

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

ALAN ROGÉRIO FERREIRA LIMA

EFEITO DE METAIS DE TRANSIÇÃO SOBRE A POLARIZAÇÃO ESPÔNTANEA NA
ESTRUTURA CRISTALINA DE NANOPÓS DA FAMÍLIA TUNGSTÊNIO BRONZE

PONTA GROSSA
2011

ALAN ROGÉRIO FERREIRA LIMA

EFEITO DE METAIS DE TRANSIÇÃO SOBRE A POLARIZAÇÃO ESPÔNTANEA NA
ESTRUTURA CRISTALINA DE NANOPÓS DA FAMÍLIA TUNGSTÊNIO BRONZE

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do
título de Mestre em Química Aplicada à Universidade
Estadual de Ponta Grossa – Programa de Pós-
Graduação em Química Aplicada, área de
concentração: Química

Orientadora: Profa. Dra. Silvania Lanfredi

PONTA GROSSA
2011

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

L732e Lima, Alan Rogério Ferreira
Efeito de metais de transição sobre a polarização espontânea na estrutura cristalina de nanopós da família tungtênio bronze / Alan Rogério Ferreira Lima. Ponta Grossa, 2011.
233f.
Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa .
Orientadora: Profa. Dra. Silvania Lanfredi

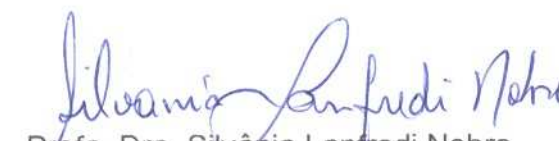
1. Moagem de alta energia. 2. Nanopartículas. 4. Difração de raios X. 5. Método de Rietveld. 6. Propriedades estruturais. 7. Polarização espontânea. 8. Ferroelétricos. I. Lanfredi, Silvania. II. T.

CDD: 671

TERMO DE APROVAÇÃO**ALAN ROGÉRIO FERREIRA LIMA****"EFEITO DE METAIS DE TRANSIÇÃO SOBRE A POLARIZAÇÃO ESPONTÂNEA NA ESTRUTURA CRISTALINA DE NANOPÓS DA FAMÍLIA TUNGSTÊNIO BRONZE."**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientadora:



Prof. Dra. Silvânia Lantredi Nobre
UNESP/SP



Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade
UEPG/PR



Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes
UNICENTRO/PR

Ponta Grossa, 28 de fevereiro de 2011.

Dedico este trabalho aos meus pais Bernardo e Maria que sempre foram meus pilares de sustentação, amor e moral.

Dedico também a minha irmã Any Priscilla e seu marido Gilberto, que sempre acreditaram no meu sucesso, a Deise, pela paciência e confiança, a minha orientadora Profa. Silvania Lanfredi e amigos pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela dádiva da saúde e amparo proporcionados a mim e a todas as pessoas envolvidas direta e indiretamente na realização desse trabalho.

Gostaria de agradecer imensamente, a minha orientadora Professora Doutora Silvania Lanfredi, pela forma extremamente profissional que conduziu os trabalhos, pela credibilidade e confiança depositou em mim, pelo companheirismo e amizade que me proporcionaram tranquilidade e pelas frutíferas discussões em torno dos resultados desse trabalho.

Gostaria também de agradecer de forma especial ao Professor Doutor Marcos Augusto de Lima Nobre pela co-orientação e principalmente por conceder a célula de caracterização elétrica e dielétrica para líquidos e suspensões, sem a qual não seria possível realizar as medidas de impedância das nanopartículas.

Ao Professor Doutor Aldo Eloizo Job, pelas medidas de análises térmicas.

Deixo registrado também o meu agradecimento aos meus pais Bernardo e Maria, minha irmã Any Priscilla e seu marido Gilberto, que sempre me apoiaram com amor, carinho e compreensão e acreditaram no meu sucesso em todos os momentos.

Agradeço também aos meus tios, tias, padrinho, primos, primas e amigos de Estrela do Norte, Presidente Prudente e Ponta Grossa, em especial ao Marciel, Marcelo, Ageu, Elton, Fernando, Tiago, Magda, Josany, Leonardo, Any, Simião (motorista do ônibus escolar) e Fátima (Bibliotecária da FCT/UNESP) que sempre me apoiaram e me ajudaram nessa jornada. O auxílio deles foi fundamental principalmente nos momentos iniciais deste novo trabalho.

Meus agradecimentos aos amigos do curso de graduação, dentre eles: Alex, Murilo, Flávio (Gaúcho), Eduardo (Dú), Paulo, Camila (Caká), João Paulo, Dani, Tiago, Mirele, Ranulfo, Kátia. As opiniões e sugestões de todos foram muito importantes na minha escolha.

Gostaria de agradecer também aos integrantes do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF, Caroline, Cláudio, Eliane, Gabriela e demais integrantes, por toda a ajuda, confiança e apoio em mim depositada. Gostaria de agradecer em especial a Iara pela realização das medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a Leandra pela realização das medidas de análise térmica, ao Felipe pela ajuda no tratamento dos dados das medidas elétricas das nanopartículas e ao Diego pela ajuda na realização das medidas elétricas e do tratamento dos dados das nanopartículas. O apoio de todos, não só

profissionalmente, como também no âmbito da amizade, somou de forma significativa para o desenvolvimento de desse trabalho.

*Querem que vos ensine o modo
de chegar à ciência verdadeira?
Aquilo que se sabe, saber que se sabe;
aquilo que não se sabe, saber que não se sabe;
na verdade é este o saber.
(Confúcio)*

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de metais de transição (Ni, Fe, Co), sobre a polarização espontânea, dos óxidos ferroelétricos de estrutura tungstênio bronze (TB) de niobato de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) e das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. Todos os sistemas investigados foram preparados por mistura de óxidos/carbonatos pelo do método de ativação mecânica por moagem de alta energia. A temperatura de calcinação necessária à obtenção de nanopartículas foi otimizada e as partículas nanoestruturadas foram avaliadas. A evolução dos parâmetros de perda de massa, ligações químicas, estrutura cristalina e o comportamento elétrico, foram avaliados utilizando as técnicas de análise térmicas (análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X e espectroscopia de impedância, respectivamente. A partir da técnica de espectroscopia de impedância foram estudadas as propriedades dielétricas das nanopartículas em suspensão, determinando a permissividade dielétrica dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. O maior valor de permissividade foi obtido para o $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. A determinação dos parâmetros cristalográficos dos nanopós foi realizada utilizando o método de Rietveld de refinamento e/ou ajuste de estrutura cristalina. A partir dos parâmetros cristalográficos foi simulada a estrutura cristalina e determinada a polarização espontânea para os sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ com base no deslocamento atômico (Δz) do átomo de Nb (nióbio), no plano z, da posição central do octaedro $[\text{NbO}_6]$. A variação da polarização espontânea das nanopartículas, com a adição de metais de transição na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, confirmou a existência de ferroeletricidade nos sistemas investigados.

Palavras chaves: Moagem de alta energia, Nanopartículas, Difração de raios X, Método de Rietveld, Propriedades estruturais, Polarização espontânea, Ferroelétricos.

ABSTRACT

This work aimed the study of the effect of transition metals (Ni, Fe, Co) on the spontaneous polarization of the ferroelectric oxides of tetragonal tungsten bronze (TTB)-type structure of potassium strontium niobate ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) and of the $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ and $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ solid solutions. All systems investigated were prepared by mechanical mixture of oxide/carbonates by high-energy ball milling. The calcination temperature was performed to obtain nanoparticles and the nanostructured particles were evaluated. The evolution of mass loss, chemical bonds, crystalline structure and the electrical behavior were evaluated using the thermal analysis (thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimeter (DSC), infrared absorption spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and impedance spectroscopy, respectively. From the impedance spectroscopy technique were studied the dielectric properties of the nanoparticles and the dielectric permittivity of the $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ and $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ systems was determined. The highest permittivity value was obtained for $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. The determination of crystallographic parameters of nanopowders was performed using the Rietveld method. From the crystallographic parameters was simulated the crystalline structure and determined the spontaneous polarization for $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ and $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ systems based on the atomic displacement (Δz) of Nb (niobium) atom, in the z plane, from the central position of the $[\text{NbO}_6]$ octahedron. The variation of spontaneous polarization of the nanoparticles with the addition of transition metals in the $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ host structure confirmed the existence of ferroelectricity in the systems investigated.

Keywords: High-energy ball milling, Nanoparticles, X-ray diffraction, Rietveld method, Structural properties, Spontaneous polarization, Ferroelectrics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 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”	05
Figura 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).....	06
Figura 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.....	09
Figura 4 – Representação da estrutura tipo (TB) ao longo do eixo c para o $\text{Ba}_{2,15-x}\text{Na}_{0,7+x}\text{Nb}_{5-x}\text{W}_x\text{O}_{15}$ ($x = 1$).....	10
Figura 5 – Representação da estrutura tipo (TB) ao longo do eixo c para o $\text{Pb}_{0,91}\text{K}_{1,72}\text{Li}_{1,46}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	10
Figura 6 – Mecanismos de polarização. a) Polarização eletrônica resultante da distorção de uma nuvem eletrônica. b) Polarização iônica resultante do deslocamento relativo de íons eletricamente carregados. c) Polarização dipolar relativa ao alinhamento dos momentos de dipolo elétrico dos átomos ou moléculas.....	24
Figura 7 – Variação da constante dielétrica em função da frequência de alternância do campo elétrico externo. As contribuições dos mecanismos de polarização são identificadas de acordo com a faixa de frequência.....	25
Figura 8 – Diagrama ortonormalizado de Argand, no qual a componente imaginária da permissividade é representada no eixo das coordenadas e a componente real da permissividade é representada no eixo das abscissas.....	31
Figura 9 – Forças produzidas pelas esferas de moagem quando inseridas em moinho atritor: (a) impacto e (b) cisalhamento.....	37
Figura 10 – Fotografia do moinho atritor com a haste do tipo MOLINEX encaixada.....	37
Figura 11 – Fotografia da haste do tipo MOLINEX utilizada no moinho atritor.....	38
Figura 12 – Fluxograma de preparação de óxidos com estrutura (TB) via Método de Moagem de Alta Energia.....	44
Figura 13 – Forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI utilizado para a calcinação do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas, em diversas temperaturas e tempos de tratamento térmico.....	45

Figura 14 – Espectrofotômetro utilizado para medidas de absorção na região do infravermelho dos pós dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})$	52
Figura 15 – Difrátômetro utilizado para medidas de difração de raios X dos pós dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})$	53
Figura 16 – Diagrama de impedância e circuito equivalente associado.....	58
Figura 17 – Espectro de dispersão dielétrica característico das perdas de Debye.....	64
Figura 18 – Diagrama de impedância e circuito equivalente de um condutor iônico policristalino.....	66
Figura 19 – a) Diagrama de impedância e b) diagrama de Bode associado ao ângulo de fase em função da frequência de medida. Ambos os diagramas para o óxido de ferro dopado com cobalto.....	69
Figura 20 – a) Diagrama de impedância e b) diagrama de Bode associado ao ângulo de fase em função da frequência de medida. Ambos os diagramas para o óxido de ferro...	70
Figura 21 – Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para os precursores dos sistemas: (a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e (b) $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	74
Figura 21 – Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para os precursores dos sistemas : (c) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e (d) $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	75
Figura 22 – Curva calorimétrica (DSC) para os pós precursores dos sistemas: (a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e (b) $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	77
Figura 22 – Curva calorimétrica (DSC) para os pós precursores dos sistemas: (c) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e (d) $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	78
Figura 23 – Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os pós precursores da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. (a) calcinados nas temperaturas de 300°C a 1100°C por 1h. (b) 1150°C em diversos tempos.....	80
Figura 24 – Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os pós precursores do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ calcinados a 1100°C em diversos tempos....	82
Figura 25 – Espectros de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os pós precursores do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ calcinados a 1100°C em diversos tempos....	85
Figura 26 – Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os pós precursores do $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ calcinados a 1100°C em diversos tempos...	87
Figura 27 – Difrátogramas de raios X do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do pó precursor tratado termicamente a 300°C , 400°C , 500°C , 600°C e 700°C por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.....	89

- Figura 28 – Difrátogramas de raios X do precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente entre 650°C a 1150°C, por 1 hora em atmosfera de oxigênio.....90
- Figura 29 - Difrátogramas de raios X do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 1150 °C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.....91
- Figura 30 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.....93
- Figura 31 – Evolução dos parâmetros cristalográficos do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 1150 °C em diferentes tempos de tratamento térmico: (a) evolução dos parâmetros de rede *a* e *c*; (b) evolução do volume da cela unitária.....96
- Figura 32 – Evolução do tamanho médio de cristalito do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado entre 300 e 1150 °C, durante 1,0 hora, em atmosfera de oxigênio.....98
- Figura 33 – Evolução do tamanho médio de cristalito do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.....100
- Figura 34 – Representação da Cela unitária para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C em vários tempos.....107
- Figura 35 – Representação da Estrutura Tungstênio Bronze (TB) para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C em vários tempos.....109
- Figura 36 – Representação dos Sítios Octaédricos Nb(1)O₆ (azul claro) e Nb(2)O₆ (azul escuro) na Estrutura (TB) para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C em vários tempos.....110
- Figura 37 – Evolução da polarização espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratada termicamente a 1150°C por vários tempos, em atmosfera de oxigênio.....114
- Figura 38 - Difrátogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.....116
- Figura 39 – Difrátograma do pó precursor do sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia, tratamento termicamente por 12,0 horas a 1100 °C, em atmosfera de oxigênio.....117
- Figura 40 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, calcinado a 1100 °C por 12 horas em atmosfera de oxigênio..119

- Figura 41 – Evolução dos parâmetros cristalográficos do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C em diferentes tempos de tratamento térmico: (a) evolução dos parâmetros de rede a e c ; (b) evolução do volume da cela unitária do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ 122
- Figura 42 – Evolução do tamanho médio de cristalito do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.....124
- Figura 43 – Representação da Cela unitária para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratada termicamente a 1100 °C em vários tempos.....130
- Figura 44 – Representação da estrutura TB do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C em vários tempos.....132
- Figura 45 – Representação dos Sítios Octaédricos Fe(1)O₆ (laranja) e Nb(2)O₆ (azul escuro) na Estrutura (TB) para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C por 12h.....134
- Figura 46 – Evolução da polarização espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C por vários tempos, em atmosfera de oxigênio.....139
- Figura 47 - Difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.....140
- Figura 48 – Difratograma do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia, tratamento termicamente por 12,0 horas a 1100 °C, em atmosfera de oxigênio.....142
- Figura 49 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, calcinado a 1100 °C por 12 horas em atmosfera de oxigênio.....143
- Figura 50 – Evolução dos parâmetros cristalográficos do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C em diferentes tempos de tratamento térmico: (a) evolução dos parâmetros de rede a e c ; (b) evolução do volume da cela unitária do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$146
- Figura 51 – Evolução do tamanho médio de cristalito do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.....148
- Figura 52 – Representação da cela unitária para solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C em vários tempos.....155
- Figura 53 – Representação da estrutura TB o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C em vários tempos.....157

- Figura 54 – Representação dos Sítios Octaédricos $\text{Ni}(1)\text{O}_6$ (verde) e $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ (azul escuro) na Estrutura (TB) para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C por 12h.....158
- Figura 55 – Evolução da polarização espontânea para a solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratada termicamente a 1100°C por vários tempos, em atmosfera de oxigênio.....163
- Figura 56 - Difrátogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100°C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.....164
- Figura 57 – Evolução do tamanho médio de cristalito do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C , em diferentes tempos de tratamento térmico.....168
- Figura 58 – Caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para o butoxietanol à temperatura ambiente. a) Diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância e c) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.....170
- Figura 59 – Diagramas de impedância para os nanofluidos com 1% em peso de a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, b) $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, c) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e d) $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, suspensos em butoxietanol, obtidos à temperatura ambiente.....172
- Figura 60 – Componente real e imaginária da permissividade em função da frequência de medida para os nanofluidos com 1% em peso de a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, b) $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, c) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e d) $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, suspensos em butoxietanol, obtidos à temperatura ambiente.....176
- Figura 61 – Circuito Elétrico Equivalente utilizado para a modelagem dos dados das nanopartículas investigadas.....178
- Figura 62 – Diagramas de impedância das nanopartículas de a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, b) $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, c) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e d) $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$179
- Figura 63 – Parte real e imaginária da impedância em função da frequência de medida para as nanopartículas de a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, b) $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, c) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e d) $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$180
- Figura 64 – Parte real ($\epsilon'(\omega)$) e imaginária ($\epsilon''(\omega)$) da permissividade em função da frequência de medida para as nanopartículas de a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, b) $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, c) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e d) $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$182

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Localização de alguns íons ou grupamentos químicos nos diferentes sítios cristalográficos da estrutura (TB).....	09
Tabela 2 – Sequência de transições de fase em estrutura tungstênio bronze (TB) de simetria tetragonal.....	11
Tabela 3 – Lista de valores de constante dielétrica a 1 MHz de alguns materiais cerâmicos a 25° C com estrutura tungstênio bronze.....	12
Tabela 4 – Funções do perfil de reflexão.....	21
Tabela 5 – Deslocamento atômico, temperatura de Curie e polarização espontânea de alguns compostos ferroelétricos.....	22
Tabela 6 – Características dos precursores utilizados na preparação dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe,Ni,Co).....	43
Tabela 7 – Temperaturas e tempo empregados na preparação do sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a partir do precursor.....	46
Tabela 8 – Temperaturas e tempo empregados na preparação do sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ a partir do pó precursor.....	46
Tabela 9 – Temperaturas e tempo empregados na preparação do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ a partir do pó precursor.....	47
Tabela 10 – Temperaturas e tempo empregados na preparação do sistema $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ a partir do pó precursor.....	47
Tabela 11 – Líquidos utilizados para a validação da célula de caracterização elétrica e dielétrica.....	49
Tabela 12 - Dados cristalográficos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ de acordo com a Ficha JCPDS 34-0108.....	54
Tabela 13 - Dados cristalográficos do SrFe_2O_5 de acordo com a Ficha JCPDS 33-0677.....	54
Tabela 14 - Dados cristalográficos do $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$ de acordo com a Ficha JCPDS 17-0179.....	54
Tabela 15 - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ utilizadas como padrão para o refinamento estrutural dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe,Ni,Co).....	55

Tabela 16 – Principais circuitos elétricos equivalentes (CEE), diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados pelo circuito.....	60
Tabela 17 – Relações de conversão entre os formalismos correlacionados a impedância.....	62
Tabela 18 – Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ após tratamento térmico em diversas temperaturas e tempos.....	81
Tabela 19 – Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ após tratamento térmico em diversos tempos.....	83
Tabela 20 – Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ após tratamento térmico em diversos tempos.....	85
Tabela 21 – Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ após tratamento térmico em diversos tempos.....	87
Tabela 22 – Principais índices de refinamento do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, obtido por moagem de alta energia e calcinado a 1150°C por diversos tempos, em atmosfera de oxigênio.....	92
Tabela 23 – Dados estruturais e índices de refinamento do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, obtido por moagem de alta energia e calcinado a 1150°C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.....	94
Tabela 24 – Valores de parâmetros de rede e volume de cela do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 1150°C , em diferentes tempos de tratamento térmico.....	95
Tabela 25 – Valores de Tamanho Médio de Cristalito obtidos para o pó precursor de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente, em várias temperaturas por 1,0 hora.....	98
Tabela 26 – Valores de tamanho médio de cristalito calculados para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em diferentes tempos de tratamento térmico a 1150°C	99
Tabela 27 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150°C durante 1,0 hora.....	102
Tabela 28 - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150°C durante 2,0 horas.....	102
Tabela 29 - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150°C durante 4,0 horas.....	103
Tabela 30 - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150°C durante 6,0 horas.....	103

Tabela 31 - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C durante 8,0 horas.....	104
Tabela 32 - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C durante 12,0 horas.....	104
Tabela 33 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 1,0 hora, em atmosfera de oxigênio.....	111
Tabela 34 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 2,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	111
Tabela 35 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 4,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	111
Tabela 36 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 6,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	112
Tabela 37 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 8,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	112
Tabela 38 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 12,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	112
Tabela 39 – Polarização Espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150°C, em diversos tempos.....	114
Tabela 40 - Principais índices de refinamento do pó precursor do sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia e calcinado a 1100 °C por diversos tempos em atmosfera de oxigênio.....	118
Tabela 41 – Dados estruturais e índices de refinamento do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia e calcinado a 1100 °C por 12 horas em atmosfera de oxigênio.....	120
Tabela 42 – Valores de parâmetros de rede e volume de cela do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.....	121
Tabela 43 – Valores de tamanho médio de cristalito calculados para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ em diferentes tempos de tratamento térmico a 1100°C.....	123
Tabela 44 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 1,0 hora.....	125

Tabela 45 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 2,0 horas.....	126
Tabela 46 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 4,0 horas.....	126
Tabela 47 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 6,0 horas.....	127
Tabela 48 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 8,0 horas.....	127
Tabela 49 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 12,0 horas.....	128
Tabela 50 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 1,0 hora, em atmosfera de oxigênio.....	134
Tabela 51 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 2,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	135
Tabela 52 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 4,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	135
Tabela 53 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 6,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	136
Tabela 54 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 8,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	136
Tabela 55 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	137
Tabela 56 – Polarização Espontânea para o $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C, em diversos tempos.....	138

Tabela 57 – Principais índices de refinamento do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia e calcinado a 1100 °C por diversos tempos em atmosfera de oxigênio.....	143
Tabela 58 – Dados estruturais e índices de refinamento do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia e calcinado a 1100 °C por 12 horas em atmosfera de oxigênio.....	144
Tabela 59 – Valores de parâmetros de rede e volume de cela do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.....	146
Tabela 60 – Valores de tamanho médio de cristalito calculados para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente em diferentes a 1100°C.....	148
Tabela 61 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 1,0 hora.....	150
Tabela 62 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 2,0 horas.....	150
Tabela 63 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 4,0 horas.....	151
Tabela 64 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 6,0 horas.....	151
Tabela 65 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 8,0 horas.....	152
Tabela 66 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 12,0 horas.....	152
Tabela 67 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 1,0 hora, em atmosfera de oxigênio.....	159
Tabela 68 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 2,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	159

Tabela 69 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 4,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	160
Tabela 70 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 6,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	160
Tabela 71 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 8,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	161
Tabela 72 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12,0 horas, em atmosfera de oxigênio.....	161
Tabela 73 – Polarização Espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C, em diversos tempos.....	162
Tabela 74 – Planos atômicos hkl dos principais picos do difratograma de raios X do pó precursor do sistema $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, ângulo de difração experimental, da ficha JCPDS – 34 0108 e diferença entre os dois valores.....	166
Tabela 75 – Valores de tamanho médio de cristalito calculados para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ em diferentes tempos de tratamento térmico a 1100°C.....	167
Tabela 76 – Parâmetros: resistência (R_{NF}), capacitância (C_{NF}) e frequência de relaxação (f_0) para os nanofluidos investigados.....	173
Tabela 77 – Frequências angulares utilizadas para a simulação dos dados obtidos.....	174
Tabela 78 – Constante dielétrica para cada nanofluido analisado.....	177
Tabela 79 – Parâmetros das nanopartículas: resistência (R_{NP}), capacitância (C_{NP}), frequência de relaxação calculada (f_0), qui-quadrado (χ^2) e do fluido: resistência do fluido (R_{F}), Capacitância absorvida (C_{Ads}) e Capacitância do butoxietanol (C_{B}) para cada sistema analisado.....	178

