e para o interior da partícula pode-se observar que o aumento no tamanho das partículas até 300 nm ocasiona uma intensificação na polarização da partícula, não tendo sido observada qualquer variação da polarização no interior da partículas em decorrência do efeito de escala. A partir de 300 nm, o acréscimo no tamanho das partículas não provoca variação na sua polarização ⁵².

1.1.4 - Propriedades de Materiais de Estrutura Tungstênio Bronze

Materiais de estrutura tungstênio bronze, em particular o niobato de potássio e estrôncio, têm sido citados como um material que apresenta propriedades ferroelétricas, dielétricas, piezoelétricas e alta polarização ^{53,54}, além de possuir propriedades eletro-óptica, fotocatalíticas ⁵⁵ e eletroquímicas, podendo ser utilizados como um sensor eletroquímico em um eletrodo modificado ^{56,57}. A propriedade da ferroeletricidade do K₂Sr₂Nb₅O₁₅ se dá em uma direção uniaxial, onde apresenta uma polaridade ao longo de um único eixo cristalográfico na direção do plano [001] ⁵⁸. Além dessas propriedades, o K₂Sr₂Nb₅O₁₅ apresenta propriedades anisotrópicas ^{59,60}. A sua textura desorganizada, resultante da presença de uma distribuição não-uniforme referente as diferentes orientações do grão ao longo da estrutura cristalina, é a responsável por estas propriedades anisotrópicas, o que reflete nas propriedades elétricas do grão ⁶¹.

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 está diretamente relacionada 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 propriedades elétricas e dielétricas superiores às dos materiais monocristalinos⁴². 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 vizinhos⁴³. De acordo com ALKOY & DURSUN⁶², 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”. Materiais de estrutura tungstênio bronze, similares ao $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, também têm sido citados por possuírem excelentes propriedades acústicas⁶³ e supercondutoras⁶⁴.

1.1.5 - Propriedades Dielétricas de Materiais de Estrutura Tetragonal Tungstênio Bronze

As propriedades dielétricas das cerâmicas com estrutura TB estão diretamente relacionadas com o método de síntese, com a anisotropia estrutural e com a ocupação dos sítios pelos cátions e/ou ânions dopantes na estrutura hospedeira. GANGULY et. al.⁶⁵ observaram que o valor de ϵ_{max} de uma solução sólida $\text{CaBa}_4\text{SmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_7$ diminui com o aumento da concentração de íons Ca^{2+} , o que pode estar relacionado com a diminuição da polarização próxima para as soluções sólidas, uma vez que o cálcio apresenta um valor de raio iônico menor do que o Ba. Entretanto, este fenômeno não foi observado no valor de T_c , quando a T_c aumentou de 170 °C para 198 °C com a inserção do Ca, o que pode

estar relacionado à substituição parcial de átomos menores nos sítios cristalográficos previamente ocupados apenas por átomos de Ba.

As propriedades dielétricas do $\text{Sr}_{0,53}\text{Ba}_{0,47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ com estrutura tungstênio bronze (TB) e de suas soluções sólidas dopadas com diferentes concentrações de LiSbO_3 foram estudadas por WEI et. al. ⁶⁶. Os valores de ϵ_{max} e de T_c mostraram-se dependentes do grau de dopagem do material, onde ϵ_{max} mostrou uma diminuição de 2772 para 2185 com o aumento da concentração do dopante. A T_c , de maneira semelhante à ϵ_{max} , também diminuiu com o aumento do dopante e apresentou um mínimo de 33 °C para $x = 0,2$ de LiSbO_3 . A diminuição no valor de T_c pode resultar da distorção da célula unitária devido à introdução de cátions Li^+ nos sítios cristalográficos C (trigonais), além da possível substituição de octaedros de Nb^{5+} por cátions Sb^{5+} .

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 WEI et. al. ⁶⁷, 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 foi aumentado de 0 para 0,15, ocorreu um aumento da ϵ_{max} . Entretanto, para $x > 0,15$, o aumento da concentração de íons Ca^{2+} provocou uma diminuição no valor da ϵ_{max} . O maior valor de ϵ_{max} obtido foi para $x = 0,15$ ($\epsilon_{\text{max}} = 1954$).

Estudos realizados por ZHANG et. al. ⁶⁸ sobre as propriedades dielétricas da solução sólida do $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ com estrutura TB mostraram que o valor de T_c decresce de 164 °C para 84 °C, enquanto que o valor da permissividade máxima (ϵ_{max}) em 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 .

LI et. al. ⁶⁹ mostraram a transição de fase por meio dos valores de T_c e ϵ_{\max} para a solução sólida de estrutura tungstênio bronze $\text{Sr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}\text{BaTiO}_3$, variando $0 \leq x \leq 0,1$. Os autores mostraram que o valor de ϵ_{\max} aumentou de 66 para 3309 para $x = 0,08$ e em seguida diminuiu a 1625 para $x = 0,1$. O valor de T_c exibiu um comportamento oposto ao da ϵ_{\max} e apresentou um mínimo em $37,53 \text{ }^\circ\text{C}$ para $x = 0,06$. A diminuição no valor de T_c pode estar associada à substituição de Nb^{5+} por cátions de Ti^{4+} , por outro lado, o aumento de T_c para $x > 0,06$ pode estar associado ao aumento da fração 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 densidade eletrônica do Sr-O é maior do que a do Ba-O, aumentando assim a energia potencial dos átomos de oxigênio. Por esta razão, o valor de T_c decresce até $x = 0,06$ e depois aumenta com o aumento do valor de x .

MILLER et. al. ⁷⁰ e GARDNER & MORRISON ⁷¹ estudaram o efeito da dopagem nos sítios pentagonais (A) nas propriedades dielétricas de óxidos de estrutura tungstênio bronze. MILLER et. al. ⁷⁰ verificaram que as propriedades dielétricas do óxido $\text{A}_{6-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{GaNb}_9\text{O}_{30}$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) não exibe uma simples dependência com o tamanho médio dos cátions que ocupam o sítio A, ao invés disso, mostram uma dependência com a variância estatística do tamanho destes cátions. Os autores verificaram que o deslocamento das curvas dielétrica para altas temperaturas com a substituição de Ba por Sr e Ca dava-se devido à estabilidade dipolar nesses materiais, a qual foi melhor descrita pela variância no tamanho dos cátions que ocupavam o sítio pentagonal. GARDNER & MORRISON ⁷¹ mostraram que para os óxidos de formula geral

$Ba_4R_{0.67}\square_{1.33}Nb_{10}O_{30}$ (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy and Y; \square = vacância) a temperatura de Curie aumentava com a diminuição do tamanho do cátion R, indicando um aumento na distorção tetragonal a qual foi medida pela tetragonalidade c/a . A partir dessas evidências, os autores fizeram uma correlação direta entre Tc e tetragonalidade/raio iônico do cátion R. Os autores sugeriram que a distorção estrutural provocada pelo cátion R conduziu a um aumento do parâmetro de rede c , provocando um aumento do deslocamento do cátion ferroelectricamente ativo ao longo do plano z , provocando um aumento da temperatura de Curie.

JOSSE et. al.⁷² mostraram que a substituição catiônica em óxidos de estrutura tungstênio bronze (TB), de fórmula geral $(Ba,Sr)_2Ln(Fe,Nb,Ta)_5O_{15}$ (Ln = terra rara), leva a mudanças na sub-rede aniônica e que essas mudanças governam o seu comportamento dielétrico. Os autores mostraram que para essa família de óxidos, o sitio catiônico mais sensível é o tetragonal por sua forte correlação com a estrutura perovskita e que qualquer substituição nesse sítio leva a uma distorção na rede octaédrica da estrutura TB. Além disso, os autores observaram que esta distorção induzia modulações estruturais que poderiam constituir um grau de liberdade adicional no controle de propriedades de materiais funcionais com estrutura TB, além de explicar, entre outras coisas, uma anomalia dielétrica observada para o $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$.

Recentemente também LANFREDI et. al.⁷³ estudaram as propriedades dielétricas do $KSr_2Nb_5O_{15}$ mostrando uma corelação direta entre suas propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas. Os autores mostraram um conjunto de quatro transições de fase para o $KSr_2Nb_5O_{15}$ não relacionadas a mudanças na simetria, bem como uma intensa histerese térmica durante o ciclo térmico de medidas dielétricas, correlacionando ambos fenômenos e, associando-os com o deslocamento atômico do cátion Nb^{5+} nos octaedros de NbO_6 ao longo da direção do eixo c e, ao domínio com diferentes

frequências envolvendo grãos, assim como um excesso de interfaces atribuídas ao contorno de grão.

TABELA 1.4: Lista de valores da temperatura de Curie (T_C) e da permissividade máxima (ϵ_{\max}) de alguns materiais cerâmicos, com estrutura tungstênio bronze (TB) ⁶⁵⁻⁷⁵.

Material	T_C (°C)	ϵ_{\max}	[REF]
$\text{CaBa}_4\text{SmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_7$	198	275	65
$(1-x/2)\text{Sr}_{0,53}\text{Ba}_{0,47}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}\text{LiSbO}_3$:			66
$x = 0,0$	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	67
$\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	84	3332	68
$\text{Sr}_{0,7}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_{1,96}\text{O}_{6-\delta} - 0,06\text{BaTiO}_3$	37,53	1250	69
$\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	440	439	74
$\text{Ba}_5\text{SmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}/\text{Ba}_4\text{CaSmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$	285/225	600/400	75

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

A principal meta deste trabalho foi estudar a influência da inserção de dopantes (Ti e La) nas propriedades elétricas e estruturais do KSN, buscando compreender a influência da interface dopagem/microestrutura nas propriedades das soluções sólidas. Para tanto, os objetivos desse estudo foram:

- Obter pós monofásicos de KSN e suas soluções sólidas dopadas com Ti e La sintetizados pelo método de Pechini com diferentes relações estequiométricas entre Nb:Ti e Sr:La.
- Obter corpos cerâmicos densos de KSN e suas soluções sólidas dopadas com Ti e La por meio dos processos de prensagem uniaxial e isostática e, sinterização do pó precursor tratado termicamente em tempos e temperaturas otimizados.
- Acompanhar o processo de cristalização das diversas amostras, determinando quais condições de síntese e cristalização que levam a pós monofásicos
- Caracterizar estruturalmente e morfologicamente estes pós monofásicos empregando de forma integrada e complementar a difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Caracterizar o comportamento elétrico das amostras de óxido niobato de potássio e estrôncio e suas soluções sólidas dopadas com Ti e La acompanhando-se a evolução dos parâmetros de permissividade dielétrica e fenômenos de dispersão dielétrica por espectroscopia de impedância.

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Síntese do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das Soluções Sólidas dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$)

Os pós de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) foram sintetizadas por meio de Método de Pechini²⁸. Os reagentes de partida utilizados estão listados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Reagentes de partida utilizados na síntese dos pós do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$).

Nome	Fórmula Química	Pureza	Origem
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Oxalato de Potássio	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,5\%$	Sigma-Aldrich
Oxalato Amoniacal de Nióbio	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	CBMM - Brasil
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$\geq 99,5\%$	Sigma-Aldrich
Óxido de Lantânio	La_2O_3	$\geq 99,9\%$	Sigma-Aldrich
Isopropóxido de Titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	$\geq 99,9\%$	NOAH Technologies Corporation
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	$\geq 99,9\%$	J. T. Baker®

O teor de Nb e Ti em seus respectivos reagentes foi determinado por gravimetria. Para realização das gravimetrias foram utilizados três cadinhos de alumina limpos exaustivamente e curados à 900 °C por 1h em atmosfera de ar. Para o nióbio foram pesadas pequenas quantidades de nióbio que calcinadas

à 850 °C por 2 horas em atmosfera de ar. A massa resultante foi identificada como sendo Nb_2O_5 e a partir dela foi calculado o teor de Nb no oxalato de nióbio. Para a determinação do teor de titânio, o isopropóxido de titânio foi adicionado a uma solução aquosa de ácido cítrico e em seguida foram realizados os mesmos procedimentos descritos para o oxalato de nióbio, afim de calcular a quantidade de Ti a partir da massa de TiO_2 .

O método de Pechini é uma das mais versáteis técnicas de síntese para a obtenção de óxidos de alta pureza e composições complexas^{1,76,77}, por esta razão, ele foi escolhido para preparar os pós precursores da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$). A principal característica deste método é formação de uma resina com viscosidade intermediária, onde os cátions são ligados à cadeia polimérica, evitando qualquer segregação ou formação de fases secundárias⁷⁸. Inicialmente, o oxalato de nióbio foi dissolvido em uma solução aquosa de ácido cítrico e etilenoglicol à 60 °C sob constante agitação. Na sequência, quantidades estequiométricas dos outros sais foram adicionadas a esta solução para obter a estequiometria desejada. Pequenas quantidades de ácido nítrico foram usadas para favorecer a dissolução do La_2O_3 . A razão molar ácido cítrico/cátions foi fixada em 4:1, enquanto a razão em massa de ácido cítrico/etilenoglicol foi ajustada em 60:40. A solução resultante foi aquecida à 120 °C por algumas horas até a formação de uma resina viscosa de cor amarela. A resina obtida nesta etapa de síntese foi calcinada segundo as rampas térmicas mostrada no gráfico da Figura 3.1 abaixo. O pó precursor obtido foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira de 325 mesh, obtendo-se um pó preto denominado de precursor.

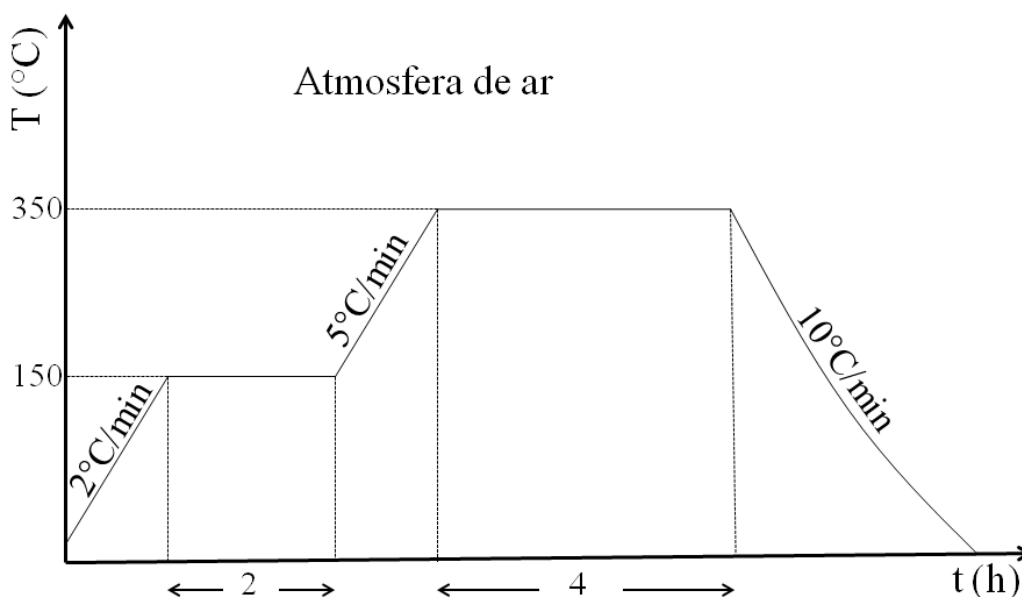


FIGURA 3.1 - Gráfico para o ciclo térmico, etapas de calcinação da resina precursora da $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$).

3.2 - Calcinação do pó precursor da fase do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das Soluções Sólidas dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$)

O precursor obtido foi colocado em um forno da marca EGD, modelo 3100. A calcinação foi realizada em uma única etapa utilizando-se uma rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de ar. O resfriamento foi realizado a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Para a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi realizado o tratamento térmico em diferentes tempos e temperaturas afim de avaliar as melhores condições de obtenção do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ monofásico. A Tabela 3.2 mostra as amostras produzidas com suas respectivas temperaturas e tempos de calcinação empregadas para os pós precursores da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Com base nesses

dados, os sistemas $K_{1+x}Sr_{2-2x}La_xNb_5O_{15}$, $K_{1+4x}Sr_{2-1,5x}Ti_xNb_{5-x}O_{15}$ e $K_{1+2x}Sr_{2-2x}La_xNb_{5-x}Ti_xO_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) foram calcinados apenas nas temperaturas de $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h para a obtenção dos pós para a sinterização dos corpos cerâmicos e, à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas sob atmosfera de ar para análises de Rietveld.

TABELA 3.2 - Temperaturas e tempos empregados na calcinação dos pós precursor da fase $KSr_2Nb_5O_{15}$.

Fase	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo (h)
$KSr_2Nb_5O_{15}$	500	2
$KSr_2Nb_5O_{15}$	600	2
$KSr_2Nb_5O_{15}$	700	2
$KSr_2Nb_5O_{15}$	800	2
$KSr_2Nb_5O_{15}$	900	2
$KSr_2Nb_5O_{15}$	1000	2
$KSr_2Nb_5O_{15}$	1100	2/10

3.3 - Preparação dos Corpos Cerâmicos da fase $KSr_2Nb_5O_{15}$ e das Soluções Sólidas dos Sistemas $K_{1+x}Sr_{2-2x}La_xNb_5O_{15}$, $K_{1+4x}Sr_{2-1,5x}Ti_xNb_{5-x}O_{15}$ e $K_{1+2x}Sr_{2-2x}La_xNb_{5-x}Ti_xO_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$)

Os corpos cerâmicos da fase $KSr_2Nb_5O_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $K_{1+x}Sr_{2-2x}La_xNb_5O_{15}$, $K_{1+4x}Sr_{2-1,5x}Ti_xNb_{5-x}O_{15}$ e $K_{1+2x}Sr_{2-2x}La_xNb_{5-x}Ti_xO_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) foram preparados a partir dos pós precursores calcinados à $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ em atmosfera de ar. A compactação dos pós foi realizada com um pastilhador convencional com um diâmetro de 8,0 mm. Álcool polivinílico (PVA - M_w 85000-124000, 99+% hidrolizado) foi utilizado como aglutinante na porcentagem de 5% em massa. A prensagem dos

pós foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, cerca de 0,25 g do pó foi prensado uniaxialmente sob uma pressão de aproximadamente 0,5 tonelada por cerca de 30 segundos. Na sequência, as amostras foram prensadas isostaticamente sob uma pressão de 200 MPa por cerca de 1 minuto. Em seguida as pastilhas foram tratadas termicamente em duas etapas como mostrado na Figura 3.2. A primeira etapa do tratamento permitiu eliminar o aglutinante, enquanto que a segunda teve como objetivo sinterizar os corpos cerâmicos, bem como eliminar gases adsorvidos nas interfaces das partículas e eliminar eventual *stress* sofrido pelos pós durante a compactação. LIU et. al.^{79,80} mostraram que a melhor temperatura de obtenção de corpos cerâmicos densos para a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ é de 1350 °C. Eles observaram que as amostras desapareceram completamente acima desta temperatura devido à volatilização do potássio.

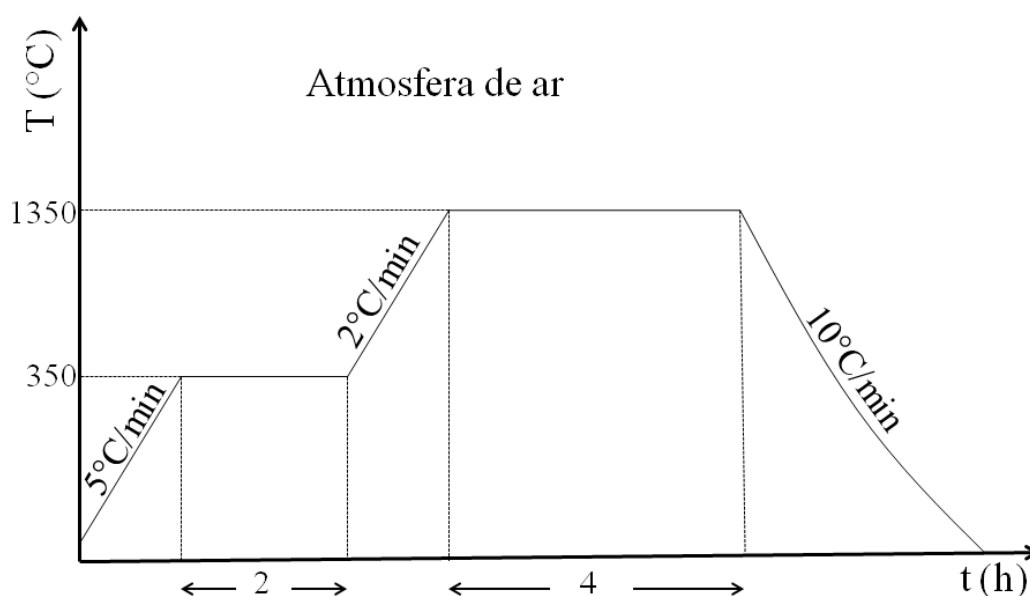


FIGURA 3.2 - Gráfico para o ciclo térmico, etapas de tratamento térmico do corpo cerâmico da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$).

3.4 - Medidas de Densidade e Porosidade Aparente dos Corpos Cerâmicos da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das Soluções Sólidas dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$)

A densidade e a porosidade aparentes foram obtidas pelo princípio de Arquimedes. Foi usada uma balança analítica com precisão de 1×10^{-4} g. As amostras sinterizadas foram depositadas em um béquer com 200 mL de água destilada, levada à ebulição por um período de 2 h. Após esta operação, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente em água destilada por um período de 24 h e em seguida o béquer foi pesado. Com o auxílio de uma pinça, as peças foram retiradas uma a uma para as medidas de massa imersa (mi). A seguir, foi retirado o excesso de água de cada amostra, que em seguida foram pesadas, obtendo a medida da massa úmida (mu). Em sequência, os corpos de prova foram secos em estufa por 2 h a 140°C para a realização das medidas de massa seca (ms). A porosidade aparente (P_{ap}) é definida como sendo o quociente do volume dos poros abertos pelo volume aparente, dada pela EQ. 3.1. A massa específica aparente (ρ_{ap}), em g/cm^3 , é calculada pela razão da massa seca (ms) pelo volume aparente (V_{ap}), descritas pelas EQ. 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$P_{ap} = \frac{(mu - ms) \times 100}{(mu - mi)} \quad \text{EQ. 3.1}$$

$$V_{ap} = \frac{mu - mi}{me} \quad \text{EQ. 3.2}$$

onde me é a massa específica da água.

$$\rho_{ap} = \frac{ms}{V_{ap}} \quad \text{EQ. 3.3}$$

A porosidade aparente (P_{ap}), massa específica aparente (ρ_{ap}) e o volume aparente (V_{ap}) obtidos para os corpos cerâmicos da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) sinterizados a $1350\text{ }^\circ\text{C} / 4\text{ h}$, são listados abaixo na Tabela 3.4.

TABELA 3.3 - Porosidade aparente (P_{ap}), massa específica aparente (ρ_{ap}) e o volume aparente (V_{ap}) obtidos para os corpos cerâmicos da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$).

Corpo cerâmico	m_i (g)	m_u (g)	m_s (g)	m_e ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	P_{ap} (%)	V_{ap} (cm^3)	ρ_{ap} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
KSN-La0,05	0,2219	0,2863	0,2837	0,9973	4,03727	0,06457	4,39339
KSN-La0,10	0,2297	0,3030	0,2899	0,9973	17,87176	0,0735	3,9443
KSN-La0,15	0,2284	0,3022	0,2953	0,9973	9,34959	0,0740	3,99055
KSNLT0,05	0,2355	0,3322	0,299	0,9973	34,33299	0,09696	3,08369
KSNLT0,10	0,2282	0,3043	0,287	0,9973	22,73325	0,07631	3,76117
KSNLT0,15	0,216	0,295	0,275	0,9973	25,31646	0,07921	3,47161
KSN-Ti0,05	0,2239	0,3699	0,3309	0,9976	26,71233	0,10626	3,11421
KSN-Ti0,10	0,2179	0,2955	0,2762	0,9976	24,87113	0,07779	3,55074
KSN-Ti0,15	0,2012	0,2799	0,2538	0,9976	33,16391	0,07889	3,21716

3.5 - CARACTERIZAÇÕES

3.5.1 - Difração de Raios X (DRX)

Os pós precursores da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) obtidos após tratamento térmico foram caracterizados por difração de raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), operando em 40 kV e 40 mA, no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$, com velocidade de varredura de $0,2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30 mm.

3.5.1.1 - Método de Rietveld

Após a identificação da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, as fases foram refinadas pelo método Rietveld empregando o programa GSAS⁸¹ executado em um sistema operacional Windows 7 Home Basic 64 bits^(R) em notebook Intel^(R) Core^(TM)2Duo P7550 @ 2,26GHz 2,27GHz. O domínio de coerência cristalográfica foi determinado pela equação de Scherrer⁸² utilizando uma função do tipo Lorentziana para correção do alargamento a meia altura do pico de difração (FWHM). A correção dos efeitos instrumentais foi realizada com uma amostra padrão de silício, o que permitiu uma maior precisão na determinação dos parâmetros estruturais. O objetivo principal do Método de Rietveld⁸³ é o refinamento de estruturas cristalinas com os dados da difração de pó por meio de modelos teóricos, usando o método dos mínimos quadrados. O modelo usado para descrever o perfil da amostra policristalina, corrigido o ruído de fundo, é baseado na expressão⁸⁴:

$$y_{(ic)} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + I_{i(back)} \quad \text{EQ. 3.4}$$

onde

s – fator de escala

K – representa os índices de Miller hkl para cada reflexão de Bragg

L_K – contém os fatores de Lorentz, o de polarização e o de multiplicidade

$$L_k = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right)^p \quad \text{EQ. 3.5}$$

FK (ou Fhkl) – fator de estrutura para a K-ésima reflexão de Bragg

$\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ – função perfil da reflexão

P_k – função orientação preferencial

$I_i(back)$ – intensidade do “background” para o i-ésimo ponto

Vale ressaltar que:

$$F_k = F_{hkl} = \sum_{n=1}^N N_n \cdot f_n \cdot \exp\left[-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] \cdot \exp[2\pi i(h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)] \quad \text{EQ. 3.6}$$

é 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

$\exp\left(-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = e^{-2M}$ é conhecido como fator de Debye-Waller. O parâmetro a

ser minimizado é o resíduo R_y dado por:

$$R_y(x) = \sum w_i (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2 \quad \text{EQ. 3.7}$$

onde y_i^{exp} e y_i^{cal} são, respectivamente, as intensidades observadas e calculadas no

i-ésimo passo (na escala 2θ), $w_i = \frac{1}{\text{var } y_i^{exp}}$, 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} definidos como,

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{\sum w_i (y_i^{exp})^2} \right]^{1/2} \quad \text{EQ. 3.8}$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_i^{exp})^2} \right]^{1/2} \quad \text{EQ. 3.9}$$

onde N é o número dos pontos i e P é o número de parâmetros refinados. Os valores típicos destes índices numéricos de ajuste do refinamento devem ser inferiores a 30 % para a difração de raios X, dependendo em parte do tempo de contagem usado, do grau de orientação preferencial, do número de parâmetros refinados e dos parâmetros experimentais, instrumentais e das características da amostra. O indicador numérico R_{wp} é estatisticamente o mais significativo, pois o numerador é o resíduo a ser minimizado. Segundo Young⁸⁵, além dos critérios numéricos, que indicam a discordância entre os dados calculados pelo modelo teórico e do padrão observado, é considerado de fundamental importância o critério gráfico de ajuste, que representa a diferença entre as curvas dos dados calculados e os dados observados. Dois outros indicadores numéricos são também utilizados, o 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 3.8 e 3.9.

3.5.1.2 - Polarização espontânea

O mecanismo de desenvolvimento da polarização espontânea (P_E) em cristais ferroelétricos baseia-se na transição de fase apolar \rightarrow polar, acompanhado pelo deslocamento atômico (Δz) do cátion "homopolar" na

direção polar em temperaturas inferiores à temperatura de Curie. A Tabela 3.5 mostra os valores de deslocamento atômico Δz , temperatura de Curie T_c e polarização espontânea P_E para alguns compostos ferroelétricos.

TABELA 3.4 – Deslocamento atômico, temperatura de Curie e polarização espontânea de alguns compostos ferroelétricos ⁸⁶.

Composto	T_c (°K)	Transformação do grupo espacial	Simetria pontual	Átomo Homopolar	Deslocamento atômico (Å)	Polarização espontânea ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)
NaNbO_3	73 ± 10	monoclinico $\rightarrow Pbma$		Nb	[0,060]	$11,7\pm 5$
SbSI	296 ± 2	$Pna2_1 \rightarrow Pnam$	m	Sb	$0,144\pm 0,040$	25 ± 3
$\text{Ba}_{5/4}\text{Sr}_{15/4}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$	348 ± 15	$P4bm \rightarrow P-4b2$	222	Nb	$0,106\pm 0,022$	
$\text{Pb}_{10}\text{Fe}_5\text{Nb}_5\text{O}_{30}$	388 ± 15	$R3m \rightarrow R-3m$	$-3m$	Nb	$0,091\pm 0,100$	
BaTiO_3	399 ± 5	$P4mm \rightarrow Pm3m$	$m3m$	Ti	$0,132\pm 0,009$	25 ± 1
$\text{Ba}_5\text{Ti}_2\text{Nb}_5\text{O}_{30}$	505 ± 15	$P4bm \rightarrow P-4b2$	222	Ti,Nb	$0,174\pm 0,100$	
KNbO_3	708 ± 5	$Bmm2 \rightarrow Pm3m$	$m3m$	Nb	$0,160\pm 0,014$	30 ± 3
PbTiO_3	763 ± 15	$P4mm \rightarrow Pm3m$	$m3m$	Ti	$0,299\pm 0,040$	
LiTaO_3	891 ± 5	$R3c \rightarrow R-3c$	-3	Ta	$0,197\pm 0,008$	50 ± 2
$\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{O}_{12}$	949 ± 5	$Fmm2 \rightarrow Fmmm$	mm	Ti	[0,215]	50 ± 10
LiNbO_8	1468 ± 15	$R3c \rightarrow R-3c$	-3	Nb	$0,269\pm 0,006$	71 ± 2
$\text{Ba}_{10}\text{Cu}_5\text{W}_5\text{O}_{30}$	1473 ± 15	$P4mm \rightarrow Pm3m$	$m3m$	W	$0,328\pm 0,100$	

A polarização ferroelétrica intrínseca dos óxidos de niobato é atribuída ao parâmetro Δz , o que dá a magnitude do deslocamento do Nb a partir da sua posição central do octaedro $[\text{NbO}_6]$. Levando em conta um octaedro de nióbio, a diferença entre os dois comprimentos de nióbio e oxigênio apical $[\text{Nb-O} (6) - \text{Nb-O} (1)]$ é proporcional ao dobro do deslocamento Δz do nióbio fora do centro, ao longo da direção polar em $T \ll T_C$ (temperatura Curie). A magnitude do parâmetro P_E pode ser estimados pela seguinte equação ⁸⁷:

$$P_E = (258\pm 9)\Delta z \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2} \quad \text{EQ. 3.10}$$

onde P_E é dada em $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. No entanto, a magnitude do parâmetro P_E calculado a partir da Equação 3.10 é esperado para monocristais. Recentemente, a

polarização espontânea local, dada em $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, foi calculada baseando-se no deslocamento “fora do centro” dos átomos na coordenação poliedral ⁸⁸:

$$P_s = (1/v) \sum Z_i \Delta_i \quad \text{EQ. 3.11}$$

onde v representa o volume da célula unitária, Δ_i representa o deslocamento “fora do centro” dos átomos i e Z_i representa a carga efetiva do átomo i , respectivamente.