LISTA DE ABREVIATURAS

$2\theta_0$	Ângulo de Bragg
Θ	Ângulo de descentralização do semicírculo de impedância
φ	Ângulo de fase entre a tensão e a corrente
I^{hkl}	Área do pico de difração associada ao plano hkl
Nb(1)	Átomo de nióbio na posição de Wyckoff 2d
Nb(2)	Átomo de nióbio na posição de Wyckoff 8d
$\vec{E}_{Local}^i$	Campo elétrico local
Q	Carga elétrica
cm	Centímetro
χ^2	Chi ²
α	Coeficiente de absorção
Co	Cobalto
λ	Comprimento de onda
$Z''(\omega)$	Componente imaginária da impedância
$\varepsilon''(\omega)$	Componente imaginária da permissividade dielétrica
$Z'(\omega)$	Componente real da impedância
$\varepsilon'(\omega)$	Componente real da permissividade dielétrica
$M'(\omega)$	Componente real do módulo elétrico
h	Constante de Planck
ε	Constante dielétrica do meio
$\vec{p}_i$	Contribuição do momento de dipolo individual do átomo
$I(\omega)$	Corrente alternada
I_0	Corrente alternada máxima
Δz	Deslocamento atômico
d	Distância interplanar
K	Fator de forma ou constante de proporcionalidade
Λ	Fator Geométrico
Fe	Ferro
x_1	Fração volumétrica de partículas
x_2	Fração volumétrica do meio hospedeiro

ω	Frequência angular
°C	Graus Celsius
Hz	Hertz
h	Hora
$Z^*(\omega)$	Impedância
hkl	Índices de Miller
IV	Infravermelho
I_0	Intensidade da radiação incidente
I	Intensidade transmitida
JCPDS	International Centre for Diffraction Data
β	Largura do pico a meia altura
MHz	Megahertz
MPM	Método poliol modificado
γ	Microdeformação da rede
μm	Micrômetro
$ Z^*(\omega) $	Módulo da impedância
$M^*(\omega)$	Módulo elétrico
nm	Nanômetro
Ni	Níquel
π	Número irracional “pi”
P	ocupação relativa dos sítios cristalográficos
$\Omega.\text{m}$	Ohms vezes metro
j	Operador número complexo
n	Parâmetro de ordem da difração
a	Parâmetro de rede
b	Parâmetro de rede
c	Parâmetro de rede
B_{iso}	Parâmetro térmico isotrópico
$\varepsilon^*(\omega)$	Permissividade dielétrica
ε_{sp}	Permissividade dielétrica da suspensão
ε_1	Permissividade dielétrica das partículas
ε_2	Permissividade dielétrica do meio hospedeiro

ε_0	Permissividade dielétrica do vácuo
ε_s	Permissividade dielétrica estática
ε_∞	Permissividade dielétrica infinita
ε_r	Permissividade dielétrica relativa
$\vec{P}_D$	Polarização de orientação ou dipolar
$\vec{P}_E$	Polarização eletrônica
P_E	Polarização espontânea
$\vec{P}_T$	Polarização total do material
R	Resistência
R_p	R-perfil
R_{wp}	R-perfil ponderado
s	Segundo
χ	Susceptibilidade dielétrica
D	Tamanho médio de cristalito
T_C	Temperatura de Curie
$V(\omega)$	Tensão senoidal
V_0	Tensão senoidal máxima
TB	tungstênio bronze
PZT	Titanato zirconato de chumbo (PbZrTiO_3)
$\vec{E}$	Vetor Campo elétrico externo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	01
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1	ASPECTOS ESTRUTURAIS.....	04
2.1.1	Estrutura dos materiais ferroelétricos.....	04
2.1.2	Características de Estrutura tipo-Tungstênio Bronze (TB).....	06
2.1.3	Efeito de escala em materiais óxidos.....	13
2.2	Difratometria de Raios X.....	14
2.2.1	Método de Rietveld.....	16
2.2.1.2	Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld.....	17
2.2.1.3	Correção da radiação de fundo "background".....	19
2.2.1.4	Funções de correção do perfil.....	20
2.3	Polarização Espôntanea.....	21
2.4	Polarizabilidade e Propriedades dielétricas.....	23
2.4.1	Mecanismos de polarização.....	23
2.4.2	Propriedades dielétricas.....	26
2.4.3	Permissividade dielétrica relativa.....	29
2.4.4	Permissividade dielétrica complexa.....	30
2.4.5	Permissividade dielétrica de misturas.....	31
2.5	Processamento de Pós Cerâmicos.....	33
2.5.1	Processamento de nanomateriais por rotas químicas.....	34
2.5.1.1	Método poliol modificado.....	34
2.5.1.2	Método de combustão modificado.....	34
2.5.2	Moagem em Moinho Atritor: Ativação Mecânica.....	35
2.6	OBJETIVOS.....	39
2.6.1	Objetivo Geral.....	39
2.6.2	Objetivos Específicos	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1	Preparação dos Sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co) por Moagem de Alta Energia.....	42
3.1.1	Preparação dos Pós Precursores dos Sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co).....	42
3.1.2	Calcinação do pó precursor.....	44
3.1.3	Preparação dos nanofluidos.....	48
3.1.4	Líquidos utilizados para a validação da célula de medida.....	48
3.2	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	50
3.2.1	Análises Térmicas.....	50

3.2.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	51
3.2.3	Análise por Difractometria de Raios X.....	52
3.2.4	Método de Rietveld.....	53
3.2.5	Espectroscopia de Impedância.....	56
3.2.5.1	Análise dos diagramas de impedância.....	58
3.2.5.2	Funções relacionadas à impedância.....	61
3.2.5.3	Permissividade dielétrica complexa.....	62
3.2.5.4	Análise do diagrama de impedância em materiais.....	64
3.2.5.5	Parâmetros elétricos e dielétricos.....	67
3.2.5.6	Definição dos semicírculos no diagrama de impedância.....	68
3.2.5.7	Cálculo da permissividade dielétrica de nanopartículas.....	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1	ANÁLISES TÉRMICAS DOS SISTEMAS $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ E $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co).....	73
4.1.1	Análise termogravimétrica (TG) dos pós precursores dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co).....	73
4.1.2	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) dos pós precursores dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co).....	76
4.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO...	79
4.2.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	79
4.2.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para o sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	82
4.2.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para o sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	84
4.2.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para o sistema $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	86
4.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS SISTEMAS $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ E $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co) POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	89
4.3.1	Análise por Difração de Raios X do Pó Precursor de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Tratado Termicamente a Várias Temperaturas.....	89
4.3.2	Caracterização por Difração de Raios X do Pó Precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Obtido em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico.....	91
4.3.3	Refinamento da Estrutura Cristalina do Pó da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ pelo Método de Rietveld.....	92
4.3.4	Evolução do parâmetro de rede com o tratamento térmico do Pó Precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	95
4.3.4.1	Determinação dos parâmetros de rede e volume de cela unitária para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido em diferentes tempos de tratamento térmico.....	95

4.3.5	Determinação do Tamanho médio de Cristalito para o Pó Precursor de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Obtido em Vários Tempos e Temperaturas de Tratamento Térmico.....	97
4.3.5.1	Evolução do Tamanho Médio de Cristalito do Pó Precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Tratado Termicamente a várias Temperaturas.....	97
4.3.5.2	Evolução do Tamanho Médio de Cristalito do Pó Precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Obtido em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico.....	99
4.3.6	Determinação das coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico e ocupação relativa do sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a partir do Refinamento pelo Método de Rietveld.....	101
4.3.6.1	Parâmetros Cristalográficos do Pó Precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Tratado Termicamente em Diversos Tempos.....	101
4.3.7	Representação da Estrutura Tungstênio Bronze (TB) do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	105
4.3.7.1	Representação da Cella Unitária Para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Tratado Termicamente Em Diversos Tempos.....	106
4.3.7.2	Representação da Estrutura Tungstênio Bronze (TB) Para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Tratado Termicamente a 1150°C em Diversos Tempos.....	108
4.3.8	Determinação da Polarização Espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a vários tempos.....	110
4.4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA SOLUÇÃO SÓLIDA $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	116
4.4.1	Análise dos Difractogramas de Raios X dos pós da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtida a 1100°C em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico.....	116
4.4.2	Refinamento da Estrutura Cristalina do Pó da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ pelo Método de Rietveld.....	118
4.4.3	Evolução dos parâmetros de rede e volume de cela unitária com o tratamento térmico do Pó Precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	121
4.4.3.1	Determinação dos parâmetros de rede e volume de cela unitária para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido em diferentes tempos de tratamento térmico.....	121
4.4.4	Determinação do Tamanho médio de Cristalito para o Pó Precursor de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtido em Vários Tempos de Tratamento Térmico.....	123
4.4.4.1	Evolução do Tamanho Médio de Cristalito do Pó Precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtido em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico.....	123
4.4.5	Determinação dos Parâmetros Cristalográficos Para a Construção da Estrutura cristalina do Sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ a partir do Refinamento pelo Método de Rietveld.....	125
4.4.5.1	Parâmetros Cristalográficos do Pó Precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Tratado Termicamente em Diversos Tempos.....	125
4.4.6	Representação da Estrutura tungstênio bronze (TB) do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	129

4.4.6.1	Representação da Cella Unitária Para o $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Tratado Termicamente Por Diversos Tempos.....	129
4.4.6.2	Representação da estrutura tungstênio bronze (TB) para o $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Tratado Termicamente Em Diversos Tempos.....	131
4.4.7	Determinação da Polarização Espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por diversos tempos.....	133
4.5	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA SOLUÇÃO SÓLIDA $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	140
4.5.1	Análise dos Difrátogramas de Raios X dos pós da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtida em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico a 1100°C	140
4.5.2	Refinamento da Estrutura Cristalina do Pó da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ pelo Método de Rietveld.....	142
4.5.3	Evolução dos parâmetros de rede e volume de cela unitária com o tratamento térmico do Pó Precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	145
4.5.3.1	Determinação dos parâmetros de rede e volume de cela unitária para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido em diferentes tempos de tratamento térmico.....	145
4.5.4	Determinação do Tamanho médio de Cristalito para o Pó Precursor de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtido em Vários Tempos de Tratamento Térmico.....	147
4.5.4.1	Evolução do Tamanho Médio de Cristalito do Pó Precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtido em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico.....	148
4.5.5	Determinação das coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico e ocupação relativa do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ a partir do Refinamento pelo Método de Rietveld.....	149
4.5.5.1	Parâmetros Cristalográficos do Pó Precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. Tratado Termicamente em Diversos Tempos.....	149
4.5.6	Representação da estrutura tungstênio bronze (TB) para o $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	154
4.5.6.1	Representação da Cella Unitária Para o $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Tratado Termicamente Por Diversos Tempos.....	154
4.5.6.2	Representação da Estrutura tungstênio bronze (TB) Para o $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Tratado Termicamente Por Diversos Tempos.....	156
4.5.7	Determinação da Polarização Espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente em diversos tempos.....	158
4.6	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA SOLUÇÃO SÓLIDA $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	164
4.6.1	Análise dos Difrátogramas de Raios X dos pós da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtida em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico a 1100°C	166

4.6.2	Refinamento da Estrutura Cristalina do Pó da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ pelo Método de Rietveld.....	166
4.6.3	Determinação do Tamanho médio de Cristalito para o Pó Precursor de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtido em Vários Tempos de Tratamento Térmico.....	167
4.6.3.1	Evolução do Tamanho Médio de Cristalito do Pó Precursor do $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtido em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico.....	167
4.7	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E DIELÉTRICA DOS SISTEMAS $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ E $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co) POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	169
4.7.1	Caracterização elétrica e dielétrica da fase contínua: Butoxietanol.....	169
4.7.2	Caracterização elétrica e dielétrica dos nanofluidos.....	171
4.7.3	Caracterização dielétrica dos nanofluidos.....	175
4.7.4	Caracterização Elétrica e Dielétrica das Nanopartículas utilizadas.....	177
4.7.4.1	Parâmetros elétricos e dielétricos das nanopartículas utilizadas	177
4.7.4.2	Determinação de $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ para as nanopartículas utilizadas.....	178
4.7.5	Caracterização dielétrica das nanopartículas.....	181
5	CONCLUSÕES	183
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	185
7	REFERÊNCIAS	186
7.1	BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	195
	APÊNDICE A	196

1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta da ferroeletricidade das propriedades relacionadas em BaTiO_3 ,¹ uma grande quantidade de trabalhos tem sido realizada sobre óxidos ferroelétricos, na procura de novos materiais para aplicações tecnológicas e industriais.

Materiais óxidos com estrutura tipo tungstênio bronze (TB), similar aos óxidos K_xWO_3 e Na_xWO_3 ($x < 1$), têm encontrado crescentes aplicações em tecnologia de ponta, seja como materiais monocristalinos ou policristalinos.² Niobatos de estrutura tipo (TB) apresentam grande interesse nos setores científicos, técnico-industriais, atuando como materiais para modulação de laser e multiplicidade de frequência, geração de segundo harmônico, aplicações em detectores piroelétricos e transdutores piezoelétricos.³ Ainda, alguns materiais de estrutura (TB) apresentam alta constante dielétrica, estas propriedades têm transformado estes óxidos em materiais ferroelétricos de grande interesse tecnológico. De forma geral, cerâmicas dielétricas de alto desempenho (alto fator de qualidade) apresentam-se como importantes materiais para ressonadores, filtros e capacitores.

As propriedades dielétricas/ferroelétricas (dielétrico não lineares) e semicondutoras exibem um maior potencial de aplicação envolvendo dispositivos como sensores, atuadores, memórias, transdutores e capacitores (*wireless communication*). Neste ponto, deve-se destacar que tais propriedades envolvem a estabilidade estrutural. Alguns óxidos de estrutura do tipo TB (tungstênio bronze) como niobatos e titanatos (titânio substituindo nióbio) exibem caráter ferroelétrico, sendo semicondutores. Entretanto, a consolidação tecnológica destes materiais mostrou-se discreta. Isto se deve em grande parte à dificuldade de otimizar suas propriedades. Uma solução é o estudo sistemático das propriedades (desde a síntese dos pós) e o monitoramento da evolução destas propriedades com a dopagem, acompanhada da análise estrutural e elétrica.

Sistemas como o $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) e $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (Y1) (SBT) ⁴ são apresentados como promissores materiais ferroelétricos. Além do PZT e do SBT, outros materiais como o YMnO_3 ⁵, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ⁶, $[(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)]$ (PMN) e o $[(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3]$ (PLZT) ⁷ têm apresentado considerável interesse. Entretanto, a utilização dos materiais contendo chumbo tem sido limitada devido a perdas de PbO a altas temperaturas e, por razões sócio-ambientais. Compostos à base de chumbo vêm sendo substituídos por outros com as mesmas propriedades, porém isentos de chumbo em sua composição “*lead-free*”.

Nos últimos anos, niobatos com estrutura tungstênio bronze (TB) como $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ têm demonstrado interesse, principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina. Entre os óxidos de estrutura TB, o óxido niobato de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) tem apresentado um particular interesse. O niobato de potássio e estrôncio é um ferroelétrico clássico com uma temperatura de Curie próxima a 430K, ⁸ pertencendo a uma classe de compósitos cerâmicos que apresentam grande potencial de aplicação como dispositivos sensores, atuadores, memórias, transdutores, filtros e capacitores (*wireless communication*).

Pós de niobatos de metais alcalinos são geralmente preparados via reação no estado sólido, a partir da mistura mecânica convencional de óxidos e/ou carbonatos. Entretanto, este método nem sempre leva a uma mistura homogênea dos materiais de partida. Processos com várias horas de moagem são necessários.

Por outro lado, síntese de niobatos polications, baseadas em métodos químicos, apresentam vantagens em vários parâmetros como a estequiometria, controle de textura, homogeneidade química e também na obtenção de materiais monofásicos. O processo de coprecipitação e sol-gel são os mais conhecidos. ^{9,10} Infelizmente, estes métodos não são processos apropriados de serem utilizados, quando três ou mais espécies de cátions estão presentes. Recentemente, a preparação de pós baseada na mistura mecânica de

óxidos/carbonatos tem apresentado vantagens, devido à ativação mecânica via moagem de alta energia, a qual permite a diminuição do tamanho de partícula para escala nanométrica em um caminho homogêneo, resultando em uma melhor mistura e, conseqüentemente, uma ação homogênea do mecanismo difusional de massa durante as reações de preparação.

Apesar de vários estudos já realizados sobre as propriedades desses materiais existem ainda questões não resolvidas, como os processos de síntese. Assim, a obtenção e aplicação de niobatos de estrutura tungstênio bronze estão diretamente relacionados ao conhecimento dos métodos de preparação, tornando fundamental o desenvolvimento dos processos de síntese para a otimização de suas aplicações.

Neste trabalho, a partir da estrutura hospedeira (TB) do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foram preparadas as soluções sólidas contendo átomos de Ni, Fe e Co, por mistura mecânica de óxidos via moagem de alta energia. O efeito da adição de metais de transição, na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, foi correlacionado com a polarização espontânea das soluções sólidas. O comportamento elétrico e dielétrico dos pós foi investigado pela técnica de espectroscopia de impedância, no intervalo de frequência entre 5 Hz e 13 MHz. A caracterização elétrica mostrou-se inovadora, uma vez que ainda não foi reportado na literatura a caracterização elétrica, por espectroscopia de impedância, de pós envolvendo as soluções sólidas de estrutura tungstênio bronze, investigadas neste trabalho. Assim, o estudo desses novos materiais abrangeu um completo ciclo de processamento, desde a preparação até a caracterização estrutural e dielétrica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ASPECTOS ESTRUTURAIS

2.1.1. 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, a baixas temperaturas, uma estrutura cuja simetria é não ideal ou assimetria ¹¹ (fase polar ou ferroelétrica) e a altas temperaturas uma estrutura de alta simetria ¹² (fase apolar ou paraelétrica). A fase polar surge a baixas temperaturas, abaixo da temperatura de Curie, devido a pequenos deslocamentos relativos de íons dentro da cela unitária, originando momentos de dipolos permanentes. A fase apolar surge a altas temperaturas, 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 atualmente são os que apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita ¹³ 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: $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $NaNbO_3$ e $KNbO_3$. A Figura 1 mostra uma representação da estrutura tipo perovskita clássica a baixa temperatura.

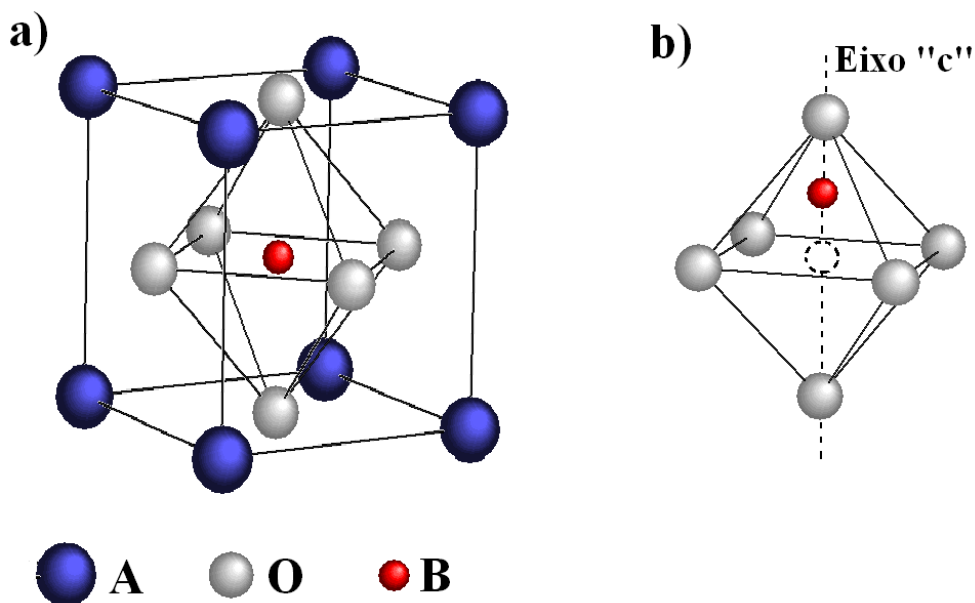


Figura 1 – a) Estrutura do tipo perovskita abaixo da temperatura de Curie. b) Visão lateral do octaedro BO_6 com o átomo B deslocado da posição central ao longo do eixo “c”.¹³

De acordo com a Fig. 1 (a) os átomos do elemento A ocupam os vértices do tetraedro, enquanto os átomos de oxigênio estão localizados nas faces do tetraedro formando uma estrutura octaedral. Para temperaturas acima da temperatura de Curie o átomo do elemento B está localizado no centro do octaedro e do tetraedro. Para tais temperaturas não há formação de momento de dipolo resultante no material. Para temperaturas abaixo da temperatura de Curie (Fig. 1 (b)) o átomo B sofre deslocamento ao longo do eixo “c”, gerando densidades de carga nos oxigênios extremos do octaedro, conferindo ao sistema um momento de dipolo resultante, originando a propriedade de ferroeletricidade nesses materiais. Se o material for submetido a temperatura superiores a temperatura de Curie, a cela unitária torna-se cúbica e todos os íons assumem suas posições centrossimétricas dentro da cela unitária e o efeito ferroelétrico desaparece.

2.1.2 Características de Estrutura tipo-Tungstênio Bronze (TB)

A estrutura tungstênio bronze, por ser um dos focos principais deste trabalho, será apresentada a seguir, descrevendo suas principais características e demais informações pertinentes desde sua descoberta.

A estrutura tungstênio bronze foi determinada primeiramente para o composto $K_{0,57}WO_3$ ($K_{2,85}W_5O_{15}$) por Magneli.¹⁴ A estrutura tungstênio bronze (TB) é mostrada na Figura 2.¹⁵

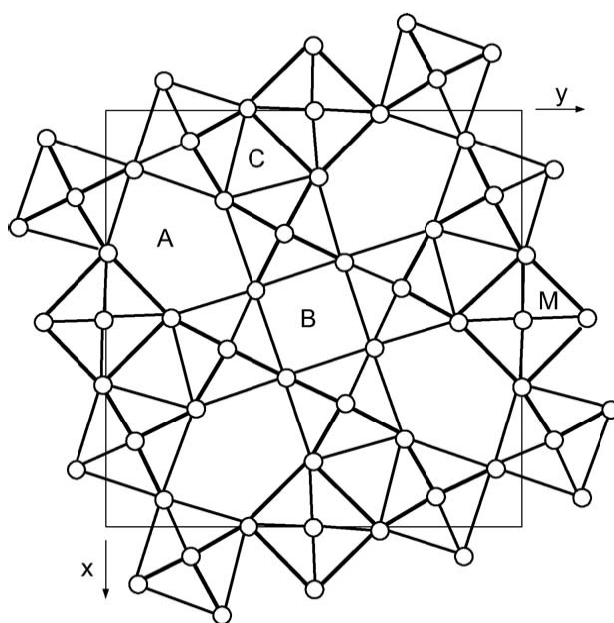


Figura 2 – Representação dos sítios cristalográficos da estrutura tungstênio bronze. (A, B e C correspondem aos sítios catiônicos, ocupados geralmente por metais alcalinos e alcalinos terrosos e M ao sítio ocupado por nióbio).¹⁵

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, pentagonais, tetragonais e trigonais. Os sítios pentagonais e tetragonais são favoráveis à substituição por cátions grandes e os sítios trigonais são favoráveis à substituição por cátions pequenos e ânions.¹⁶ Esta estrutura pode ser descrita pela fórmula geral $B_2A_4C_4Nb_{10}O_{30}$ onde A, B e C correspondem aos diferentes

sítios na estrutura (TB), sendo pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente. O tamanho destes sítios decresce seguindo a ordem $A > B > C$.

Existem várias famílias de compostos de estrutura tipo (TB). Uma diferença básica entre as várias famílias (TB) é atribuída ao sítio A e/ou ocupação do sítio C, que é determinada pela valência iônica, número de coordenação e raio iônico das espécies iônicas presentes no material.¹⁷ Uma grande variedade de substituição de cátions é permitida na estrutura (TB). A substituição do tungstênio por cátions de metais de transição de alta valência, conduz a um grande número de materiais funcionais, possuindo excelentes propriedades ferroelétrica, piroelétrica e piezoelétrica.¹⁸ O tamanho e tipo dos íons substituídos nos diferentes sítios da estrutura, e a quantidade de desordens têm um efeito significativo nas propriedades dielétricas desses materiais.¹⁵ 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 relaxor.¹⁹

Estudos realizados em niobatos de estrôncio e sódio de estrutura (TB) mostraram que esses materiais apresentam uma unidade de cela baseada em uma superestrutura constituída de $2\sqrt{2a_{TTB}} \times \sqrt{2c_{TTB}} (\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times \sqrt{2})$. Essa superestrutura é formada por quatro celas “distintas”, diferenciadas entre si pela distorção dos octaedros que formam a supercela de repetição.²⁰

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^+ .²¹ A natureza e o número de sítios ocupados dependem das restrições cristalográficas e às exigências de eletroneutralidade.²² Compostos de estrutura tipo (TB) com fórmula $\text{A}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, onde A = Sr, Ba, são óxidos semicondutores. Uma possível razão para este comportamento semicondutor pode estar relacionado à baixa concentração de elétrons, comparada a compostos metálicos 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 o sistema $M_{6-x}^{2+}Ln_x^{3+}Nb_{10}O_{30}$.²³

O fato dos niobatos do tipo (TB) apresentarem extensos intervalos de solução sólida, a natureza e a taxa de ocupação dos sítios, em um determinado 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 $NaBa_2Nb_5O_{15}$.²⁴

Os vários íons que podem ocupar os diferentes sítios cristalográficos da estrutura (TB) e suas localizações são mostrados na Tabela 1.¹⁵

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;

A estabilidade química também é máxima para:

- d) composições com alta taxa de oxigênio (como O_{15});
- e) composições com alta taxa de flúor (como F_{15});

Tabela 1 – Localização de alguns íons ou grupamentos químicos nos diferentes sítios cristalográficos da estrutura (TB).¹⁵

Sítios Cristalográficos	Íons
A	K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , (M-O-M) para (M = Nb, Ta, Mo, W)
B	Na^+ , K^+ , Ag^+ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Eu^{2+} , Pb^{2+} Ln^{3+} , ..., Bi^{3+} Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} ...
C	Li^+ , Na^+ Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}
M	Mg^{2+} , V^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} V^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{4+} V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{5+} Mo^{6+} , W^{6+}
X	F^- , O^{2-}

As Figuras 3, 4 e 5 mostram algumas representações da estrutura de óxidos niobatos do tipo (TB):

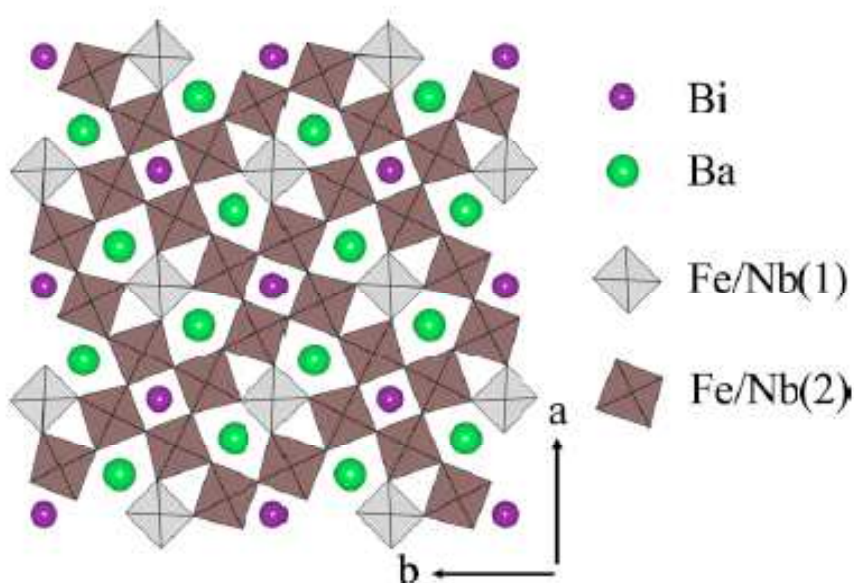


Figura 3 – Representação da estrutura tipo (TB) do $Ba_4Bi_2Fe_2Nb_8O_{30}$ no plano ab .²⁵

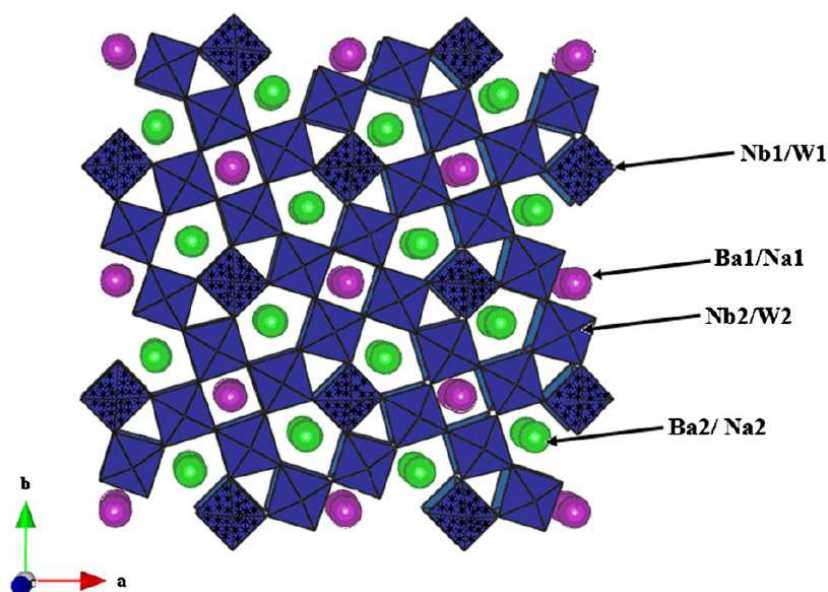


Figura 4 – Representação da estrutura tipo (TB) ao longo do eixo c para o $x\text{Na}_{0,7+x}\text{Nb}_{5-x}\text{W}_x\text{O}_{15}$ ($x=1$).²⁶

Ba_{2,15}-

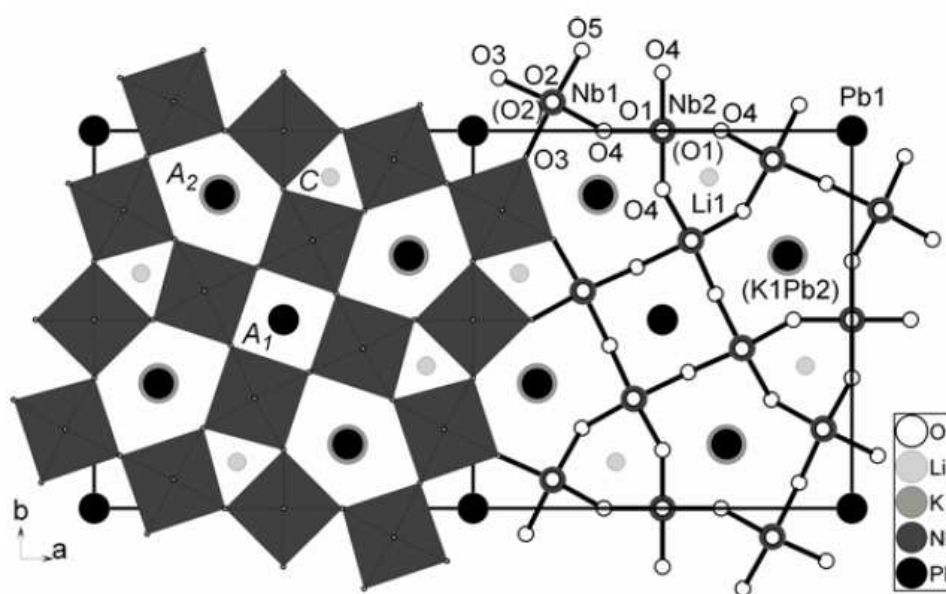


Figura 5 – Representação da estrutura tipo (TB) ao longo do eixo c para o $\text{Pb}_{0,91}\text{K}_{1,72}\text{Li}_{1,46}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.²⁷

Cristais com estrutura (TB) apresentam uma alta anisotropia, persistindo até mesmo nas fases centrosimétricas, não sendo possível alcançar a simetria cúbica.¹⁵ A Tabela 2 mostra as varias sequências de transições de fase possíveis na estrutura tungstênio bronze (TB) de simetria tetragonal.

Tabela 2 – Sequência de transições de fase em estrutura tungstênio bronze (TB) de simetria tetragonal.¹⁵

<i>N</i>	Composições	Sequência de transições			
<i>a</i>					
0	K ₃ Nb ₅ O ₁₃ F ₂	4/ <i>mmm</i> paraelétrica paraelástica			
1	K ₃ Li ₂ Nb ₅ O ₁₅	4 <i>mm</i> ferroelétrica [001] paraelástica	→ 4/ <i>mmm</i> paraelétrica paraelástica		
	Sr ₂ K _{0,5} Li _{0,5} Nb ₅ O ₁₅	<i>mm</i> 2 ferroelétrica[00 1] ferroelástica	→ 4/ <i>mmm</i> paraelétrica paraelástica		
	Pb ₂ KNb ₅ O ₁₅	<i>mm</i> 2 ferroelétrica[00 1] ferroelástica	→ 4/ <i>mmm</i> paraelétrica paraelástica		
2	Sr ₂ KTa ₅ O ₁₅	<i>mm</i> 2 ferroelétrica[00 1] 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>mm</i> 2 ferroelétrica[01 0] ferroelástica	→ <i>mmm</i> paraelétrica ferroelástica	→ 4/ <i>mmm</i> paraelétrica paraelástica	
3	Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅	4 <i>mm</i> ferroelétrica[00 1] paraelástica	→ <i>mm</i> 2 ferroelétrica[00 1] ferroelástica	→ 4 <i>mm</i> ferroelétrica[00 1] paraelástica	→ 4/ <i>mm</i> paraelétric a paraelástic a
	Ba _{2,14} Li _{0,71} Nb _{2,5} Ta _{2,5} O ₁₅	222 antiferroelétrica ferroelástica	→ <i>mm</i> 2 ferroelétrica[00 1] ferroelástica	→ 4-2 <i>m</i> paraelétrica paraelástica	→ 4/ <i>mmm</i> paraelétric a paraelástic a

^a número de transições

Materiais policristalinos de baixa simetria e altamente texturados, como o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, têm mostrado excelentes propriedades elétricas e dielétricas anisotrópicas,²⁸ superiores as dos materiais monocristalinos. Isso se deve ao crescimento anômalo dos grãos nas cerâmicas, o qual inibe a densificação e limita o número de direções de polarização. Além disso, cada grão na amostra policristalina assume uma orientação cristalográfica, diferente daquela apresentada pelos grãos vizinhos.²⁹

A Tabela 3 lista os valores da constante dielétrica de alguns materiais cerâmicos a 25° C com estrutura tungstênio bronze (TB) de simetria tetragonal.³⁰⁻³³

Tabela 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 de crucial importância 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 propriedades destes materiais em escalas nanométricas é fundamental. Tal aspecto é relevante para o *design* de propriedades e, novas tecnologias envolvendo cerâmicas nanométricas e/ou

nanoestruturadas, capacitores multicamadas, compósitos polímero-cerâmica. De fato, nesta escala os “efeitos de tamanho”²² são relevantes sobre as propriedades estruturais.²³

2.1.3 Efeito de escala em materiais óxidos

O efeito de escala pode ser considerado um fenômeno que descreve o surgimento ou desaparecimento de uma propriedade do material 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, os nanopós e os materiais nanoestruturados têm sido utilizadas com grande sucesso em engenharia, por conferir a 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 reportados na literatura, destaca-se o efeito de escala sobre os parâmetros de rede da cela 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 tetragonal.³⁴ 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 íngreme da constante dielétrica em decorrência do aumento do tamanho de partícula até um pico máximo de aproximadamente 15000 para partículas de 50 a 80 nm. A partir desse pico observa-se um acentuado decréscimo do valor da constante dielétrica com o aumento do tamanho da partícula.^{35,36} Para a mesma fase nanocristalina, 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 de grão de 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 de fase pode ser observada para amostras com tamanho de grão de 50 e 100 nm.^{37,38} Identifica-se também, o efeito de escala para a polarização em partículas de BaTiO_3 com tamanho de partículas entre 1 nm e 1,0 μm . Para a região da superfície e meio da partícula pode-se observar que o aumento no tamanho das partículas até 300 nm ocasiona uma intensificação na polarização da partícula. Para o centro das amostras não é observada variação da polarização em decorrência do efeito de escala. A partir de 300 nm, o acréscimo no tamanho das partículas não provoca variação na polarização na amostra.³⁹

2.2 Difratometria de Raios X

Os raios X, dadas as suas propriedades surpreendentes, despertaram o interesse imediato não só de cientistas como do público em geral, e teve seu uso em grande escala na medicina. A difração de raios X fornece um meio conveniente e prático para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. O método de difração de raios X, usando amostra policristalina, é capaz de fornecer informações qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes em uma amostra sólida.⁴⁰

A difração de raios X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado.⁴¹

Quando uma substância cristalina é sujeita a um feixe de raios X, incidindo segundo um determinado ângulo, os diferentes planos ou camadas de átomos ou íons dos cristais refletem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, características das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento, que satisfazem a Lei de Bragg: $n \lambda = 2 d \sin \theta$, onde θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração, e esta equação constitui a expressão formal da lei (ou condição) de Bragg.

No difratômetro tradicional a captação do eixo difratado é feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico conhecido como a geometria Bragg-Brentano, que habilita a obtenção do ângulo 2θ .⁴²

A técnica de difratometria de raios X possibilita a determinação do tamanho de cristalito segundo o tratamento térmico e em consequência, a evolução da porosidade e do tamanho de partículas. O tamanho de cristalito é obtido pelo alargamento das raiais de difração, quando os efeitos de tensões internas na rede cristalina são desprezíveis. O tamanho médio de cristalito, D , pode ser calculado pela seguinte relação:⁴³

$$D = \frac{0,9\lambda}{\left[b_s^2 - \left(b_o \frac{\tan \theta_s}{\tan \theta_o} \right)^2 \right]^{1/2} \cos \theta_s} \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda de radiação utilizada, b_s é a largura a meia altura do pico de difração em ângulo de Bragg, θ_s , e b_o é o alargamento da raia de difração de um pó padrão, cujo ângulo de difração é θ_o . Variações desta técnica podem ser utilizadas para obter

informações importantes como cristalinidade e orientações preferenciais durante a formação de um filme.

O tamanho médio de cristalito e a microdeformação da rede, como função do tempo de calcinação, podem ser estimados a partir do alargamento das linhas de difração, usando-se a fórmula proposta por Williamson-Hall.⁴⁴

Esta equação é dada por:

$$\beta \cos \theta = \eta \sin \theta + (K \lambda) / D \quad (2)$$

onde β é a largura média a meia altura corrigida (FWHM) da linha de difração selecionada, θ é o ângulo de difração, η é a microdeformação efetiva da rede e K é o fator de forma, geralmente igual a 1, λ é o comprimento de onda e D o tamanho médio de cristalito. Considerando o gráfico $\beta \cos \theta$ versus $\sin \theta$, D pode ser determinado a partir do intercepto das ordenadas, enquanto η pode ser determinado a partir da inclinação da curva, usando o método dos mínimos quadrados.

Neste trabalho, o cálculo do tamanho médio de cristalito para a fase não dopada ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$), bem como para as soluções sólidas dopadas com Ni, Fe e Co, foi realizado utilizando-se o programa Jade 8 Plus.⁴⁵ Este programa é completo e ao mesmo tempo complexo, com funções variadas que possibilitam um tratamento completo dos dados obtidos por difração de raios X. O refinamento dos parâmetros estruturais foi realizado utilizando-se o método de Rietveld.

2.2.1 Método de Rietveld

O Método Rietveld foi inicialmente criado para os estudos com difração de nêutrons, sendo posteriormente adaptado para a difração de raios X por Wiles et al (1981).⁴⁶ Este método tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina, a partir de dados obtidos pela difratometria da amostra. Este método é amplamente utilizado como instrumento para obter informações estruturais de um determinado material. Os parâmetros estruturais, tais como: coordenadas atômicas, agitação térmica e parâmetros de rede, são refinados através do procedimento de minimização das somas em todo o padrão de difração, das diferenças das intensidades experimentais e calculadas, até obter a melhor concordância possível, do padrão de difração teórico com o experimental.

2.2.1.2 Refinamento estrutural Pelo Método de Rietveld

O programa de refinamento estrutural de Rietveld utilizado neste trabalho foi o FullProf.⁴⁷ O objetivo principal do Método de Rietveld 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 expressão:⁴⁸

$$y_{(ic)} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + I_{i(back)} \quad (3)$$

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

$$L_k = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) p \quad (4)$$

F_K (ou F_{hkl}) – 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

$I_{i(\text{back})}$ – intensidade do “background” para o i-ésimo ponto

Vale ressaltar que:

$$F_k = F_{hkl} = \sum_{n=1}^N N_n \cdot f_n \cdot \exp \left[-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \cdot \exp [2\pi i (h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)] \quad (5)$$

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:

$$R_y(x) = \sum w_i (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}})^2 \quad (6)$$

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

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}})^2}{\sum w_i (y_i^{\text{exp}})^2} \right]^{1/2} \quad (7)$$

$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_i^{\text{exp}})^2} \right]^{1/2} \quad (8)$$

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 (Equação 6) é o resíduo a ser minimizado. Segundo Young,⁴⁹ 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* (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 7 e 8.

2.2.1.3 Correção da radiação de fundo “background”

O ruído de fundo pode ser refinado pelo modelo funcional, dado pela expressão:

$$Y_{bi}^{cal} = \left[\sum_0^5 B_m \frac{T_i}{BKPOS} - 1 \right]^m \quad (9)$$

onde o parâmetro BKPOS é um valor que deve ser fornecido para cada aplicação.

2.2.1.4 Funções de correção do perfil

As funções para o perfil das reflexões mais frequentemente usadas para a difração de raios X estão listadas na Tabela 4. Nesta Tabela x é igual a $2\theta_i - 2\theta_{hkl}$; $A_1, A_2, \dots, A_7$ são os fatores de normalização, P e Q são polinômios com expoentes pares e k_1, k_2 , são constantes relacionadas com o perfil de largura H_k (ou FWHM), dada por:⁵⁰

$$H_k^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W = (FWHM)^2 \quad (10)$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis.

Neste trabalho foi utilizada a função pseudo-Voigt (pV), definida como:

$$pV(x) = \eta L(X) + (1 - \eta)G(X) \quad (11)$$

onde η é um parâmetro que define o valor percentual da função Lorentziana e $(1 - \eta)$ da função Gaussiana, que estão contribuindo para o perfil do pico, η pode ser considerada como uma função linear de 2θ :

$$\eta = NA + 2\theta.NB \quad (12)$$

onde NA e NB são parâmetros refinados.

Tabela 4 – Funções do perfil de reflexão.⁴⁷

Símbolo	Função	Nome
G	$A_1 \exp\left(-\frac{x^2}{k_1^2}\right)$	Gaussiana
L	$A_2(1+k_2^2 x^2)^{-1}$	Lorentziana
ML	$A_3(1+k_3^2 x^2)^{-2}$	Mod 1 Lorentziana
IL	$A_4(1+k_4^2 x^2)^{-3/2}$	Mod 2 Lorentziana
P	$\frac{2\sqrt{m}\sqrt{2^{\frac{1}{m}}-1}}{\Gamma\sqrt{\Pi}\left(m-\frac{1}{2}\right)k_5}\left[1+\frac{4x^2}{K_5^2}\left(2^{\frac{1}{m}}-1\right)^{-m}\right]$	Person VII
V	$A_6 \int_{-\infty}^{+\infty} L(x').G(x-x')dx'$	Voigt
pV	$\eta L(x) + (1-\eta)G(x)$	pseudo-Voigt
Poly	$\frac{A_7}{P_0}\left(1-\frac{x}{Q}\right)$	Polinomial

2.3 Polarização espontânea

O mecanismo de desenvolvimento da polarização espontânea (P_E) em cristais ferroelétricos baseia-se na transição de fase não-polar $\rightarrow$ polar, acompanhado pelo deslocamento atômico (Δz) do metal “homopolar” na direção polar, com temperaturas inferiores à temperatura de Curie.

A Tabela 5 mostra os valores de deslocamento atômico Δz , temperatura de Curie T_c e polarização espontânea P_E para alguns compostos ferroelétricos.

Tabela 5 – Deslocamento atômico, temperatura de Curie e polarização espontânea de alguns compostos ferroelétricos.⁵¹

Composto	T_c (°K)	Transformação do grupo espacial	Simetria pontual	Átomo Homopolar	Deslocamento atômico (Å)	Polarização espontânea ($\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$)
NaNbO ₃	73±10	monoclinico→ <i>Pbm</i> <i>a</i>		Nb	[0,060]	11,7±5
SbSI	296±2	<i>Pna2₁</i> → <i>Pnam</i>	<i>m</i>	Sb	0,144±0,040	25±3
Ba _{5/4} Sr _{15/4} Nb ₁₀ O ₃₀	348±15	<i>P4bm</i> → <i>P-4b2</i>	222	Nb	0,106±0,022	
Pb ₁₀ Fe ₅ Nb ₅ O ₃₀	388±15	<i>R3m</i> → <i>R-3m</i>	-3 <i>m</i>	Nb	0,091±0,100	
BaTiO ₃	399±5	<i>P4mm</i> → <i>Pm3m</i>	<i>m3m</i>	Ti	0,132±0,009	25±1
Ba ₅ Ti ₂ Nb ₅ O ₃₀	505±15	<i>P4bm</i> → <i>P-4b2</i>	222	Ti,Nb	0,174±0,100	
KNbO ₃	708±5	<i>Bmm2</i> → <i>Pm3m</i>	<i>m3m</i>	Nb	0,160±0,014	30±3
PbTiO ₃	763±15	<i>P4mm</i> → <i>Pm3m</i>	<i>m3m</i>	Ti	0,299±0,040	
LiTaO ₃	891±5	<i>R3c</i> → <i>R-3c</i>	-3	Ta	0,197±0,008	50±2
Bi ₄ Ti ₂ O ₁₂	949±5	<i>Fmm2</i> → <i>Fmmm</i>	<i>mm</i>	Ti	[0,215]	50±10
LiNbO ₈	1468±15	<i>R3c</i> → <i>R-3c</i>	-3	Nb	0,269±0,006	71±2
Ba ₁₀ Cu ₅ W ₅ O ₃₀	1473±15	<i>P4mm</i> → <i>Pm3m</i>	<i>m3m</i>	W	0,328±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 posição central do octaedro [NbO₆]. Levando em conta um octaedro de nióbio, a diferença entre os dois comprimentos de nióbio e oxigênio apical [Nb-O (6) - 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 empírica:⁴⁰

$$P_E = (258 \pm 9) \Delta z \mu\text{C}.\text{cm}^{-2} \quad (13)$$

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

No entanto, a magnitude do parâmetro P_E calculado a partir da Equação 1 é esperado para monocristais. Recentemente, a polarização espontânea local, dada em $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$, foi calculada baseando-se no deslocamento “fora do centro” dos átomos na coordenação poliedral:⁵²

$$P_S = (1/v) \sum Z_i \Delta_i \quad (14)$$

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

2.4 Polarizabilidade e Propriedades dielétricas

2.4.1 Mecanismos de polarização

Na presença de um campo elétrico externo ($\vec{E}$), uma substância dielétrica tem seus átomos ou moléculas sofrendo um processo de polarização, ou seja, um alinhamento permanente ou de forma induzida dos momentos de dipolo elétrico. Em cerâmicas existem fundamentalmente três tipos de mecanismos primários de polarização e cada mecanismo envolve movimento de cargas de curto alcance e contribui para a polarização total do material ($\vec{P}_T$). Os três mecanismos de polarização são intitulados:⁵³

- Polarização eletrônica ($\vec{P}_E$): associada ao deslocamento do centro da nuvem eletrônica carregada negativamente em relação ao núcleo positivo do átomo;

- Polarização atômica ou iônica ($\vec{P}_i$): associada ao deslocamento dos cátions em uma direção e ânions na direção oposta;
- Polarização de orientação ou dipolar ($\vec{P}_d$): associada a orientação ou rotação de moléculas ou unidades de repetição que apresentam momento de dipolo permanente com o campo elétrico externo.