3.5.2 - Espectroscopia Raman

Os pós foram analisados por meio de espectroscopia Raman em um espectrômetro de espalhamento Raman (Micro-Raman) HORIBA JOBIN YVON modelo HR550 equipado com um laser de íons argônio ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$). Os espectros foram coletados na região de $200\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$.

3.5.3 - Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos corpos cerâmicos da fase da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por meio de um microscópio Zeiss Supra 35VP com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG-SEM). As amostras foram fraturadas e fixadas com uma fita condutora de carbono dupla face no *stub* (porta amostra).

3.5.4 - Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância tem sido aplicada como um dos instrumentos mais versáteis e sensíveis no estudo das propriedades elétricas,

dielétricas, caracterização de defeitos e transições de fases ⁸⁹. As amostras cerâmicas da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$), foram caracterizados por espectroscopia de impedância utilizando um analisador de impedância Alpha N High Resolution Dielectric Analyzer da Novocontrol. 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 $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos para a completa eliminação do solvente. As medidas elétricas foram realizadas em uma faixa de frequência de $5,0\text{ Hz}$ a 13 MHz , entre $50\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$, com a aplicação de um potencial de 500 mV .

3.5.4.1 - Permissividade e Perdas Dielétricas

Um material dielétrico pode ser classificado de acordo com seu respectivo mecanismo 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 simetria das cargas positivas e negativas de uma estrutura coincide com o arranjo das cargas, estas estruturas não apresentam polaridade. No entanto, caso haja uma assimetria, elas apresentam polaridade. Dielétricos não polares podem ser polarizados por meio da ação de um campo elétrico externo. O efeito que este campo elétrico externo causa na estrutura é a assimetria entre o centro das cargas positivas com as negativas, gerando um momento de dipolo induzido na estrutura. No momento em que cessa a ação do campo elétrico externo, a polarização eletrônica e/ou iônica é destruída. Esta polarização é denominada Polarização de Deslocamento ($\overline{P_D}$), a qual não é dependente da temperatura. Dielétricos polares, de maneira semelhante aos não

polares, também podem ser polarizados eletronicamente e/ou ionicamente ($\overline{P_D}$) 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 dipolo⁹⁰. 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 3.12.

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*(\omega)} = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \text{ EQ. 3.12}$$

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:

$$\varepsilon'(\omega) = \text{Im}(Z^*) / (|Z|^2 / \omega \varepsilon_0 (l/A)) \text{ EQ. 3.13}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \text{Re}(Z^*) / (|Z|^2 / \omega \varepsilon_0 (l/A)) \text{ EQ. 3.14}$$

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

Por meio 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 foi utilizada para os corpos cerâmicos dielétricos apresenta notável importância pelo efeito que está causando no mecanismo de polarização.

Cerâmicas dielétricas são compostas por 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 eletrônicas ⁹¹. 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 3.15:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \text{ EQ. 3.15}$$

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 ⁹².

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O SISTEMA PURO

4.1 - Caracterização Estrutural do Sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ por Difração de Raios X.

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os difratogramas de raios X obtidos para o sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado entre 500-1100 °C por 2 horas. Todos os picos foram indexados utilizando a ficha PDF#340108⁹³. De acordo com dados desta ficha, a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ apresenta estrutura do tipo tungstênio bronze, de simetria tetragonal, compatível com o grupo espacial $P4bm$ (nº 100) com parâmetros de rede: $a = b = 12,461(1) \text{ \AA}$, $c = 3,9431(8) \text{ \AA}$ e volume de célula unitária igual a $V = 612,27 \text{ \AA}^3$. Nenhuma fase secundária foi observada para as amostras tratadas acima de 900 °C. Essa temperatura é cerca de 250 °C menor do que aquelas mencionadas para obtenção do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ monofásico utilizando outros métodos de síntese^{58,62,79,80,94,95}.

Estes resultados mostram a eficácia do método de Pechini para a obtenção de óxidos complexos como o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Isso deve-se principalmente à maior homogeneidade estrutural e à diminuição da concentração de defeitos estruturais, o que resulta num aumento do domínio de coerência cristalográfica (Tabela 4.1) que pode ser identificado por meio da diminuição da largura dos picos de difração, aumento da intensidade relativa e número de picos. O aumento observado no domínio de coerência cristalográfica (D) para o tratamento térmico do precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ pode ser atribuído a um aumento do seu ordenamento estrutural⁹⁶.

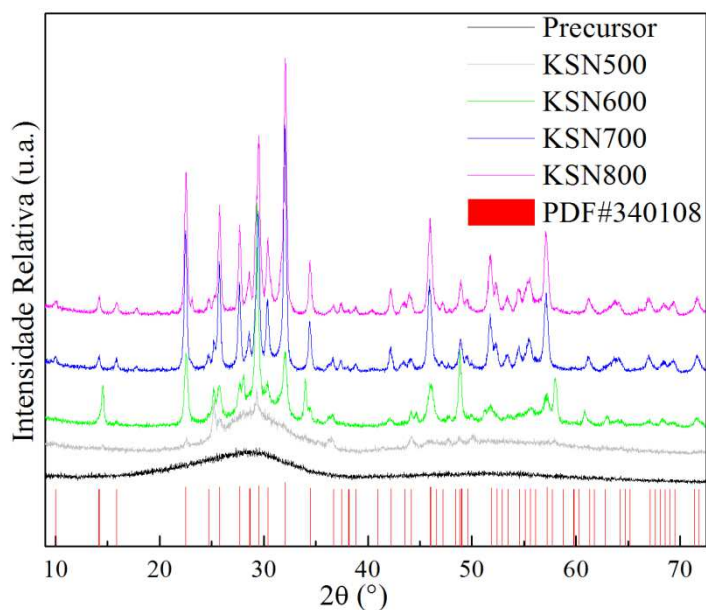


FIGURA 4.1 - Difratomogramas de raios X do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do pó precursor tratado termicamente a 500 °C, 600 °C e 700 °C e 800 °C por 2 horas, em atmosfera de ar.

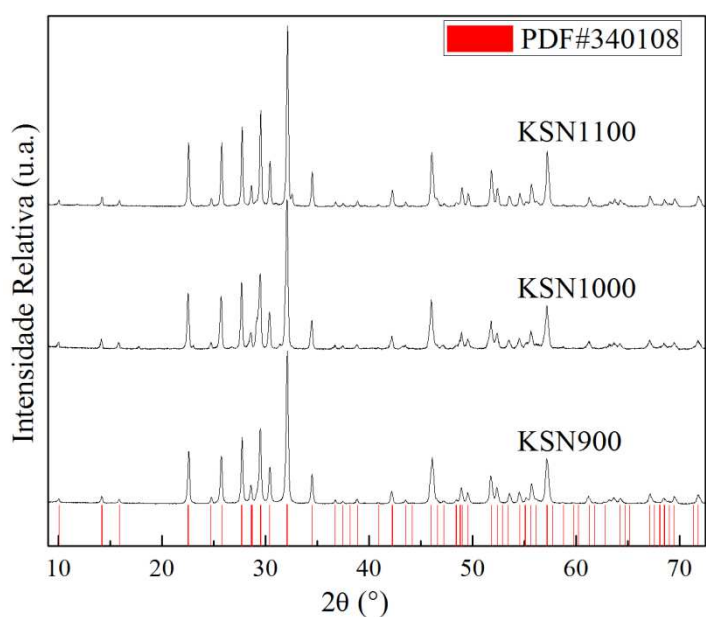


FIGURA 4.2 - Difratomogramas de raios X do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 900 °C (KSN900), 1000 °C (KSN1000) e 1100 °C (KSN1100) por 2 horas, em atmosfera de ar.

TABELA 4.1 - Domínio de coerência cristalográfica para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente entre 600-1100 °C.

Fase	Temperatura (°C)	<i>D</i> (nm)
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	600	19
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	700	33
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	800	32
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	900	48
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1000	45
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1100	56

4.1.1 - Refinamento Estrutural Pelo Método de Rietveld Para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

A estrutura cristalina do composto monofásico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi refinada de acordo com o método Rietveld⁸³ utilizando o programa GSAS⁸¹. A difração de raios X foi indexada com base na unidade de célula tetragonal. O refinamento foi realizado considerando o grupo espacial P4bm (n° 100)⁹⁷, compatível com a regra de existência das reflexões observadas $[(0\ k\ l)\ k = 2n]$. Os dados de entrada do modelo teórico utilizado para o refinamento foram os disponíveis na base de dados da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD - Código 95741)¹⁶. A Figura 4.3 mostra o gráfico de Rietveld obtido para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado a 1100 °C por 10 horas em atmosfera de ar.

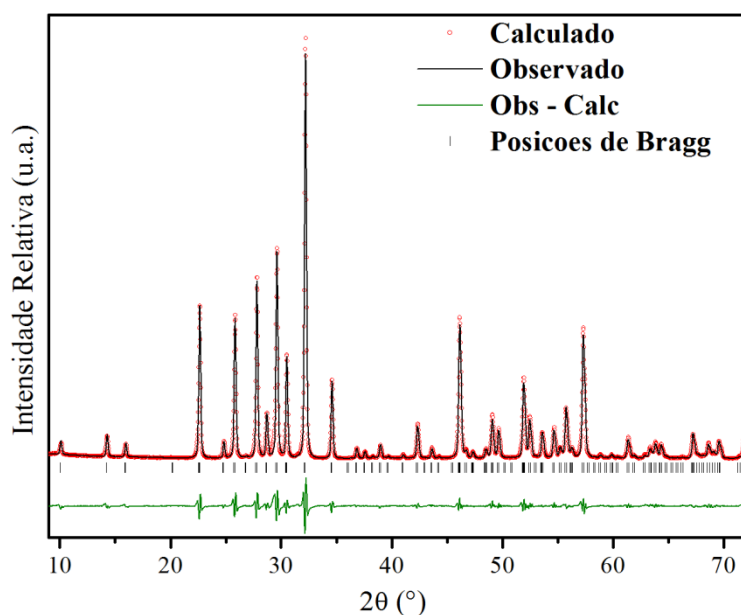


FIGURA 4.3 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) calcinado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas, em atmosfera de ar.

Uma boa correlação do ajuste do perfil, entre a curva teórica e experimental, foi obtida para o pó precursor calcinado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração confirma a formação do pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sem qualquer evidência da presença de fases secundárias. Os dados cristalográficos e os índices R_{Bragg} , R_p e R_{wp} e χ^2 , obtidos a partir do refinamento, são mostrados na Tabela 4.2. Os valores obtidos para os principais indicadores estatísticos do refinamento, estequiometria e ajuste gráfico (Figura 4.3), mostram que o modelo estrutural adotado é aceitável, indicando que o refinamento para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ é estrutural e quimicamente coerente⁹⁸.

TABELA 4.2 – Dados cristalográficos e índices de refinamento do composto monofásico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas, em atmosfera de ar.

Dados Cristalográficos	
Estequiometria	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$
Temperatura de Calcinação	$1100\text{ }^\circ\text{C}/10\text{h}$
Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm ($n^\circ 100$)
$a = b$ [Å]	12,46913(10)
c [Å]	3,93899(5)
V [Å^3]	612,431(12)
Massa molecular (g/mol)	918,79
Z	2
Índices do Refinamento	
Programa	GSAS
Função para correção do <i>background</i>	Shifted Chebyshev
U	0,05212
V	-0,04708
W	0,02918
R_{Bragg} (%)	4,15
cR_p (%)	9,51
cR_{wp} (%)	10,4
χ^2	2,88

O melhor refinamento para o composto monofásico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi obtido com cada sítio pentagonal (sítio 4c ($x, x+1/2, z$)) ocupado por igual quantidade de átomos de K^+ e Sr^{2+} , cada sítio tetragonal (sítio 2a ($0, 0, z$)) totalmente ocupado por íons Sr^{2+} e os sítios octaédricos (sítio 2b ($0, 1/2, z$)) e (sítio 8d ($-y+1/2, -x+1/2, z$)) totalmente ocupados por íons Nb^{5+} 16.

4.1.2 - Determinação das coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas do composto monofásico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

As coordenadas atômicas (x/a , y/b , z/c), os parâmetros de deslocamentos isotrópicos (U_{iso}) e ocupações relativas ($F.O.S$) foram determinadas utilizando-se o método de Rietveld. A Tabela 4.3 mostra os dados coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado a 1100 °C por 10 horas em atmosfera de ar.

TABELA 4.3 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado a 1100 °C por 10 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	F.O.S	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} [\text{Å}^2]$
Sr1	2a	1.0	0	0	0.0064(13)	0.01171
K1	4c	0.5	0.17114(14)	0.67114(14)	-0.00066(14)	0.03527
Sr2	4c	0.5	0.17114(14)	0.67114(14)	-0.00066(14)	0.03527
Nb1	2b	1.0	0	1/2	0.4774(12)	0.00974
Nb2	8d	1.0	0.07543(8)	0.21347(8)	0.4863(11)	0.00706
O1	8d	1.0	0.1355(5)	0.0695(6)	0.535(4)	0.05269
O2	8d	1.0	0.3417(5)	0.0057(4)	0.5599(24)	0.01066
O3	8d	1.0	0.0780(6)	0.2071(5)	0.013(5)	0.03619
O4	4c	1.0	0.2740(4)	0.7739(4)	0.4407(33)	0.00056
O5	2b	1.0	0	1/2	-0.061(6)	0.03318

A Figura 4.4 ilustra a representação esquemática da estrutura do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a partir dos dados listados na Tabela 4.2 e 4.3 utilizando o programa Diamond 3.2[®]. Nesta figura, os átomos de Sr estão coordenados por 12 átomos de oxigênio [SrO_{12}] (poliedros laranja), os átomos de K por 15

átomos de oxigênio [KO_{15}] (poliedros não mostrado) e os átomos de Nb estão coordenados por 6 átomos de oxigênio [NbO_6] (poliedros azul).

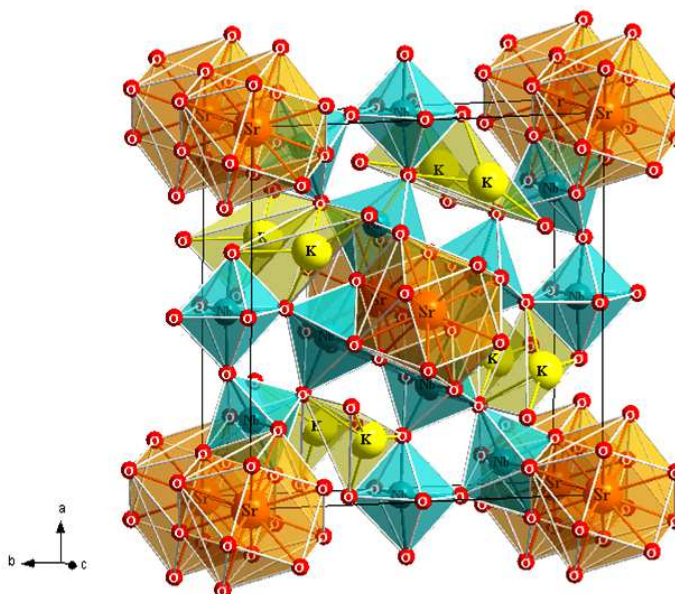


FIGURA 4.4 - Representação esquemática da estrutura do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas.

Uma das características de niobatos com estrutura do tipo tetragonal tungstênio bronze é a distorção dos octaedros ocupados pelos cátions de Nb^{5+} . O caráter "off-center" e a distorção dos octaedros têm sido atribuídos aos efeitos Jahn-Teller de segunda ordem (SOJT)⁹⁹⁻¹⁰⁴ e podem ser considerados como uma distorção primária para o cátion. Distorções secundárias podem ser adicionalmente consideradas e têm sido atribuídas a fatores como ligações da rede, stress da rede do arranjo no estado sólido e defeitos pontuais na rede cristalina¹⁰⁵. A partir dos dados de refinamento estrutural do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, os cátions de Nb^{5+} podem ser diferenciados em Nb(I) e Nb(II) pela ocupação dos dos sítios octaedrais não equivalentes chamados B1 (sítios 2b) e B2 (sítios 8d), como mostrado na Tabela 4.4.

A Figura 4.5 mostra uma representação esquemática dos octaedros de $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$. Uma observação importante nesta figura é a ocupação "off-center" do Nb nos octaedros de $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$, o que resulta numa variação dos ângulos de ligação entre O-Nb-O. Ainda de acordo com a Figura 4.5, existem sete tipos de distorção nos octaedros de $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e

[Nb(II)O₆] ao longo da estrutura como consequência dos diferentes ângulos de ligação entre O-Nb-O (β , γ , α_1 , α_2 , η_1 , η_2 , η_3 e η_4).

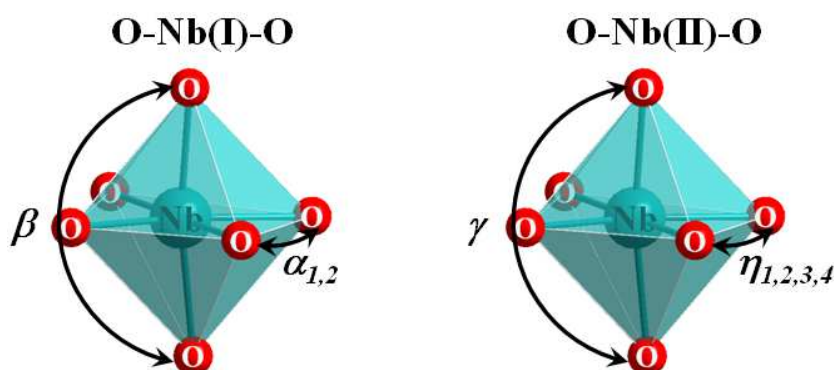


FIGURA 4.5 - Representação esquemática dos octaedros de NbO₆ e ângulos de ligações para o K₂Sr₂Nb₅O₁₅ calcinado a 1100 °C por 10 horas.

A Tabela 4.4 lista os valores de distâncias interatômicas e ângulos de ligação obtidos para os sítios octaédricos de [Nb(I)O₆] e [Nb(II)O₆] na estrutura cristalina do K₂Sr₂Nb₅O₁₅. Para os octaedros de [Nb(I)O₆] nota-se que as quatro ligações Nb-O no mesmo plano são iguais, o que não é observado para os octaedros de [Nb(II)O₆]. Esses valores diferentes de ligação Nb-O observado para os octaedros de [Nb(II)O₆] indicam algum grau de rotação e inclinação. Ambos os tipos de octaedro exibem um deslocamento do cátion (Nb⁵⁺) a partir do centro do octaedro na direção local C₄¹⁰⁵. Esta propriedade leva a um encurtamento de uma das ligações e a um aumento de outra entre o Nb⁵⁺ e os oxigênios apicais O(3) e O(5) (Tabela 4.4).

TABELA 4.4 - Distâncias interatômicas e ângulos das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1100 °C por 10,0 horas, em atmosfera de ar.

[Nb(1)O ₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : 2b								
Ligação	Nb—O(5)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb—O(5)		
Distância Interatômica (Å)	1,8182	2,0017	2,0017	2,0017	2,0017	2,2108		
[Nb(2)O ₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) - Átomo: Nb(2) - Posição de Wyckoff: 8d								
Ligação	Nb—O(3)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(4)	Nb—O(3)		
Distância Interatômica (Å)	1,8663	2,0610	1,9546	1,9141	2,0326	2,0610		
Ângulos de ligação (°)								
Amostra	[Nb(I)O ₆]				[Nb(II)O ₆]			
	α_1^*	β^*	α_2^*	η_1^{**}	η_2^{**}	η_3^{**}	η_4^{**}	γ^{**}
KSN	84,47	180,00	92,50	83,89	85,21	101,05	89,74	175,01

ξ: ligações do plano equatorial

* α_1 : O(2)-Nb/Ti(I)-O(2); α_2 : O(2)-Nb/Ti(I)-O(2); β : O(5)-Nb(I)-O(5)

** η_1 : O(1)-Nb(II)-O(1); η_2 : O(1)-Nb(II)-O(2); η_3 : O(2)-Nb(II)-O(4); η_4 : O(1)-Nb(II)-O(4); γ : O(5)-Nb(II)-O(5)

4.2 - Caracterização do Sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ por Espectroscopia Raman

A Figura 4.6 mostra os espectros Raman obtidos para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinados entre 500 e 1100 °C por 10 horas em atmosfera de ar. Observa-se três bandas de forte intensidade em 250 cm^{-1} , 600 cm^{-1} e 650 cm^{-1} que são características de estrutura do tipo tetragonal tungstênio bronze¹⁰⁶⁻¹¹⁰, e duas outras bandas de baixa intensidade em 410 cm^{-1} e 810 cm^{-1} . A banda em 250 cm^{-1} é atribuída à deformação da ligação O-Nb-O devida a inclinação entre dois octaedros de $[\text{NbO}_6]$ adjacentes¹¹¹. As duas bandas observadas em 600 e 650 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento simétrico da ligação Nb-O nos octaedros de $[\text{NbO}_6]$ e alongação da ligação O-Nb, enquanto que a banda em 810 cm^{-1} está associada a deformação dos octaedros de $[\text{NbO}_6]$ ^{108,112}. A banda

em torno de 400 cm^{-1} foi atribuída ao modo A_1 de alongação das ligações Nb-O¹¹³. O estreitamento observado para as bandas nos espectros Raman (Figura 4.6) com o aumento da temperatura de calcinação pode ser devido ao aumento da ordem na estrutura¹¹⁴ do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, o que também foi observado a partir da análise da evolução do domínio de coerência cristalográfica.

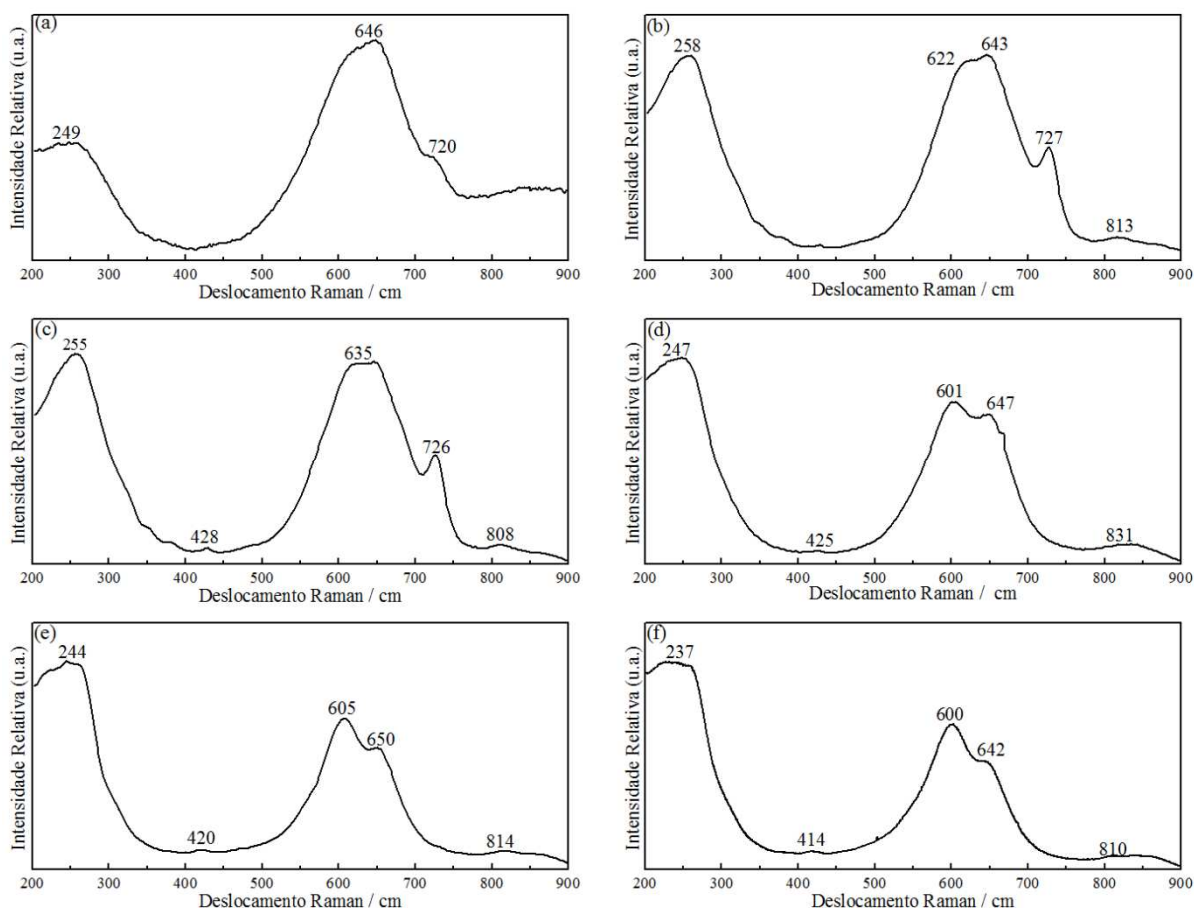


FIGURA 4.6 - Espectros Raman obtidos para os pó precursores da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, tratado termicamente a (a) $600\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $700\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $800\text{ }^\circ\text{C}$, (d) $900\text{ }^\circ\text{C}$, (e) $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e (f) $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, em atmosfera de ar.

4.3 - Caracterização Microestrutural do Corpo Cerâmico de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram o difratogramas de raios X e o espectro Raman obtidos para o corpo cerâmico de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sinterizado a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas em atmosfera de ar.

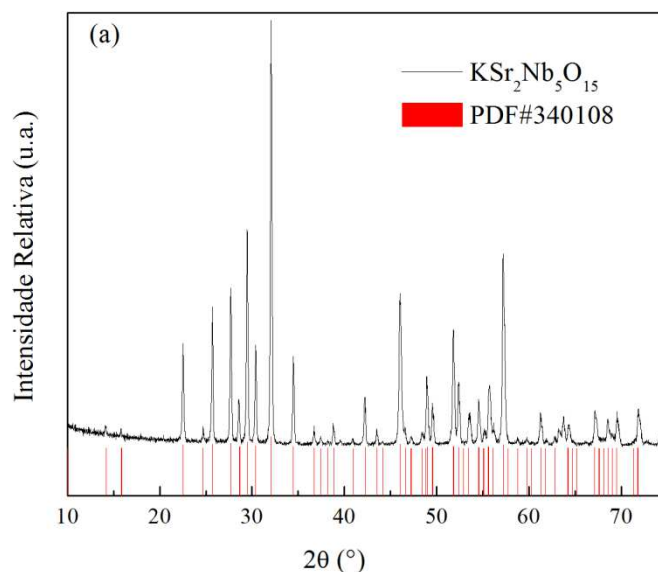


FIGURA 4.7 - Difratograma de raios X obtido para o corpo cerâmico de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sinterizado à $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h em atmosfera de ar.

O difratograma de raios X (Figura 4.7) foi perfeitamente indexado como sendo a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, indicando que o processo de sinterização não promoveu a formação de fases secundárias, o que pode ser comprovado com o espectro Raman (Figura 4.8), o qual apresentou somente bandas atribuídas a estrutura tetragonal tungstênio bronze da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

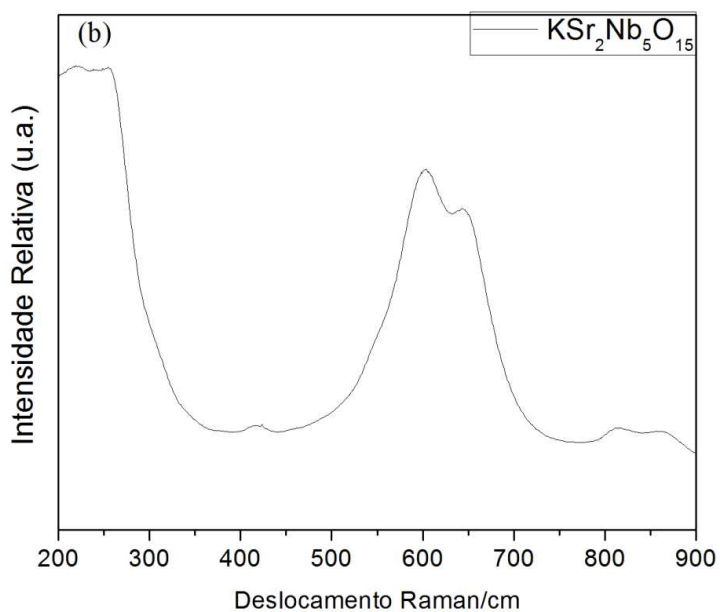


FIGURA 4.8 - Espectro Raman obtido para o corpo cerâmico de $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ sinterizado à 1350 °C por 4h em atmosfera de ar.

A Figura 4.9 mostra a imagem de MEV obtida para o corpo cerâmico da fase $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$. É possível notar a coalescência de grãos no corpo cerâmico, bem como a presença de poros, o que pode ser atribuído a pouca reatividade dos grãos durante o processo de sinterização e/ou formação de fases líquidas.

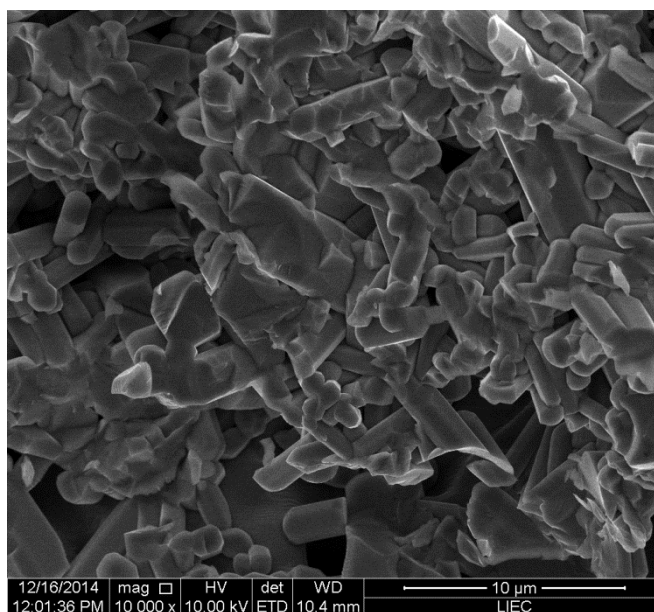


FIGURA 4.9 - Imagem de MEV do corpo cerâmico da fase $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ sinterizado a 1350 °C por 4 horas, em atmosfera de ar.

4.4 - Caracterização Elétrica do Corpo Cerâmico de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ por Espectroscopia de Impedância

O comportamento dielétrico do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi investigado em função da temperatura. O parâmetro ϵ_A foi calculado em regiões de alta frequência ($10^5 - 1,3 \times 10^6$ Hz), onde apenas o comportamento do grão é observado. A Figura 4.10 mostra a evolução da ϵ_A com o aumento da temperatura. Um ponto de máximo é observado para ϵ_A (2400) em torno de 172°C . Este pico de máximo observado em 172°C é atribuído à transição de fase do tipo ferroelétrico-paraelétrico associado a temperatura de Curie (T_c)¹¹⁵.

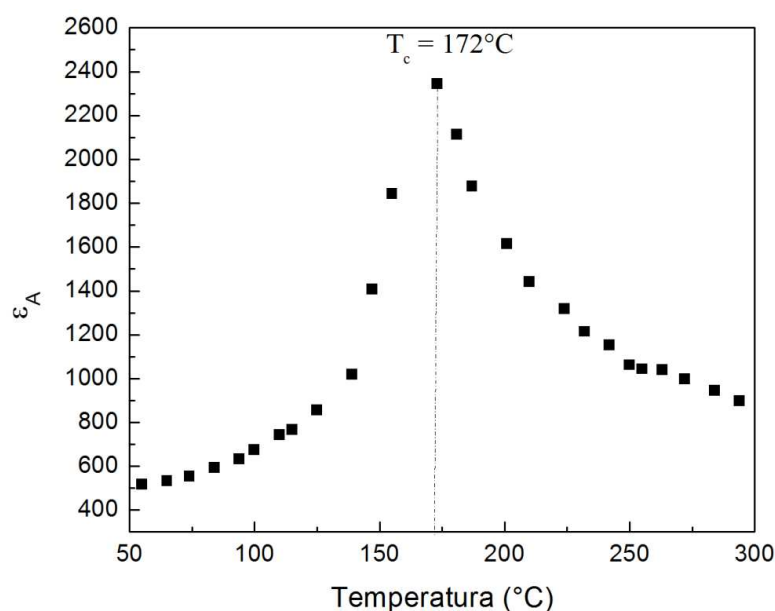


FIGURA 4.10 - Constante dielétrica (ϵ_A) em função da temperatura obtida para o corpo cerâmico de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sinterizado à 1350°C por 4h em atmosfera de ar.

O valor obtido para a temperatura de Curie do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ está de acordo com o valor descrito para cerâmicas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, onde T_c é em torno de 156°C ¹¹⁶.

4.4.1 - 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'') em diferentes temperaturas. A Figura 4.11 mostra a variação da componente imaginária (ϵ'') com a temperatura nas frequências de 1, 10, 50 e 100 kHz.

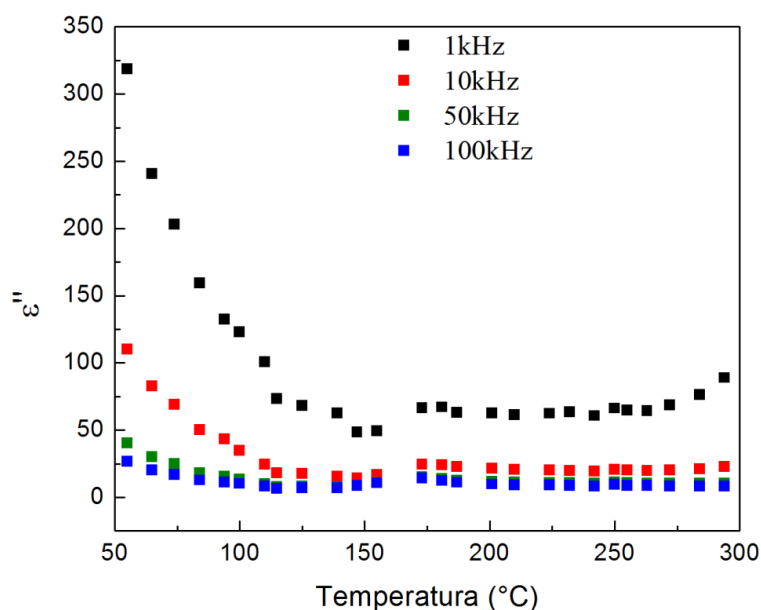


FIGURA 4.11 - Variação de ϵ'' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a várias frequências.

Pode-se observar a partir da Figura 4.11 que as perdas dielétricas são maiores para $T < 150\text{ }^\circ\text{C}$ e aumentam com a diminuição da frequência. Nota-se um aumento mais pronunciado em regiões de frequências de 1 kHz. Este comportamento das perdas dielétricas a baixa temperatura pode ter sido causado pelo relaxamento de Debye¹¹⁷. BREEZE et. al.¹¹⁷ mostraram que a tendência dos contornos de grão de atuarem como dissipadores de impurezas em cerâmicas policristalinas é a principal razão pela qual eles foram apontados como os principais contribuintes para as perdas dielétricas.

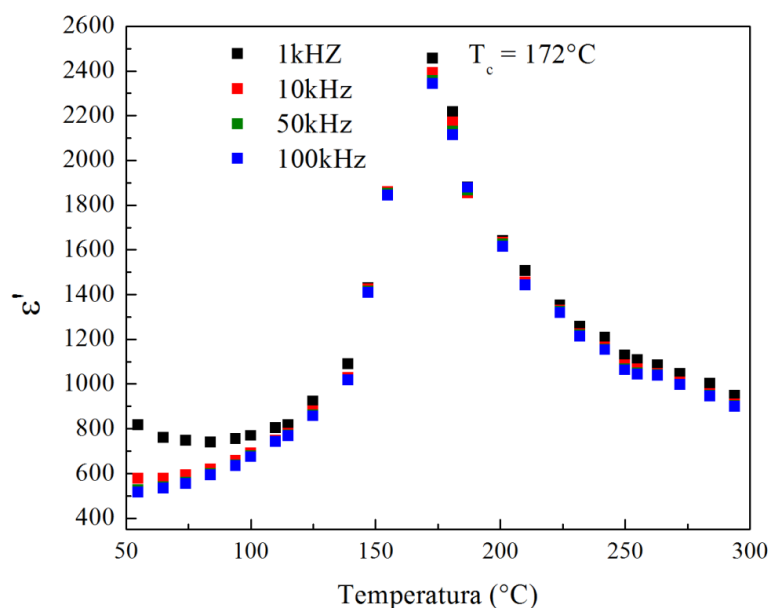


FIGURA 4.12 - Variação de ϵ'' com a temperatura para a estrutura hospedeira do $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ a várias frequências.

A Figura 4.12 mostra a variação da componente real (ϵ') do $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ com a temperatura nas frequências de 1, 10, 50 e 100 kHz. Pode-se observar um máximo da ϵ' em 172 °C. Picos na curva da permissividade em função da temperatura 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 carga ¹¹⁸. O ponto de máximo é associado à temperatura de Curie (T_c) em que ocorre a transição de fase ferroelétrica. De acordo com a Figura 4.12, uma pequena dispersão da constante dielétrica é observada em $T < 125$ °C, no entanto não se observa um deslocamento do pico de máximo da permissividade em função da frequência. Esta característica mostra que o $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ não possui um comportamento relaxor ¹¹⁹.

A Figura 4.13 mostra a dependência de $1/\epsilon'$ com a temperatura na região de frequências de 10 kHz. Pode-se observar uma boa concordância com a lei de Curie-Weiss na região paraelétrica $T > T_c$. De acordo com a Figura 4.13, o $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ exibe uma transição de fase ferroelétrica - paraelétrica de primeira ordem ¹²⁰.

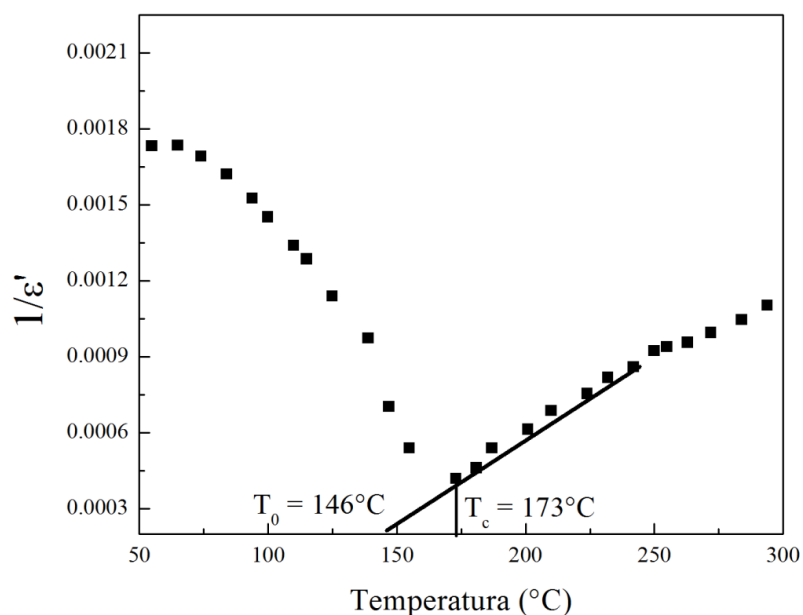


FIGURA 4.13 - Evolução de $1/\epsilon'$ com a temperatura para o corpo cerâmico de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ na região de frequências de 10 kHz.

A Figura 4.14 mostra a variação da tangente de perdas ($\tan\delta$) com a temperatura entre 1 e 100 kHz. As maiores perdas são observadas em valores de $T < 150^\circ\text{C}$ e frequência ≤ 10 kHz. Este tipo de dependência da $\tan\delta$ com a frequência é tipicamente associada com perdas por condução¹²¹.

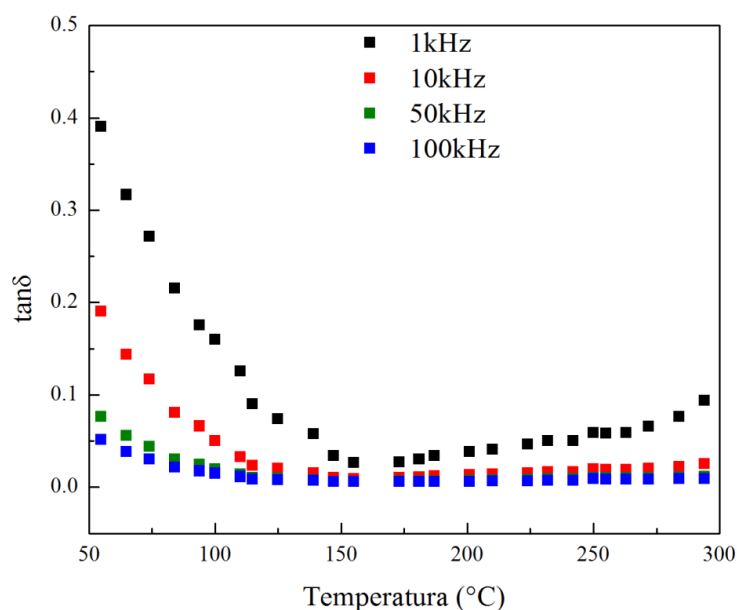


FIGURA 4.14 - Variação da tangente de perdas do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ com a temperatura a várias frequências.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA OS SISTEMAS DOPADOS

5.1 - Caracterização Estrutural dos Sistemas $K_{1+x}Sr_{2-2x}La_xNb_5O_{15}$, $K_{1+4x}Sr_{2-1,5x}Ti_xNb_{5-x}O_{15}$ e $K_{1+2x}Sr_{2-2x}La_xNb_{5-x}Ti_xO_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) por Difração de Raios X

A Figura 5.1 mostra os difratogramas de raios X obtidos para pós das soluções sólidas dos sistemas KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas. Todos os picos foram indexados utilizando a ficha PDF#340108⁹³. Pode-se observar na Figura 5.1 que os picos de difração apresentam um pequeno deslocamento em relação ao padrão, o que indica um baixo nível de microdeformação e stress na estrutura cristalina hospedeira. A Figura 5.2 mostra a evolução do domínio de coerência cristalográfica para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT. De acordo com ela, todos os pós apresentaram uma diminuição do domínio de coerência cristalográfica com o aumento da fração de dopante, o que indica uma diminuição no ordenamento estrutural da matriz hospedeira $KSr_2Nb_5O_{15}$ com o aumento da fração de dopante. Além disso, os dados de domínio de coerência cristalográfica são bastantes coerentes com aqueles obtidos para estrutura hospedeira do $KSr_2Nb_5O_{15}$.

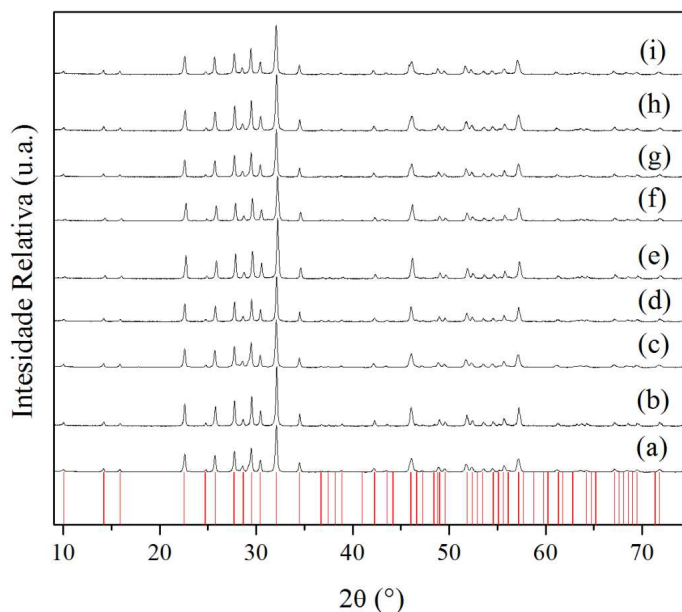


FIGURA 5.1 - Difratomogramas de raios X dos pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas em atmosfera de ar (a) KSNLa_{0,05} (b) KSNLa_{0,10} (c) KSNLa_{0,15} (d) KSNTi_{0,05} (e) KSNTi_{0,10} (f) KSNTi_{0,15} (g) KSNLT_{0,05} (h) KSNLT_{0,10} e (i) KSNLT_{0,15}.

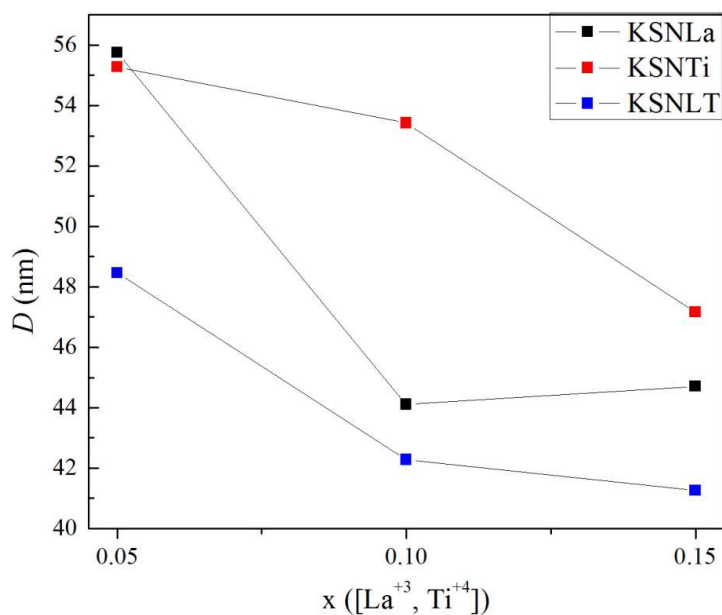


FIGURA 5.2 - Evolução do domínio de coerência cristalográfica (D) para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas em atmosfera de ar.

5.1.1 - Refinamento Estrutural Pelo Método de Rietveld dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$)

A estrutura cristalina dos compostos monofásicos $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSNLa), $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ (KSNTi) e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ (KSNLT) foram refinadas de acordo com o método Rietveld. As Figuras 5.3-5.11 mostram os gráficos de Rietveld para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10h em atmosfera de ar.

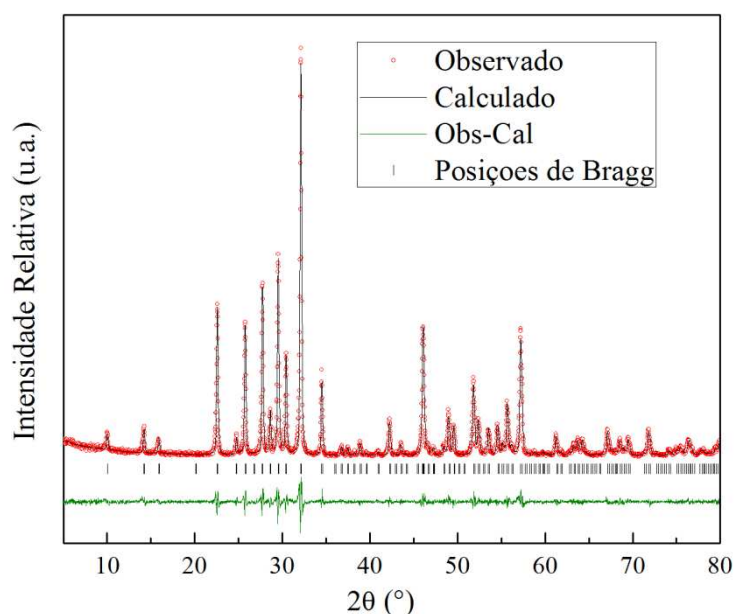


FIGURA 5.3 - Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNLa_{0,05}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

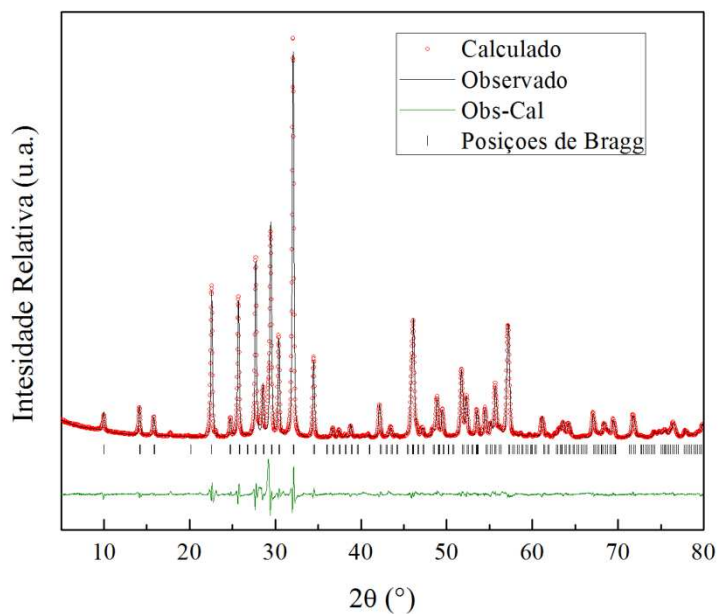


FIGURA 5.4 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNLa_{0,10}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

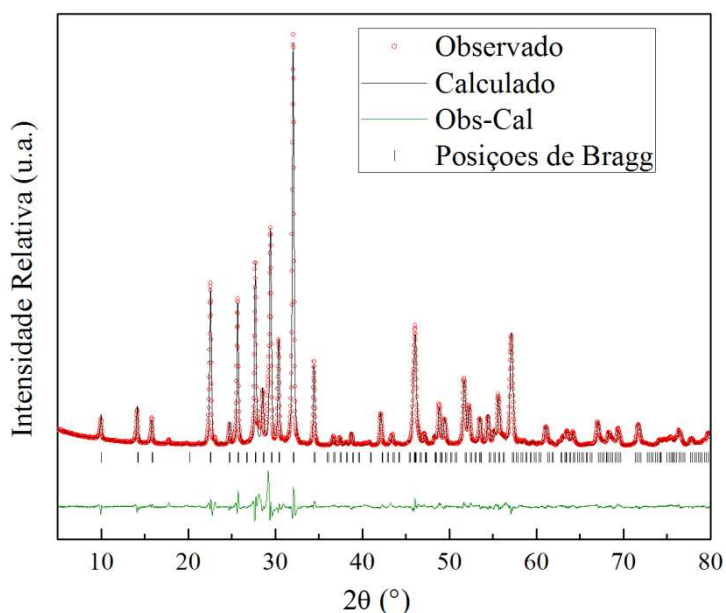


FIGURA 5.5 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNLa_{0,15}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

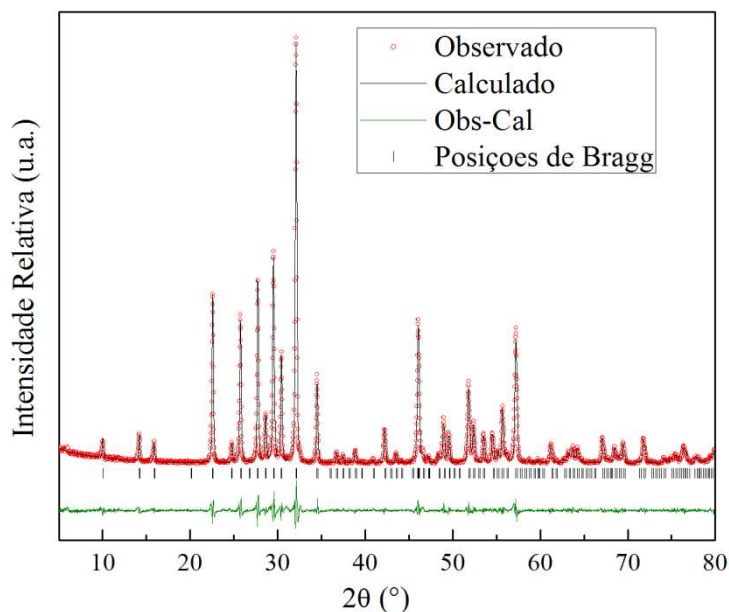


FIGURA 5.6 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNTi_{0,05}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

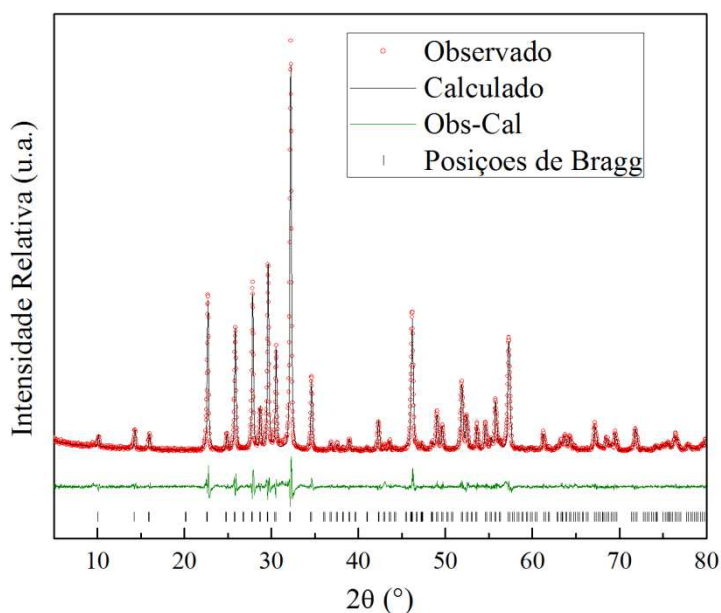


FIGURA 5.7 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNTi_{0,10}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

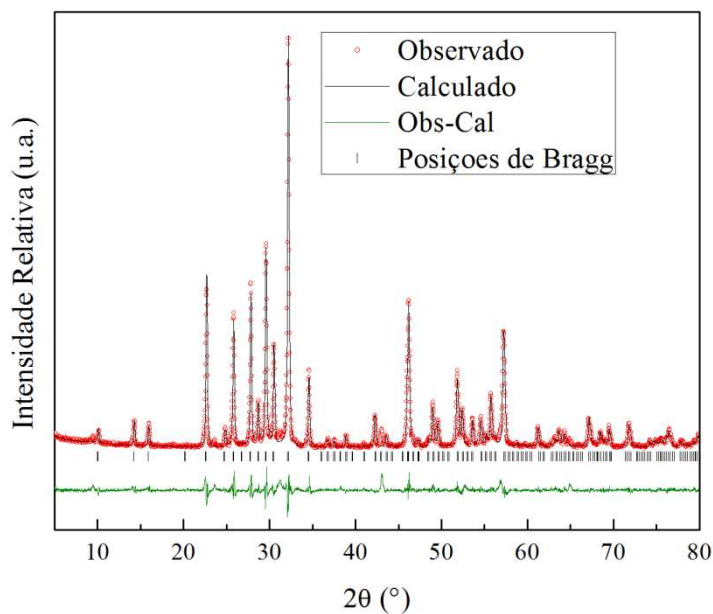


FIGURA 5.8 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNTi_{0,15}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

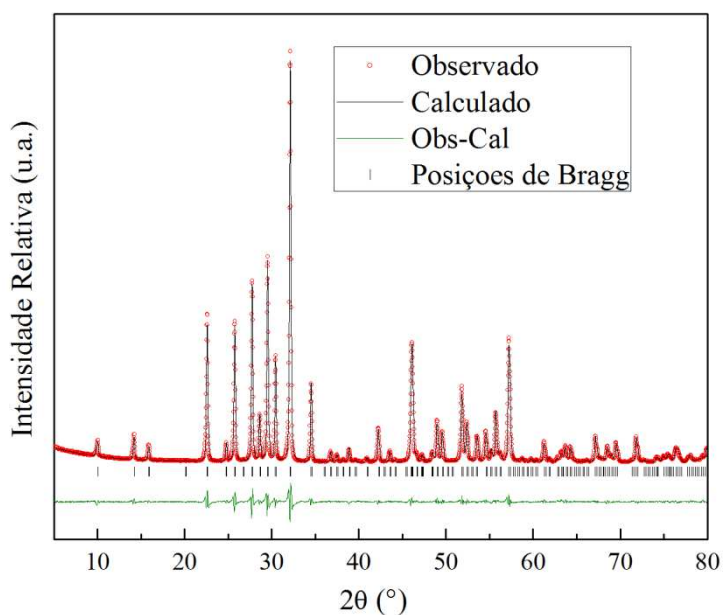


FIGURA 5.9 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNLT_{0,05}) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

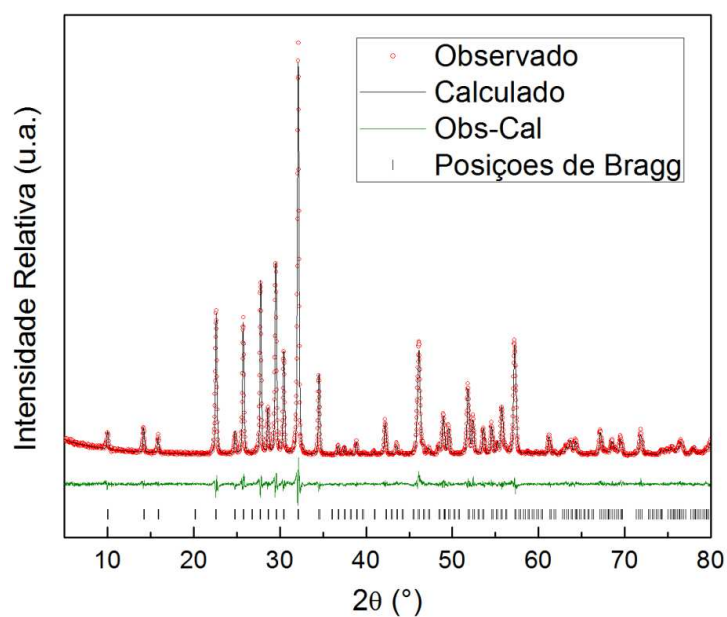


FIGURA 5.10 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNLT0,10) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

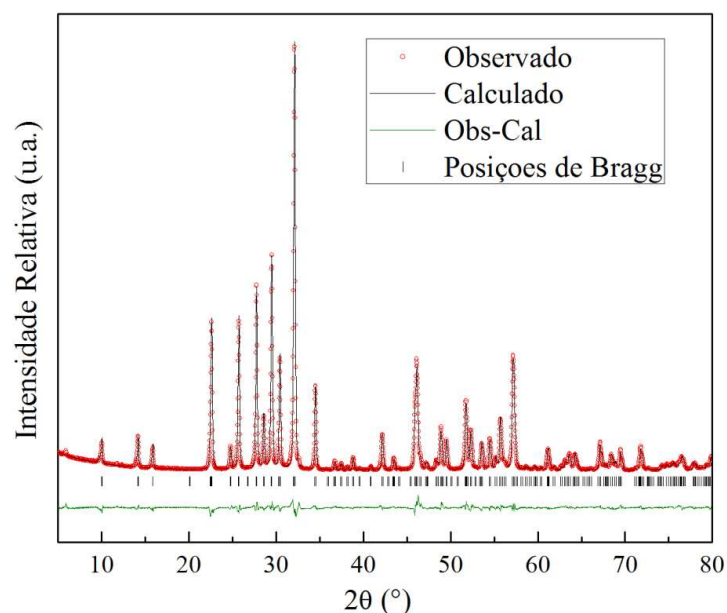


FIGURA 5.11– Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio dopado com lantânio (KSNLT0,15) calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

Uma boa correlação do ajuste do perfil entre a curva teórica e experimental foi obtida para os pós precursores calcinados a 1100 °C por 10 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração confirma a formação dos pós de KSNLa, KSNTi e KSNLT monofásicos⁹⁷, indicando que os íons de lantânio (La^{3+}) e titânio (Ti^{4+}) foram incorporados na rede cristalina da matriz $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Os indicadores estáticos R_{Bragg} , R_p e R_{wp} e χ^2 , obtidos a partir do refinamento, são mostrados nas Tabelas 5.1 e mostram que o modelo estrutural adotado é aceitável, indicando que o refinamento para o KSNLa, KSNTi e KSNLT é estrutural e quimicamente coerente⁹⁸.

TABELA 5.1 – Índices de refinamento obtido para os compostos monofásicos de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

Sistema	R_{Bragg} (%)	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2
KSNLa0,05	3,27	8,93	11,25	1,60
KSNLa0,10	3,95	6,13	9,80	12,71
KSNLa0,15	4,76	6,61	10,39	14,15
KSNTi0,05	2,84	7,37	9,16	2,22
KSNTi0,10	4,32	7,83	9,84	2,56
KSNTi0,15	4,43	8,12	11,59	3,38
KSNLT0,05	3,13	5,60	7,42	7,98
KSNLT0,10	3,95	7,08	8,69	1,85
KSNLT0,15	4,29	4,71	6,18	6,21

O melhor refinamento para os compostos monofásicos de KSNLa foi obtido com cada sítio pentagonal (sítio 4c ($x, x+1/2, z$)) ocupado por átomos de K^+ e Sr^{2+} , com o sítio tetragonal (sítio 2a ($0, 0, z$)) ocupado por íons Sr^{2+} e La^{3+} e cada sítio octaédrico (sítio 2b ($0, 1/2, z$)) e (sítio 8d ($-y+1/2, -x+1/2, z$)) totalmente ocupados por íons Nb^{5+} . Para os compostos monofásicos de KSNTi, a diferença se deu na ocupação dos sítios octaédricos (sítio 2b ($0, 1/2, z$)) que foram ocupados por íons Nb^{5+} e Ti^{4+} . Os compostos monofásicos de KSNLT obtiveram melhor refinamento com cada sítio tetragonal (sítio 2a ($0, 0, z$))

ocupados por íons Sr^{2+} e La^{3+} e cada sítio octaédrico (sítio 2b (0,1/2,z)) ocupados por íons Nb^{5+} e Ti^{4+} .