A Figura 6 mostra os três principais mecanismos de polarização encontrados em cerâmicas.

Campo Elétrico Nulo $E = 0$	Campo Elétrico Não Nulo $\xrightarrow{E}$
a)	a)
b)	b)
c)	c)

Figura 6 – Mecanismos de polarização. a) Polarização eletrônica resultante da distorção de uma nuvem eletrônica. b) Polarização iônica resultante do deslocamento relativo de íons eletricamente carregados. c) Polarização dipolar relativa ao alinhamento dos momentos de dipolo elétrico dos átomos ou moléculas.

A polarização total em um determinado material é igual a soma dos mecanismos de polarização, como na equação (15), sendo que, uma ou mais dos mecanismos de polarizações, podem estar ausente ou apresentar magnitude desprezível com relação aos demais.⁵⁴

$$\vec{P}_T = \vec{P}_E + \vec{P}_I + \vec{P}_D \quad (15)$$

Nos dois primeiros mecanismos, o aporte fundamental é o deslocamento relativo dos componentes participantes, sendo esses mecanismos classificados como polarizações por deslocamento elástico. O terceiro mecanismo é decorrente, principalmente da rotação ou alinhamento dos dipolos presentes nas moléculas ou átomos, sendo esse mecanismo classificado como polarização orientacional.

Cada um dos mecanismos de polarização pode ser determinado e investigado em separado utilizando-se técnicas espectroscópicas nas quais monitora-se a resposta do material sob um campo elétrico alternado. Uma das técnicas viáveis para tal investigação é a espectroscopia de impedância. É possível identificar, dependendo da faixa de frequência, cada mecanismo ou contribuição presente na amostra. Aquelas regiões onde a permissividade dielétrica varia significativamente com a frequência são conhecidas como regiões de dispersão e cada uma está associada a um mecanismo de polarização característico ou predominante.

A Figura 7 mostra o domínio de validade de cada mecanismos em função da frequência de medida.

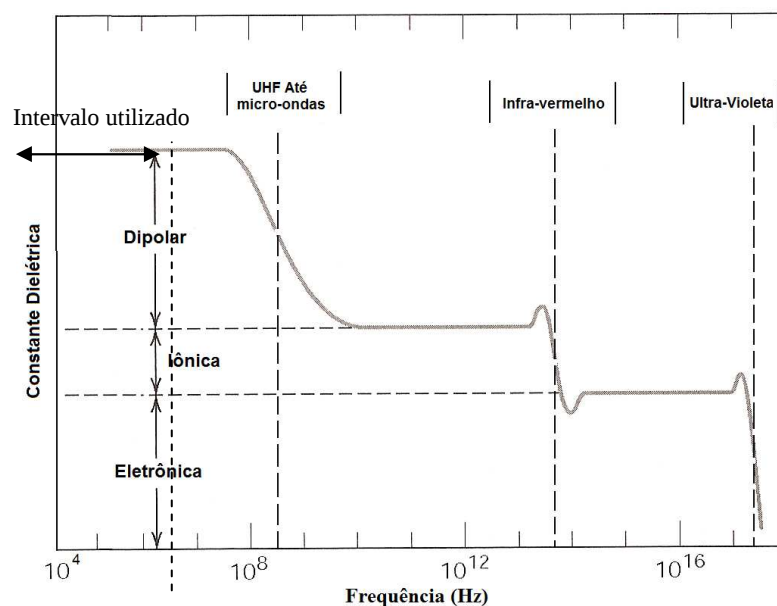


Figura 7 – Variação da constante dielétrica em função da frequência de alternância do campo elétrico externo. As contribuições dos mecanismos de polarização são identificadas de acordo com a faixa de frequência.

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

2.4.2 Propriedades dielétricas

Em qualquer substância a soma algébrica de todas as cargas é igual a zero, porém o arranjo destas cargas pode ser diferente em várias substâncias. Quando o centro de gravidade das cargas positivas e negativas coincide entre si e com o centro de simetria da molécula pode-se dizer que a molécula é não polar ou apolar. Materiais compostos por esse tipo de moléculas são denominados de dielétricos não polares ou apolares. No entanto, se houver assimetria nas moléculas elas são denominadas polares e os materiais compostos por tais moléculas também são conhecidos como polares. Ambos os tipos de materiais podem ser classificados como dielétrico por mostrarem polarização elétrica espontânea ou polarização elétrica induzida por um campo elétrico externo.

Os materiais polares são largamente utilizados em capacitores que são componentes eletroeletrônicos utilizados em circuitos elétricos e apresentam como principal característica a capacidade de acúmulo de carga em suas armaduras. Quando um material com características dielétricas uniforme é colocado em seu interior aumenta-se consideravelmente o fenômeno de

acúmulo de carga nas armaduras. Esses materiais possuem geralmente a banda de valência completa (preenchida), energia de *gap* muito maior que 1 eV e resistividade entre 10^8 e 10^{22} $\Omega.m$. Tais características implicam em elevadas constantes dielétricas uma vez que a grande diferença entre as bandas de condução e de valência facilita a formação de dipolos.

A aplicação de um campo elétrico em uma amostra dielétrica, contínuo ou alternado, faz com que as moléculas que compõem a substância se polarizem pela ação do campo elétrico orientando-se em sua direção. A polarização da molécula é preferencial na direção do campo e pode ser um alinhamento espacial intitulado de polarizabilidade por orientação, em outros tipos de moléculas há somente efeito de polarização induzida em decorrência da mudança do centro de carga com relação ao núcleo.

Considerando-se somente campos elétricos externos de baixa intensidade, o que garante somente efeitos lineares, em materiais sólidos a polarizabilidade induzida ($\vec{P}$) é dependente linearmente do campo elétrico externo ($\vec{E}$) sendo que a constante de proporcionalidade do material é um parâmetro físico conhecido como susceptibilidade dielétrica (χ). A relação entre tais parâmetros segue a equação (16).

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (16)$$

Utilizando a equação (17), a qual define o vetor deslocamento dielétrico em uma determinada amostra, em função do campo elétrico externo e da polarização da amostra e a equação (18) que relaciona as grandezas físicas deslocamento dielétrico e campo elétrico é possível determinar a permissividade dielétrica da amostra como mostrado na equação (19).

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (17)$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (18)$$

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi \quad (19)$$

O parâmetro físico ε é chamado de permissividade dielétrica do meio dielétrico isolante ou constante dielétrica do meio e relaciona as grandezas físicas $\vec{D}$ e $\vec{E}$. Para a maioria dos sólidos, ε é um tensor de ordem 2 e para meios anisotrópicos, o deslocamento elétrico e o campo elétrico não tem necessariamente a mesma direção.

A partir da relação de Clausius-Mossotti ⁵⁵ é possível relacionar a permissividade dielétrica ε , que é um parâmetro macroscópico do sistema com o parâmetro microscópico do sistema físico. Tal relação é dada pela equação (20).

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i \quad (20)$$

Na Equação 20, N_i é o número de átomos por unidade de volume, α_i que representa a polarizabilidade de um átomo no cristal e pode ser definido como, $\alpha_i = \frac{\vec{p}_i}{\vec{E}_{Local}^i}$, no qual i representa o tipo particular de átomo, $\vec{p}_i$ é a contribuição do momento de dipolo individual do átomo e $\vec{E}_{Local}^i$ representa o campo local sobre um átomo do dielétrico. Ainda, o $\vec{E}_{Local}^i$, é significativamente diferente do campo elétrico macroscópico uma vez que se adiciona a contribuição da polarização de outros átomos, ou seja, a polarização dos demais átomos da rede, então, $\vec{E}_{Local} = \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right) \vec{E}$. A relação de Clausius-Mossotti leva em conta que, em um sólido isolante, o campo elétrico local resulta principalmente da polarização dos átomos e considerando que existem N_i átomos por unidade de volume, a polarização total no sólido pode ser descrita como na equação (21).

$$\vec{P} = \vec{E}_{Local} \sum_i N_i \alpha_i \quad (21)$$

A relação de Clausus-Mossotti representa a ligação entre os parâmetros microscópicos (α) e macroscópico (ϵ) e fornece a polarizabilidade do material a partir de magnitudes mensuráveis.

As relações analisadas até o presente momento são válidas para todo o intervalo de frequência. Para o caso particular da região de frequências ópticas, a permissividade dielétrica pode ser relacionada com o índice de refração através da relação de Maxwell $\epsilon = n^2$.⁵⁶ Neste sentido a relação de Clausus-Mossotti pode ser reescrita utilizando a relação de Maxwell como mostrado na relação (22) conhecida como relação de Lorentz-Lorentz.⁵⁷

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i \quad (22)$$

2.4.3 Permissividade dielétrica relativa

Considerando um capacitor, submetido a uma diferença de potencial (V), cujas armaduras possuem uma geometria descrita pelo fator geométrico Λ , o acúmulo de carga (Q) no capacitor, considerando que haja somente vácuo entre as armaduras é dado pela equação (23).

$$Q = V\epsilon_0\Lambda \quad (23)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo cujo valor é $8,85 \times 10^{-12}$ F/m.

Se houver um material dielétrico com permissividade ε entre as armaduras, a carga acumulada é dada pela equação (24).

$$Q = V\varepsilon\Lambda \quad (24)$$

A permissividade relativa, ε_r , também conhecida como constante dielétrica, é igual a razão apresentada na equação (25).

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (25)$$

O parâmetro físico ε_r é adimensional, maior que a unidade e representa o aumento na capacidade de armazenamento de cargas pela inserção do meio dielétrico entre as placas. A permissividade relativa, a 1 MHz, de cerâmicas a base de titânio possuem valores entre 15 e 10.000 e para os polímeros mais comuns, como o náilon 6,6, são menores que 12.⁵⁸

2.4.4 Permissividade dielétrica complexa

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 (26).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (26)$$

onde $\varepsilon'(\omega)$ representa a componente real da permissividade associada a constante dielétrica e $\varepsilon''(\omega)$ representa a componente imaginária da permissividade associada a dissipação de energia, ambas em função da frequência angular de medida.

Uma maneira conveniente e elegante de visualizar os resultados experimentais de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ pode ser feito usando o diagrama de Argand (plano complexo). Esta representação foi proposta por Cole-Cole em 1941⁵⁹ e a partir dela pode-se concluir se o processo representado possui um único tempo de relaxação ou uma distribuição de tempos de relaxação. O diagrama de Argand é ortonormalizado e representa-se a componente imaginária da permissividade no eixo das coordenadas e a componente real da permissividade no eixo das abscissas. No ponto de máximo do gráfico, o produto da frequência angular (ω_0) e do tempo de relaxação do material (τ) é igual a 1.

A Figura 8 apresenta o diagrama de Argand para um material com apenas um tempo de relaxação no qual ε_∞ representa a permissividade infinita e ε_s representa a permissividade estática.

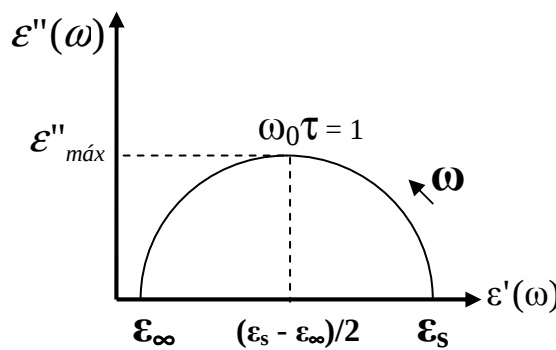


Figura 8 – Diagrama ortonormalizado de Argand, no qual a componente imaginária da permissividade é representada no eixo das coordenadas e a componente real da permissividade é representada no eixo das abscissas.⁵⁹

2.4.5 Permissividade dielétrica de misturas

Um método para estimar as propriedades dielétricas de óxidos pode ser realizado a partir da caracterização por espectroscopia de impedância de partículas suspensas em um fluido viscoso, formando um sistema de duas fases no qual se determina as propriedades da suspensão.^{60,61}

O modelo teórico utilizado para separar as contribuições das partículas e do líquido baseia-se em métodos de misturas. Em particular, o método de misturas desenvolvido por Lorentz-Lorenz,⁶¹ que permite aferir uma estimativa da componente real da permissividade dielétrica ou constante dielétrica ϵ_1 das nanopartículas em uma dada frequência a partir da componente real da permissividade dielétrica ϵ_{sp} da suspensão composta por dois componentes com distribuição uniforme de partículas esféricas no meio hospedeiro. A relação de mistura desenvolvida por Lorentz-Lorenz pode ser definida de acordo com a equação (27), no qual x_1 é a fração volumétrica de partículas no meio hospedeiro de componente real da permissividade dielétrica ou constante dielétrica ϵ_2 .

$$\frac{\epsilon_{sp} - \epsilon_2}{\epsilon_{sp} + 2\epsilon_2} = x_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (27)$$

Evidenciando a constante dielétrica ϵ_1 das partículas obtêm-se a equação (28).

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 \frac{\epsilon_{sp}(x_1 + 2) + 2\epsilon_2(x_1 - 1)}{\epsilon_{sp}(x_1 - 1) + \epsilon_2(2x_1 + 1)} \quad (28)$$

O método de mistura de Lorentz-Lorenz pode ser uma aproximação adequada para estimar o valor da constante dielétrica de nanopartículas de óxidos simples em suspensões. Usando líquidos com uma baixa constante dielétrica ϵ_2 obtêm maior exatidão na estimativa de ϵ_1 para partículas com alta constante dielétrica (>1000), como as ferroelétricas. Ao utilizar a

caracterização dielétrica, o movimento aleatório ou randômico das partículas não influencia nos parâmetros obtidos uma vez que o campo elétrico externo é uniforme ao longo dos eletrodos.

Para materiais pulverizados, compactados e para o polícatión $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ o modelo matemático proposto por Lorentz-Lorentz não é adequado. A constante dielétrica efetiva do material compactado é altamente sensível a interação partícula-partícula que pode levar a erros na estimativa da permissividade das partículas.⁶² Cita-se ainda uma eventual interação entre solvente e partículas que deve ser considerado. Os fatores que afetam a confiança das medidas usando fluidos viscosos incluem contorno, aglomeração e sedimentação das partículas. Consequentemente, o modelo teórico pode ser modificado para introduzir vários outros parâmetros baseados no contorno e no tamanho da partícula para minimizar os desvios da suspensão para um sistema ideal.

2.5 Processamento de Pós Cerâmicos

A área de nanociência tem se expandindo gradual mas continuamente como pesquisa fundamental e apresenta inúmeras aplicações industriais. Materiais nanoestruturados, nanopós e as nanopartículas são caracterizadas por possuir estrutura com dimensões nanométricas (1 a 100 nm) logo necessitam de formas refinadas de processamento. Sabe-se também que a técnica de processamento pode determinar as propriedades físicas do material. Originalmente, os processos de síntese química objetivam a preparação de pós monofásicos e finos. Tais requisitos foram adicionados com a necessidade de produção de pós nanométricos e nanoestruturados. Os processos mais comuns para a obtenção de materiais cerâmicos na escala nanométrica são o processamento por rotas químicas e a moagem de alta energia.

2.5.1 Processamento de nanomateriais por rotas químicas

Dentre as principais sínteses químicas utilizadas para a produção de materiais cerâmicos e nanopós policátions destaca-se o Método Poliol Modificado^{63,64,65} e Método de Combustão Modificado.^{66,67} As principais vantagens destes métodos são o aumento da homogeneidade química, a obtenção de pós monofásicos e a grande porção de material (10 a 100g) produzido em um único processo de síntese.

2.5.1.1 Método Poliol Modificado

O processo poliol consiste na redução de íons metálicos, por exemplo, (Co^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+}) em meio alcoólico, normalmente um poliálcool como o etilenoglicol. O poliálcool atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor, passivante e meio reacional para o crescimento de partículas. As principais vantagens deste método são o aumento da homogeneidade química, produção de material cristalino para elevadas temperaturas (a partir de 600°C), a obtenção de pós-monofásicos, pós nanométricos ($\approx 30\text{ nm}$) e submicrométrico ($\approx 250\text{ nm}$) para ciclos de calcinação específicos e grande porção de material (10 a 100 g) produzido em um único processo de síntese.

Essa rota química de processamento, pode ser utilizada para a produção de ferritas de zinco.

2.5.1.2 Método de combustão modificado

O método consiste em um processo de combustão que ocorre devido a uma reação exotérmica de óxido-redução entre os íons nitratos e o combustível, em geral, uréia, glicina e

ácido cítrico. O grande volume de gases produzidos na reação promove a desintegração do gel precursor, produzindo nanopartículas com tamanho de aproximadamente 30 nm, como por exemplo, para a fase cerâmica LaGaO_3 , $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e ferritas de zinco.^{68,69}

O processo glicina-nitrato (PGN) é considerado um representante do Método de Combustão para a preparação de pós cerâmicos. Esta é uma técnica de preparação de baixo custo na produção de pós de excelente qualidade, altamente puros e homogêneos, sendo utilizada para preparar óxidos simples e óxidos multicomponentes. Pode-se observar nessa técnica a pequena quantidade de etapas, rápida produção do material e a obtenção de pós – ultrafinos em grandes quantidades.^{70,71} PGN é uma técnica de combustão auto-sustentável, contendo nitratos como agente oxidante e glicina como um combustível. Neste método os óxidos não são produzidos de forma direta. A cinza gerada do processo de combustão é calcinada em um intervalo de temperatura para remover qualquer eventual fração de resíduo de carbono. A relação de metal/glicina possui um grande efeito na morfologia e na sinterização dos pós, como também na condutividade dos grãos sintetizados, sendo de grande importância para completar a reação de oxidação-redução.

2.5.2 Moagem em Moinho Atritor: Ativação Mecânica

A moagem de materiais tem sido um importante componente da indústria de processamento cerâmico e indústria do pó. O moinho do tipo atrito mecânico (*mechanical attrition*) conhecido como atritor, é um moinho de alta energia contendo internamente um meio de agitação. Pode ser comparado a um moinho agitador de bolas. Atualmente, o atritor é um dos equipamentos mais eficientes em moagem fina e dispersão ou trituração para o processamento de materiais cerâmicos.⁷²

O processo de moagem de alta energia, realizado em moinho atritor, é auxiliado pela adição de esferas de moagem, as quais moem o material no estado sólido (pós elementares ou

ligas metálicas). Isso resulta em uma modificação na superfície das partículas e um alto grau de desordem estrutural para materiais cerâmicos.⁷³ No entanto, para as ligas metálicas a moagem de alta energia resulta na fragmentação e deformação das partículas, obtendo-se dessa forma uma estrutura extremamente fina em escala nanométrica.^{74,75}

O produto final do processo de moagem de alta energia depende das seguintes variáveis:

- (a) tipo do moinho (características específicas, por exemplo, velocidade de rotação);
- (b) tempo de moagem;
- (c) atmosfera e meio de moagem;
- (d) interação entre os reagentes de partida.

Dependendo destas variáveis, é possível obter materiais estequiométricos, amorfos, semicristalinos, nanocristalinos e soluções sólidas metaestáveis e/ou supersaturadas. A eficiência da moagem pelo atritor está relacionada com o fato de que toda energia inserida é destinada integralmente para a agitação do meio, não sendo utilizada para girar ou vibrar o recipiente, além da carga do meio.⁷²

A operação do moinho atritor é simples e efetiva. O material a ser moído é colocado em um recipiente estacionário com esferas de moagem, os quais são agitados por um eixo central rotativo com varetas. Neste aspecto, há a atuação de dois tipos de forças: a de impacto e a de cisalhamento.

As forças de impacto e cisalhamento estão representadas na Figura 9. A haste de agitação mais utilizada é a do tipo MOLINEX, uma haste tradicional de aço inox com oito braços, contudo existem outros tipos de hastes que também são utilizadas como, por exemplo, a haste do tipo Discos Excêntricos.

No moinho atritor as hastes trabalham em uma câmara cilíndrica de zircônia. As esferas de moagem são agitadas em uma direção radial (centrífuga e centrípeta) e direção

axial, segundo um espectro de aceleração. Por intermédio de uma circulação vertical e uniforme, de todo o conteúdo da câmara, obtém-se um alto rendimento na moagem.⁷⁶

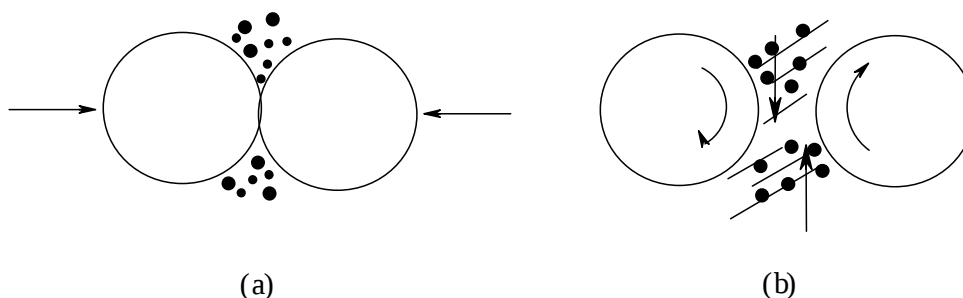


Figura 9 – Forças produzidas pelas esferas de moagem quando inseridas em moinho atritor: (a) impacto e (b) cisalhamento.

As fotografias do moinho com a haste do tipo MOLINEX e da haste do tipo MOLINEX são mostrada nas Figuras 10 e 11, respectivamente.



Figura 10 – Fotografia do moinho atritor com a haste do tipo MOLINEX encaixada.

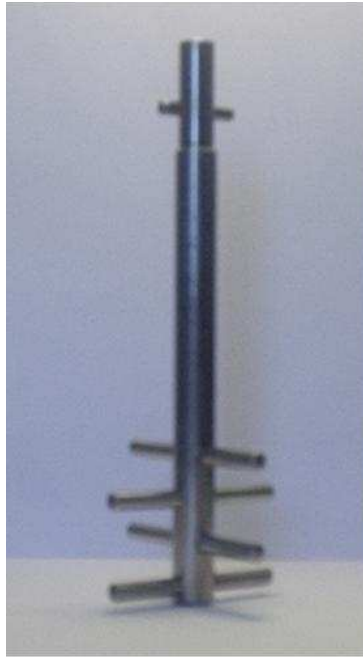


Figura 11 – Fotografia da haste do tipo MOLINEX utilizada no moinho atritor.

2.6 OBJETIVOS

2.6.1 Objetivo Geral

Verificar a influência da adição dos cátions de Ni, Fe e Co nas propriedades estruturais e dielétricas da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Avaliar a evolução da microestrutura (tamanho médio de cristalito e grau de microdeformação da rede), das ligações químicas, dos parâmetros cristalográficos e da permissividade dielétrica das nanopartículas, bem como a evolução da polarização espontânea na estrutura (TB), com a adição dos metais de transição.

2.6.2 Objetivos Específicos

O primeiro conjunto de objetivos está focado na preparação de pós monofásicos nanoestruturados e o estudo da morfologia do pó de niobatos do sistema (TB) dopados com Ni, Fe e Co. Para tanto, foi adotado o método de preparação por mistura mecânica de óxidos/carbonatos, utilizando-se a moagem de alta energia.

a) preparar pós cerâmicos nanoestruturados através de mistura mecânica de óxidos dos seguintes niobatos do sistema (TB):

- $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$
- $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe)
- $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Ni)
- $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Co)

- b) Investigar, a partir de medidas de difração de raios X, a manutenção e a evolução do nível de microdeformação da rede durante processo de crescimento de partículas.
- c) Calcular o tamanho médio de cristalito dos pós, em função da temperatura e tempos de calcinação.
- d) Determinar o perfil do difratograma dos pós, utilizando-se o método de Rietveld.
- e) Caracterização dos sistemas sintetizados por análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- f) Análise da evolução das ligações químicas utilizando-se a espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.

O segundo objetivo está focado na determinação dos parâmetros cristalográficos dos pós cerâmicos nanoestruturados:

- a) Determinar, a partir do refinamento, os parâmetros cristalográficos, utilizando o método de Rietveld de refinamento de estruturas:
 - a, b, e c = parâmetros de rede
 - V = volume da cela unitária
 - α , β e γ = ângulos de ligação
 - x, y, e z = posições atômicas
 - parâmetro térmico isotrópico *B*
 - ocupação relativa *P*
 - indicadores: - R – Bragg, R- Perfil, R- esperado, qualidade do ajuste.

- b) Construir, a partir dos dados cristalográficos obtidos no refinamento, a cela cristalográfica dos niobatos, utilizando-se o programa CaRIne Crystallography 3.1[®], 4.0[®].
- c) Identificar, a partir do programa CaRIne Crystallography 3.1[®], a ocupação dos sítios cristalográficos presentes na estrutura dos compostos investigados.
- d) Investigar os efeitos dos metais de transição (Fe, Ni, Co) sobre a polarização espontânea, envolvendo os sítios octaédrais da estrutura cristalina (TB).

O terceiro objetivo consiste nas medidas de permissividade dielétrica das nanopartículas:

- a) Aplicar a técnica de espectroscopia de impedância para obter a função permissividade complexa e a permissividade da mistura.
- b) A partir da permissividade da mistura, conhecida a permissividade do meio, determinar a permissividade das nanopartículas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos Sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co) por Moagem de Alta Energia

Esta etapa foi realizada junto ao Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF), FCT/UNESP.

No presente trabalho, pós nanoestruturados de niobato de estrôncio e potássio foram preparados com auxílio da mistura mecânica de óxidos, em um moinho mecânico de alta energia do tipo atritor.⁷⁷ O procedimento experimental é dividido em duas etapas: preparação por moagem de alta energia e calcinação.

3.1.1 Preparação dos Pós Precursores dos Sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co)

Os reagentes de partida para a síntese dos pós via moagem de alta energia foram: carbonato de estrôncio (SrCO_3), carbonato de potássio (K_2CO_3), óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,69\text{H}_2\text{O}$), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de níquel (Ni_2O_3) e óxido de cobalto (Co_2O_3). Suas respectivas características e origens estão listadas na Tabela 5.

Tabela 6 – Características dos precursores utilizados na preparação dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co).

Nome	Fórmula Química	Massa Molecular (g/mol)	Origem
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	147,73	Vetec
Carbonato de Potássio	K_2CO_3	138,21	Vetec
Óxido de Níobio Hidratado	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,69\text{H}_2\text{O}$	332,24	CBMM - Araxá
Óxido de Ferro (III)	Fe_2O_3	159,69	Vetec
Óxido de Níquel (III)	Ni_2O_3	165,38	Vetec
Óxido de Cobalto (III)	Co_2O_3	165,86	Vetec
Álcool Isopropílico	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	60,10	Cinética

O sistema atritor constitui em um dos equipamentos mais eficientes em moagem fina e dispersão ou trituração para o processamento de materiais cerâmicos. A moagem de alta energia consiste numa moagem com elevada transferência de energia, por um meio mecânico, para as partículas. O tamanho final das partículas e o grau de cristalinidade, bem como a pureza são funções das possibilidades energéticas do método.^{77,79}

Para a moagem dos reagentes o moinho utilizado é do tipo atritor⁷⁷ da marca NETZSCH, com câmara de zircônia estabilizada (bolas com 1,2 mm de diâmetro). Uma haste tipo MOLINEX é utilizada, com número de rotação de 1200 rpm durante 5 h, em um meio de álcool isopropílico. Após o processo de moagem, o pó obtido será seco em estufa a 100 °C.

A Figura 12 mostra as etapas de preparação dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co).

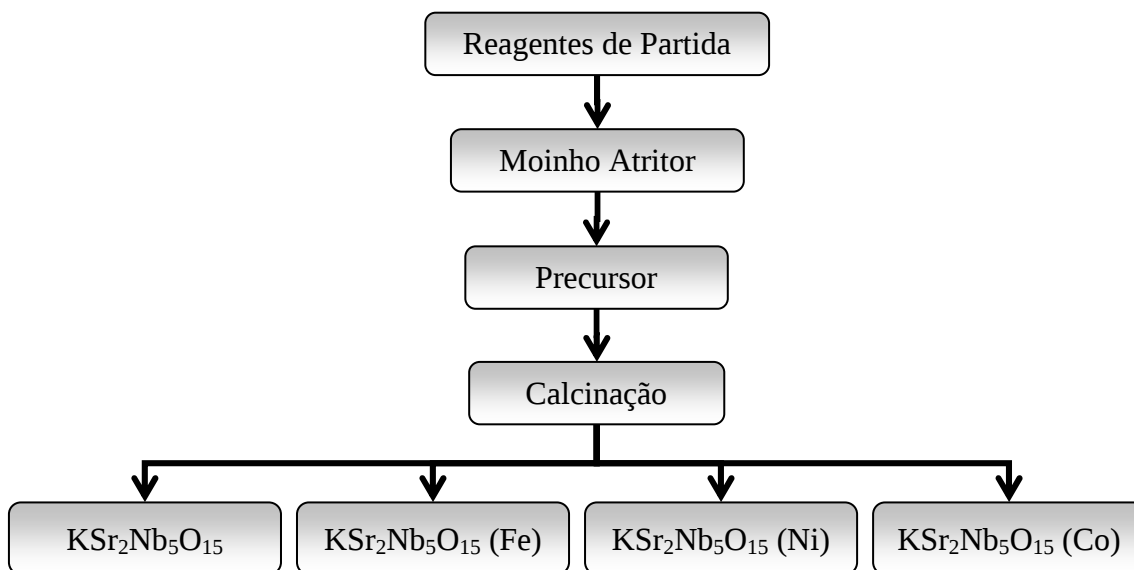


Figura 12 – Fluxograma de preparação de óxidos com estrutura (TB) via Método de Moagem de Alta Energia.

3.1.2 Calcinação do pó precursor

Após o processo inicial, os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata e passado por peneira 325 mesh. Os pós precursores foram colocados em um forno do tipo câmara da marca INTI Forno FL-1300/20 – tipo mufla (Fig. 13). A calcinação foi realizada em uma única etapa, sob atmosfera de O_2 com fluxo de 300 mL/min. O resfriamento foi realizado a taxa natural do forno.

Foi realizado o tratamento térmico, em diferentes tempos e temperaturas, avaliando a evolução da cristalinidade e dos parâmetros estruturais para cada um dos sistemas estudados. A maior cristalinidade obtida para o pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi com o tratamento térmico do pó precursor a 1150 °C por 12 horas. Para as soluções sólidas, a maior cristalinidade foi obtida com o tratamento térmico dos pós precursores a 1100 °C por 12 horas.



Figura 13 – Forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI utilizado para a calcinação do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e das soluções sólidas, em diversas temperaturas e tempos de tratamento térmico.

As Tabelas 7, 8, 9 e 10 lista as amostras produzidas com suas respectivas temperaturas e tempos de calcinação empregadas para os precursores dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co), com estequiometrias: $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

Tabela 7 – Temperaturas e tempo empregados na preparação do sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a partir do precursor.

Sistema	Temperatura de calcinação do pó precursor (°C)	Tempo (h)
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	300	1
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	400	1
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	500	1
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	600	1
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	700	1
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	800	1
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	900	1
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1000	1
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1150	1
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1150	2
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1150	4
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1150	6
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1150	8
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1150	12

Tabela 8 – Temperaturas e tempo empregados na preparação do sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ a partir do pó precursor.

Sistema	Temperatura de calcinação do pó precursor (°C)	Tempo (h)
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	1
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	2
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	4
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	6
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	8
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	12

Tabela 9 – Temperaturas e tempo empregados na preparação do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ a partir do pó precursor.

Sistema	Temperatura de calcinação do pó precursor (°C)	Tempo (h)
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	1
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	2
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	4
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	6
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	8
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	12

Tabela 10 – Temperaturas e tempo empregados na preparação do sistema $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ a partir do pó precursor.

Sistema	Temperatura de calcinação do pó precursor (°C)	Tempo (h)
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	1
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	2
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	4
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	6
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	8
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1100	12

3.1.3 Preparação dos nanofluidos

Os nanofluidos foram preparados utilizando o 2-butoxietanol (BTXOL) da marca Fluka, com pureza superior a 98%, como fase contínua ou meio hospedeiro para as nanopartículas dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co). Foi utilizado 1% em peso de nanopartículas suspensas em BTXOL e a mistura foi homogeneizada em ultra-som durante 2 min. A caracterização elétrica e dielétrica dos nanofluidos foi realizada em um intervalo máximo de 3,0 min, evitando um eventual processo de sedimentação. Tal sedimentação pode ocorrer devido alta concentração de partículas ou devido a não homogeneidade de tamanho de partícula, fazendo com que as nanopartículas com maior tamanho nucleiem o processo de atração eletrostática levando a sedimentação.

O 2-butoxietanol pode ser encontrado comercialmente com os nomes: etilenoglicol monobutil, éter butilglicol, 2-butoxy-ethanol, 2-(1-butoxy)ethanol, butyl cellosolve, ethane-1,2-diol butyl ether, 3-oxaheptan-1-ol, ethylene glycol butyl ether, 2-butoxyäthanol-(1), butylglykol, äthylenglykolmonobutyläther, butylcellosolve, butyl-cellosolve glykolmonobutyläther e butylglykoläther.

3.1.4 Líquidos utilizados para a validação da célula de medida

Após o desenvolvimento e usinagem da célula de medida para líquidos e nanofluidos foram realizadas caracterizações em líquidos polares para comparar com as caracterizações disponíveis na literatura científica. Tal procedimento foi realizado para avaliar se os valores obtidos na célula de medida condiziam com os valores disponíveis na literatura científica.⁸⁰ A fórmula química, pureza, peso molecular e origem dos principais líquidos utilizados para a

validação da célula de caracterização elétrica e dielétrica empregados no trabalho encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 – Líquidos utilizados para a validação da célula de caracterização elétrica e dielétrica.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Acetona	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	P.A.	58,08	VETEC
Água MilliQ	H_2O	-	16,02	MILLIPORE DIRECT-Q
Álcool Etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	P.A.	46,07	QEEL
Álcool Isopropílico	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	P.A.	60,10	QEEL
Butoxietanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	> 98%	118,2	FLUKA
Etilenoglicol	CH_3O	P.A.	62,07	NUCLEAR

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As fases obtidas foram caracterizadas por análise térmica, espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, difração de raios X e espectroscopia de impedância. A metodologia a ser desenvolvida neste trabalho consiste na preparação das soluções sólidas dos niobatos do sistema (TB), a partir da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, na caracterização estrutural, microestrutural e elétrica/dielétrica das nanopartículas.

3.2.1 Análises Térmicas

O comportamento térmico dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}(\text{Fe,Ni,Co})$ foi acompanhado pela análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A análise térmica consiste em um conjunto de técnicas com um fundamento em comum: sob aquecimento ou resfriamento, de acordo com uma taxa programada, a variação de uma propriedade física ou química é medida de modo automático como função da temperatura. A estabilidade térmica do pó precursor foi realizada através de análises térmicas avaliando sua estabilidade térmica, fundamental para um melhor controle na obtenção dos pós das soluções sólidas. Os ensaios realizados com os precursores foram de temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) até 1000°C (limite superior do equipamento), utilizando uma massa de aproximadamente 8 mg dos precursores dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}(\text{Fe,Ni,Co})$, com uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, em um cadinho de alumina em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de $25 \text{ mL}/\text{min}$.

3.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) consiste em incidir um feixe monocromático coerente e colimado de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada.^{10,81} Monitora-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda caracteriza o material, uma vez que esta absorção está relacionada ao tipo de ligação química existente no material. Dentre os diversos fatores que podem ser monitorados por essa espectroscopia pode-se citar a estrutura cristalina, coordenação, massa atômica dos átomos constituintes e a força da ligação ou grupos de ligações. Tal técnica é adequada na caracterização de pós cerâmicos, porém os espectros de absorção vibracional desses materiais, de modo geral, mostram-se complexos apresentando um grande número de bandas, correspondendo cada banda a uma particular transição vibracional.^{82,83} A interpretação do espectro de pós cerâmicos pode ser realizando atribuindo frequências de vibração a determinados grupos de átomos, quando relacionados à estrutura. A utilização dessa interpretação apresenta algumas adversidades como, por exemplo, a sobreposição de bandas de absorção. Nesta sobreposição, absorções secundárias em frequências muito próximas a banda fundamental podem inclusas na banda aparente.⁸⁴

Neste trabalho a análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR (Fig.14) com periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral utilizado foi de $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 100 scans. As amostras foram dispersas em KBr na proporção de 1:100.



Figura 14 – Espectrofotômetro utilizado para medidas de absorção na região do infravermelho dos pós dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co).

3.2.3 Análise por Difratometria de Raios X

Os pós precursores dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co), obtidos após tratamento térmico, foram caracterizados por difração de raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) (Fig. 15) do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF) da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – DFQB – UNESP, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060$), operando-se a 40kV e 30mA, no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$, com tempo de varredura de $1,00^\circ/\text{min}$, passos de $0,02^\circ$ e tempo por passo igual a 1,20s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30mm.

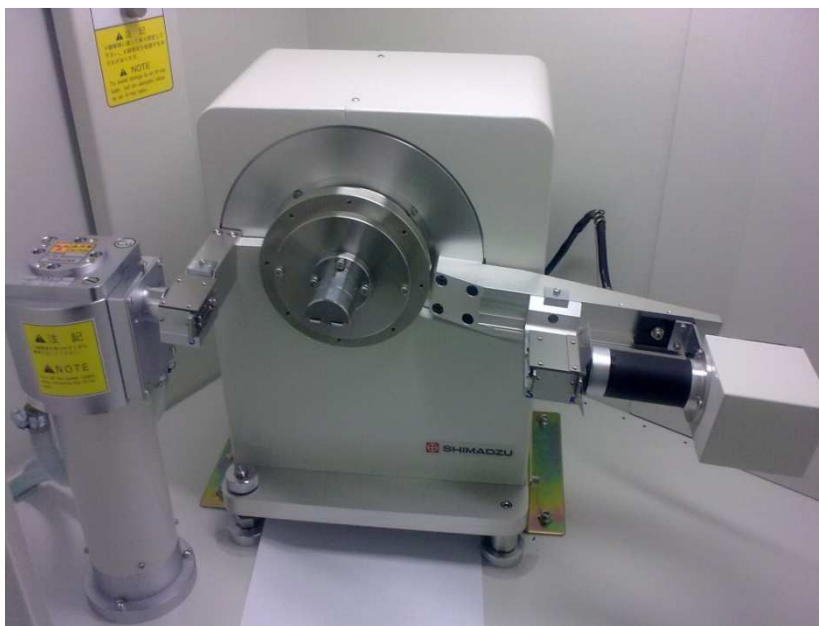


Figura 15 – Difratorômetro utilizado para medidas de difração de raios X dos pós dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe,Ni, Co).

3.2.4 Método de Rietveld

Após a identificação da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a caracterização microestrutural foi realizada utilizando o refinamento estrutural pelo método Rietveld, através do programa FullProf.⁴⁷ O programa FullProf foi executado sob o sistema operacional Windows 7 Home Basic 64 bits^(R) em notebook Intel(R) Core(TM)2Duo P7550 @ 2,26GHz 2,27GHz. O tamanho médio de cristalito e a microdeformação na rede foram determinados pelas equações de Scherrer⁴³ utilizando o programa Jade 8 Plus⁴⁵ e Williamson-Hall⁴⁴, respectivamente. A correção dos efeitos instrumentais foi realizada com uma amostra padrão de Silício (Si), o que permitiu uma maior precisão na determinação dos parâmetros estruturais.

O refinamento estrutural para os sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe,Ni,Co) foi realizado a partir de modelos estruturais adequados para cada composição. Os principais dados cristalográficos utilizados neste trabalho para os sistemas investigados são mostrados nas Tabelas 12, 13, 14 e 15, respectivamente.

Tabela 12 – Dados cristalográficos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ de acordo com a Ficha JCPDS 34-0108.⁸⁵

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

Tabela 13 – Dados cristalográficos do SrFe_2O_5 de acordo com a Ficha JCPDS 33-0677.⁸⁵

Sistema Cristalino	Cúbico
Grupo Espacial	$Pm3m$
Parâmetros de rede	$a = b = c = 3,9820 \text{ \AA}$
Volume	$V = 63,140 \text{ \AA}^3$
Principais picos na DRX(2θ)	31,846; 45,560; 56,641; 66,393; 75,514

Tabela 14 – Dados cristalográficos do $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$ de acordo com a Ficha JCPDS 17-0179.⁸⁵

Sistema Cristalino	Hexagonal (Romboédrico)
Grupo Espacial	$P-3m1$
Parâmetros de rede	$a = b = 5,6400 \text{ \AA}$; $c = 6,9000 \text{ \AA}$
Volume	$V = 190,08 \text{ \AA}^3$
Principais picos na DRX (2θ)	22,325; 31,672; 39,149; 45,463; 56,151

Tabela 15 - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ utilizadas como padrão para o refinamento estrutural dos sistemas $KSr_2Nb_5O_{15}$ e $KSr_2Nb_5O_{15}$ (Fe,Ni,Co).⁸⁶

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Ba(2)	2a	0,17220	0,67220	0,49522	0,50000	0,24385
Sr(2)	4c	0,17220	0,67220	0,49522	0,50000	0,20185
Sr (1)	4c	0,00000	0,00000	0,48961	0,50000	0,17950
Nb(1)	2b	0,50000	0,00000	0,01794	0,50000	0,25000
Nb(2)	8d	0,07449	0,21148	-0,00035	0,50000	1,00000
O(1)	8d	0,28227	0,78227	0,96980	1,00000	0,50000
O(2)	8d	0,13869	0,06946	0,96190	1,00000	1,00000
O(3)	8d	0,99311	0,34320	0,96640	1,00000	1,00000
O(4)	4c	0,50000	0,00000	0,47520	1,00000	0,25000
O(5)	2b	0,07610	0,20350	0,46940	1,00000	1,00000

No refinamento pelo método de Rietveld dos sistemas $KSr_2Nb_5O_{15}$ e $KSr_2Nb_5O_{15}$ (Fe,Ni,Co), um conjunto de parâmetros variáveis foi calculado e refinado em relação aos dados fornecidos pelo difratograma experimental. Esses parâmetros podem ser agrupados como a seguir: a) fator de escala; b) linha de base (background); c) perfil de pico; d) parâmetros de cela; e) fator de estrutura, anteriormente citados neste trabalho na revisão bibliográfica.

Os dados obtidos, a partir do refinamento dos parâmetros estruturais, foram utilizados no programa CaRIne Crystallography 3.1[®].⁸⁷ A vasta gama de ferramentas oferecidas pelo CaRIne Crystallography 3.1[®] possibilita a identificação de inúmeras características intrínsecas ao policristal estudado como, por exemplo, estrutura dos sítios cristalográficos, espaço recíproco e espaço direto, distâncias interatômicas das ligações oxigênio e metais de transição nos sítios octaédricos.

Dessa maneira, materiais cerâmicos como o $KSr_2Nb_5O_{15}$ pode ser estudado a nível atômico, com uma precisão macroscópica. Muitas funções descritas para o CaRIne Crystallography 3.1[®]⁸⁷ também são acessíveis em Jade 8 Plus,⁴⁵ como, por exemplo, construção da cela unitária e determinação dos sítios cristalográficos.

3.2.5 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância tem sido aplicada como um dos instrumentos mais versáteis e sensíveis no estudo das propriedades específicas dos materiais, tais como: propriedades elétricas, dielétricas, caracterização de defeitos e transições de fases.⁸⁸ Em materiais policristalinos a resistividade total resulta da soma das contribuições intragranular (grão) e intergranular (contorno de grão). Medidas realizadas em corrente contínua fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações detalhadas sobre a contribuição do grão e contorno de grão na condutividade e nem sobre os efeitos de eletrodo. Com o intuito de superar estas limitações realiza-se medidas de impedância no plano complexo.

A modelagem dos dados de impedância é realizada usualmente através de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material. A espectroscopia de impedância consiste em submeter à amostra a ser analisada a uma tensão senoidal de baixa amplitude e medir a corrente resultante desta perturbação. Na faixa de baixas amplitudes pode-se esperar um comportamento linear para o sistema e, neste caso, define-se a impedância Z^* pela razão entre a tensão e a corrente:

$$Z^*(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = (V_{\max} / I_{\max}) \exp(-j\theta) = |Z^*(\omega)| \exp(-j\theta) \quad (29)$$

onde θ é a diferença entre a tensão e a corrente (igual a zero para um comportamento puramente resistivo), $j = \sqrt{-1}$ é o operador de número complexo, e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular da perturbação. Desenvolvendo em coordenadas cartesianas, pode-se representar graficamente a impedância em um plano complexo, considerando-a como:

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(\omega) + j \text{Im}(\omega) \quad (30)$$

Deste modo é utilizada a representação de Fresnel, e têm-se as seguintes relações:

$$Z^*(\omega) = Z' + jZ'' \quad (31)$$

$$\text{Re}[Z^*(\omega)] = Z' = |Z^*| \cos\theta \quad (32)$$

$$\text{Im}[Z^*(\omega)] = Z'' = |Z^*| \sin\theta \quad (33)$$

$$\theta = \arctg Z''/Z' \quad (34)$$

$$|Z^*| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (35)$$

traça-se em uma representação gráfica a extremidade do vetor impedância obtido, para cada valor da frequência. O plano de representação, chamado plano complexo, é tal que na abscissa tem-se a parte real (Z'), e na ordenada tem-se a parte imaginária ($-Z''$). Os diagramas de impedância obtido no plano de Nyquist são geralmente constituído de semicírculos descentralizados por um ângulo β em relação ao eixo dos reais. A altas frequências a relaxação observada descreve o comportamento intragranular do material.