As Figuras 5.12 e 5.13 mostram a evolução dos parâmetros de rede, volume de célula unitária em função da composição, obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas em atmosfera de ar. Ainda de acordo com as Figuras 5.12 e 5.13, as maiores variações nos parâmetros de célula e volume de célula são observadas para os pós de KSNLa e KSNLT, o que sugere que a ocupação parcial do sítio tetragonal pelos íons La^{3+} é uma das principais causas das distorções observadas na rede octaédrica da matriz $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

De fato, toda substituição afeta a rede da matriz hospedeira da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, mas o sítio mais sensível em estruturas do tipo TTB são os sítios tetragonais ^{122,123}. Qualquer distorção nos sítios tetragonais levará a uma distorção da estrutura octaédrica. Essas distorções são correlatas e podem induzir uma modulação estrutural que é eventualmente incomensurável, dependendo se sua periodicidade com relação a da estrutura TB ⁷².

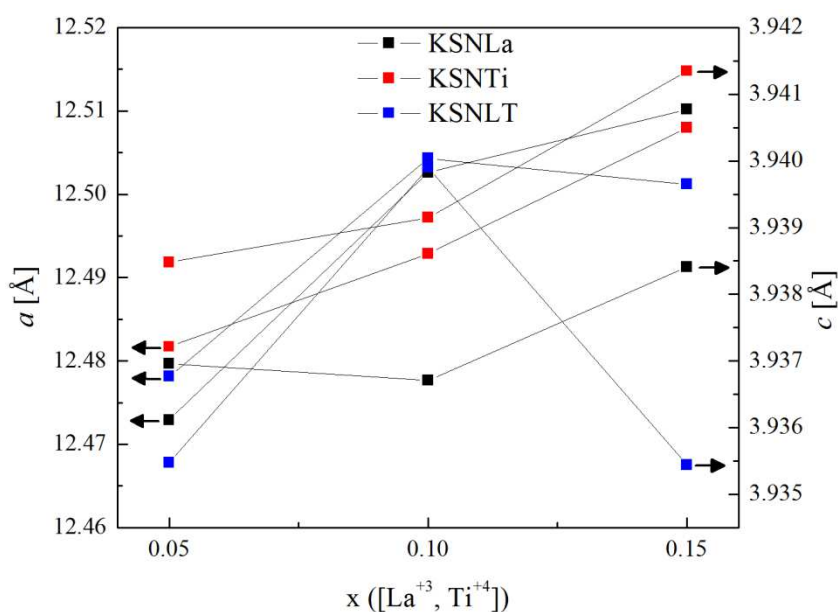


FIGURA 5.12 - Evolução dos parâmetros de rede a e c para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas em atmosfera de ar.

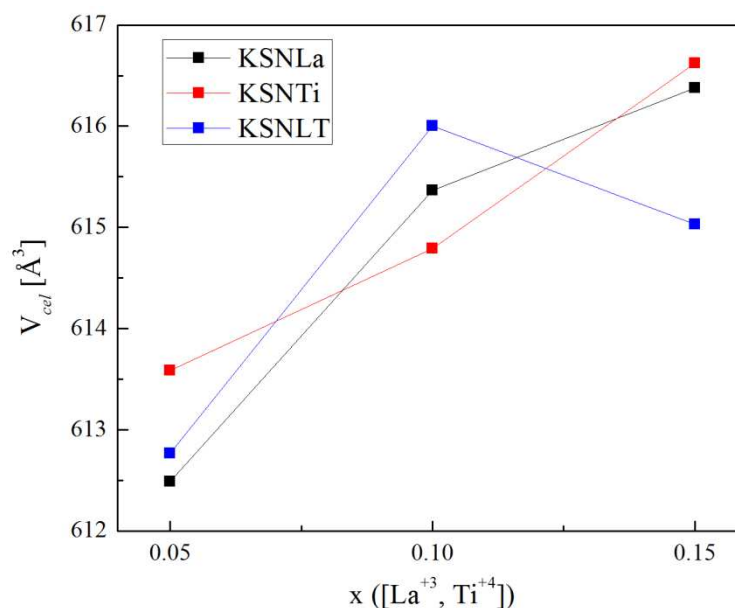
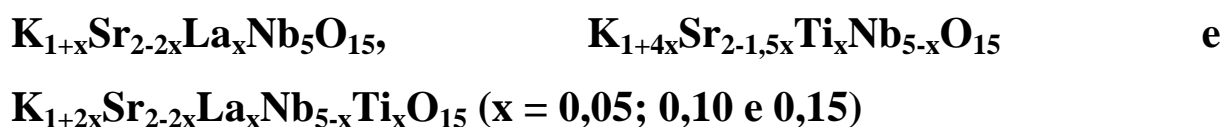


FIGURA 5.13 - Evolução do volume de célula unitária (V_{cel}) para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas em atmosfera de ar.

5.1.2 - Determinação das coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas dos Sistemas



As coordenadas atômicas (x/a , y/b , z/c), os parâmetros de deslocamentos isotrópicos (U_{iso}) e as ocupações relativas ($F.O.S$) foram determinadas utilizando-se o método de Rietveld e são mostrados nas Tabelas 5.2-10.

TABELA 5.2 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNLa_{0,05} calcinado a 1100 °C por 10 horas.

Átomos	Posição de Wyckof	F.O.S	x/a	y/b	z/c	U_{iso} [Å ²]
Sr1	2a	0.95	0	0	0.004(4)	0.0162(12)
La1	2a	0.05	0	0	0.004(4)	0.0162(12)
K1	4c	0.525	0.17117(28)	0.67117(28)	-0.00063(28)	0.0387(17)
Sr2	4c	0.475	0.17117(28)	0.67117(28)	-0.00063(28)	0.0387(17)
Nb1	2b	1.0	0	1/2	0.4796(34)	0.0152(13)
Nb2	8d	1.0	0.07555(16)	0.21265(16)	0.4979(24)	0.0089(5)
O1	8d	1.0	0.1355(10)	0.0641(11)	0.527(12)	0.047(6)
O2	8d	1.0	0.3428(10)	0.0041(8)	0.552(6)	0.023(6)
O3	8d	1.0	0.0712(13)	0.2069(10)	0.050(6)	0.044(6)
O4	4c	1.0	0.2809(8)	0.7808(8)	0.558(6)	-0.014(6)
O5	2b	1.0	0	1/2	-0.076(16)	0.120(22)

TABELA 5.3 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNLa_{0,10} calcinado a 1100 °C por 10 horas.

Átomos	Posição de Wyckof	F.O.S	x/a	y/b	z/c	U_{iso} [Å ²]
Sr1	2a	0.9	0	0	0.0077(20)	0.0130(6)
La1	2a	0.1	0	0	0.0077(20)	0.0130(6)
K1	4c	0.55	0.17179(17)	0.67179(17)	-0.00001(17)	0.0383(9)
Sr2	4c	0.45	0.17179(17)	0.67179(17)	-0.00001(17)	0.0383(9)
Nb1	2b	1.0	0	1/2	0.4812(17)	0.0142(6)
Nb2	8d	1.0	0.07535(9)	0.21366(9)	0.5005(16)	0.00749(17)
O1	8d	1.0	0.1357(6)	0.0641(7)	0.478(7)	0.063(4)
O2	8d	1.0	0.3404(6)	0.0028(5)	0.5633(27)	0.0072(27)
O3	8d	1.0	0.0804(8)	0.2041(6)	0.048(4)	0.0378(29)
O4	4c	1.0	0.2782(5)	0.7781(5)	0.514(9)	0.0161(34)
O5	2b	1.0	0	1/2	-0.042(7)	0.00605

TABELA 5.4 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNLa_{0,15} calcinado a 1100 °C por 10 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	F.O.S	x/a	y/b	z/c	U_{iso} [Å ²]
Sr1	2a	0.85	0	0	0.0077(20)	0.0130(6)
La1	2a	0.15	0	0	0.0077(20)	0.0130(6)
K1	4c	0.575	0.17179(17)	0.67179(17)	-0.00001(17)	0.0383(9)
Sr2	4c	0.425	0.17179(17)	0.67179(17)	-0.00001(17)	0.0383(9)
Nb1	2b	1.0	0	1/2	0.4812(17)	0.0142(6)
Nb2	8d	1.0	0.07535(9)	0.21366(9)	0.5005(16)	0.00749(17)
O1	8d	1.0	0.1357(6)	0.0641(7)	0.478(7)	0.063(4)
O2	8d	1.0	0.3404(6)	0.0028(5)	0.5633(27)	0.0072(27)
O3	8d	1.0	0.0804(8)	0.2041(6)	0.048(4)	0.0378(29)
O4	4c	1.0	0.2782(5)	0.7781(5)	0.514(9)	0.0161(34)
O5	2b	1.0	0	1/2	-0.042(7)	0.00605

TABELA 5.5 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNTi_{0,05} calcinado a 1100 °C por 10 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	F.O.S	x/a	y/b	z/c	U_{iso} [Å ²]
Sr1	2a	1.0	0	0	0.0040(30)	0.0175(10)
K1	4c	0.6	0.17118(20)	0.67118(20)	-0.00062(20)	0.0469(13)
Sr2	4c	0.4625	0.17118(20)	0.67118(20)	-0.00062(20)	0.0469(13)
Nb1	2b	0.95	0	1/2	0.4762(21)	0.0095(9)
Ti1	2b	0.05	0	1/2	0.4762(21)	0.0095(9)
Nb2	8d	1.0	0.07492(12)	0.21336(12)	0.5004(18)	0.00811(31)
O1	8d	1.0	0.1419(7)	0.0692(9)	0.464(7)	0.069(4)
O2	8d	1.0	0.3408(6)	0.0047(5)	0.5623(31)	-0.0191(30)
O3	8d	1.0	0.0771(9)	0.2062(7)	-0.020(7)	0.0352(32)
O4	4c	1.0	0.2838(7)	0.7837(7)	0.460(9)	0.062(6)
O5	2b	1.0	0	1/2	0.027(12)	0.008(8)

TABELA 5.6 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNTi_{0,10} calcinado a 1100 °C por 10 horas.

Átomos	Posição de Wyckof	F.O.S	x/a	y/b	z/c	U_{iso} [Å ²]
Sr1	2a	1.0	0	0	0.0027(27)	0.0171(10)
K1	4c	0.7	0.17030(22)	0.67030(22)	-0.00150(22)	0.0526(15)
Sr2	4c	0.425	0.17030(22)	0.67030(22)	-0.00150(22)	0.0526(15)
Nb1	2b	0.9	0	1/2	0.4780(21)	0.0082(10)
Ti1	2b	0.1	0	1/2	0.4780(21)	0.0082(10)
Nb2	8d	1.0	0.07557(14)	0.21180(13)	0.5019(22)	0.01031(34)
O1	8d	1.0	0.1441(8)	0.0662(10)	0.452(5)	0.070(5)
O2	8d	1.0	0.3397(7)	0.0034(6)	0.5732(33)	-0.009(4)
O3	8d	1.0	0.0783(9)	0.2105(7)	0.000(14)	0.0412(35)
O4	4c	1.0	0.2833(7)	0.7832(7)	0.545(7)	0.004(5)
O5	2b	1.0	0	1/2	-0.041(8)	-0.014(7)

TABELA 5.7 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNTi_{0,15} calcinado a 1100 °C por 10 horas.

Átomos	Posição de Wyckof	F.O.S	x/a	y/b	z/c	U_{iso} [Å ²]
Sr1	2a	1.0	0	0	-0.017(4)	0.0275(13)
K1	4c	0.8	0.16984(27)	0.66985(27)	-0.00195(27)	0.0574(18)
Sr2	4c	0.3875	0.16984(27)	0.66985(27)	-0.00195(27)	0.0574(18)
Nb1	2b	0.85	0	1/2	0.5194(23)	0.0046(12)
Ti1	2b	0.15	0	1/2	0.5194(23)	0.0046(12)
Nb2	8d	1.0	0.07493(17)	0.21284(15)	0.4968(22)	0.0127(4)
O1	8d	1.0	0.1432(10)	0.0639(12)	0.481(18)	0.096(6)
O2	8d	1.0	0.3417(8)	0.0017(6)	0.452(4)	-0.0267(33)
O3	8d	1.0	0.0760(11)	0.2040(8)	0.010(11)	0.024(4)
O4	4c	1.0	0.2957(10)	0.7956(10)	0.582(6)	0.047(9)
O5	2b	1.0	0	1/2	0.064(6)	-0.054(7)

TABELA 5.8 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNLT0,05 calcinado a 1100 °C por 10 horas.

Átomos	Posição de Wyckof	F.O.S	x/a	y/b	z/c	U_{iso} [Å ²]
Sr1	2a	0.95	0	0	0.0047(12)	0.0112(4)
La1	2a	0.05	0	0	0.0047(12)	0.0112(4)
K1	4c	0.55	0.17133(12)	0.67133(12)	-0.00047(12)	0.0068(6)
Sr2	4c	0.5	0.17133(12)	0.67133(12)	-0.00047(12)	0.0068(6)
Nb1	2b	0.95	0	1/2	0.4702(9)	0.0063(4)
Ti1	2b	0.05	0	1/2	0.4702(9)	0.0063(4)
Nb2	8d	1.0	0.07490(7)	0.21365(6)	0.4980(10)	0.00671(12)
O1	8d	1.0	0.1280(4)	0.0731(5)	0.500(8)	0.0468(23)
O2	8d	1.0	0.3435(4)	0.00245(34)	0.5295(31)	0.0281(23)
O3	8d	1.0	0.0854(5)	0.2041(4)	-0.009(8)	0.0279(17)
O4	4c	1.0	0.2749(4)	0.7748(4)	0.4566(34)	0.00275
O5	2b	1.0	0	1/2	0.034(6)	0.012(4)

TABELA 5.9 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNLT0,10 calcinado a 1100 °C por 10 horas.

Átomos	Posição de Wyckof	F.O.S	x/a	y/b	z/c	U_{iso} [Å ²]
Sr1	2a	0.90	0	0	-0.024(8)	0.0205(26)
La1	2a	0.1	0	0	-0.024(8)	0.0205(26)
K1	4c	0.6	0.1711(5)	0.6711(5)	-0.0007(5)	0.0485(34)
Sr2	4c	0.45	0.1711(5)	0.6711(5)	-0.0007(5)	0.0485(34)
Nb1	2b	0.90	0	1/2	0.453(8)	0.0027(29)
Ti1	2b	0.1	0	1/2	0.453(8)	0.0027(29)
Nb2	8d	1.0	0.07562(35)	0.21255(28)	0.488(6)	0.0037(19)
O1	8d	1.0	0.1456(23)	0.0673(25)	0.480(21)	0.058(11)
O2	8d	1.0	0.3457(15)	0.0053(13)	0.524(17)	0.02649
O3	8d	1.0	0.0713(27)	0.2106(18)	-0.071(29)	0.070(16)
O4	4c	1.0	0.2816(18)	0.7815(18)	0.477(19)	0.026(11)
O5	2b	1.0	0	1/2	0.078(15)	0.00183

TABELA 5.10 - Coordenadas atômicas, parâmetros de deslocamentos isotrópicos e ocupações relativas para o KSNLT_{0,15} calcinado a 1100 °C por 10 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	F.O.S	x/a	y/b	z/c	$U_{iso} [\text{Å}^2]$
Sr1	2a	0.85	0	0	0.0106(30)	0.0112(6)
La1	2a	0.15	0	0	0.0106(30)	0.0112(6)
K1	4c	0.65	0.17151(17)	0.67151(17)	-0.00029(17)	0.0362(9)
Sr2	4c	0.425	0.17151(17)	0.67151(17)	-0.00029(17)	0.0362(9)
Nb1	2b	0.85	0	1/2	0.4697(29)	0.0024(7)
Ti1	2b	0.15	0	1/2	0.4697(29)	0.0024(7)
Nb2	8d	1.0	0.07514(9)	0.21354(8)	0.5010(28)	0.0075(4)
O1	8d	1.0	0.1334(7)	0.0702(7)	0.513(10)	0.052(4)
O2	8d	1.0	0.3425(6)	0.0027(5)	0.537(6)	0.0311(34)
O3	8d	1.0	0.0806(7)	0.2059(6)	-0.037(6)	0.0133(35)
O4	4c	1.0	0.2805(5)	0.7804(5)	0.460(6)	-0.008(4)
O5	2b	1.0	0	1/2	0.023(12)	0.039(6)

Todas as amostras dos pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT mostram um deslocamento no plano z (Δz) para os átomos de nióbio Nb (I) e Nb (II), típico de materiais que exibem comportamento ferroelétrico. Esses resultados mostram que a polarização espontânea estrutural dos pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT pode ser determinada por meio do refinamento estrutural pelo método de Rietveld⁸⁷. As Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 ilustram a estrutura dos compostos monofásicos de KSNLa_{0,10}, KSNTi_{0,10} e KSNLT_{0,10} a partir dos dados listados nas Tabelas 5.3, 5.6 e 5.9, utilizando-se o programa Diamond 3.2[®]. Nestas figuras, os átomos de Sr e La são coordenados por 12 átomos de oxigênio [SrO₁₂] e [LaO₁₂], os átomos de K e Sr são coordenados por 15 átomos de oxigênio [K/SrO₁₅] e, os átomos de Nb e Ti são coordenados por 6 átomos de oxigênio [NbO₆] e [TiO₆].

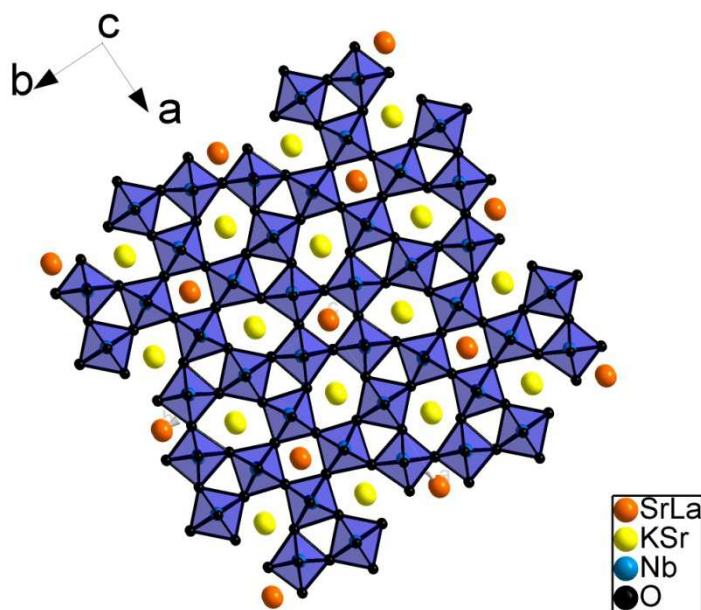


FIGURA 5.14 - Representação esquemática da estrutura do KSNLa_{0,10} calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

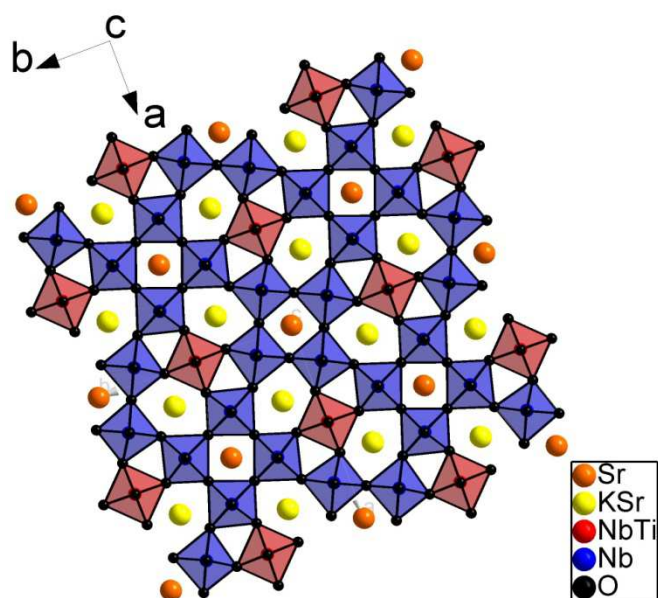


FIGURA 5.15 - Representação esquemática da estrutura do KSNTi_{0,10} calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

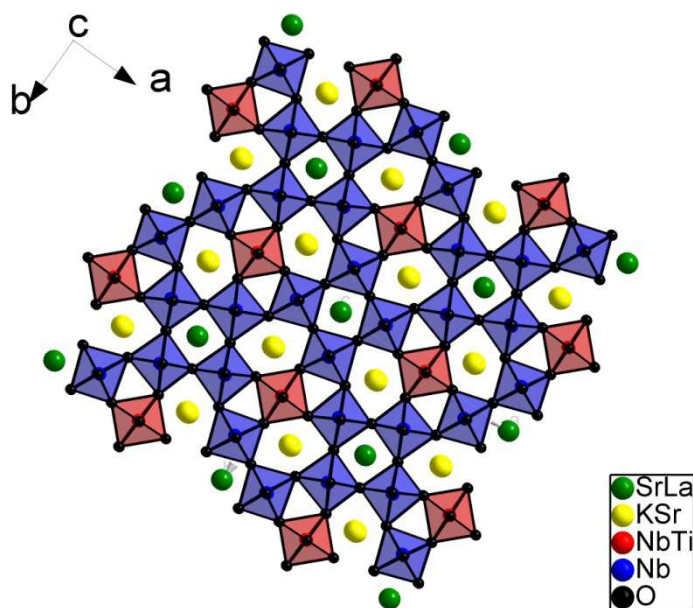


FIGURA 5.16 - Representação esquemática da estrutura do KSNLT0,10 calcinado a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

As Tabelas 5.11-20 listam os valores das distâncias interatômica e dos ângulos de ligação obtidos para os sítios octaédrais de $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$, $[\text{Nb}/\text{Ti}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$. Nota-se que as quatro ligações Nb-O e Nb/Ti-O no mesmo plano dos octaedros de $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}/\text{Ti}(\text{I})\text{O}_6]$ são iguais, o que não é observado para o octaedros de $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$. Esses valores distintos de ligação Nb-O indicam algum grau de rotação e inclinação. Ambos os tipos de octaedro exibem um deslocamento dos cátions Nb^{5+} e Ti^{4+} a partir do centro do octaedro na direção local C_4 . Esta propriedade leva a um comprimento de ligação curto e um longo para os cátions de Nb^{5+} e Ti^{4+} ligado aos oxigênios apicais O(3) e O(5). Os valores de ângulo de ligação (Tabela 5.20) apresentam uma mudança significativa quando comparados com os obtidos para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ¹⁰⁵. Esses resultados mostram que a incorporação dos íons de La^{3+} e Ti^{4+} distorcem a rede cristalina modificando o grau de ordem-desordem estrutural.

TABELA 5.11 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNLa0,05 tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar.

[Nb(1)O₆] Octaedro (KSNLa0,05) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(5)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb—O(5)
Distância						
Interatômica	1,7496	1,9820	1,9820	1,9820	1,9820	2,1874
(Å)						
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSNLa0,05) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(3)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(4)	Nb—O(3)
Distância						
Interatômica	1,7657	2,0013	1,9933	1,9151	1,9961	2,1755
(Å)						

ξ: ligações do plano equatorial

TABELA 5.12 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNLa0,10 tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar.

[Nb(1)O₆] Octaedro (KSNLa0,10) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(5)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb—O(5)
Distância						
Interatômica	1,8770	2,0597	2,0597	2,0597	2,0597	2,0597
(Å)						
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSNLa0,10) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(3)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(4)	Nb—O(3)
Distância						
Interatômica	2,1596	2,0183	1,9994	1,8780	2,0011	1,7865
(Å)						

ξ: ligações do plano equatorial

TABELA 5.13 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNLa0,15 tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar.

[Nb(1)O₆] Octaedro (KSNLa0,15) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(5)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb—O(5)
Distância						
Interatômica	2,0062	2,0074	2,0074	2,0074	2,0074	1,9322
(Å)						
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSNLa0,15) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(3)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(4)	Nb—O(3)
Distância						
Interatômica	2,2714	2,1192	1,8948	1,8999	1,9743	1,6692
(Å)						

ξ: ligações do plano equatorial

TABELA 5.14 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNTi_{0,05} tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar.

[Nb/Ti(1)O₆] Octaedro (KSNTi_{0,05}) - Átomo: Nb/Ti(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(5)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb—O(5)
Distância						
Interatômica	2,1693	2,0167	2,0167	2,0167	2,0167	1,7692
(Å)						
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSNTi_{0,05}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(3)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(4)	Nb—O(3)
Distância						
Interatômica	1,8912	1,9893	2,0130	1,8914	1,9763	2,0517
(Å)						

ξ: ligações do plano equatorial

TABELA 5.15 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNTi_{0,10} tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar.

[Nb/Ti(1)O₆] Octaedro (KSNTi_{0,10}) - Átomo: Nb/Ti(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(5)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb—O(5)
Distância						
Interatômica	1,8947	2,0379	2,0379	2,0379	2,0379	2,0444
(Å)						
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSNTi_{0,10}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(3)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(4)	Nb—O(3)
Distância						
Interatômica	1,9625	2,0200	1,9725	1,8988	1,9832	1,9774
(Å)						

ξ: ligações do plano equatorial

TABELA 5.16 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNTi_{0,15} tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar.

[Nb/Ti(1)O₆] Octaedro (KSNTi_{0,15}) - Átomo: Nb/Ti(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(5)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb—O(5)
Distância						
Interatômica	2,1465	1,9979	1,9979	1,9979	1,9979	1,7949
(Å)						
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSNTi_{0,15}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(3)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(4)	Nb—O(3)
Distância						
Interatômica	2,0258	2,0503	1,9437	1,8835	1,9501	1,9219
(Å)						

ξ: ligações do plano equatorial

TABELA 5.17 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNLT0,05 tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar.

[Nb/Ti(1)O₆] Octaedro (KSNLT0,05) - Átomo: Nb/Ti(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(5)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb—O(5)
Distância						
Interatômica	2,2188	1,9670	1,9670	1,9670	1,9670	1,7167
(Å)						
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSNLT0,05) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(3)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(4)	Nb—O(3)
Distância						
Interatômica	1,9483	1,8748	2,1337	1,8900	2,0301	2,0031
(Å)						

ξ: ligações do plano equatorial

TABELA 5.18 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNLT0,10 tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar.

[Nb/Ti(1)O₆] Octaedro (KSNLT0,10) - Átomo: Nb/Ti(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(5)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb—O(5)
Distância						
Interatômica	2,4624	1,9507	1,9507	1,9507	1,9507	1,4775
(Å)						
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSNLT0,10) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(3)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(4)	Nb—O(3)
Distância						
Interatômica	1,7385	2,0163	1,9737	1,9535	1,9831	2,2032
(Å)						

ξ: ligações do plano equatorial

TABELA 5.19 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do KSNLT0,15 tratado termicamente por 10,0 horas, em atmosfera de ar.

[Nb/Ti(1)O₆] Octaedro (KSNLT0,15) - Átomo: Nb/Ti(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(5)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(2)	Nb—O(5)
Distância						
Interatômica	2,1775	1,9870	1,9870	1,9870	1,9870	1,7580
(Å)						
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSNLT0,15) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(3)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(4)	Nb—O(3)
Distância						
Interatômica	1,8220	1,9349	2,0754	1,8884	1,9954	2,0754
(Å)						

ξ: ligações do plano equatorial

TABELA 5.20 - Ângulos de ligação obtidos para os octaedros de $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$, $[\text{Nb}/\text{Ti}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$ das soluções sólidas dos sistemas KSNLa, KSNTi e KSNLT.

Amostra	Ângulos de ligação (°)							
	[Nb(I)O ₆] [Nb/Ti(I)O ₆]				[Nb(II)O ₆]			
	α_1^*	β^*	α_2^*	η_1^{**}	η_2^{**}	η_3^{**}	η_4^{**}	γ^{**}
KSN	84,47	180,00	92,50	83,89	85,21	101,05	89,74	175,01
KSNLa0.05	85,37	180,00	92,04	85,04	86,58	95,60	93,04	174,56
KSNLa0.10	86,58	180,00	90,49	82,67	87,91	97,62	91,86	172,07
KSNLa0.15	86,03	180,00	93,14	83,90	85,72	96,02	93,33	176,14
KSNTi0.05	85,09	180,00	91,67	88,26	84,97	96,04	91,22	174,56
KSNTi0.10	85,71	180,00	90,41	89,13	84,78	94,04	92,11	177,80
KSNTi0.15	87,78	180,00	90,20	87,93	85,75	89,08	98,17	173,53
KSNLT0.05	87,42	180,00	90,96	80,64	89,27	98,87	91,49	169,71
KSNLT0.10	86,49	180,00	93,43	89,03	84,21	97,22	89,30	174,04
KSNLT0.15	83,48	180,00	94,57	83,99	84,81	99,24	91,98	174,97

* α_1 : O(2)-Nb/Ti(I)-O(2); α_2 : O(2)-Nb/Ti(I)-O(2); β : O(5)-Nb/Ti(I)-O(5)

** η_1 : O(1)-Nb(II)-O(1); η_2 : O(1)-Nb(II)-O(2); η_3 : O(2)-Nb(II)-O(4); η_4 : O(1)-Nb(II)-O(4); γ : O(5)-Nb(II)-O(5)

As Figuras 5.17-19 mostram a evolução do deslocamento no plano z (Δz) para os átomos nióbio Nb(I) e Nb(II), do volume médio dos octaedros e da polarização espontânea estrutural (P_S)⁸⁸ para os pós precursores das soluções sólidas de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas em atmosfera de ar. Nota-se das Figuras 5.17 e 5.18 uma diminuição nos deslocamentos dos átomos de Nb(II), bem como uma diminuição no volume médio dos octaedros. Esse comportamento pode estar associado à ocupação parcial os sítios octaédricos do Nb(I) pelos íons Ti^{4+} e a ao aumento da ocupação dos íons K^+ nos sítios pentagonais, levando a um aumento na distorção da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Essa distorção pode ser atribuída a modulações na estrutura⁷² e efeitos do tipo Jahn-Teller de segunda ordem (SOJT)⁹⁹⁻¹⁰⁴. Esses resultados sugerem que para a série de soluções sólidas de niobatos sintetizadas, o sítio mais sensível a mudanças na rede da matriz

$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ são os sítios pentagonais, os quais se encontram ocupados por íons K^+ e Sr^{2+} .

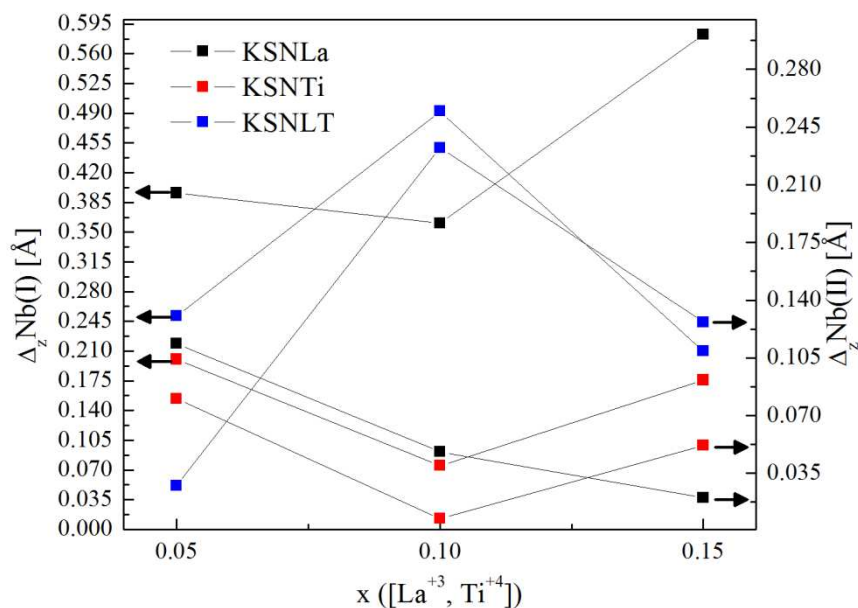


FIGURA 5.17 - Evolução do deslocamento no plano z (Δz) para os átomos nióbio Nb(I) e Nb(II) em função da composição para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

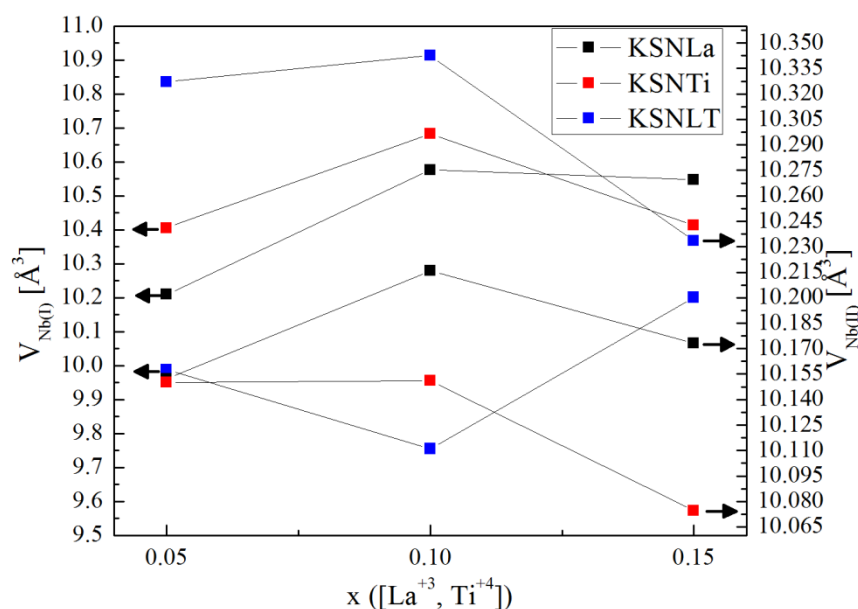


FIGURA 5.18 - Evolução do volume de médio dos octaedros $V_{\text{Nb(I)}}$ e $V_{\text{Nb(II)}}$ para os pós precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas em atmosfera de ar.

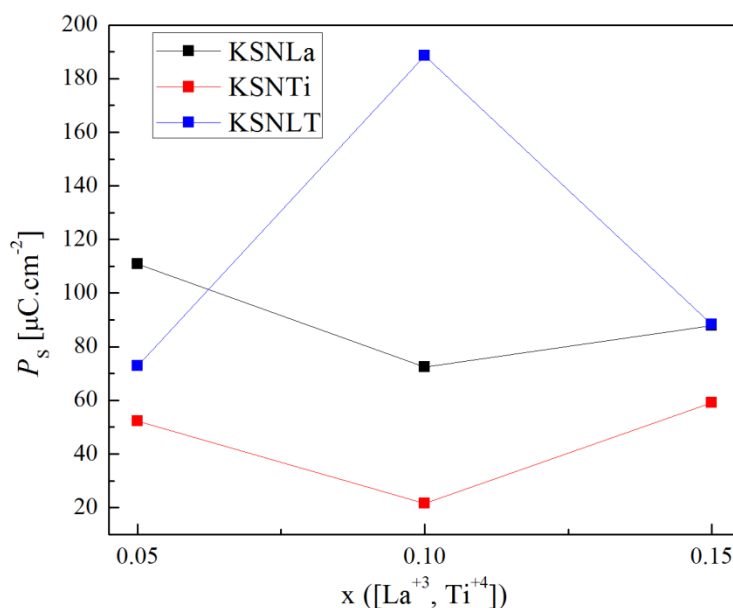
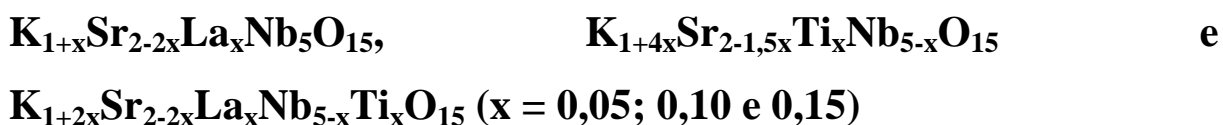


FIGURA 5.19 - Evolução da polarização espontânea estrutural P_s em função da composição para os pós-precursores de KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

5.2 - Caracterização por Espectroscopia Raman dos Sistemas



As Figuras 5.20-22 mostram os espectros Raman obtidos para os sistemas KSNLa, KSNTi e KSNLT calcinados a 1100 °C por 10 horas em atmosfera de ar. Os espectros mostraram a presença três bandas de forte intensidade em 250 cm⁻¹, 600 cm⁻¹ e 650 cm⁻¹ que são características de estrutura do tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB)¹⁰⁸, e duas outras bandas de baixa intensidade em 410 cm⁻¹¹¹³ e 810 cm⁻¹^{108,112}, assim como observado para a matriz KSN. Observou-se pequenos deslocamentos para todos os sistemas investigados, contudo ocorreu um alargamento das bandas em 600 e 650 cm⁻¹ para o sistema KSNLT, o que pode ser atribuído a desordem estrutural devido a modificações nas ligações Nb-O e O-Nb com a presença dos íons La³⁺ e Ti⁴⁺¹¹⁴.

Para o sistema KSNTi observou-se uma atenuação da banda na região de 650 cm^{-1} e um aumento na intensidade da banda na região de 410 cm^{-1} . Este comportamento pode ser explicado pela presença dos íons Ti^{4+} nos sítios octaédricos, provocando modificações no comprimento das ligações dos átomos de Nb(II)-O e O-Nb(II).

De forma geral, a espectroscopia Raman é muito sensível à estrutura e à ordem de ligação em óxidos, especialmente na região que contém os modos de alongamento da ligação metal-oxigênio¹¹¹. Como os poliedros de $[\text{LaO}_{12}]$, $[\text{SrO}_{12}]$ $[\text{K/SrO}_{15}]$ são ligados aos octaedros de $[\text{NbO}_6]$ e $[\text{TiO}_6]$ é esperado que o átomo dopante provoque uma mudança na organização estrutural dentro da rede cristalina, provocando assim modificações nas ligações de Nb-O dos octaedros de $[\text{Nb(I)O}_6]$ e $[\text{Nb(II)O}_6]$.

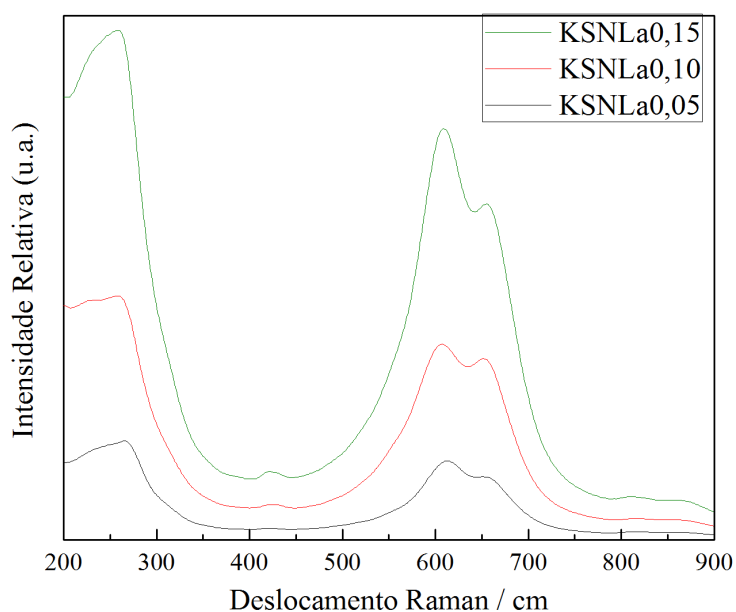


FIGURA 5.20 - Espectros Raman em função da composição para os pós precursores do sistema KSNTi calcinados a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

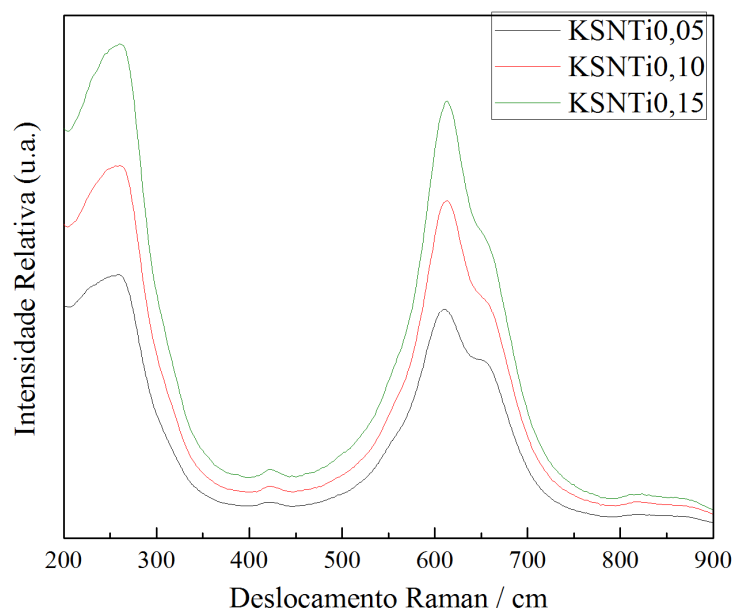


FIGURA 5.21 - Espectros Raman em função da composição para os pós precursores do sistema KSNTi calcinados a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

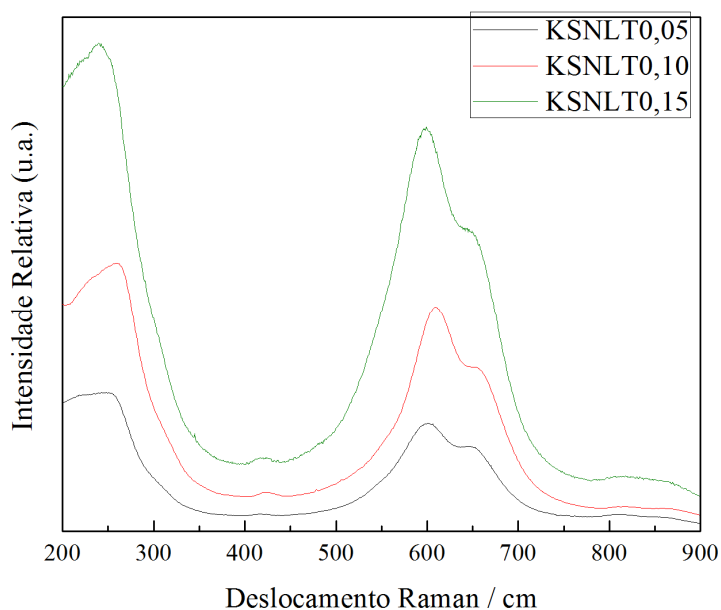


FIGURA 5.22 - Espectros Raman em função da composição para os pós precursores do sistema KSNTi calcinados a 1100 °C por 10 horas, em atmosfera de ar.

5.3 - Caracterização Microestrutural do Corpo Cerâmico dos Sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$)

As Figuras 5.23-31 mostram os difratogramas de raios X, espectro Raman e imagens de MEV obtidos e obtidas para as soluções sólidas dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) sinterizados a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas em atmosfera de ar. De acordo com as Figuras 5.23-31(a), todos os sistemas estudados foram perfeitamente indexados com a ficha PDF#340108⁹³, bem como os espectros Raman apresentaram somente bandas associadas a estrutura tetragonal tungstênio bronze da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Isto mostra que o processo de sinterização promoveu a formação de corpos cerâmicos monofásicos, o que é crucial para as medidas elétricas.

Observou-se para todos os sistemas investigados uma orientação em diversos planos cristalográficos. Para o sistema KSNLa observou-se uma orientação preferencial nos planos cristalográficos (410), (320), (422) e (551). Para os corpos cerâmicos do sistema KSNTi observou-se orientação preferencial para os planos cristalográficos: (002), (620), (422), (551), (001) e (310), enquanto que para o sistema KSNLT foram observadas orientações preferenciais para os planos cristalográficos (002), (620), (320) (422), (551), (001), (310), (621), (550), (631), (402) e (412).

WAKAI et. al.¹²⁴ mostraram que essas orientações são induzidas pelo processo de sinterização que afetam o movimento translacional e de rotação das partículas do pó precursor e são influenciados pelo coeficiente de difusão do contorno de grão e energia do contorno de grão, ambos os quais dependentes da orientação cristalográfica^{125,126}. No processo de sinterização, o movimento translacional ou retração é governado pela força de sinterização e a rotação é governada pelos torques resultantes da energia anisotrópica do contorno de

grão ^{127,128} e pela assimetria da forma de pescoço ¹²⁹⁻¹³¹. A rotação da partícula ocorre diversas vezes durante o processo de sinterização e influenciam a formação de texturas e evolução microestrutural ¹³². O coeficiente anisotrópico do contorno de grão promove contrações anisotrópicas, resultando em cristais que são arranjados em uma orientação preferencial no corpo cerâmico sinterizado, como pode ser observado nas Figuras 5.23-31(c) ¹³³.

As imagens de MEV observadas para todos os sistemas estão condizentes com os dados de densidade e porosidade aparente. A baixa densidade e elevada porosidade aparente apresentada pela maioria dos corpos cerâmicos das soluções sólidas estudadas pode estar associada ao crescimento anisotrópico dos grãos ^{43,80,134}. De fato, a ocorrência de crescimento anisotrópico durante o processo de sinterização limita a obtenção de corpos cerâmicos densos uma vez que os poros presos no grão são de difícil remoção ¹³⁵.

Uma das características que mostram o crescimento anisotrópico dos grãos no corpo cerâmico é a presença de microestrutura dupla. Este comportamento pode estar associado a presença de fases líquidas no processo de sinterização. A fase líquida aumenta a nucleação de grãos anisotrópico e grãos anisotrópico foram então formados depois do processo de sinterização. Além disso, os íons dopantes podem segregar os contornos de grão, o que pode evitar o movimento do contorno de grão tendo como resultado uma inibição do crescimento dos grãos ¹³⁶.

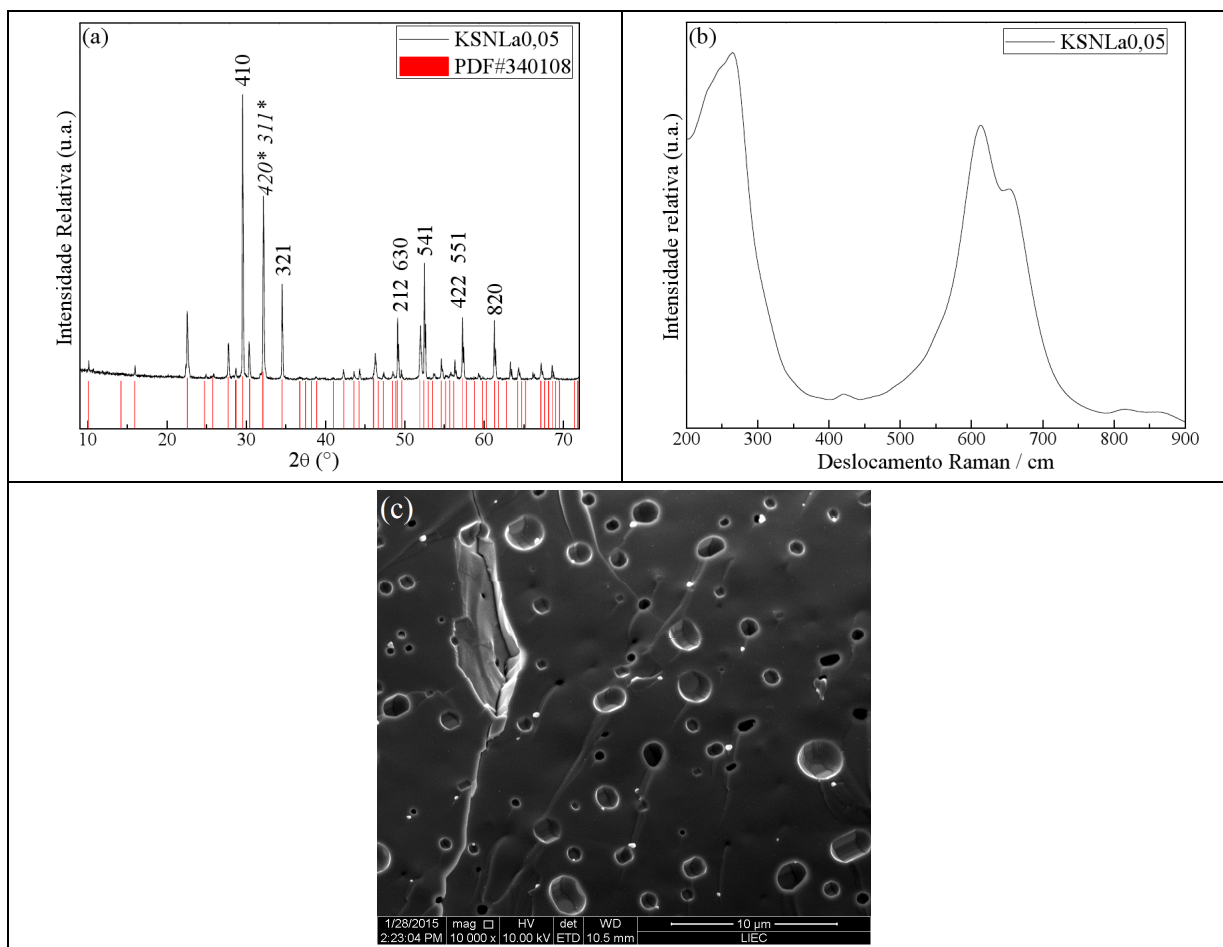


FIGURA 5.23 - Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNLa_{0,05} sinterizado à 1350 °C por 4 horas em atmosfera de ar.

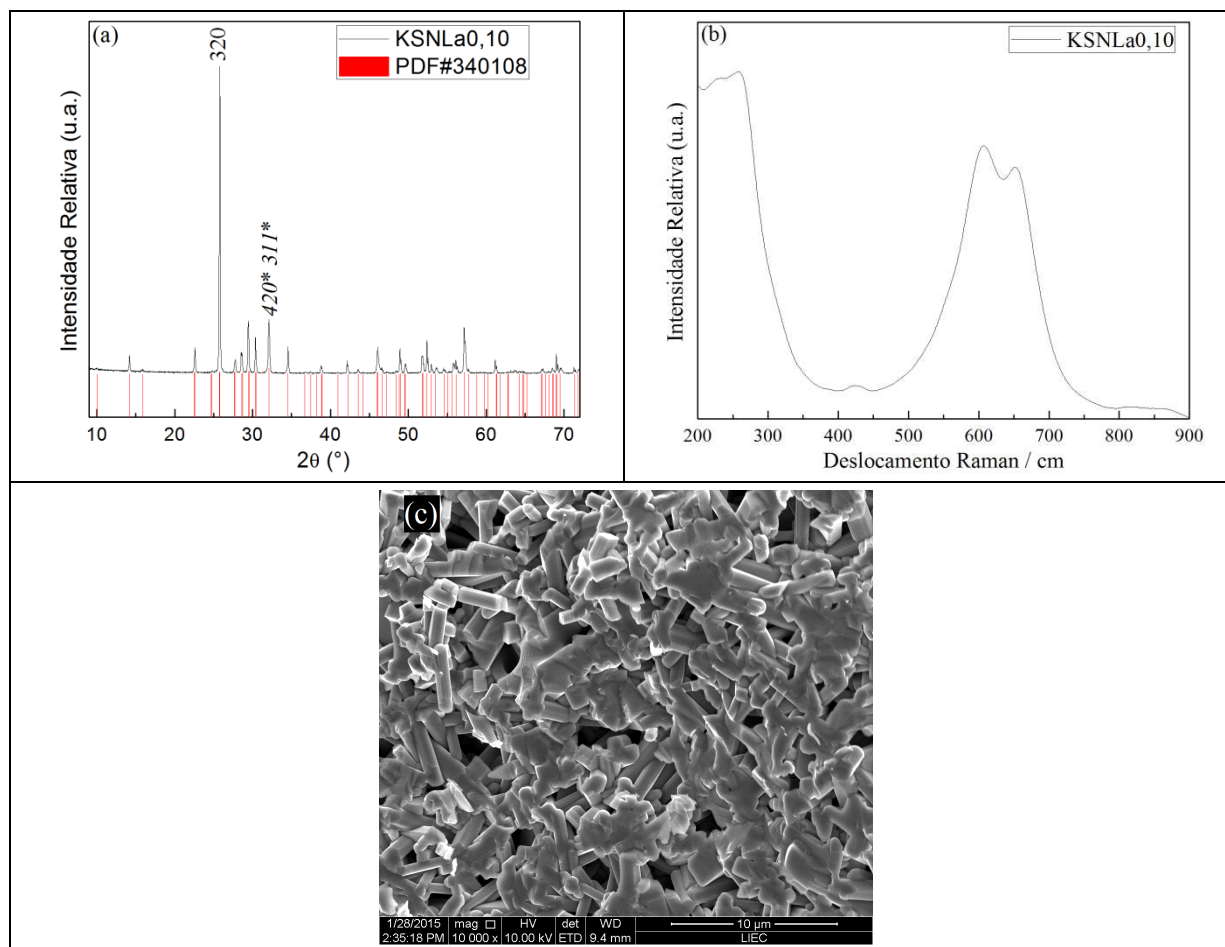


FIGURA 5.24 - Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNLa_{0,10} sinterizado à 1350 °C por 4 horas em atmosfera de ar.

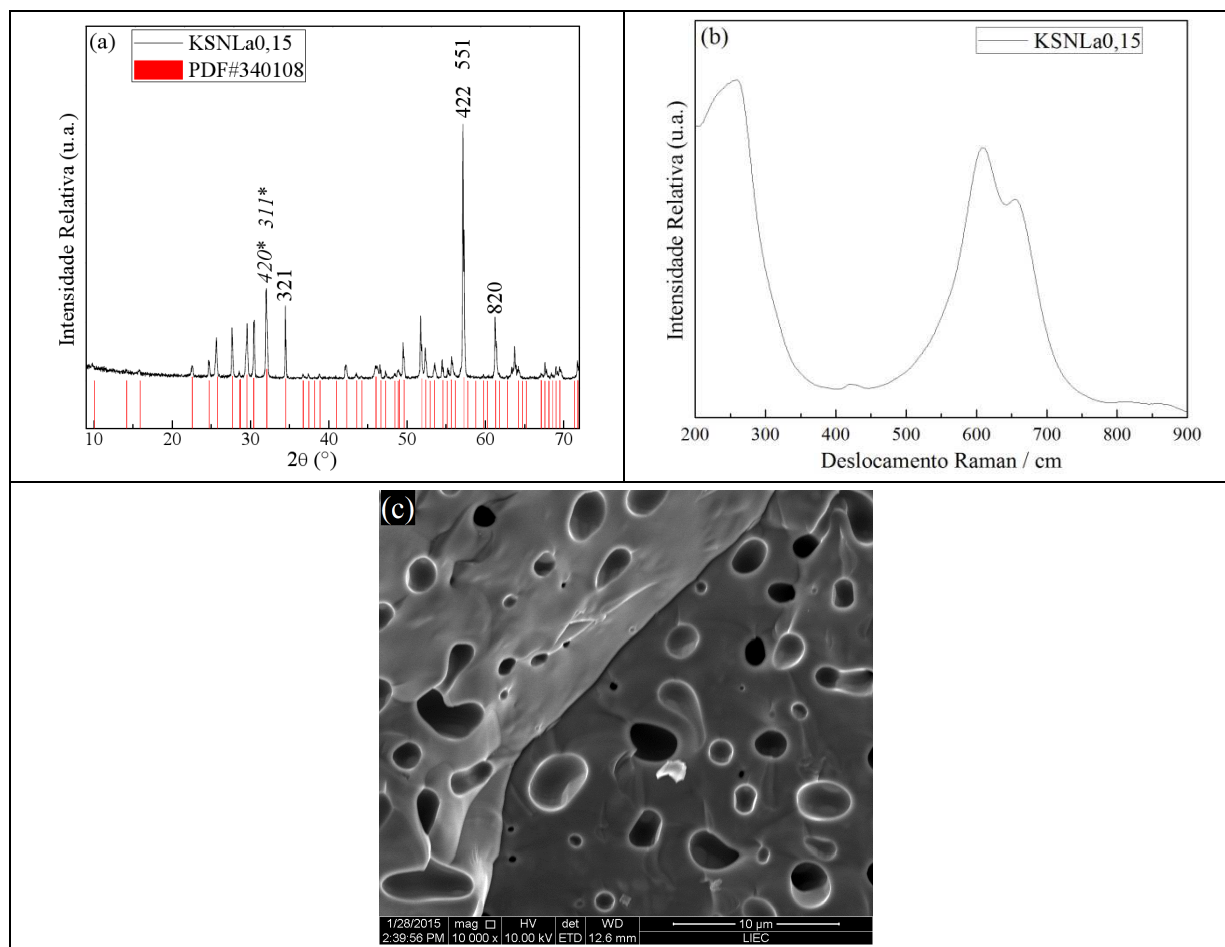


FIGURA 5.25 - Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNLa_{0,15} sinterizado à 1350 °C por 4 horas em atmosfera de ar.

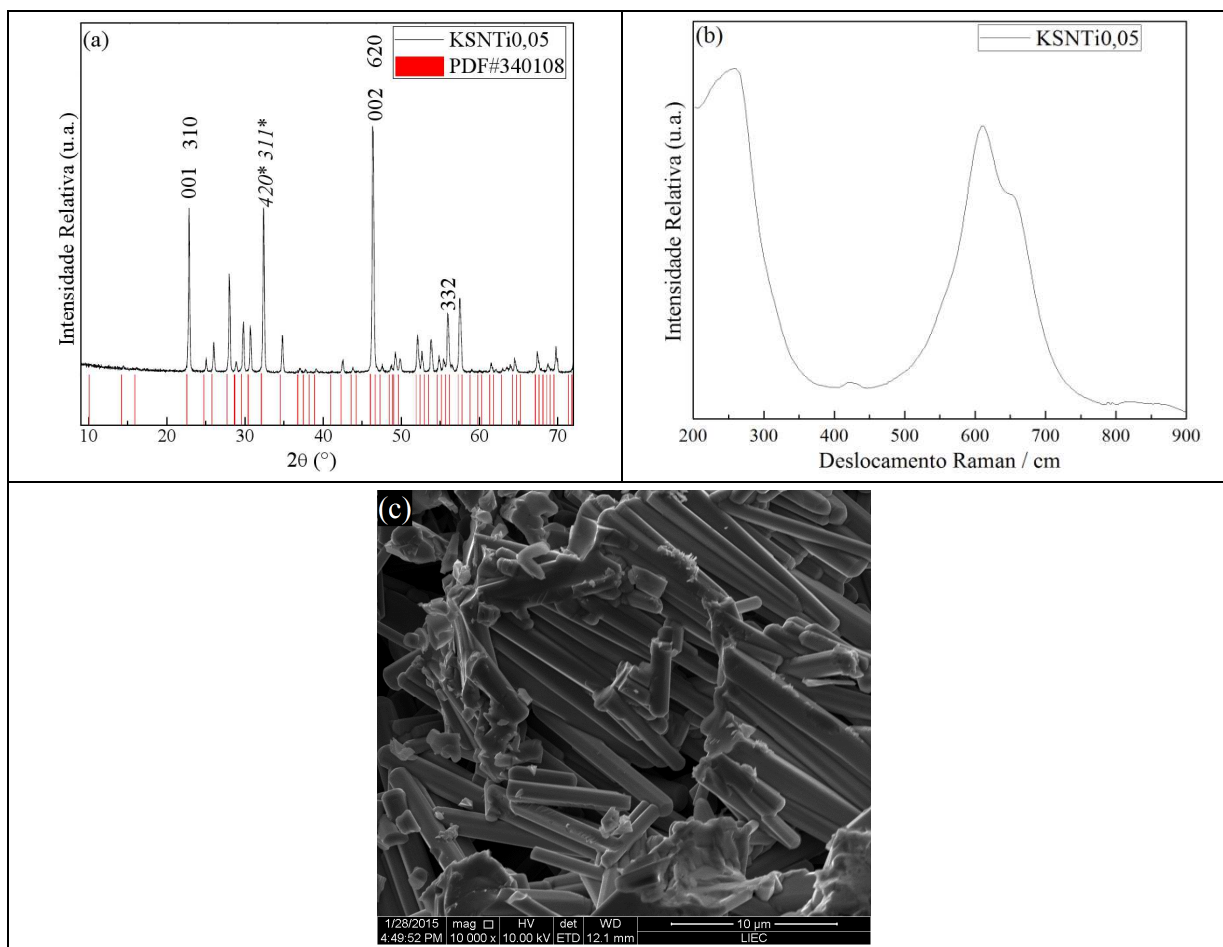


FIGURA 5.26 - Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNTi_{0,05} sinterizado à 1350 °C por 4 horas em atmosfera de ar.