Existem outras grandezas relacionadas à impedância que podem igualmente ser utilizadas para representar a resposta de uma cela (eletrodo/amostra/eletrodo) ao sinal alternado como o módulo elétrico, M^* , relacionado com a impedância, Z^* , pela relação:

$$M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (36)$$

onde $C_0 = \epsilon_0 S/d$ é a capacitância da cela vazia.

A função M^* enfatiza a parte de alta frequência dos espectros, o que permite uma melhor caracterização de efeitos capacitivos fracos.

3.2.5.1 Análise dos diagramas de impedância

A Figura 16 mostra o diagrama de impedância e seu circuito elétrico equivalente composto por uma resistência (R_∞) associada em série com um circuito R_0C em paralelo.

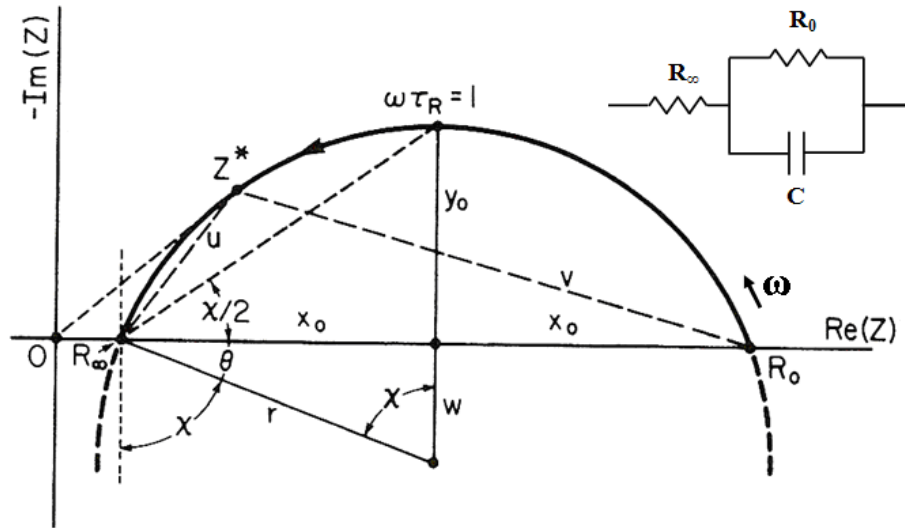


Figura 16 – Diagrama de impedância e circuito equivalente associado.

Sendo o ângulo de descentralização θ do semicírculo de impedância, pode-se determinar a impedância e suas componentes de acordo a equação (37) conhecida como teoria de Cole-Cole.⁵⁹

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (j\omega RC)^{1-\theta}} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)[1 + (\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2}\theta\pi]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2}(\theta\pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \\ Z''(\omega) = -\frac{(R_0 - R_\infty)(\omega RC)^{1-\theta} \cos \frac{1}{2}\theta\pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2}(\theta\pi) + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \end{cases} \quad (37)$$

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

Utilizando um ajuste numérico dos dados de impedância, via EQUIVCRT, pode-se determinar o parâmetro “n” que se relaciona com o ângulo de depressão ou rebaixamento do semicírculo através da equação (38).

$$\theta = 1 - n \Leftrightarrow n = 1 - \theta \quad (38)$$

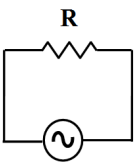
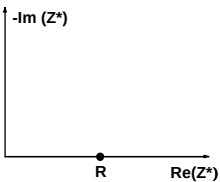
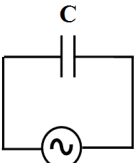
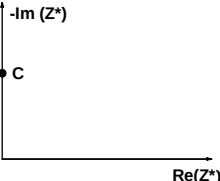
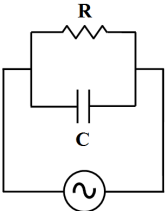
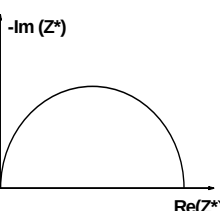
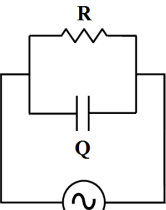
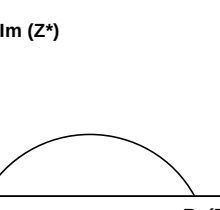
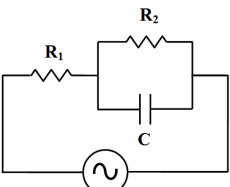
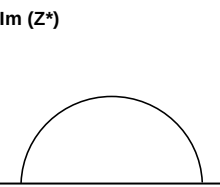
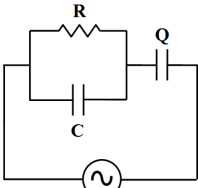
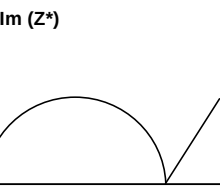
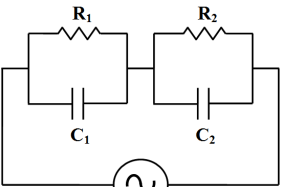
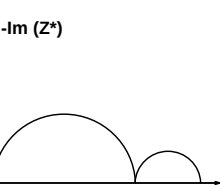
onde, n é um parâmetro de ajuste da curva.

Para os semicírculos que não apresentam rebaixamento ($\theta = 0$), ou seja, o material só apresenta um único tempo de relaxação, de acordo com a equação (37), a equação (38) reduz-se a equação (38) conhecida como equação de Debye.^{89,90}

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (j\omega RC)} = \begin{cases} Z'(\omega) = R_\infty + \frac{(R_0 - R_\infty)}{1 + (\omega RC)^2} \\ Z''(\omega) = -\frac{(R_0 - R_\infty)(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \end{cases} \quad (39)$$

A Tabela 16 lista os principais circuitos elétricos equivalentes, os quais simulam o comportamento elétrico do material, o diagrama de impedância associado ao circuito e um tipo de amostra, cujo espectro de impedância é modelado pelo circuito elétrico equivalente (CEE).

Tabela 16 – Principais circuitos elétricos equivalentes (CEE), diagramas de impedância e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados pelo circuito.

CEE	Diagrama de Impedância	Exemplos de Material	Referências
		Elemento Puramente Resistivo	91
		Elemento Puramente Capacitivo	92
		Líquidos Polares	90, 93
		Colóides, material biológico	92,94
		Cerâmicas	95, 96
		Cerâmicas e óleos	97, 98
		Suspensões e cerâmicas	60, 97

3.2.5.2 Funções relacionadas à impedância

A impedância é uma grandeza complexa que pode ser definida como um número complexo do tipo $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$. Outros formalismos podem ser medidos ou derivados da impedância, como:

a) Módulo elétrico $M^*(\omega)$: função que relaciona-se com a impedância através da relação (40):

$$M^*(\omega) = j\omega\epsilon_0\Lambda Z^*(\omega) = M'(\omega) + jM''(\omega) \quad (40)$$

onde $\epsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} F/m$ é a permissividade elétrica do espaço livre e Λ é o fator geométrico do periférico de medida.

b) Permissividade Dielétrica $\epsilon^*(\omega)$: função que relaciona-se com a impedância através da relação (41):

$$\epsilon^*(\omega) = [M^*(\omega)]^{-1} = \frac{1}{j\omega\epsilon_0\Lambda Z^*(\omega)} = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (41)$$

Os vários mecanismos de polarização e transferência de carga que ocorrem em sistemas eletrodo-material, sobre um intervalo de frequência de medida, são visualizados pelos diferentes formalismos, os quais proporcionam à técnica de espectroscopia de impedância aplicabilidade no estudo das propriedades elétricas de sistemas.

A relação entre os três formalismos é apresentada na Tabela 17.

Tabela 17 – Relações de conversão entre os formalismos correlacionados a impedância.

	$Z^*(\omega)$	$M^*(\omega)$	$\varepsilon^*(\omega)$
$Z^*(\omega)$	$Z^*(\omega)$	$(j\omega\varepsilon_0\Lambda)^{-1}M^*(\omega)$	$[j\omega\varepsilon_0\Lambda\varepsilon^*(\omega)]^{-1}$
$M^*(\omega)$	$j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)$	$M^*(\omega)$	$[\varepsilon^*(\omega)]^{-1}$
$\varepsilon^*(\omega)$	$[j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1}$	$[M^*(\omega)]^{-1}$	$\varepsilon^*(\omega)$

Neste trabalho foi utilizada a representação em impedância $Z^*(\omega)$ e permissividade dielétrica $\varepsilon^*(\omega)$.

3.2.5.3 Permissividade dielétrica complexa

A permissividade dielétrica complexa $\varepsilon^*(\omega)$ pode ser definida de acordo com a equação (42).

$$\varepsilon^*(\omega) = [j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)]^{-1} = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = -\frac{1}{\Lambda\varepsilon_0\omega} \left(\frac{Z'}{|Z^*|^2} \right) \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\Lambda\varepsilon_0\omega} \left(\frac{Z''}{|Z^*|^2} \right) \end{cases} \quad (42)$$

Sendo, $\varepsilon^*(\omega)$ é a permissividade dielétrica complexa em função da frequência angular e Λ o fator geométrico.

Para diagramas de permissividade dielétrica geral, em que o centro do semicírculo não encontra-se sobre o eixo das abscissas, utiliza-se a teoria de Cole-Cole,⁵⁹ equação (43).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega RC)^{1-\theta}} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[1 + (\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2} \theta \pi \right]}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2} \theta \pi + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (\omega RC)^{1-\theta} \cos \frac{1}{2} \theta \pi}{1 + 2(\omega RC)^{1-\theta} \sin \frac{1}{2} \theta \pi + (\omega RC)^{2(1-\theta)}} \end{cases} \quad (43)$$

onde θ é o ângulo de depressão ou descentralização do semicírculo. Quando θ tende a zero as equações de Cole-Cole convergem para as equações de Debye.

A teoria mais utilizada para a análise do diagrama de impedância em meios líquidos segue a teoria de Debye, que pode ser aplicada com precisão nos casos em que o centro do semicírculo coincide com o eixo das abscissas.

A análise teórica desse caso pode ser representada pela equação (44).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega RC)} = \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega RC)^2} \\ \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \end{cases} \quad (44)$$

onde ε_s representa a permissividade estacionária e ε_∞ representa a permissividade a frequência infinita.

A Figura 17 mostra a componente real e imaginária idealizada da permissividade dielétrica de Debye em função da frequência angular normalizada.

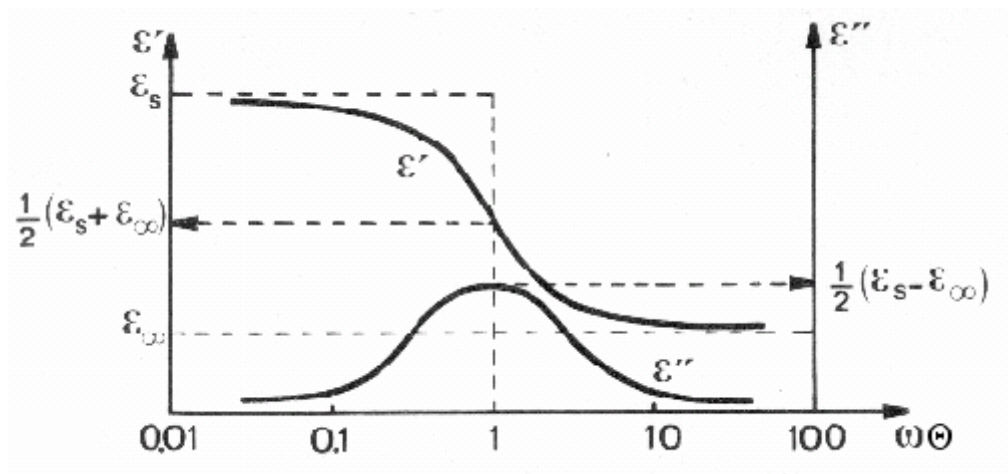


Figura 17 – Espectro de dispersão dielétrica característico das perdas de Debye.⁹⁹

As curvas mostradas na Fig. 17 representam um caso idealizado em que há somente a existência de um mecanismo de polarização. Na investigação das amostras deste trabalho poderá coexistir mais de um mecanismo de polarização.

A permissividade infinita (ϵ_{∞}) é obtida através da curva da permissividade real a frequência de 1 MHz e a permissividade estacionária (ϵ_s) através da equação (45).

$$\frac{1}{2}(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) = \epsilon''(\omega_{m\acute{a}x}) \quad (45)$$

onde $\omega_{m\acute{a}x}$ representa a frequência angular em que a curva da componente imaginária da impedância é máxima.

3.2.5.4 Análise do diagrama de impedância em materiais

Em geral, a resposta de impedância de um sistema complexo é uma resposta aparente, desde que representa uma soma das impedâncias complexas associadas às

contribuições de cada elemento eletroativo do sistema caracterizado, como mostrado na equação (46).

$$Z^*(\omega) = \sum_{i=1}^n Z_i^*(\omega) = Z_1^*(\omega) + Z_2^*(\omega) + \dots + Z_n^*(\omega) \quad (46)$$

onde n é o número total de elementos eletroativos que compõem o sistema analisado.

Assim $Z^*(\omega)$ é um número complexo, o qual pode ser representado em coordenadas cartesianas de acordo com a equação (47).

$$Z^*(\omega) = \sum_{i=1}^n \text{Re}_i(\omega) + j \sum_{i=1}^n \text{Im}_i(\omega) \quad (47)$$

onde $\text{Re}(\omega)$ e $\text{Im}(\omega)$ correspondem as partes real e imaginária da impedância complexa, respectivamente, e j é o operador imaginário ($\sqrt{-1}$).

Como exemplo, a Figura 18 mostra um diagrama de impedância típico de uma célula (eletrodo/amostra/eletrodo) contendo um eletrólito sólido cerâmico e o circuito elétrico equivalente associado a amostra.

De modo geral, os diagramas são constituídos por uma sucessão de semicírculos descentralizados por um ângulo θ em relação ao eixo das abscissas. Também, podem estar presentes semi-retas inclinadas na região de baixas frequências, graficamente a região mais à direita no gráfico ou região de maiores valores de resistência. Ainda, os diagramas de impedância denotam curvas ou respostas elétricas características de associações de circuitos elétricos RC (Resistência-Capacitância) submetidos a uma diferença de potencial senoidal. Assim, a resposta elétrica pode ser modelada a partir de um circuito equivalente ou associação de circuitos.

O circuito elétrico equivalente adotado deve ser consistente com os processos físicos que ocorrem em uma célula de medida (eletrodo-amostra-eletrodo), portanto, para um dado diagrama pode-se associar mais de um circuito.

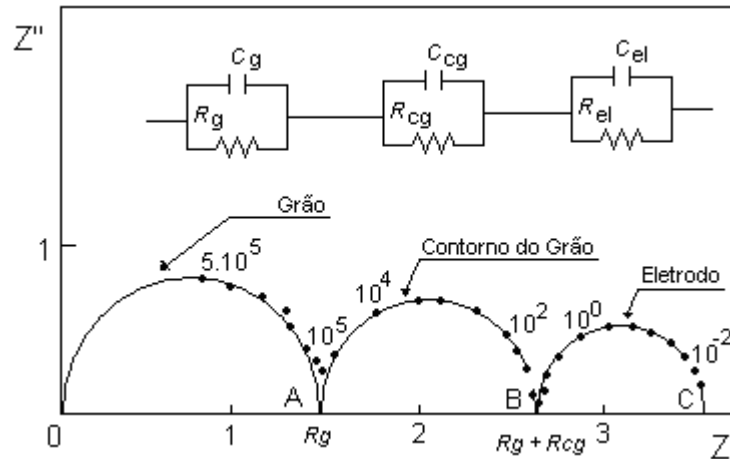


Figura 18 – Diagrama de impedância e circuito equivalente de um condutor iônico policristalino.¹⁰⁰

No circuito da Fig. 18 estão representados R e C que significam resistência e capacitância, respectivamente. Os subscritos g, cg e el que representam o grão (parte intragranular) da amostra, o contorno de grão (parte intergranular) e o eletrodo, respectivamente. Portanto, como exemplo, R_g é a resistência do grão. Para cerâmicas não condutoras iônicas, o semicírculo C associado à polarização de eletrodo não é observado, a menos de problemas associados com a deposição dos eletrodos metálicos. A impedância total do sistema é dado, de acordo com a equação 46, como na equação (48).

$$Z^*(\omega) = Z_g^*(\omega) + Z_{cg}^*(\omega) + Z_{el}^*(\omega) \quad (48)$$

Para o diagrama da Figura 18, tem-se que:

Semicírculo A: observado na parte de alta frequência é característico das propriedades elétricas e dielétricas específicas (condutividade σ e permissividade dielétrica ϵ) do material.

Semicírculo B: observado a frequências intermediárias geralmente é interpretado como a contribuição dos contornos de grão. Numa abordagem mais abrangente, as relaxações nesta faixa de frequência são interpretadas como a resposta iônica devido a defeitos microestruturais do material (contorno de grão, poros, trincas).

Semicírculo C: característico de fenômenos que ocorrem nas interfaces eletrodo-amostra, em específico acúmulo de portadores iônicos na interface.

3.2.5.5 Parâmetros elétricos e dielétricos

Para cada semicírculo, processo de polarização, observado nos diagramas de impedância (Fig. 13 e 14), podem ser extraídos os seguintes parâmetros físicos resistência (R), capacitância (C) e frequência de relaxação (f_0):

Resistência R: calculada através da diferença entre os pontos de intersecção do semicírculo com o eixo dos reais ou pelo ajuste dos dados.

Capacitância C: calculada utilizando a relação $f_0 = 1 / 2\pi RC$.

Frequência de Relaxação (f_0): frequência do ponto de máximo do semicírculo de impedância, no qual são válidas as relações (49) e (50).

$$\omega_0 \tau = 1 \quad (49)$$

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (50)$$

onde $\tau = RC$ é o tempo de relaxação do material e ω_0 é a frequência angular de relaxação.

3.2.5.6 Definição dos semicírculos no diagrama de impedância

A definição dos semicírculos no diagrama de impedância pode ser analisada em função da frequência de relaxação de cada material que compõe o sistema. Considerando dois semicírculos consecutivos, no qual f_0^1 é a frequência de relaxação do semicírculo a mais alta frequência e f_0^2 é a frequência de relaxação do semicírculo a mais baixa frequência, tem-se:

a) Semicírculos são sobrepostos em certo grau se $\frac{f_0^1}{f_0^2} < 10^3$ mostrado, como exemplo,

na Figura 19.

.

A Fig. 19 a) mostra o diagrama de impedância normalizado pelo fator geométrico, no qual os pontos representam os dados experimentais e a linha cheia representa o ajuste teórico. A Fig. 19 b) mostra o diagrama de Bode associado ao ângulo de fase em função da frequência de medida, ambas para óxido de ferro dopado com cobalto a 200°C.

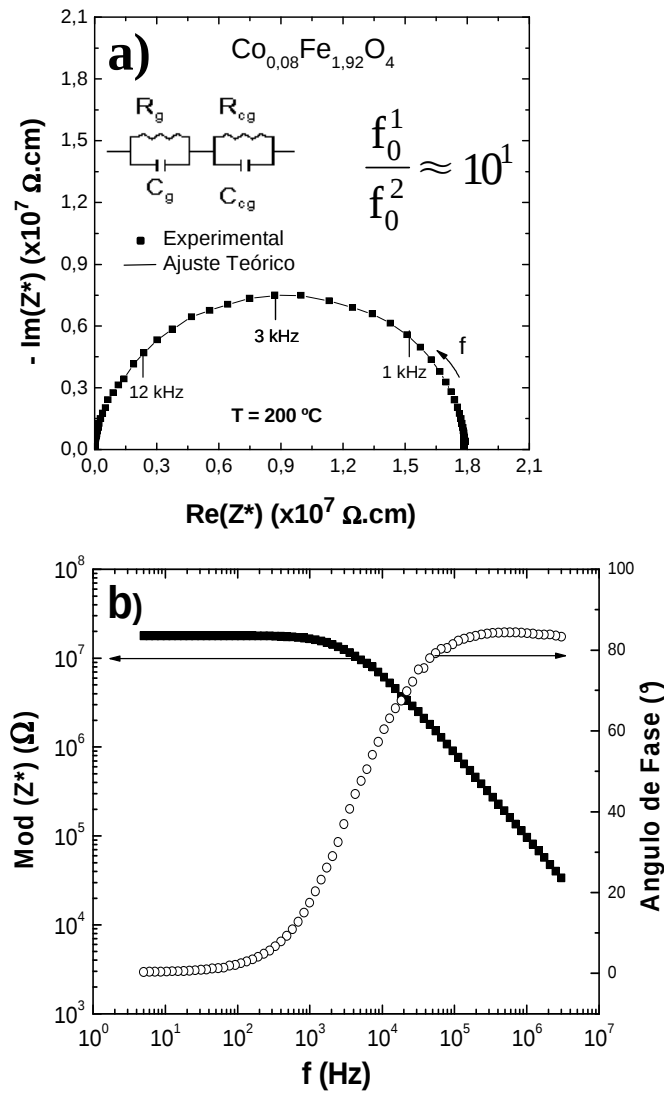


Figura 19 – a) Diagrama de impedância e b) diagrama de Bode associado ao ângulo de fase em função da frequência de medida. Ambos os diagramas para o óxido de ferro dopado com cobalto.

De acordo com a Fig. 19 a) aparentemente o diagrama de impedância apresenta somente um semicírculo rebaixado. Em óxidos a impedância do sistema é a soma da contribuição do grão e do contorno de grão, mas para a temperatura de medida não sendo possível identificar os semicírculos associados a cada contribuição. O diagrama de Bode mostrado na Fig. 19 b) apresenta apenas uma região de decréscimo evidenciando a presença de apenas uma contribuição no sistema.

b) Semicírculos são definidos se $\frac{f_0^1}{f_0^2} \geq 10^3$ como mostrado na Figura 20, como

exemplo

A Fig. 20 a) mostra o diagrama de impedância normalizado pelo fator geométrico, no qual os pontos representam os dados experimentais e a linha cheia representa o ajuste teórico. A Fig. 20 b) mostra o diagrama de Bode associado ao ângulo de fase em função da frequência de medida, ambas para óxido de ferro a 100°C.

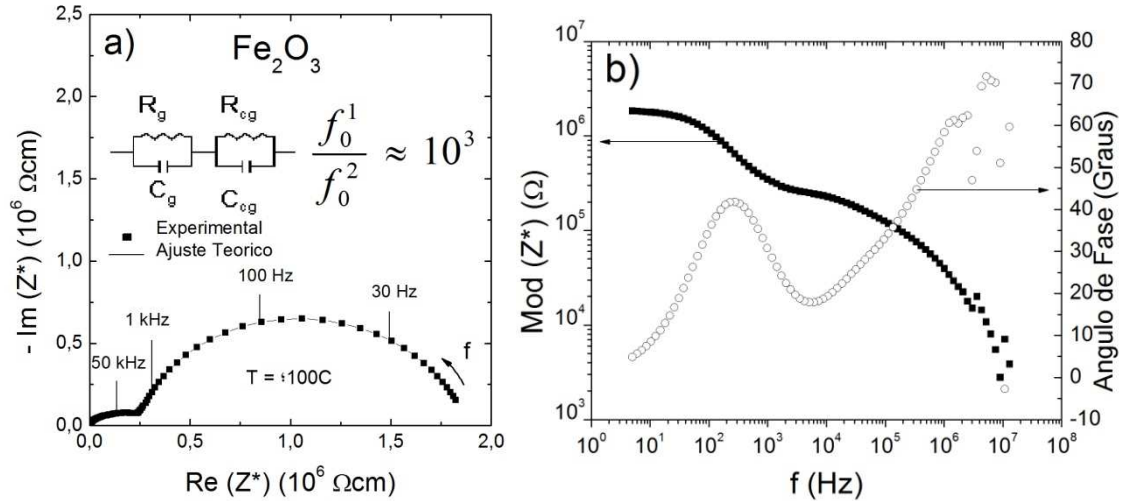


Figura 20 – a) Diagrama de impedância e b) diagrama de Bode associado ao ângulo de fase em função da frequência de medida. Ambos os diagramas para o óxido de ferro.

De acordo com a Fig. 20 a) o diagrama de impedância apresenta dois semicírculos rebaixados, sendo que o semicírculo a alta frequência está associado ao grão com frequência de relaxação $f_0^1 = 64 \text{ kHz}$ e o semicírculo a baixa frequência está associado ao contorno de grão, com frequência de relaxação $f_0^2 = 75 \text{ Hz}$. O diagrama de Bode mostrado na Fig. 20 b) apresenta duas regiões de decréscimo, indicando a presença de duas contribuições no sistema.

3.2.5.7 Cálculo da permissividade dielétrica de nanopartículas

Método para estimar as propriedades dielétricas da partícula envolve a capacidade de condução de um fluido viscoso como butoxietanol, contendo partículas suspensas no sistema de duas fases, seguindo o modelo teórico de aplicação baseado no método das misturas. Em

particular, a equação de Lorentz-Lorenz permite a estimativa da constante dielétrica efetiva ϵ_{eff} de dois componentes, compostos por uma distribuição uniforme de partículas esféricas com constante dielétrica ϵ_1 e fração volumétrica x_1 , em um meio hospedeiro de constante dielétrica ϵ_2 , de acordo com a equação (51):¹⁰¹

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_2}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_2} = x_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (51)$$

Em fluidos viscosos as partículas estão dispersas, então a equação de Lorentz-Lorenz poderia ser utilizada. Usando líquidos com uma alta constante dielétrica ϵ_2 resultará em uma maior exatidão na estimativa de ϵ_1 para partículas com alta constante dielétrica (>1000) como as ferroelétricas. Medidas dielétricas utilizando-se fluidos viscosos são conduzidas em altas variações de frequências (10 – 20MHz) de forma a garantir baixas perdas dielétricas, sendo a teoria média efetiva (como a equação de Lorentz-Lorenz) pode ser aplicada. Entretanto, diversos fatores afetam a confiabilidade das medidas usando fluidos viscosos, como interação partícula-partícula, aglomeração e sedimentação das mesmas. Por consequência, o modelo teórico deve ser modificado de forma a introduzir outros parâmetros baseados no contorno e no tamanho da partícula, para minimizar os desvios do fluido viscoso de um sistema ideal.

A espectroscopia de Impedância é um método adequado para investigar as propriedades dos materiais, em particular de sistemas multifásicos. O objetivo da aplicação desta técnica de espectroscopia é acessar um método viável para medir-se a constante dielétrica de partículas suspensa em líquido apropriado. Assim, considera-se a conexão entre fluido e partículas em série ou paralelo.¹⁰¹ A resposta é considerada como sendo associada a uma combinação de circuitos elétricos equivalentes, em geral dois circuitos RC em paralelo (Resistência – Capacitância) ligados em série. Esta abordagem é similar à adotada para cerâmicas considerando-se as contribuições de grão e contorno de grão.

As medidas dielétricas foram realizadas em um analisador de impedância da Novocontrol, Alpha-N High Resolution Dielectric Analyzer, interfaciado com um computador. Este analisador permite a medida de módulo de impedância compreendida entre $0,01 \, \Omega$ a $200 \times 10^{12} \, \Omega$ com uma precisão de 0,01 %. O intervalo de frequência utilizada é compreendido entre 3×10^{-6} e $2,0 \times 10^7$ Hz. A cela de medida utilizada para a caracterização dielétrica foi desenvolvida no LaCCeF e possui uma geometria cilíndrica formando um capacitor do tipo coaxial. A cela é constituída por um conjunto de peças de inox e em nylon. Em inox são constituídos a cúpula no formato de um copo, o eletrodo externo, o eletrodo interno e o anel de guarda, responsável pelo aterramento. Em nylon constituem a base para o eletrodo interno, a tampa da cela e dois anéis de isolamento acoplado ao anel interno e ao anel de guarda. Este periférico possibilita a caracterização de uma ampla gama de compostos, envolvendo líquidos polares e apolares com alta e baixa viscosidade, suspensões líquido-partícula, entre outros. O desenvolvimento e validação do periférico de caracterização elétrica e dielétrica podem ser encontrados no APÊNDICE A.⁸⁰

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE TÉRMICAS DOS SISTEMAS $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ E $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co)

4.1.1 Análise termogravimétrica (TG) dos pós precursores dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co)

A Figura 21 mostra a curva termogravimétrica e a curva da derivada primeira (DTG) da perda de massa dos pós precursores dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co), desde à temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A Fig. 21 a), b), c) e d) mostram a evolução da perda de massa do precursor dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co) com a temperatura. A perda de massa diminui com o aumento da temperatura, mostrando uma perda total variando de 15,56 a 20,81%, entre à temperatura ambiente e 1000 °C, para os sistemas investigados. Tal redução é compatível com a eliminação da fração orgânica dos pós precursores. No intervalo de temperatura investigado existem três regiões principais com perdas de massa distintas, identificadas na curva DTG. A primeira região, entre 52,2 e 58,7 °C, está associado à eliminação de H_2O . A segunda região, em torno de 250 °C, pode ser relacionada com a eliminação de moléculas de CO e CO_2 associadas à decomposição dos carbonatos, utilizados como reagentes de partida. A terceira região, entre 685,2 e 838,1 °C, possivelmente está associado ao início da evolução das fases, sendo fornecida nessa região a energia necessária para a formação da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Acima deste intervalo de temperatura nenhuma perda

de massa e nenhum efeito térmico podem ser observados, indicando que não há mais decomposição do pó precursor.¹⁰

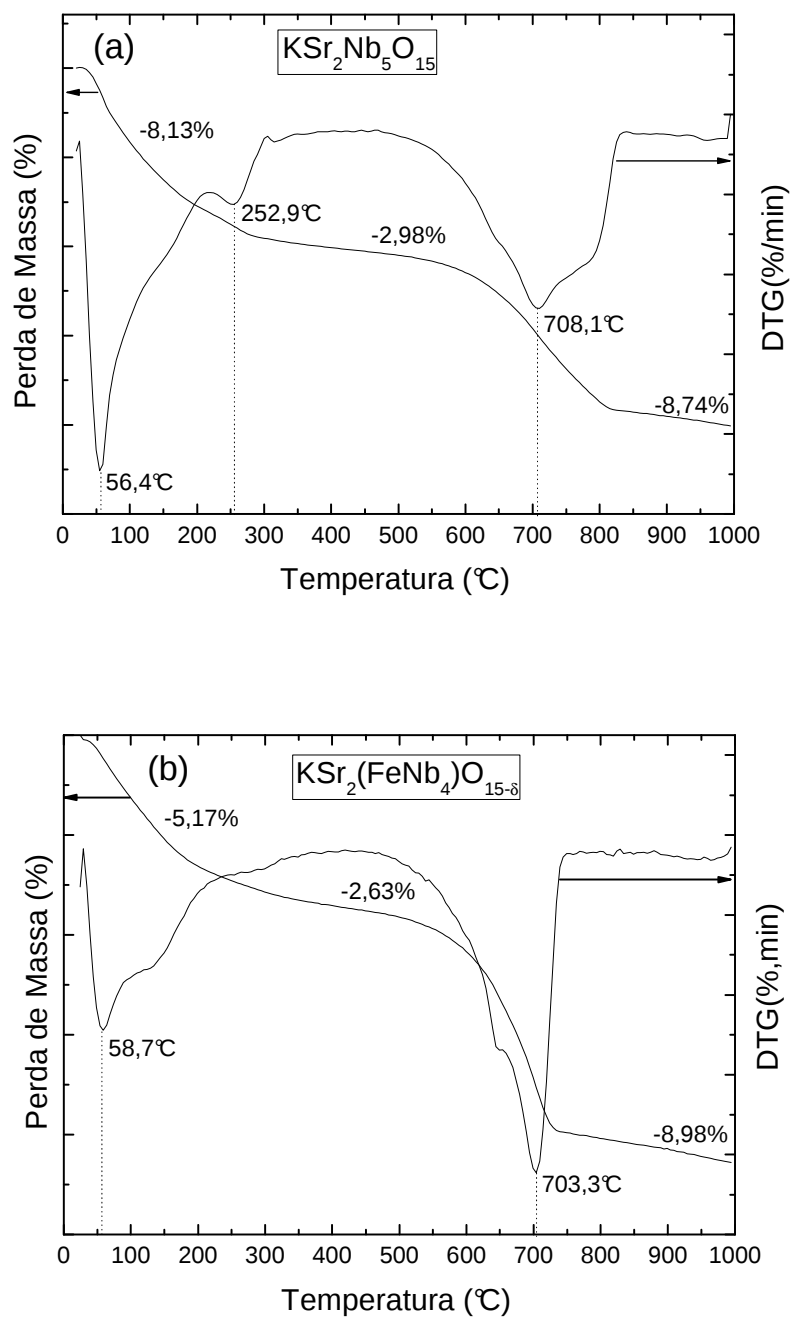


Figura 21 – Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para os precursores dos sistemas: (a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e (b) $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

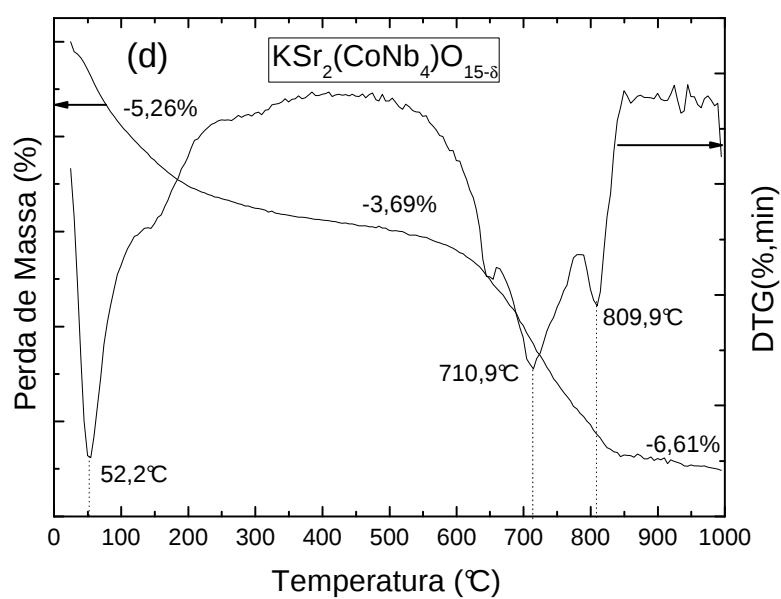
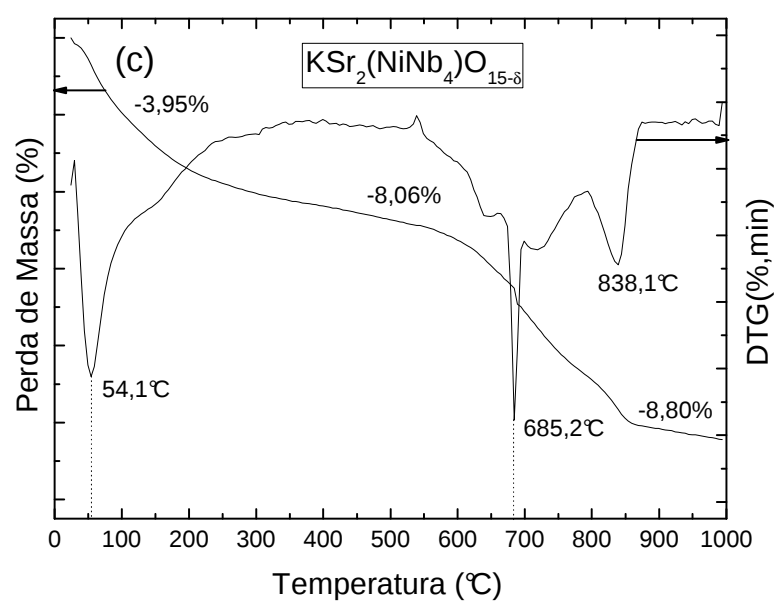


Figura 21 – Curva termogravimétrica (TG) e derivada da perda de massa (DTG) para os precursores dos sistemas : (c) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e (d) $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

4.1.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) dos pós precursores dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co)

A Figura 22 mostra as curvas calorimétrica obtidas a partir das medidas de (DSC) dos pós precursores dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co), desde à temperatura ambiente até 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As Figs. 22 a), b), c) e d), mostram processos endotérmicos no intervalo entre 25 e 250 °C, com picos posicionados entre as temperaturas de 75 a 96°C. Estes processos podem estar relacionados à eliminação de moléculas de água, bem como de CO e CO₂ associados à decomposição do material orgânico do pó precursor. Geralmente, a eliminação de moléculas de água durante a decomposição térmica dos pós precursores, é evidenciada por um ou mais picos endotérmicos, onde a magnitude depende dos processos de síntese.¹⁰ Estes processos estão de acordo com os dados obtidos a partir das curvas termogravimétrica (TG) dos pós precursores dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co) (item 4.1.1). O processo exotérmico de formação da fase cristalina do óxido niobato de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) não foi possível de ser identificado pelas curvas DSC, uma vez que as medidas foram realizadas até 600 °C, temperatura máxima de medida do equipamento utilizado no Departamento de Física, Química e Biologia.

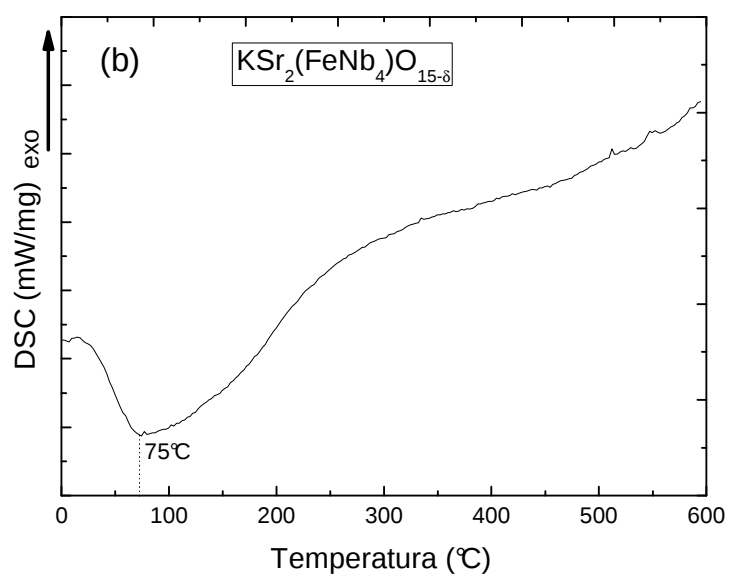
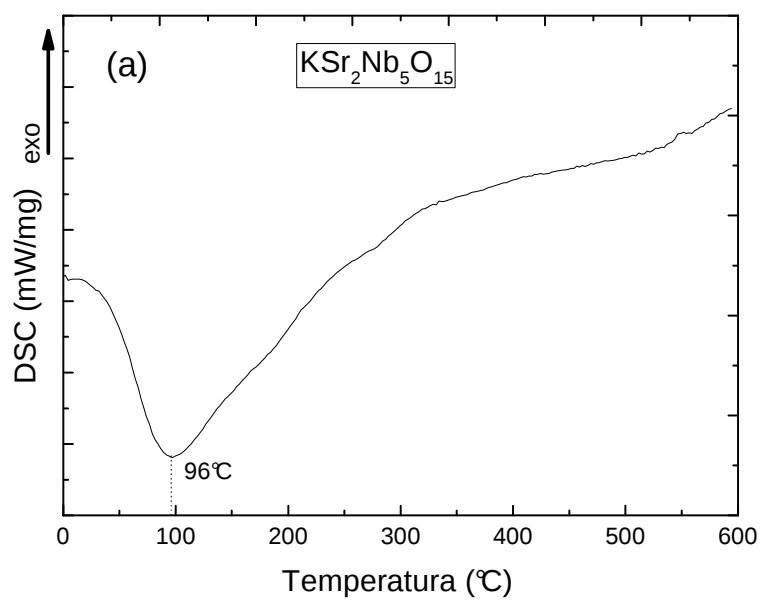


Figura 22 – Curva calorimétrica (DSC) para os pós precursores dos sistemas: (a) $\text{K}_2\text{SrNb}_5\text{O}_{15}$ e (b) $\text{K}_2\text{Sr}(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

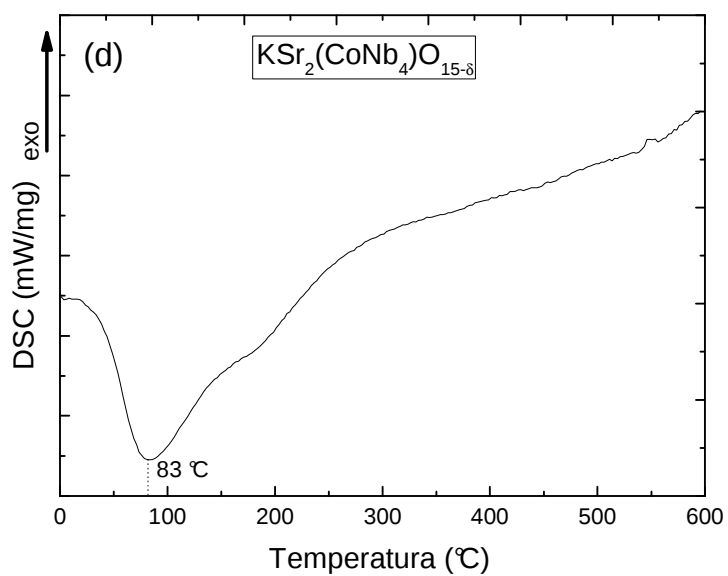
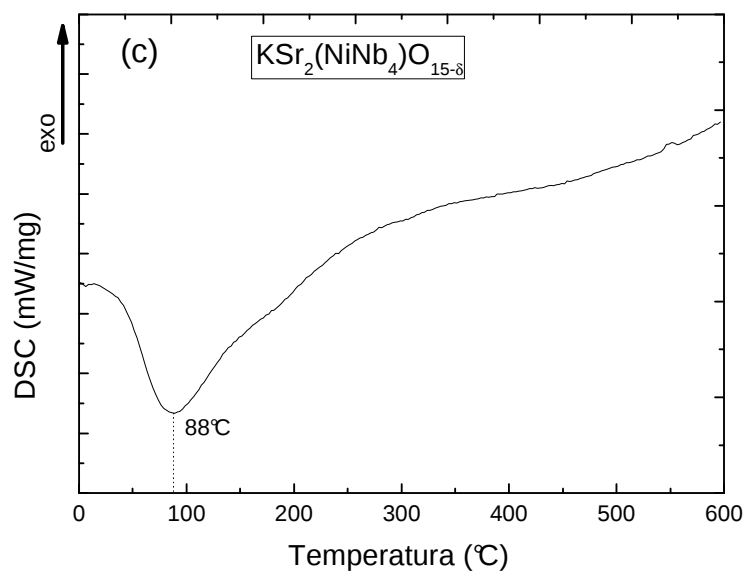


Figura 22 – Curva calorimétrica (DSC) para os pós precursores dos sistemas: (c) $\text{K Sr}_2 (\text{Ni Nb}_4) \text{O}_{15-\delta}$ e (d) $\text{K Sr}_2 (\text{Co Nb}_4) \text{O}_{15-\delta}$.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

A identificação das ligações químicas, a formação da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e a evolução da cristalinidade foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, obtidos via Moagem de Alta Energia, calcinada em diferentes temperaturas e tempos, são mostrados na Figura 23.

A Fig. 23 mostra os espectros de infravermelho característicos da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Pode-se observar bandas de absorção associadas à ligação Nb–O em torno de 700 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento do tipo simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}), respectivamente. Uma banda de absorção específica da ligação O–Nb–O pode ser observada em torno de 700 cm^{-1} . Na região entre 860 a 840 cm^{-1} observa-se bandas específicas da deformação δ (O–C=O).

A maior parte das bandas mostradas entre 1250 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} na Figura 23 (a), abaixo de 800°C , provavelmente estão associadas às vibrações pertencentes às moléculas orgânicas formadas durante o processo de síntese e perdem intensidade com o aumento da temperatura de calcinação. Abaixo de 600°C , Fig. 23 (a), a fase possui diversas bandas associadas a ligação $\nu_s(\text{C-C})$, $\nu_s(\text{C-O})$ e $\nu_s(\text{C=O})$, o que indica que a fração orgânica ainda não foi eliminada totalmente. Porém, as bandas associadas a fração orgânica são reduzidas com o aumento da temperatura de calcinação.