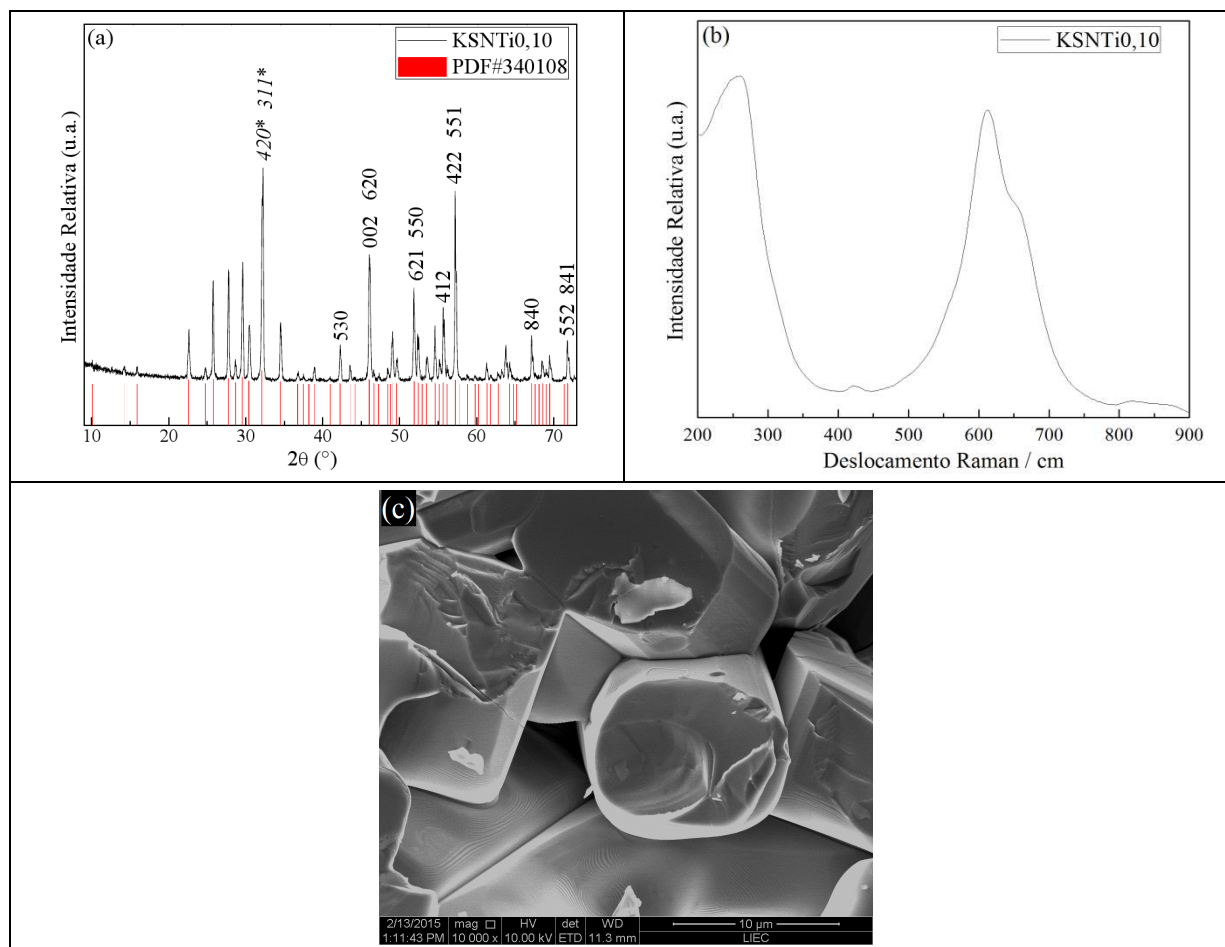


FIGURA 5.27 - Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNTi_{0,10} sinterizado à 1350 °C por 4 horas em atmosfera de ar.

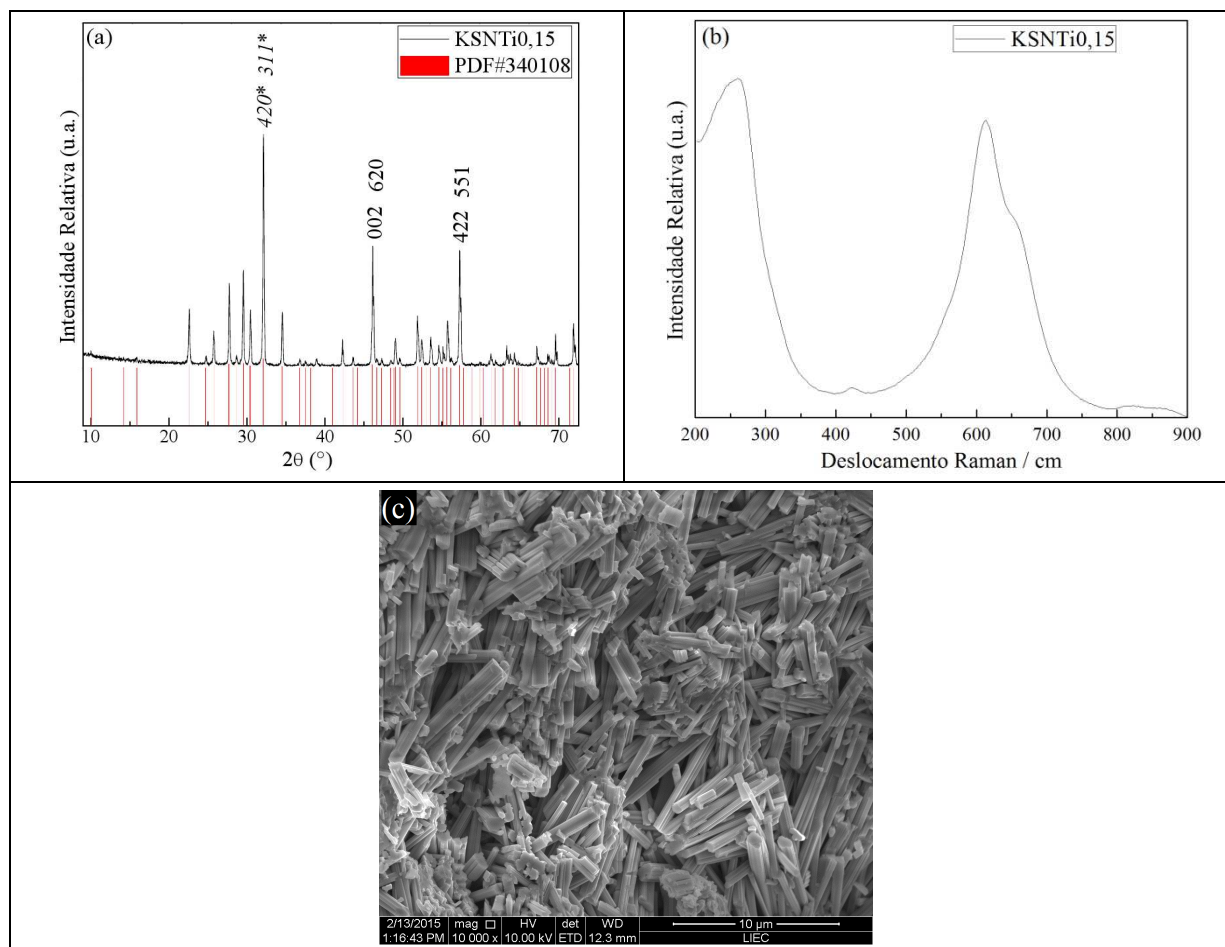


FIGURA 5.28 - Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNTi_{0.15} sinterizado à 1350 °C por 4 horas em atmosfera de ar.

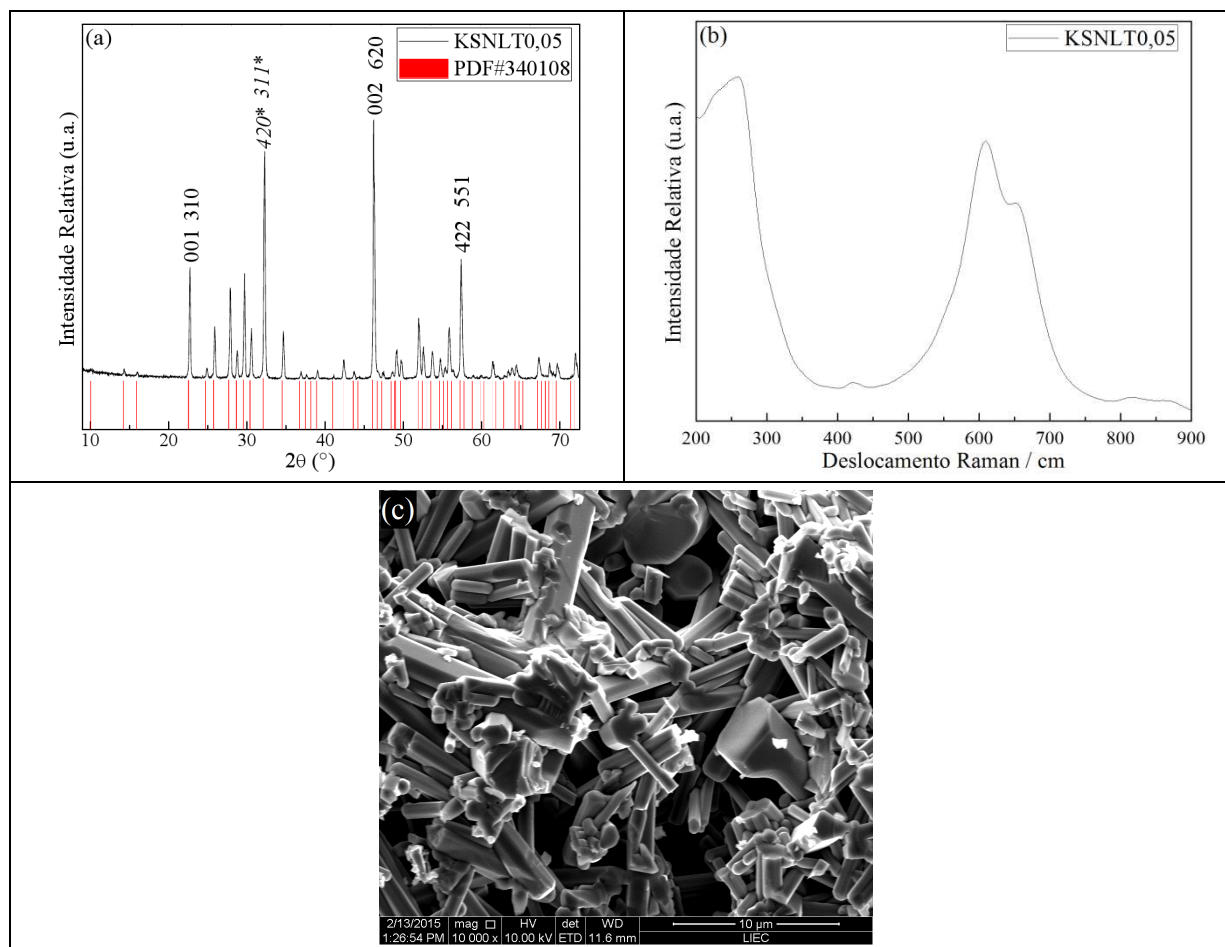


FIGURA 5.29 - Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNLT0,05 sinterizado à 1350 °C por 4 horas em atmosfera de ar.

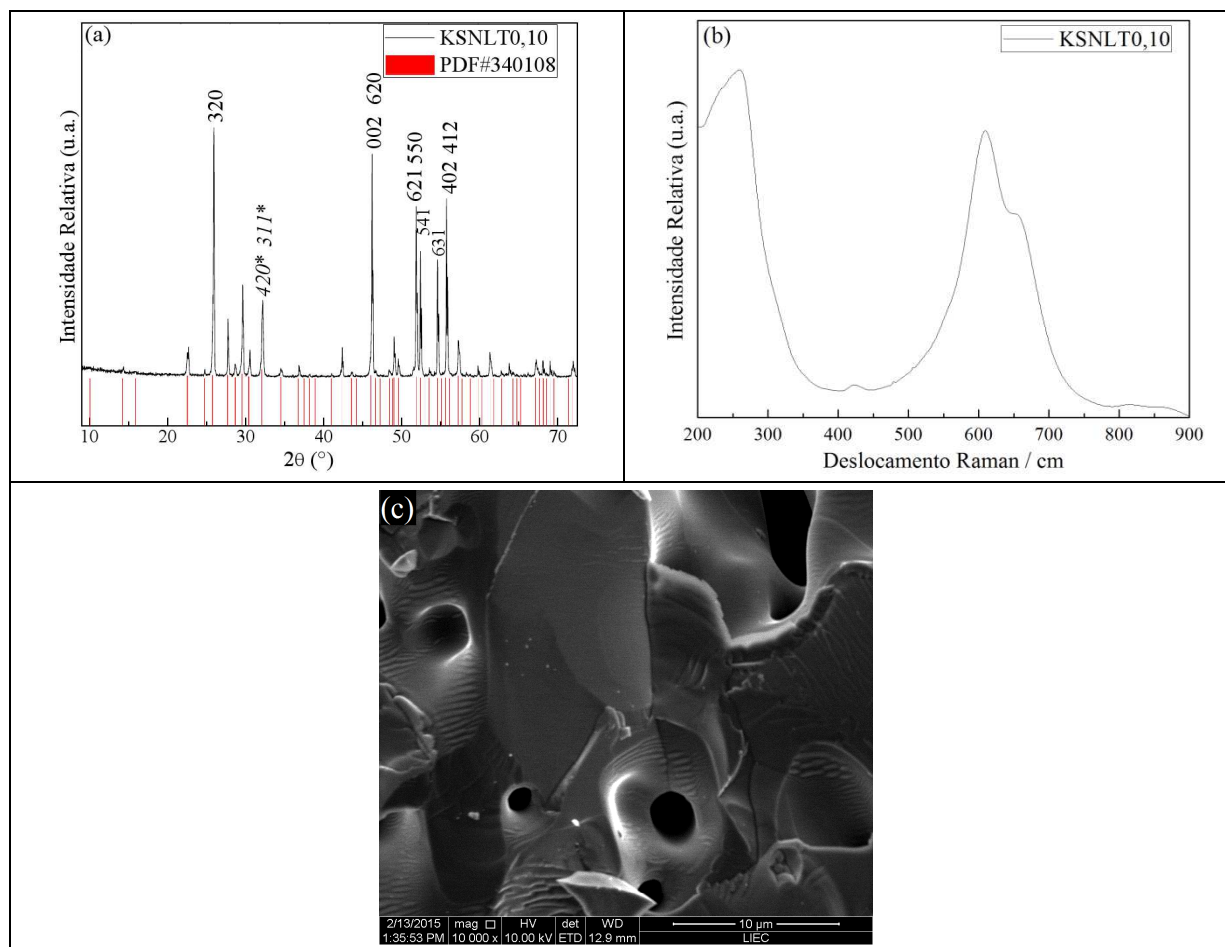


FIGURA 5.30 - Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNLT0,10 sinterizado à 1350 °C por 4 horas em atmosfera de ar.

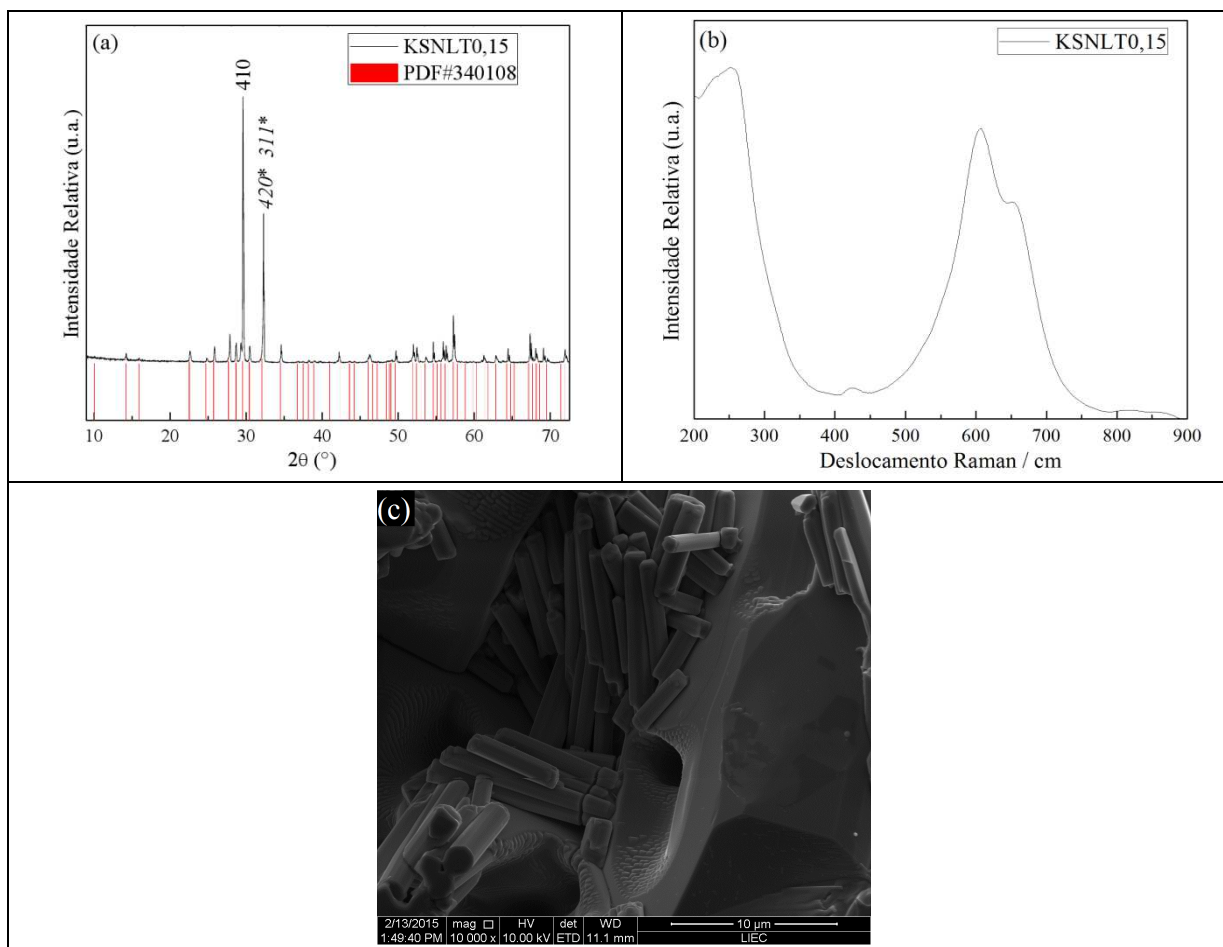


FIGURA 5.31 - Difratoograma de raios X (a), Espectro Raman (b) e Imagem de MEV (c) obtidos para o corpo cerâmico do KSNLT0,15 sinterizado à 1350 °C por 4 horas em atmosfera de ar.

5.4 - Caracterização Elétrica do Corpo Cerâmico dos Sistemas $K_{1+x}Sr_{2-2x}La_xNb_5O_{15}$, $K_{1+4x}Sr_{2-1,5x}Ti_xNb_{5-x}O_{15}$ e $K_{1+2x}Sr_{2-2x}La_xNb_{5-x}Ti_xO_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) por Espectroscopia de Impedância

O comportamento dielétrico das soluções sólidas dos sistemas $K_{1+x}Sr_{2-2x}La_xNb_5O_{15}$, $K_{1+4x}Sr_{2-1,5x}Ti_xNb_{5-x}O_{15}$ e $K_{1+2x}Sr_{2-2x}La_xNb_{5-x}Ti_xO_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) foram investigados em função da temperatura e o parâmetro ϵ_A foi calculado em regiões de altas frequências ($10^5 - 1,3 \times 10^6$ Hz), assim como realizado para o $KSr_2Nb_5O_{15}$. As Figuras 5.32-34 mostram a evolução de ϵ_A com o aumento da temperatura para os sistemas $K_{1+x}Sr_{2-2x}La_xNb_5O_{15}$, $K_{1+4x}Sr_{2-1,5x}Ti_xNb_{5-x}O_{15}$ e $K_{1+2x}Sr_{2-2x}La_xNb_{5-x}Ti_xO_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$). O maior valor do parâmetro ϵ_A (1950) foi observado para o $KSNLa_{0,10}$ e o menor ϵ_A (730) para o $KSNLT_{0,15}$. Estes valores são influenciados pela microestrutura do corpo cerâmico^{43,79}, bem como pela distorção tetragonal da rede octaédrica^{72,122} da matriz KSN. De fato, o $KSNLa_{0,10}$ apresentou uma microestrutura mais homogênea que a do $KSNLT_{0,15}$, além de uma menor porcentagem de porosidade aparente e maior densidade aparente, o que explica o alto valor de ϵ_A apresentado pelo $KSNLa_{0,10}$. Quando comparados a matriz KSN, todos os sistemas investigados mostraram menores valores para o parâmetro ϵ_A e temperatura de Curie.

A Figura 5.35 mostra o gráfico da tetragonalidade (c/a) e temperatura de Curie em função da composição. Notou-se uma diminuição da temperatura de Curie com a diminuição da tetragonalidade para a maioria dos sistemas estudados. Esse comportamento sugere uma contração da rede ao longo do eixo c com uma sucessiva diminuição da desordem estrutural, uma vez que está geralmente se origina na contração do plano ab ⁷¹. Essa diminuição na desordem estrutural leva a menores deslocamentos ao longo do eixo z , Δz , do cátion ferroelectricamente ativo, levando assim a uma diminuição na temperatura

de Curie com o aumento da concentração dos íons La^{3+} e Ti^{4+} na matriz do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, como observado.

TABELA 5.21 - Dados de permissividade relativa da amostra (ϵ_A) e temperatura de Curie (T_C) obtidos para os corpos cerâmicos dos sistemas KSNLa, KSNTi e KSNLT sinterizados a 1350 °C por 4 horas em atmosfera de ar.

Sistema	ϵ_A	T_C (°C)
KSNLa0,05	1110	140
KSNLa0,10	1950	105
KSNLa0,15	1260	98
KSNTi0,05	1225	121
KSNTi0,10	1030	134
KSNTi0,15	1275	132
KSNLT0,05	1262	122
KSNLT0,10	830	112
KSNLT0,15	730	90

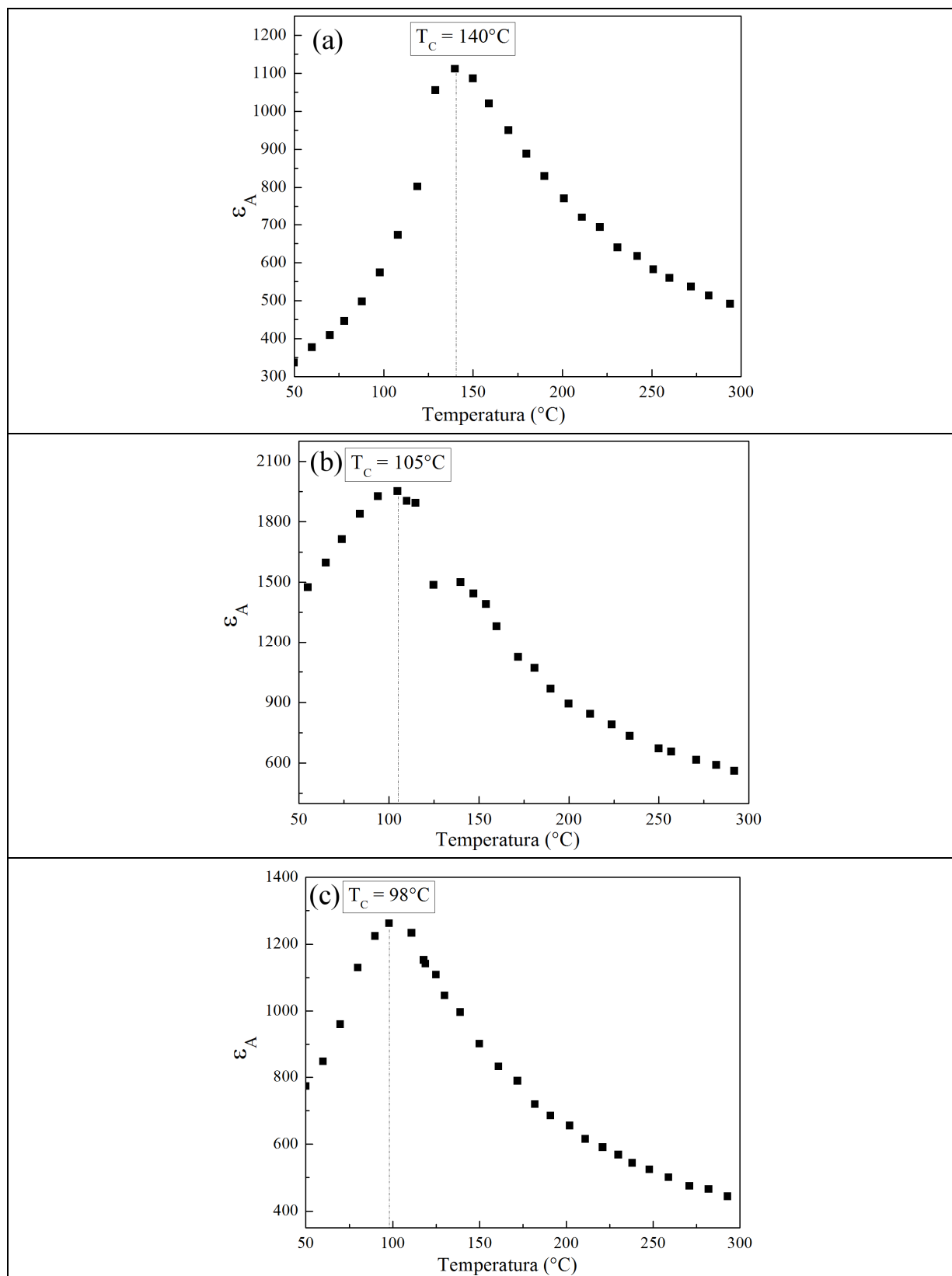


FIGURA 5.32 - Constante dielétrica (ϵ_A) obtida para o corpo cerâmico em função da temperatura. (a) KSNLa_{0,05}; (b) KSNLa_{0,10} e (c) KSNLa_{0,15}

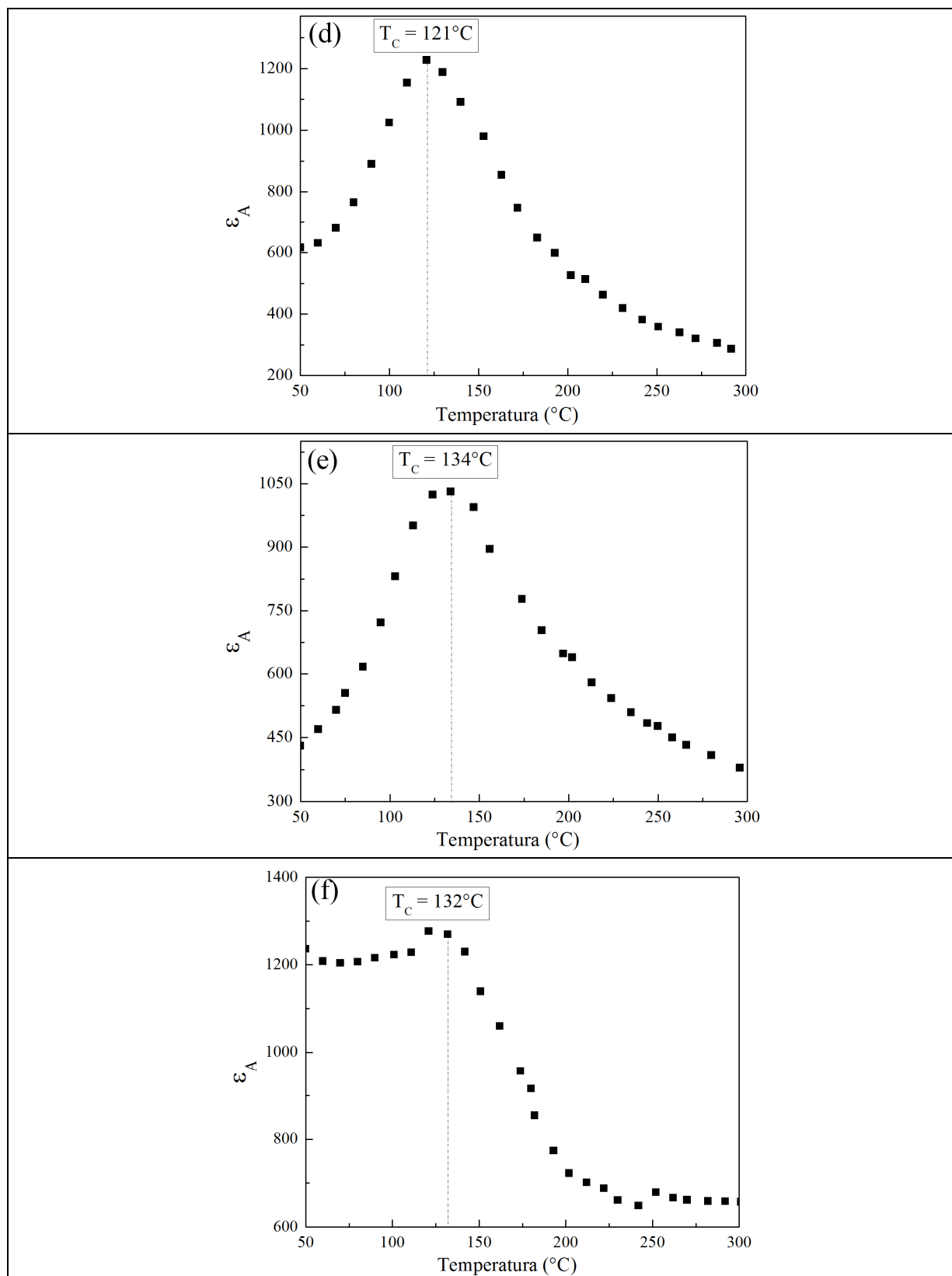


FIGURA 5.33 - Constante dielétrica (ϵ_A) obtida para o corpo cerâmico em função da temperatura. (d) KSNTi_{0,05}; (e) KSNTi_{0,10} e (f) KSNTi_{0,15}

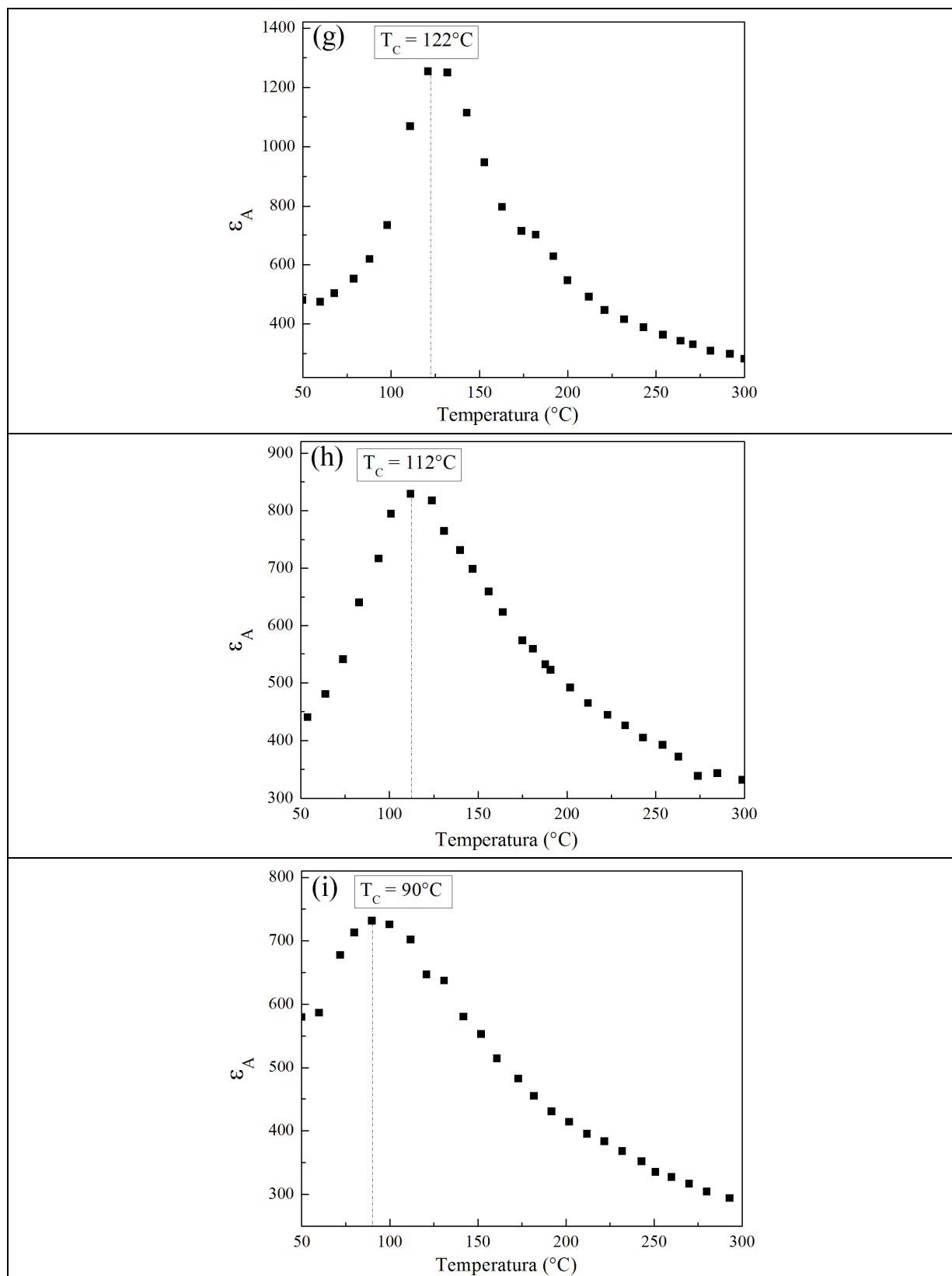


FIGURA 5.34 - Constante dielétrica (ϵ_A) obtida para o corpo cerâmico em função da temperatura. (g) KSNLT0,05; (h) KSNLT0,10 e (i) KSNLT0,15

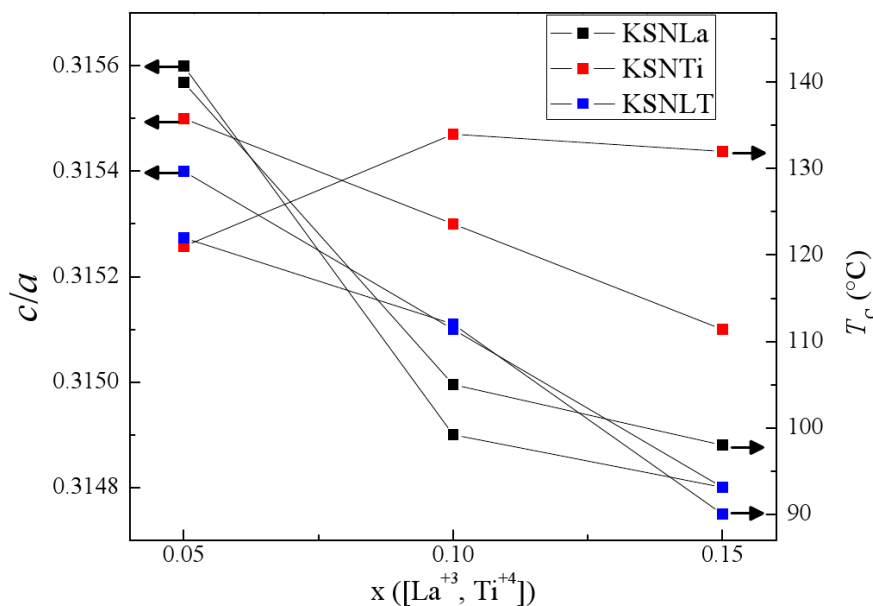


FIGURA 5.35 - Tetragonalidade (c/a) e temperatura de Curie (T_C) em função da composição para os corpos cerâmicos dos sistemas KSNLa, KSNTi e KSNLT.

5.4.1 - Variação das constante dielétrica dos sistemas $K_{1+x}Sr_{2-2x}La_xNb_5O_{15}$, $K_{1+4x}Sr_{2-1,5x}Ti_xNb_{5-x}O_{15}$ e $K_{1+2x}Sr_{2-2x}La_xNb_{5-x}Ti_xO_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) em diferentes frequências

A variação da constante dielétrica das soluções sólidas dos sistemas $K_{1+x}Sr_{2-2x}La_xNb_5O_{15}$, $K_{1+4x}Sr_{2-1,5x}Ti_xNb_{5-x}O_{15}$ e $K_{1+2x}Sr_{2-2x}La_xNb_{5-x}Ti_xO_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) em diferentes frequências foram estudadas a partir da componente real (ϵ') e da componente imaginária (ϵ''). De acordo com as Figuras 5.36-38, as maiores dispersões na curva de perdas dielétricas foram observadas para os sistemas KSNLa e KSNTi nas regiões de baixas frequências ($f \leq 10\text{kHz}$). Esta dispersão é observada na curva das perdas dielétricas em regiões de baixa frequência e pode estar associada à presença de defeitos na estrutura cristalina¹³⁷. Um máximo nas curvas de ϵ' em função da temperatura foi observado, associados à temperatura de Curie, onde a intensidade e a posição

dos picos apresentam valores diferentes para os sistemas estudados, em função da concentração de cátions La^{3+} e Ti^{4+} na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

A acentuada dispersão, em regiões de baixa frequência ($f \leq 10$ KHz) observada para o $\text{KSNTi}_{0,15}$ pode estar associado ao acúmulo de carga no contorno de grão¹³⁸. Este comportamento é encontrado para materiais dielétricos que apresentam um mecanismo de condução por hopping de elétrons¹³⁹. Ainda, de acordo com as Figuras 5.36-38, 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 dos sistemas $\text{K}_{1+x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_{1+4x}\text{Sr}_{2-1,5x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ e $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-2x}\text{La}_x\text{Nb}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) não apresentam comportamento relaxor¹⁴⁰.

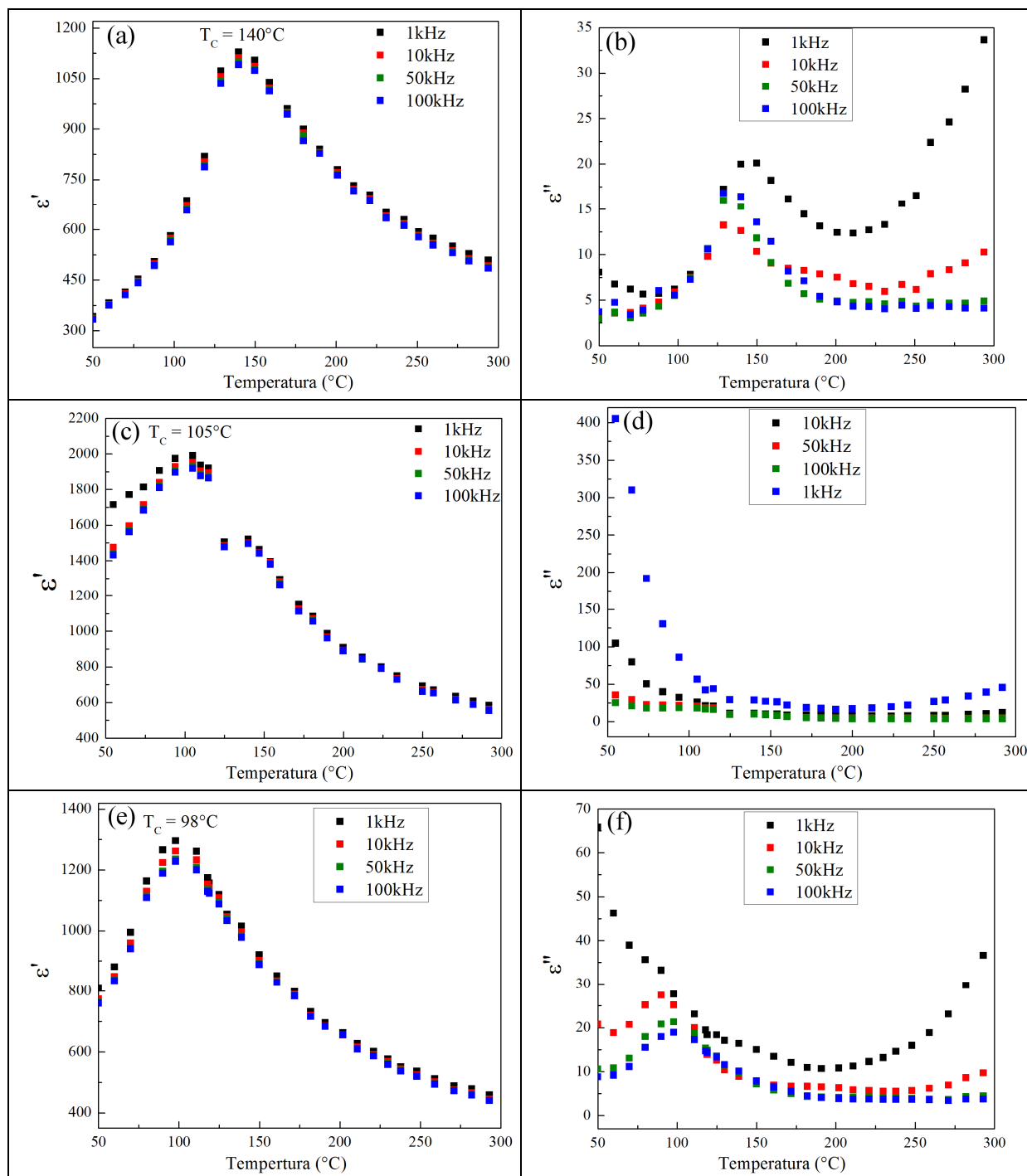


FIGURA 5.36 - Variação da componente real (ϵ') e imaginária (ϵ'') para (a) e (b) KSNLa0,05, (c) e (d) KSNLa0,10 e (e) e (f) KSNLa0,15

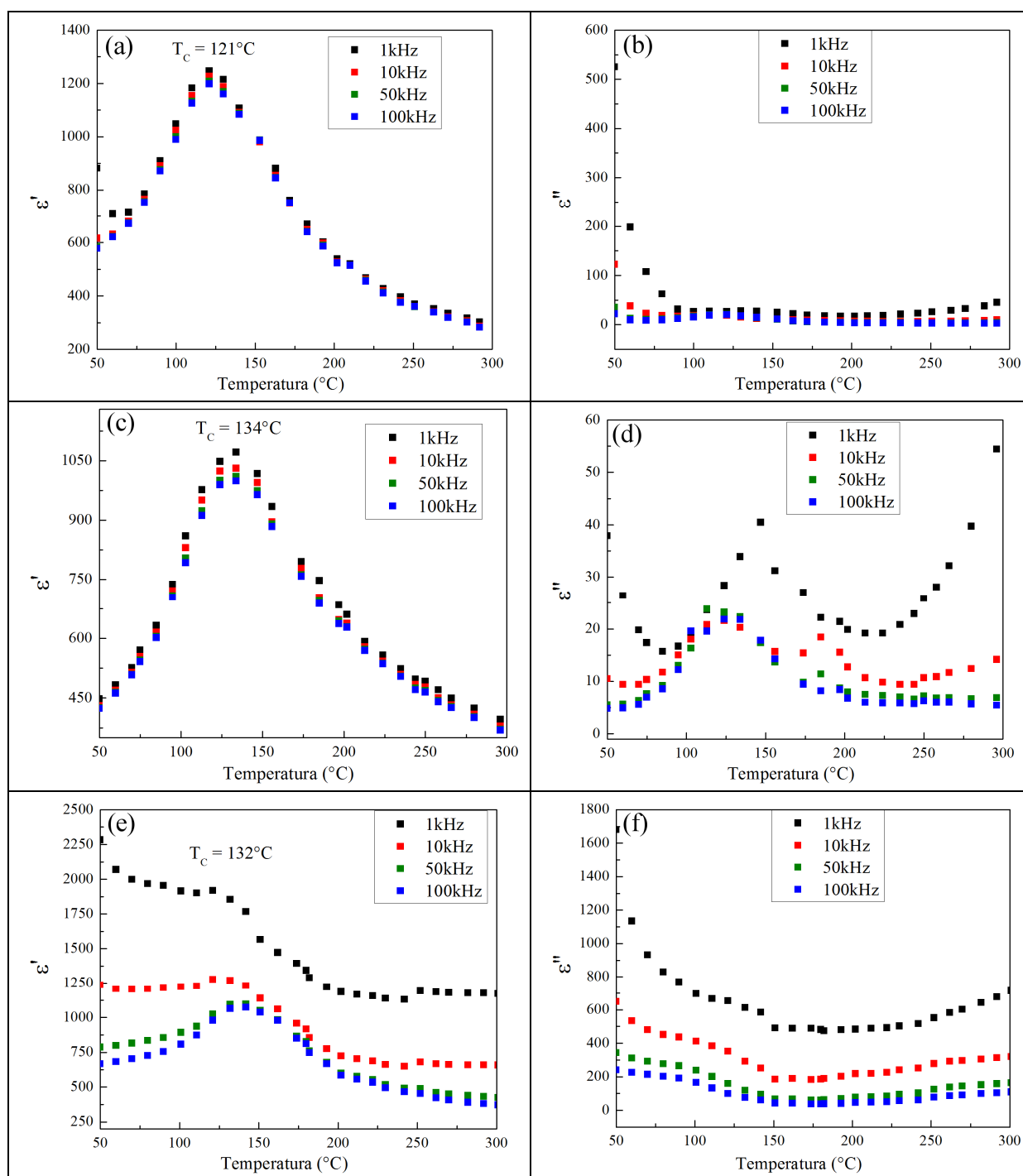


FIGURA 5.37 - Variação da componente real (ϵ') e imaginária (ϵ'') para (a) e (b) KSNTi_{0,05}, (c) e (d) KSNTi_{0,10} e (e) e (f) KSNTi_{0,15}

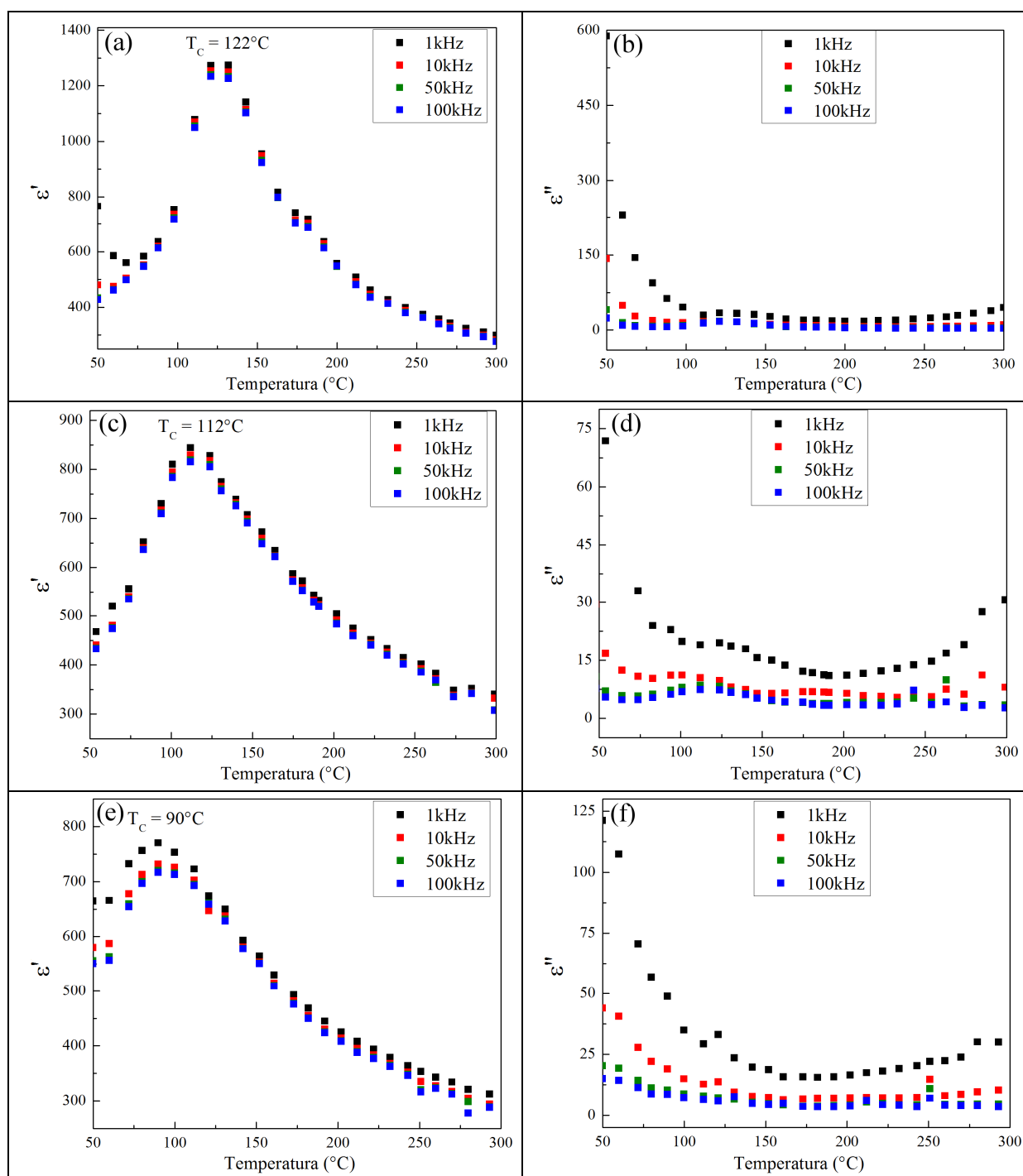


FIGURA 5.38 - Variação da componente real (ϵ') e imaginária (ϵ'') para (a) e (b) KSNLT0,05, (c) e (d) KSNLT0,10 e (e) e (f) KSNLT0,15

As Figuras 5.39-41 mostram a variação da tangente de perdas ($\tan\delta$) com a temperatura entre 1 e 100 kHz e o gráfico de Curie-Weiss ($1/\epsilon'$) na região de frequências de 10 kHz. Dispersões são observadas para todos os sistemas estudados, as quais aumentam com a diminuição da frequência. Este tipo de dependência da $\tan\delta$ com a frequência é tipicamente associada com perdas por condução¹²¹. O aumento de $\tan\delta$ com o aumento da temperatura observado para as soluções sólidas dos sistemas KSNLa_{0,05}, KSNLa_{0,15}, KSNTi_{0,10}, KSNTi_{0,15}, KSNLT_{0,10} e KSNLT_{0,15} mostram um comportamento típico de um semicondutor²⁴. Ainda de acordo com as Figuras 5.39-41, pode-se observar uma boa concordância com a lei de Curie-Weiss na região paraelétrica $T > T_c$. As soluções sólidas dos sistemas $K_{1+x}Sr_{2-2x}La_xNb_5O_{15}$, $K_{1+4x}Sr_{2-1,5x}Ti_xNb_{5-x}O_{15}$ e $K_{1+2x}Sr_{2-2x}La_xNb_{5-x}Ti_xO_{15}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) exibem uma transição de fase ferroelétrica - paraelétrica de primeira ordem, uma vez que $T_0 < T_c$ ¹²⁰. Este comportamento observado para a lei de Curie-Weiss é típico de materiais ferroelétrico clássicos¹⁴⁰.

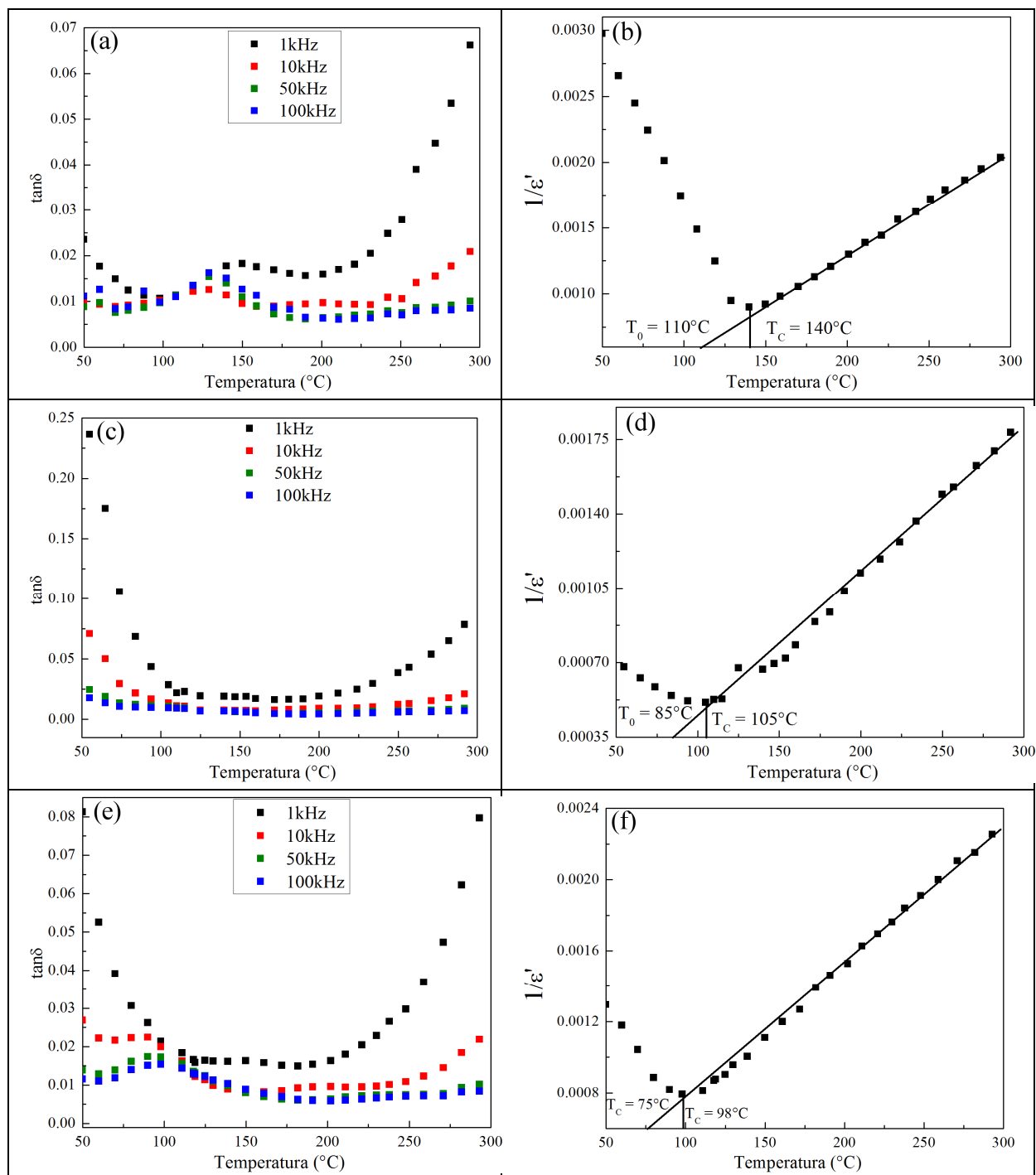


FIGURA 5.39 - Variação da tangente de perdas ($\tan\delta$) e gráfico de Curie-Weiss ($1/\epsilon'$) na região de frequências de 10kHz para (a) e (b) KSNLa_{0,05}, (c) e (d) KSNLa_{0,10} e (e) e (f) KSNLa_{0,15}

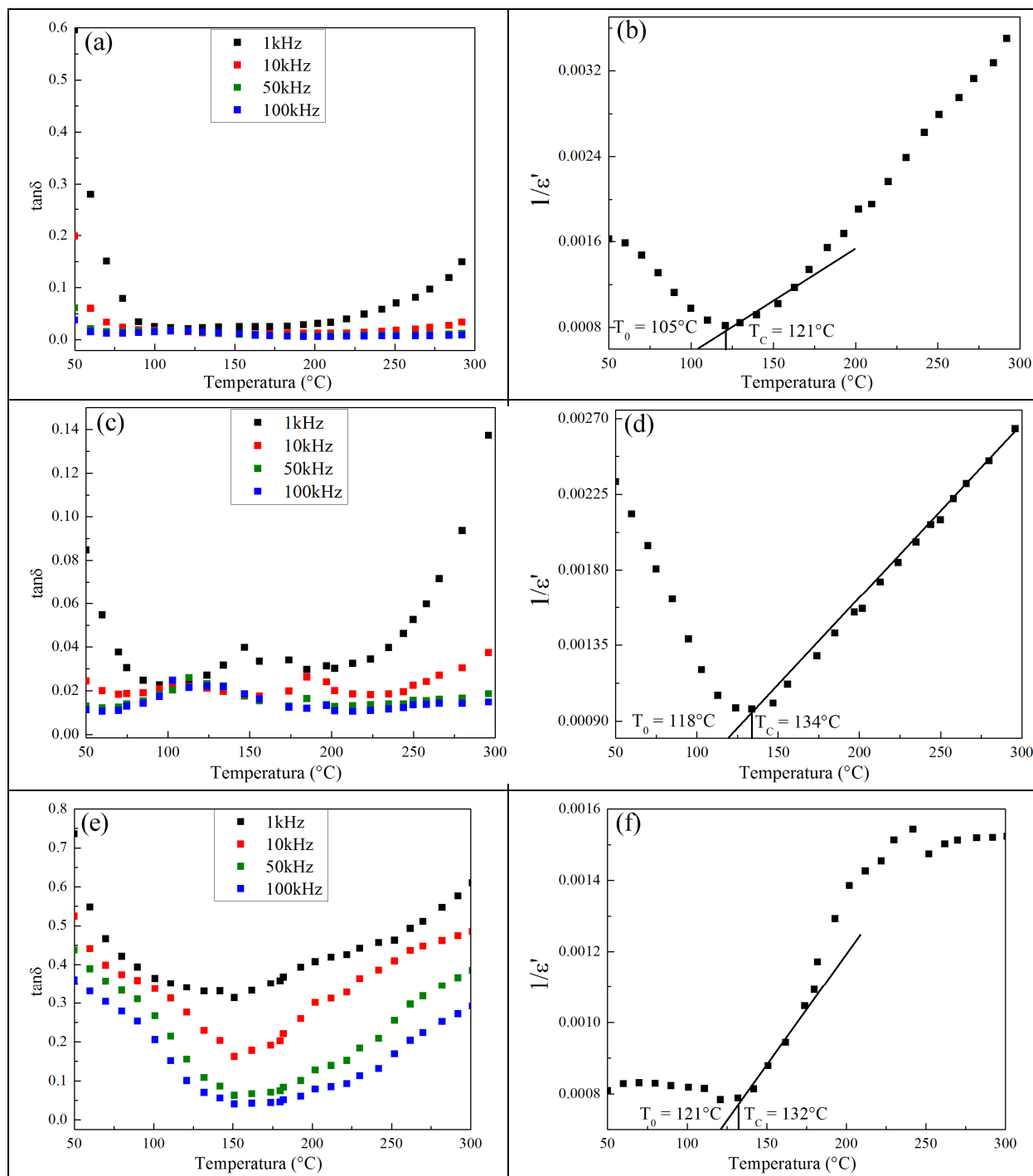


FIGURA 5.40 - Variação da tangente de perdas ($\tan\delta$) e gráfico de Curie-Weiss ($1/\epsilon'$) na região de frequências de 10kHz para (a) e (b) KSNTi_{0,05}, (c) e (d) KSNTi_{0,10} e (e) e (f) KSNTi_{0,15}

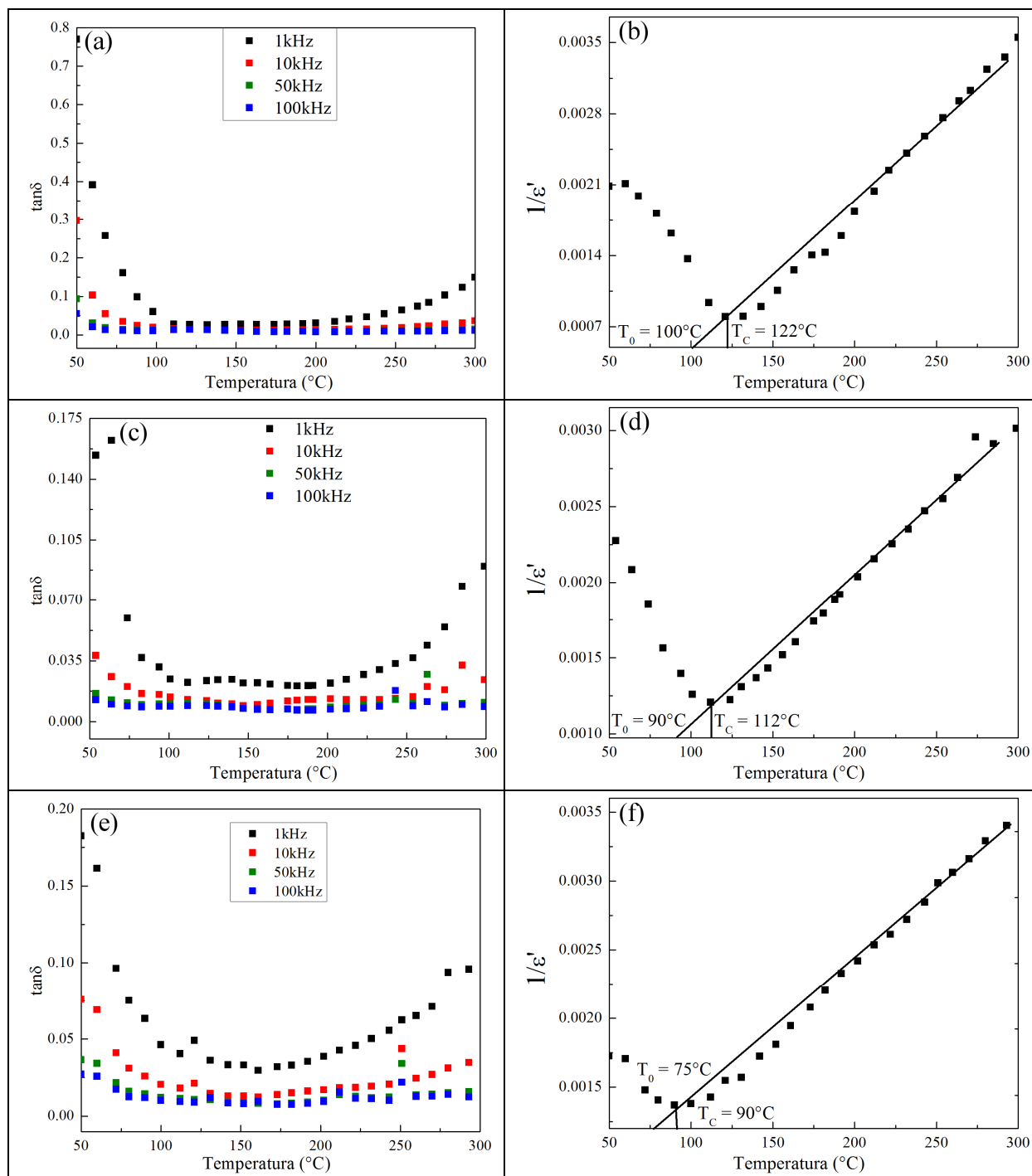


FIGURA 5.41 - Variação da tangente de perdas ($\tan\delta$) e gráfico de Curie-Weiss ($1/\epsilon'$) na região de frequências de 10kHz para (a) e (b) KSNLT0,05, (c) e (d) KSNLT0,10 e (e) e (f) KSNLT0,15

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

Nesse estudo foram sintetizados pós de óxido niobato de potássio e estrôncio (KSN) e dopados com Ti e La (KSNLa, KSNTi e KSNLT) utilizando-se o método de Pechini, como observado nas medidas de DRX e Raman. Pós monofásicos de KSN e de suas soluções sólidas (KSNLa, KSNTi e KSNLT), foram obtidos em temperaturas inferiores aquelas relatadas na literatura para compostos similares, mostrando assim a eficiência do método Pechini na obtenção de óxidos de composições complexas. Corpos cerâmicos densos foram obtidos para todos os compostos.

As análises pelo refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld mostraram que todos os compostos foram indexados com base numa unidade de célula de simetria tetragonal conforme a ficha PDF#340108. Os parâmetros de rede apresentaram pequenas modificações com a dopagem com Ti e La. Os melhores refinamentos para os as soluções sólidas de KSNLa, KSNTi e KSNLT, foram obtidos com os íons La^{+3} ocupando parcialmente os sítios tetragonais com os íons Sr^{+2} , os íons Ti^{+4} ocupando parcialmente os sítios octaédricos $2b$ com os íons Nb^{+5} e íons La^{+3} ocupando parcialmente os sítios tetragonais com os íons Sr^{+2} juntamente com íons Ti^{+4} ocupando parcialmente os sítios octaédricos $2b$ com os íons Nb^{+5} , respectivamente.

Os espectros Raman obtidos para todos os compostos e corpos cerâmicos mostraram bandas de espalhamento Raman atribuídas somente a estrutura do tipo tungstênio bronze (TB) com simetria tetragonal correspondentes a fase KSN. Modificações nos ângulos de ligações O-Nb-O dos octaedros de NbO_6 foram observadas para todas as soluções sólidas de KSNLa, KSNTi e KSNLT e foram atribuídas a efeitos de Jahn-Teller de segunda ordem (SOJT), modulações estruturais e ocupações dos sítios cristalográficos na rede cristalina da estrutura hospedeira.

As imagens de MEV dos corpos cerâmicos do sistema KSN e de suas soluções sólidas de KSNLa, KSNTi e KSNLT, mostraram diversas morfologias como placas, aciculares e bastões, e texturização. A elevada porosidade observada para todos os corpos cerâmicos foram atribuídas ao crescimento anormal dos grãos, o qual tem origem na formação de fases líquidas durante o processo de sinterização, as quais limitam a nucleação e crescimento do contorno de grão levando a corpos cerâmicos porosos e de baixa densidade aparente.

As medidas elétricas dos corpos cerâmicos do sistema KSN e de suas soluções sólidas de KSNLa, KSNTi e KSNLT, mostraram que todos os compostos estudados apresentam uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica de primeira ordem atribuída a materiais ferroelétricos clássicos. O máximo observado na constante dielétrica nos materiais estudados está associado à temperatura de Curie. A substituição de cátions Sr^{2+} por cátions La^{3+} e cátions Nb^{5+} por cátions Ti^{4+} 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 contração observada ao longo do eixo "c" o que leva a um menor deslocamento do átomos homopolar na direção do eixo de polarização ferroelétrica (Δz).

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KAKIHANA, M. "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **6**: 7, 1996.
2. LAKEMAN, C. D. E. & PAYNE, D. A. "Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics". *Mater. Chem. Phys.*, **38**: 305, 1994.
3. PIERRE, A. C. "Sol-gel processing of ceramics powders". *Ceram. Bull.*, **70**: 1281, 1991.
4. HENCH, L. L. & WEST, J. K. "The sol-gel process". *Chem. Rev.*, **90**: 33, 1990.
5. ZHANG, L.; ZHONG, W. L.; WANG, C. L.; ZHANG, P. L. & WANG, Y. G. "Finite-size effects in ferroelectric solid solution $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**: 546, 1999.
6. MORENO, R. "The role of slip additives in tape-casting technology: part I". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**: 1521, 1992.
7. NEXTELTM Textiles. Ceramic fiber products for high temperature applications. 3M, Ceramics Materials Department, 1991.
8. MIKESKA, K. & CANNON, W. R. *Advances in ceramics - forming of ceramics*. Ed. Mangels, J. A., Columbus, Ohio, Am. Ceram. Soc., 1984.
9. DAMOS, F. S.; MENDES, R. K. & KUBOTA, L. T. "Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio) sensores". *Quim. Nova*, **27**: 970, 2004.
10. LI, J.; WEN, C. H.; GAUZA, S.; LU, R. & WU, S. T. "Refractive indices of liquid crystals for display applications". *J. Display Technology*, **1**: 51, 2005.
11. BOSE, T. K.; CAMPBELL, B.; YAGIHARA, S. & THOEN, J. "Dielectric-relaxation study of alkylcyanobiphenyl liquid crystals using time-domain spectroscopy". *Phys. Rev. A*, **36**: 5767, 1987.
12. PAZ DE ARAUJO, C. A.; CUCHIARO, J. D.; MCMILLAN, L. D.; SCOTT, M. C. & SCOTT J. F. "Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes". *Nature*, **374**: 627, 1995.
13. FUJIMURA, N.; ISHIDA, T.; YOSHIMURA, T. & ITO, T. "Epitaxially grown $YMnO_3$ film: new candidate for nonvolatile memory devices". *Appl. Phys. Lett.*, **69**: 1011, 1996.
14. FUJIMORI, Y.; IZUMI, N.; NAKAMURA, T. & KAMISAWA, A. "Application of $Sr_2Nb_2O_7$ family ferroelectric films for ferroelectric memory field effect transistor". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**: 5207, 1998.
15. CROSS, L. E. "Relaxor ferroelectrics: an overview". *Ferroelectrics*, **151**: 305, 1994.
16. ALAOUI BELGHITI, EL. H.; SIMON, A.; GRAVEREAU, P.; VILLESUZANNE, A.; ELAATMANI, M. & RAVEZ, J. "Ferroelectric and crystallographic properties of the $Sr_{2-x}K_{1+x}Nb_5O_{15-x}F_x$ solid solution". *Solid States Sciences*, **4**: 993, 2002.

17. SIMON, A. & RAVEZ, J. "Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials". *C. R. Chimie*, **9**: 1268, 2006.
18. 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**: 13, 2012.
19. GARCIA-GONZÁLEZ, E.; TORRES-PARDO, A.; JIMÉNEZ, R. & GONZÁLEZ-CALBET, J. M. "Structural singularities in ferroelectric $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ". *Chem. Mater.*, **19** (14): 3575, 2007.
20. IKEDA, T.; HARAGUCHI, T.; ONODERA, Y. & SAITO, T. "Some compounds of tungsten-bronze type $\text{A}_6\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ (B= Nb, Ti, Nb or W)". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**: 987, 1971.
21. WAKIYA, N.; WANG, J. K.; SAIKI, A.; SHINOZAKI, K. & MIZUTANI, N. "Synthesis and dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_{2x/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (R: rare earth) with tetragonal tungsten bronze structure". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** (6-7): 1071, 1999.
22. LANFREDI, S.; CARDOSO, C. X. & NOBRE, M. A. L. "Crystallographic properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ". *Mat. Sci. and Eng. B*, **112**: 139, 2004.
23. JOHNSON, D. W. "Non conventional powder preparation technique". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**: 221, 1981.
24. LANFREDI, S. Preparação por Via Úmida, Caracterização e Estudo das Propriedades Elétricas dos Metaniobatos de Lítio, Sódio e Potássio. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1993. Dissertação de Mestrado, 210 p.
25. NOBRE, M. A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R. & VARELA, J. A. "Synthesis and sintering ultra fine NaNbO_3 powder by use of polymeric precursors". *Mat. Lett.*, **28**: 215, 1996.
26. PONTES, F. M.; RANGEL, J. H. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ARAÚJO, E. B. & EIRAS, J. A. "Low temperature synthesis and electrical properties of PbTiO_3 thin films prepared by the polymeric precursor method". *Thin Solid Films*, **366** (1-2): 232, 2000.
27. LIMA, A. R. F.; SCZANCOSKI, J. C.; LI, M. S.; LANFREDI, S.; LONGO, E. & CAMARGO, E. R. "Structural characterization and photoluminescence behavior of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{K}_{1.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ln}_{0.2}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Ln = La, Pr, and Nd)". Livro de resumos da 13ª Brazilian MRS Meeting. João Pessoa - PB, 2014. Resumo A6BD.
28. PECHINI, M. P. U. S. Patente, N° 3.330.697, 1967.
29. ZHONG, W. L.; WANG, Y. G.; ZHANG, P. L. & QU, B. D. "Phenomenological study of size effect on phase transitions in ferroelectrics particles". *Phys. Rev. B*, **50**: 698, 1994.
30. ARLT, G.; HERNNINGS, D. & DE WITH, G. "Dielectric properties of fine grained barium titanate ceramics". *J. Appl. Phys.*, **58**: 1619, 1985.

31. ZHAO, Z.; BUSCAGLIA, V.; VIVIANI, M.; BUSCAGLIA, M. T.; MITOSERIU, L.; TESTINO, A.; NYGREN, M.; JOHNSON, M. & NANNI, P. "Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics". *Phys. Rev. B*, **70**: 024107, 2004.
32. MAGNÉLI, A. "The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze". *Ark. Kemi*, **24**: 213, 1949.
33. HYDE, B. G. & O' KEEFE, M. "Relations between the DO₉(ReO₃) structure type and some bronze and tunnel structures". *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **29**: 243, 1973.
34. KIM, M. S.; LEE, J. H.; KIM, J. J.; LEE, H. Y. & CHO, S. H. "Microstructure evolution and dielectric properties of Ba_{5-x}Na_{2x}Nb₁₀O₃₀ ceramics with different Ba-Na ratios". *J. Solid State Electrochem.*, **10** (1): 18, 2006.
35. HORNEBECQ, V.; ELISSALDE, C.; WEILL, F.; VILLESUZANNE, A.; MENETRIER, M. & RAVEZ, J. "Study of disorder in a tetragonal tungsten bronze ferroelectric relaxor: a structural approach". *J. Appl. Crystallogr.*, **33**: 1037, 2000.
36. WEI, L.; YANG, Z.; CHANG, Y. & GU, R. "Effect of seeding Sr₂KNb₅O₁₅ on the phase formation and microstructural development in reactive sintering of Sr₂NaNb₅O₁₅ ceramics". *J. Amer. Ceram. Soc.*, **91** (4): 1077, 2008.
37. ABRAHAM, 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.
38. VORONOV, V. V.; KUZ'MINOV, Y. S.; OSIKO, V. V. & ROKHOROV, A. M. "Dielectric and electro-optical properties of barium niobate-sodium-potassium crystals, and second harmonic generation". *Sov. J. Quantum Electron*, **5**: 297, 1975.
39. WU, Y. J.; HONG, Z. J.; LIN, Y. Q.; GU, S. P.; LIU, X. Q. & CHEN, X. M. "Room temperature multiferroic Ba₄Bi₂Fe₂Nb₈O₃₀: structural, dielectric, and magnetic properties". *J. Appl. Phys.*, **108**: 01411, 2010.
40. BENSALD, H.; BIH, L.; MANOUN, B.; AZROUR, M.; EL BOUARI, A. & LAZOR, P. "X-ray structure refinement of solid solution Ba_{2,15-x}Na_{0,7+x}Nb_{5-x}W_xO₁₅ and the investigation of the orthorhombic-tetragonal phase transition by Raman spectroscopy". *J. Mol. Struct.*, **988**(1-3): 136, 2011.
41. CAPITELLI, F.; ROSSI, M.; ELAATMANI, M. & ZEGZOUTI, A. "Synthesis and single crystal X-ray structure of the tetragonal tungsten bronze Pb_{0,91}K_{1,72}Li_{1,46}Nb₅O₁₅". *Crys. Res. Tech.*, **45** (11): 1204, 2010.
42. YANG, Z.; WEI, L. & CHANG, Y. "Preparation and morphology of anisometric KSr₂Nb₅O₁₅ particles". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** (1): 267, 2007.
43. KIMURA, T.; MIYAMOTO, S. & YAMAGUCHI, T. "Microstructure development and dielectric properties of potassium strontium niobate ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**: 127, 1990.

44. DAS, P. S.; CHAKRABORTY, P. K.; BEHERA, B. & CHOUDHARY, R. N. P. "Electrical properties of $\text{Li}_2\text{BiV}_5\text{O}_{15}$ ceramics". *Phys. B: Cond. Matt.*, **395** (1-2): 98, 2007.
45. BEHERA, B.; NAYAK, P. & CHOUDHARY, R. N. P. "Structural and impedance properties of $\text{KBa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$ ceramics". *Mat. Res. Bull.*, **43** (2): 401, 2008.
46. DAS, P. R.; CHOUDHARY, R. N. P. & SAMANTRAY, B. K. "Diffuse ferroelectric phase transition in $\text{Na}_2\text{Pb}_2\text{Nd}_2\text{W}_2\text{Ti}_4\text{Nb}_4\text{O}_{30}$ ceramic". *J. Alloys Compd.*, **448** (1-2): 32, 2008.
47. BEHERA, B.; NAYAK, P. & CHOUDHARY, R. N. P. "Structural, dielectric and electrical properties of $\text{NaBa}_2\text{X}_5\text{O}_{15}$ (X = Nb and Ta) ceramics". *Mat. Lett.*, **59** (27): 3489, 2005.
48. WADA, S.; YASUNO, H.; HOSHINA, T.; KAKEMOTO, H.; KAMESHIMA, Y. & TSURUMI, T. "Size dependence of THz region dielectric properties for barium titanate fine particles". *J. Electroceram.*, **21** (1-4): 198, 2008.
49. BUSCAGLIA, V.; BUSCAGLIA, M. T.; VIVIANI, M.; MITOSERIU, L.; NANNI, P.; TREFILETTI, V.; PIAGGIO, P.; GREGORA, I.; OSTAPCHUCK, T.; POKORNY, J. & PETZELT, J. "Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** (14): 2889, 2006.
50. WHANG, C. L. & SMITH, S. R. P. "Landau theory of the size-driven phase transition in ferroelectrics". *J. Phys.: Condens. Matter.*, **7**: 7163, 1995.
51. ISHIKAWA, K.; YOSGIKAWA, K. & OKADA, N. "Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO_3 ultrafine particles". *Phys. Rev. B*, **37**: 5852, 1998.
52. ZHOU, J.; LI, Y.; ZHU, R. & ZHANG, Z. "The grain size and porosity dependent elastic module and yield strength of nanocrystalline ceramics". *Mater. Sci. Eng. A*, **445**: 717, 2007.
53. SHANMING, K. E.; HUIQING, F.; HUANG, H.; CHAN, H. L. W. & YU, S. "Dielectric, ferroelectric properties, and grain growth of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics with tungsten bronzes structure". *J. Appl. Phys.*, **104**: 24101, 2008.
54. VIEIRA, D. C.; CARDOSO, C. X. & DURAN, R. M. "Análises térmicas e processo de sinterização da cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ dopada com CuO". *Quim. Nova*, **32**: 1704, 2009.
55. GAOKE, Z.; YIQIU, L.; JUNTING, W.; HAIBIN, T. & XINYI, Y. "Characterization and photocatalytic activity of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ with tungsten bronze structure". *J. Wuhan Univ. Tech-Mater.*, **24**: 742, 2009.
56. 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 $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ modified electrode". *Proc. Chem.*, **1**: 293, 2009.

57. DADAMOS, T. R. L.; FREITAS, B. H.; GÊNOVA, D. H. M.; ESPÍRITO-SANTO, R. D.; GONZÁLEZ, E. R. P.; LANFREDI, S. & TEIXEIRA, M. F. S. "Electrochemical characterization of the paste carbon modified electrode with $\text{KSr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Nb}_{4.25}\text{O}_{15-\delta}$ solid in catalytic oxidation of the dipyrone". *Sens. Actuators B*, **169**: 267, 2012.
58. ALKOY, S.; DURAN, C. & HALL, D. A. "Electrical properties of textured potassium strontium niobate ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) ceramics fabricated by reactive templated grain growth". *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**: 1597, 2008.
59. TANAKA, S.; MAKIYA, A.; OKADA, T.; KAWASE, T.; KATO, Z. & UEMATSU, K. "C-axis orientation of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ using a rotating magnetic field". *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** (11): 3503, 2007.
60. SHVARTSMAN, V. V. & LUPASCU, D. C. "Lead-free relaxor ferroelectrics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**: 1, 2012.
61. ZIMMERMAN, M. H.; BASKIN, D. M.; FABER, K. T.; FULLER, E. R.; ALLEN, A. J. & KEANE, D. T. "Fracture of a textured anisotropic ceramic". *Acta Mater.*, **49**: 3231, 2001.
62. ALKOY, S. & DURSUN, S. "Processing and properties of textured potassium strontium niobate ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) ceramic fibers – texture development". *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**: 937, 2012.
63. NEURGAONKAR, R. R.; CORY, W. K.; HO, W.W.; HALL, W. F. & CROSS, L. E. "Tungsten bronze family crystals for acoustical and dielectric application". *Ferroelectrics*, **38**: 8, 1981.
64. GUO, J.; DONG, C.; YANG, L.; FU, G. & CHEN, H. "Crystal structure and electrical properties of new tungsten bronzes: B_xWO_3 ($0.01 \leq x \leq 0.08$)". *Mat. Res. Bull.*, **42**: 1384, 2007.
65. 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, 2011.
66. 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". *J. Alloys Compd.*, **509**: 7247, 2011.
67. 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". *J. Mat. Res.*, **27**: 979, 2012.
68. 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". *Ceram. Inter.*, **39**: 1971, 2012.
69. 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". *Ceram. Inter.*, **38**: 6699, 2012.
70. MILLER, A.; ROTARU, A.; ARNOLD, D. & MORRISON, F. D. "Effect of local A-site strain on dipole stability in $\text{A}_6\text{GaNb}_9\text{O}_{30}$ (A = Ba, Sr, Ca)

- tetragonal tungsten bronze relaxor dielectrics". Dalton Trans., DOI: 10.1039/C4DT03936J.
71. GARDNER, J. & MORRINSON, F. D. "A-site size effect in a family of unfilled ferroelectric tetragonal tungsten bronzes: $\text{Ba}_4\text{R}_{0.67}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy and Y)". Dalton Trans., **43**: 11687, 2014.
 72. JOSSE, M.; HEIJBOER, P.; ALBINO, M.; MOLINARI, F.; PORCHER, F.; DECOURT, R.; MICHAU, D.; LEBRAUD, E.; VEBER, P.; VELAZQUEZ, M. & MAGLIONE, M. "Original crystal-chemical behaviors in $(\text{Ba,Sr})_2\text{Ln}(\text{Fe,Nb,Ta})_5\text{O}_{15}$ tetragonal tungsten bronze: anion-driven properties evidenced by cationic substitutions". Crys. Growth Des., **14**: 5428, 2014.
 73. LANFREDI, S.; DARIE, C.; BELLUCCI, F. S.; COLIN, C. V. & NOBRE M. A. L. "Phase transitions and interface phenomena in the cryogenic temperature domain of a niobate nanostructured ceramic". Dalton Trans., **43**: 10983, 2014.
 74. 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.
 75. 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". Appl. Phys. Lett., **101**: 042906, 2012.
 76. ASAI, T.; CAMARGO, E. R.; KAKIHANA, M. & OSADA, M. "A novel aqueous solution route to the low-temperature synthesis of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ by use of water-soluble Bi and Nb complexes". J. Alloys Compd., **309** (1-2): 113, 2000.
 77. SANYAL, B. & ERIKSSON, O. Advanced functional materials: a perspective from theory and experiment. Oxford, Elsevier, 2012. p. 203
 78. CALDERON-MORENO, J. M. & CAMARGO, E. R. "Electron microscopy studies on the formation and evolution of sodium niobate nanoparticles from a polymeric precursor". Catalysis Today, **78** (1-4): 539, 2003.
 79. LIU, L.; GAO, F.; HU, G.; LIU, J. & LI, J. "Microstructure and electrical properties of potassium strontium niobate ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) ceramics". J. Alloys Compd., **580**: 93, 2013.
 80. LIU, L.; GAO, F.; ZHANG, Y. & SUN, H. "Dense $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ceramics with uniform grain size prepared by molten salt synthesis". J. Alloys Compd., **616**: 293, 2014.
 81. LARSON, A. C. & DREELE, V. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2000.
 82. SCHERRER, P. "Bestimmung der grösse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgensahlen". Math-Phys KI, **1918**: 98, 1918.

83. RIETVELD, H. M. "Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement". *Acta Crystallogr.*, **22**:151, 1967.
84. THOMPSON, P.; COX, D. E. & HASTINGS, J. B. "Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 ". *J. Appl. Crystallogr.*, **20**: 79, 1987.
85. YOUNG, R. A. Introduction to the Rietveld method, in: the Rietveld method. 1a. ed. Oxford, Oxford University Press, 1993.
86. ABRAHAMS, S. C.; KURTZ, S. K. & JAMIESON, P. B. "Atomic displacement relationship to curie temperature and spontaneous polarization in displacive ferroelectrics". *Phys. Rev.*, **172**: 551, 1968.
87. 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". *Quim. Nova*, **33** (5): 1071, 2010.
88. JIA, C. L.; MI, S. B.; URBAN, K.; VREJOIU, I.; ALEXE, M. & HESSE, D. "Effect of a single dislocation in a heterostructure layer on the local polarization of a ferroelectric layer". *Phys. Rev. Lett.*, **102**: 117601, 2009.
89. MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy emphasizing solid material and systems. New York, Wiley Interscience, 1987.
90. HALLIDAY, D.; RESNICK, R. & WALKER, J. Fundamentos de Física – Eletromagnetismo. Estados Unidos, John Wiley & Sons, 2005.
91. 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.
92. PALÁCIO, G. 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, Programa de Pós-Graduação em Química - Ibilce/UNESP, 2013. Dissertação de Mestrado, 177 p.
93. GIESS, A. A.; SCOTT, B. A.; BURNS, G.; O'KANE, D. F. & SEGMÜLLER, A. "Alkali strontium-barium-lead niobate system with a tungsten bronze structure: crystallographic properties and curie points". *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (5): 276, 1969.
94. NEURGAONKAR, R. R.; HO, W. W.; CORY, W. K.; HALL, W. F. & CROSS, L. E. "Low and high frequency dielectric properties of ferroelectric tungsten bronze $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ crystals". *Ferroelectrics*, **51**: 185, 1984.
95. ALKOY, S. & DURAN, C. "Electrical properties of textured potassium strontium niobate ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) ceramics fabricated by reactive templated grain growth". *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (5): 1597, 2008.
96. FRIEDRICH, M. & ARMBRÜSTER, M. "Crystallite size controls the crystal structure of $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$ particles". *Chem. Mater.*, **21**: 5886, 2009.
97. 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.
98. TOBY, B. H. "R factors in Rietveld analysis: how good is good enough?". *Powder Diffr.*, **21** (1): 67, 2006.
 99. OPIK, U. & PRYCE, M. H. L. "Studies of the Jahn-Teller effect. I. A survey of the static problem". *Proc. R. Soc. Lond. A*, **238**: 425, 1957.
 100. BADER, R. F. W. "Vibrationally induced perturbations in molecular electron distributions". *Can. J. Chem.*, **40** (6): 1164, 1962.
 101. PEARSON, R. G. "Symmetry rule for predicting molecular structures". *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (18): 4947, 1969.
 102. WHEELER, R. A.; WHANGBO, M. H.; HUGHBANKS, T.; HOFFMANN, R.; BURDETT, J. K. & ALBRIGHT, T. A. "Symmetric vs. asymmetric linear M-X-M linkages in molecules, polymers, and extended networks". *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (9): 2222, 1986.
 103. OK, K. M.; ORZECOWSKI, J. & HALASYAMANI, P. S. "Synthesis, structure, and characterization of two new layered mixed-metal phosphates, $\text{BaTeMO}_4(\text{PO}_4)$ ($M = \text{Nb}^{5+}$ or Ta^{5+})". *Inorg. Chem.*, **43** (3): 964, 2003.
 104. HALASYAMANI, P. S. & POEPELMEIER, K. R. "Noncentrosymmetric oxides". *Chem. Mater.*, **10**: 2753, 1998.
 105. LANFREDI, S.; GÊNNOVA, 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. Solid State Chem.*, **184**: 990, 2011.
 106. BURNS, G.; AXE, J. D. & O'KANE, D. F. "Raman measurements of $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ and related ferroelectrics". *Solid State Comm.*, **7** (31): 933, 1969.
 107. WILDE, R. E. "Raman spectrum of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ". *J. Raman Spectrosc.*, **22** (6): 321, 1991.
 108. AMZALLAG, E.; CHANG, T. S.; PANTELL, R. H. & FEIGELSON, R. S. "Raman scattering by $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ". *J. Appl. Phys.*, **42**: 3254, 1971.
 109. BOUDOU, A. & SAPRIEL, J. "Raman-scattering investigations in tetragonal tungsten bronze compounds. I. $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ and related crystals". *Phys. Rev. B*, **21**: 61, 1980.
 110. SCHAUFELE, R. F. & WEBER, M. J. "Raman scattering by lithium niobate". *Phys. Rev.*, **152**: 705, 1966.
 111. JEHNG, J. M. & WACHS, I. E. "Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides". *Chem. Mater.*, **3**: 100, 1991.
 112. GLASS, A. M. "Investigation of the electrical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ with special reference to pyroelectric detection". *J. Appl. Phys.*, **40**: 4699, 1969.
 113. KE, S.; FAN, H.; HUANG, H.; CHAN, H. L. W. & YU, S. "Dielectric, ferroelectric properties, and grain growth of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics with tungsten-bronzes structure". *J. Appl. Phys.*, **104**: 024101, 2008.

114. AMIRA, Y.; GAGOU, Y.; MENNY, A.; MEZZANE, D.; ZEGZOUTI, A.; ELAATMANI, M. & ELMARSSI, M. "Structural and Raman properties of the tetragonal tungsten bronze ferroelectric $\text{Pb}_{2(1-x)}\text{K}_{1+x}\text{Gd}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ". *Solid State Comm.*, **150**: 419, 2010.
115. 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, 2013.
116. 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 Comm.*, **6**: 223, 1968.
117. BREEZE, J. D.; PERKINS, J. M.; MCCOMB, D. W. & ALFORD, N. M. "Do grain boundaries affect microwave dielectric loss in oxides?". *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (3): 671, 2009.
118. 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". *Mat. Lett.*, **47**: 362, 2001.
119. CHIANG, Y.; BIRNIE, D. & KINGERY, W. D. *Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering*. United States, John Wiley & Sons, 1997.
120. ABDELKEFI, H.; KHEMAKHEM, H.; VÉLU, G.; CARRU, J. C. & VON DER MÜHLL, R. "Dielectric properties and ferroelectric phase transitions in $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ solid solution". *J. Alloys Compd.*, **399**: 1, 2005.
121. 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, 2003.
122. JOSSE, M.; DIDAULT, O.; ROULLAND, F.; CASTEL, E.; SIMON, A.; MICHAU, D.; VON DER MÜHLL, R.; NGUYEN, O. & MAGLIONE, M. "The $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ "tetragonal tungsten bronze": towards RT composite multiferroics". *Solid State Sciences*, **11** (6): 1118, 2009.
123. ALBINO, M.; VEBER, P.; PECHEV, S.; LABRUGÈRE, C.; VELÁZQUEZ, M.; MAGLIONE, M. & JOSSE, M. "Growth and characterization of $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (Ln = Pr, nd, Sm, Eu) relaxor single crystals". *Crys. Growth Des.*, **14** (2): 500, 2014.
124. WAKAI, F.; FUKUTOME, H.; KOBAYASHI, N.; MISAKI, T.; SHINODA, Y.; AKATSU, T.; SONE, M. & HIGO, Y. "Direct observation of sintering mechanics of a single grain boundary". *Acta Mater.*, **60**: 507, 2012.
125. SUTTON, A. P. & BALLUFI, R. W. *Interfaces in crystalline materials*. Oxford, Clarendon Press, 1995.
126. KAUR, I.; MISHIN, Y. & GUST, W. *Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion*. Chichester, Wiley, 1995.
127. SHEWMON, P. G. *Recrystallisation, grain growth and textures*. Metals Park, American Society for Metals, 1996.

128. MYKURA, H. "Grain boundary energy and the rotation and translation of Cu spheres during sintering onto a substrate". *Acta Metall.*, **27** (2): 243, 1979.
129. PETZOW, G. & EXNER, H. E. "Particle rearrangement in solid state sintering". *Z. Metallkd.*, **67**: 611, 1976.
130. EXNER, H. E. & BROSS, P. "Material transport rate and stress distribution during grain boundary diffusion driven by surface tension". *Acta Metall.*, **27** (6): 1007, 1979.
131. HSUEH, C. H. & DE JONGHE, L. C. "Particle rotation in early sintering". **67** (10): 215, 1984.
132. MOLDOVAN, D.; WOLF, D. & PHILLPOT, S. R. "Theory of diffusion-accommodated grain rotation in columnar polycrystalline microstructures". *Acta Mater.*, **49** (17): 3521, 2001.
133. SONG, C.; SONG, X.; CHEN, X.; CHEN, Y.; BARBERO, E. J.; THOMAS, E. L. & BARNES, P. N. "Effect of precursor calcination temperature on the microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **64**: 627, 2012.
134. ZHEN-ZHU, C. A. O.; WEI, R. E. N.; LIU, J. R.; LI, G. R.; GAO, Y. F.; FANG, M. H. & HE, W. Y. "Microstructure and ionic conductivity of Sb-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramics". *J. Inor. Mater.*, **29** (2): 221, 2014.
135. SÓMIYA, S.; ALDINGER, F.; CLAUSSEN, N.; SPRIGGS, R. M.; UCHINO, K.; KOUMOTO, K. & KANENO, M. Sintering of ceramics. IN: *Handbook of Advanced Ceramics*. Ed. Elsevier Inc., 2003. p. 187-264.
136. WARANGKANAGOOOL, C. & RUJIJANAGUL, G. "Improvement in dielectric and mechanical performance of $\text{CaCu}_{3.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12.1}$ by addition of Al_2O_3 nanoparticles". *Nanoscale Res. Lett.*, **7**: 68, 2012.
137. 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". *Anais do 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica (54º CBC/ABC)*, Foz do Iguaçu - PR, 2010, vol. 1, p. 1-10.
138. PARIDA, B. N.; DAS, P. R.; PADHEE, R. & CHOUDHARY, R. N. P. "Phase transition and conduction mechanism of rare earth based tungsten-bronze compounds". *J. Alloys Compd.*, **540**: 267, 2012.
139. YAO, Y. B. & MAK, C. L. "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". *J. Alloys Compd.*, **544**: 87, 2012.
140. RAVEZ, J. & SIMON, A. "Some solid state chemistry aspects of lead-free relaxors ferroelectrics". *J. Solid State Chem.*, **162**: 260, 2001.