Na região de 500 a 1000 cm^{-1} estão localizadas as bandas características dos niobatos, no qual encontram-se as ligações nióbio-oxigênio (Nb–O) e pode-se observar que a largura do conjunto de bandas reduz com o aumento da temperatura, principalmente acima de 800°C, indicando o aumento do grau de simetria da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

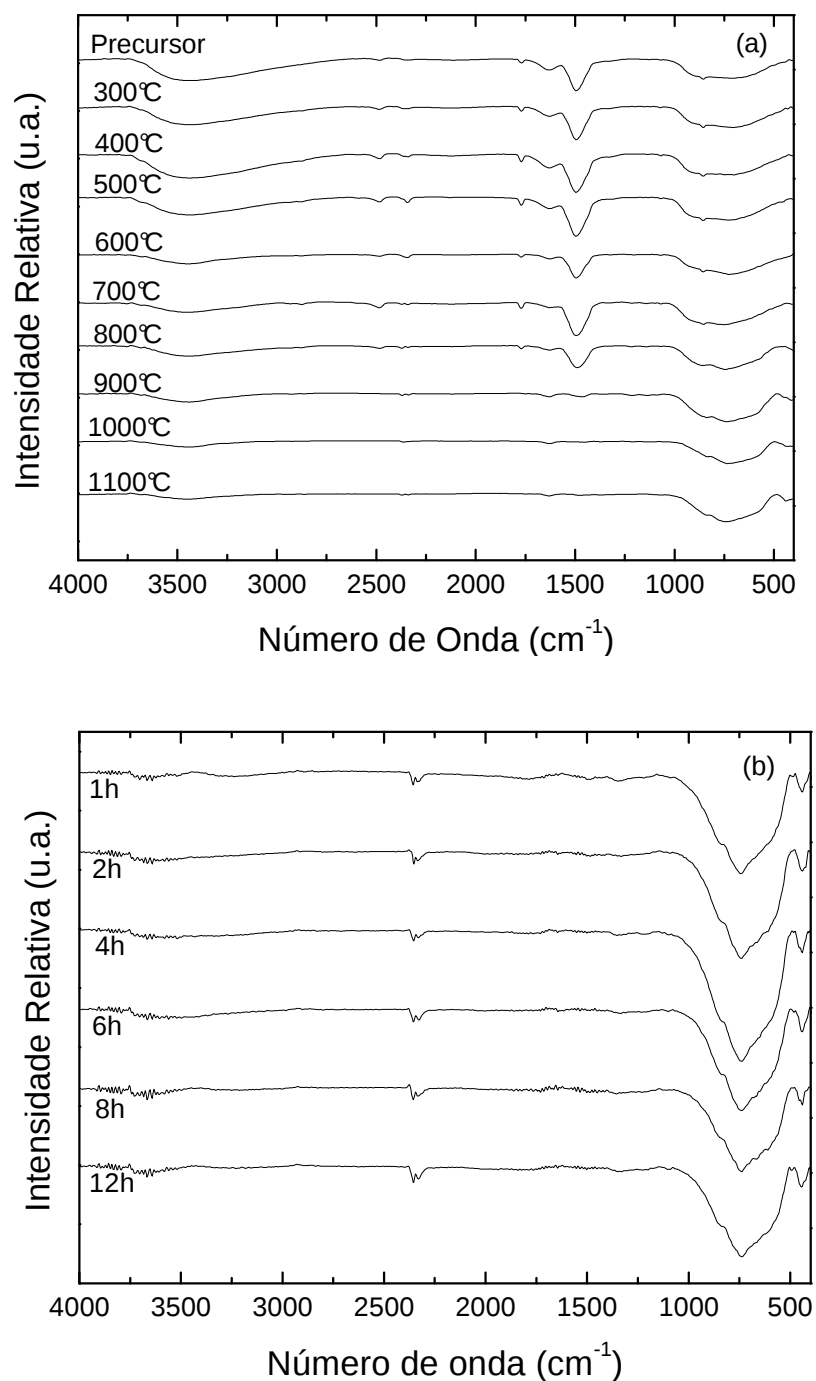


Figura 23 – Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os pós precursores da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. (a) calcinados nas temperaturas de 300°C a 1100°C por 1h. (b) 1150°C em diversos tempos.

As atribuições das bandas de absorção referentes à região entre 4000 e 400 cm^{-1} estão listadas na Tabela 18.

Tabela 18 – Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ após tratamento térmico em diversas temperaturas e tempos.¹⁰²

Bandas de absorção (cm^{-1})	Atribuição
400-550	ν_{as} (Nb-O), ν_{s} (C-C)
690-720	ν_{s} (O-Nb-O)
860-865	δ (O-C=O)
900-915	ν_{s} (C-C), ν_{s} (C-O)
1070 - 1075	ν_{s} (C-O)
1300 a 1700	$[\nu_{\text{s}}$ (C=O), ν_{s} (C-O)] _{Adsorvido}
2300 a 2500	ν_{s} (C=O)
3000 a 3800	$[\nu_{\text{s}}$ (O-H)] _{Adsorvido}

* ν_{s} indica estiramento simétrico, ν_{as} estiramento assimétrico e δ deformação.

De acordo com a Fig. 23, na região entre 1300 a 1700 cm^{-1} ocorre uma diminuição do número de bandas associadas à ligações carbônicas C-H, C-O e C=O com a evolução da temperatura de calcinação, principalmente para as amostras tratadas termicamente acima de 800 °C. Em todas as amostras investigadas observou-se um conjunto de bandas próximas a 2500 cm^{-1} , associadas ao estiramento simétrico do dióxido de carbono ν_{s} (C=O), presente na atmosfera de medida. As bandas acima de 2800 cm^{-1} são referentes ao estiramento simétrico das moléculas de vapor de água ν_{s} (O-H) e monóxido de carbono adsorvido na estrutura.

Através dos espectros de absorção no infravermelho foi possível acompanhar a redução das bandas referentes aos compostos orgânicos e um aumento da simetria do material, em função da temperatura de calcinação. Em temperaturas elevadas, observa-se a persistência de algumas bandas de pequena intensidade relacionada a grupos carbônicos

adsorvidos nas amostras. O aumento do tempo de calcinação pode ser uma alternativa para a eliminação destes compostos, bem como a utilização de atmosfera de nitrogênio no tratamento térmico das amostras.

4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para o sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$

A identificação das ligações químicas, a formação da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e a evolução da cristalinidade foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtidos via Moagem de Alta Energia, calcinado a 1100°C em vários tempos, são mostrados na Figura 24.

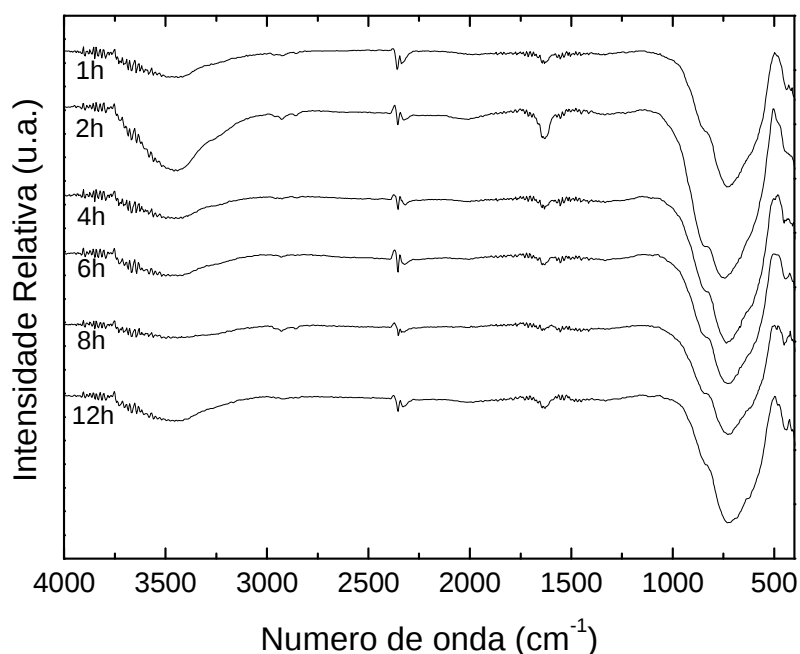


Figura 24 – Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os pós precursores do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ calcinados a 1100°C em diversos tempos.

A atribuição tentativa das bandas é listada na Tabela 19. As bandas mais estreitas e de baixa intensidade deslocam-se para a região de 440 e 414 cm^{-1} . Essas bandas são atribuídas ao estiramento (Nb-O).¹⁰³ A banda larga e assimétrica de média intensidade na região de 725 cm^{-1} , observada no espectro do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fig.23), desloca-se para a região de 712 cm^{-1} no espectro do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ (Fig. 24), enquanto que a banda na região de 667 cm^{-1} quase não se altera com a adição de cátions ferro, sendo observada a 668 cm^{-1} no espectro do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. As bandas na região entre 712 e 667 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento simétrico (Nb-O-Nb).¹⁰⁴ O deslocamento dessas bandas para a região de menor número de onda no $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ implica em um aumento do caráter covalente da ligação Nb-O-Nb.⁸ O estiramento (Nb-O), associado à ligação do nióbio com o oxigênio apical, é observado na região de maior número de onda para o $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ (850 cm^{-1}), quando comparado com o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (838 cm^{-1}), indicando um aumento do comprimento da ligação Nb-O.

Tabela 19 – Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ após tratamento térmico em diversos tempos.¹⁰²

Bandas de absorção (cm^{-1})	Atribuição
400-550	ν_{as} (Nb-O), ν_{s} (C-C)
690-720	ν_{s} (O-Nb-O)
900-915	ν_{s} (C-C), ν_{s} (C-O)
400-500	ν_{s} (Fe-O)
1300 a 1700	$[\nu_{\text{s}}$ (C=O), ν_{s} (C-O)] _{Adsorvido}
2300 a 2500	ν_{s} (C=O)
3000 a 3800	$[\nu_{\text{s}}$ (O-H)] _{Adsorvido}

* ν_{s} indica estiramento simétrico, ν_{as} estiramento assimétrico e δ deformação.

De acordo com a Fig. 24, na região entre 1300 a 1700 cm^{-1} ocorre uma diminuição do número de bandas associadas às ligações carbônicas C-H, C-O e C=O com o aumento do

tempo de tratamento térmico. Em todas as amostras investigadas observou-se um conjunto de bandas próximas a 2500 cm^{-1} associadas ao estiramento simétrico do dióxido de carbono ν_s (C=O) presente na atmosfera de medida. As bandas acima de 2800 cm^{-1} são referentes ao estiramento simétrico das moléculas de vapor de água ν_s (O-H) e monóxido de carbono adsorvido na amostra.

4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para o sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$

A identificação das ligações químicas, a formação da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e a evolução da cristalinidade foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtidos via Moagem de Alta Energia, calcinado a 1100°C em vários tempos, são mostrados na Figura 25.

A Fig. 25 mostra as bandas de absorção associadas à ligação Nb–O em torno de 700 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento do tipo simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}), respectivamente. Uma banda de absorção específica da ligação O–Nb–O pode ser observada em torno de 700 cm^{-1} . Na região de 500 a 1000 cm^{-1} estão localizadas as bandas características dos niobatos no qual encontram-se as ligações nióbio-oxigênio (Nb–O) com o aumento do tempo de tratamento térmico, observa-se uma grande redução da largura média do conjunto de bandas, indicando o aumento do grau de simetria da fase.

As atribuições das bandas de absorção referentes à região entre 4000 e 400 cm^{-1} estão listadas na Tabela 20.

Tabela 20 – Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-8}$ após tratamento térmico em diversos tempos.¹⁰²

Bandas de absorção (cm^{-1})	Atribuição
400-550	$\nu_{\text{as}}(\text{Nb-O})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-C})$
690-720	$\nu_{\text{s}}(\text{O-Nb-O})$
900-915	$\nu_{\text{s}}(\text{C-C})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$
400-500	$\nu_{\text{s}}(\text{Ni-O})$
1300 a 1700	$[\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})]_{\text{Adsorvido}}$
2300 a 2500	$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$
3000 a 3800	$[\nu_{\text{s}}(\text{O-H})]_{\text{Adsorvido}}$

* ν_{s} indica estiramento simétrico, ν_{as} estiramento assimétrico e δ deformação.

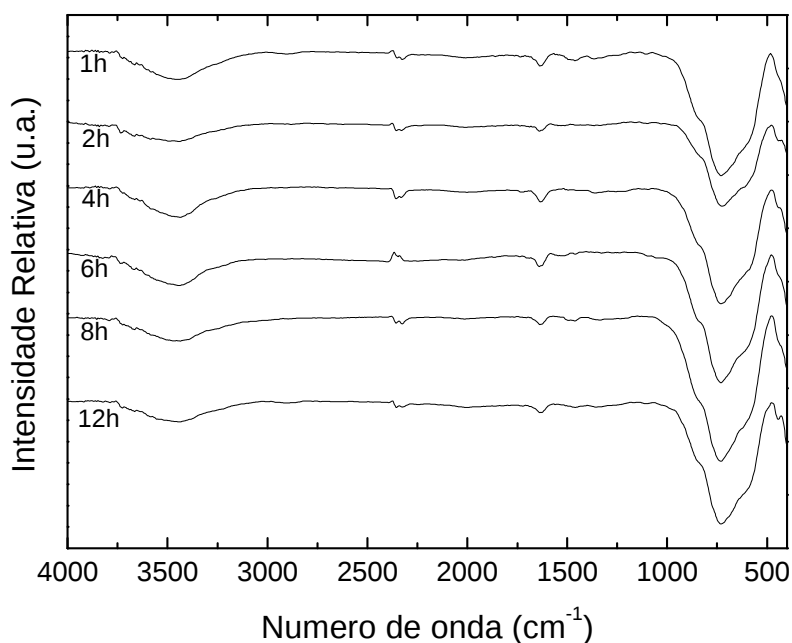


Figura 25 – Espectros de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os pós precursores do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-8}$ calcinados a 1100°C em diversos tempos.

De acordo com a Fig. 25, na região entre 1300 a 1700 cm^{-1} ocorre uma diminuição do número de bandas associadas à ligações carbônicas C-H, C-O e C=O com a evolução do

tempo de tratamento térmico. Em todas as amostras investigadas observou-se um conjunto de bandas próximas a 2500 cm^{-1} associadas ao estiramento simétrico do dióxido de carbono ν_s (C=O) presente na atmosfera de medida, de intensidade menor aquela observada para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. As bandas acima de 2800 cm^{-1} são referentes ao estiramento simétrico das moléculas de vapor de água ν_s (O-H) e monóxido de carbono adsorvido na amostra.

4.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para o sistema $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$

A identificação das ligações químicas, a formação da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e a evolução da cristalinidade foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtidos via Moagem de Alta Energia, calcinado a 1100°C em vários tempos, são mostrados na Figura 26.

Na região de 500 a 1000 cm^{-1} estão localizadas as bandas características dos niobatos no qual encontram-se as ligações nióbio-oxigênio (Nb–O). Pode-se observar na Fig. 26 uma diminuição das intensidades das bandas de absorção associadas à ligação Nb–O em torno de 700 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento do tipo simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}), respectivamente, com o tempo de tratamento térmico.

As atribuições das bandas de absorção referentes à região entre 4000 e 400 cm^{-1} estão listadas na Tabela 21.

Tabela 21 – Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ após tratamento térmico em diversos tempos.¹⁰²

Bandas de absorção (cm^{-1})	Atribuição
400-550	$\nu_{\text{as}} (\text{Nb-O})$, $\nu_{\text{s}} (\text{C-C})$
690-720	$\nu_{\text{s}} (\text{O-Nb-O})$
860-865	$\delta (\text{O-C=O})$
900-915	$\nu_{\text{s}} (\text{C-C})$, $\nu_{\text{s}} (\text{C-O})$
1070 - 1075	$\nu_{\text{s}} (\text{C-O})$
1300 a 1700	$[\nu_{\text{s}} (\text{C=O}), \nu_{\text{s}} (\text{C-O})]_{\text{Adsorvido}}$
2300 a 2500	$\nu_{\text{s}} (\text{C=O})$
3000 a 3800	$[\nu_{\text{s}} (\text{O-H})]_{\text{Adsorvido}}$

* ν_{s} indica estiramento simétrico, ν_{as} estiramento assimétrico e δ deformação.

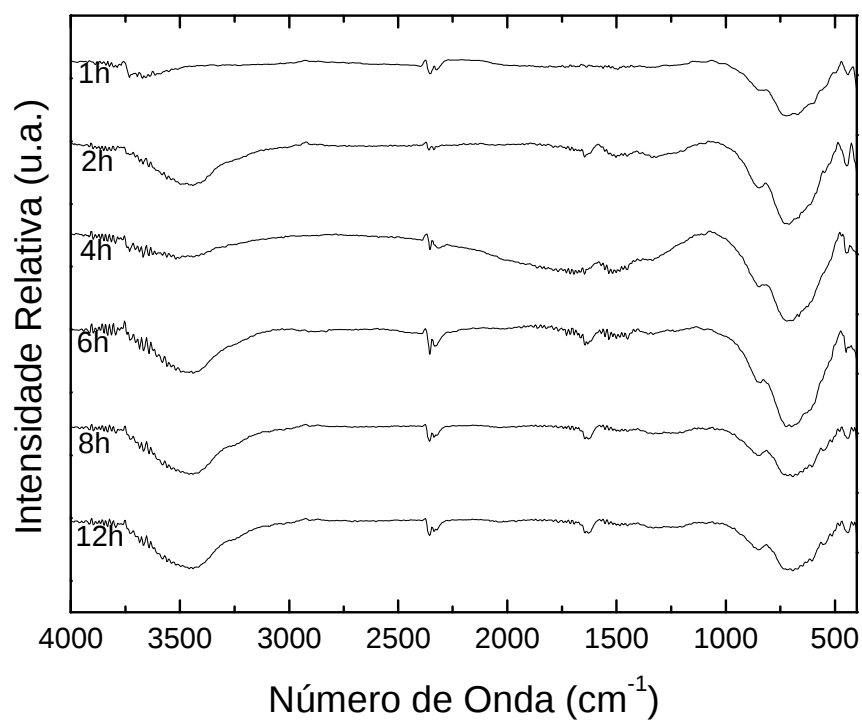


Figura 26 – Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os pós precursores do $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ calcinados a 1100°C em diversos tempos.

De acordo com a Fig. 26, na região entre 1300 a 1700 cm^{-1} ocorre uma diminuição do número de bandas associadas à ligações carbônicas C–H, C–O e C=O com a evolução do tempo de tratamento térmico. Em todas as amostras investigadas observou-se um conjunto de bandas próximas a 2500 cm^{-1} associadas ao estiramento simétrico do dióxido de carbono ν_s (C=O) presente na atmosfera de medida, de intensidade maior a observada para a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. Como observado em todas as amostras investigadas, as bandas acima de 2800 cm^{-1} também apresentam um aumento de intensidade com o tempo de tratamento térmico, e podem ser atribuídas ao estiramento simétrico das moléculas de vapor de água ν_s (O–H) e monóxido de carbono adsorvido na amostra.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS SISTEMAS $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ E $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co) POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

4.3.1 Análise por Difração de Raios X do Pó Precursor de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Tratado Termicamente a Várias Temperaturas.

As Figuras 27 e 28 mostram os difratogramas de raios X obtidos para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a várias temperaturas durante 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

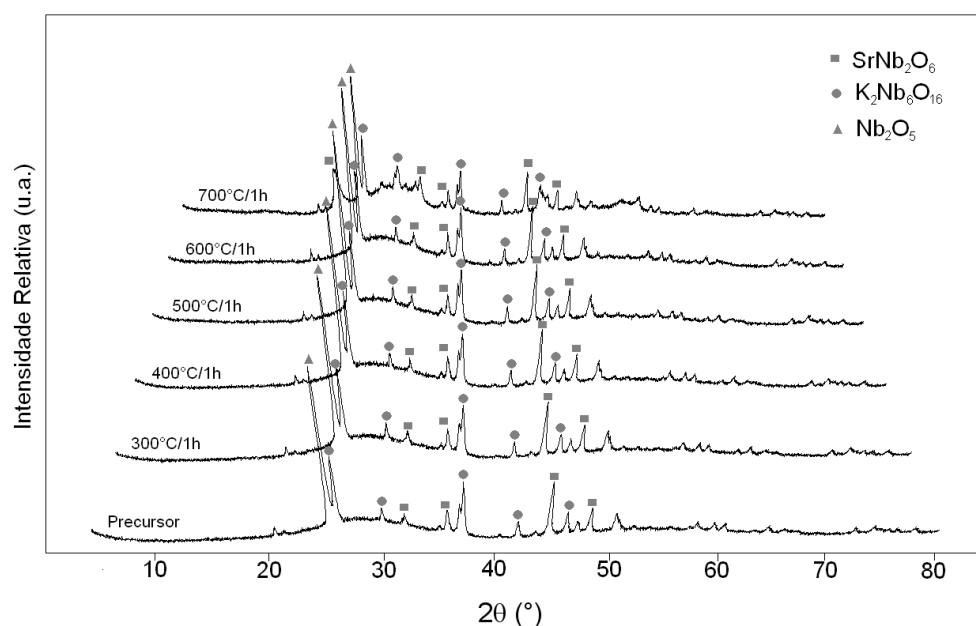


Figura 27 – Difratogramas de raios X do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do pó precursor tratado termicamente a 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600°C e 700°C por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

A Figura 27 mostra que o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN), tratado termicamente até 700 °C, exibe a presença de três fases (SrNb_2O_6 – FICHA JCPDS: 37-1039, $\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{16}$ – FICHA JCPDS: 28-0788 e Nb_2O_5 FICHA JCPDS: 19-0862).⁸⁵ Essas fases são precursoras da

fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e, surgem a partir da formação de novos núcleos cristalino e de um maior ordenamento estrutural com o tratamento térmico.

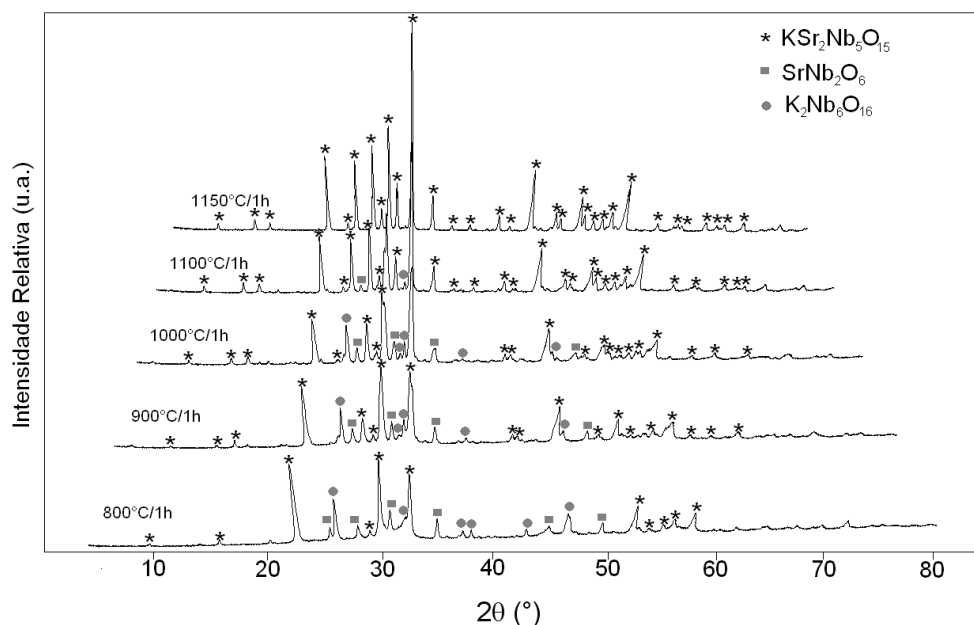


Figura 28 – Difratomogramas de raios X do precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente entre 650°C a 1150°C, por 1 hora em atmosfera de oxigênio.

A partir de 800° C observa-se uma evolução gradativa da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ até 1150°C (Fig. 28), onde obtém-se um sistema monofásico. Esse processo é favorecido pela diminuição de defeitos na rede cristalina, devido principalmente a uma maior homogeneidade estrutural. Isto resulta em um aumento da cristalinidade, que pode ser identificado através da diminuição da largura dos picos de difração, aumento da intensidade e aumento do número de picos.

O difratograma da Figura 28 mostra a formação da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ com estrutura TB de simetria tetragonal. Com o tratamento térmico do pó precursor a 1150°C por 1h os valores das distâncias interplanares, intensidade relativa e 2θ do difratograma experimental coincidem com os valores listados na ficha JCPDS: 34-0108,⁸⁵ referentes a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Nenhuma outra fase secundária foi identificada, mostrando que o composto obtido é monofásico.

4.3.2 Caracterização por Difração de Raios X do Pó Precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Obtido em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico.

A Figura 29 mostra os difratogramas de raios X do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 1150 °C em diferentes tempos de tratamento térmico, em atmosfera de oxigênio.

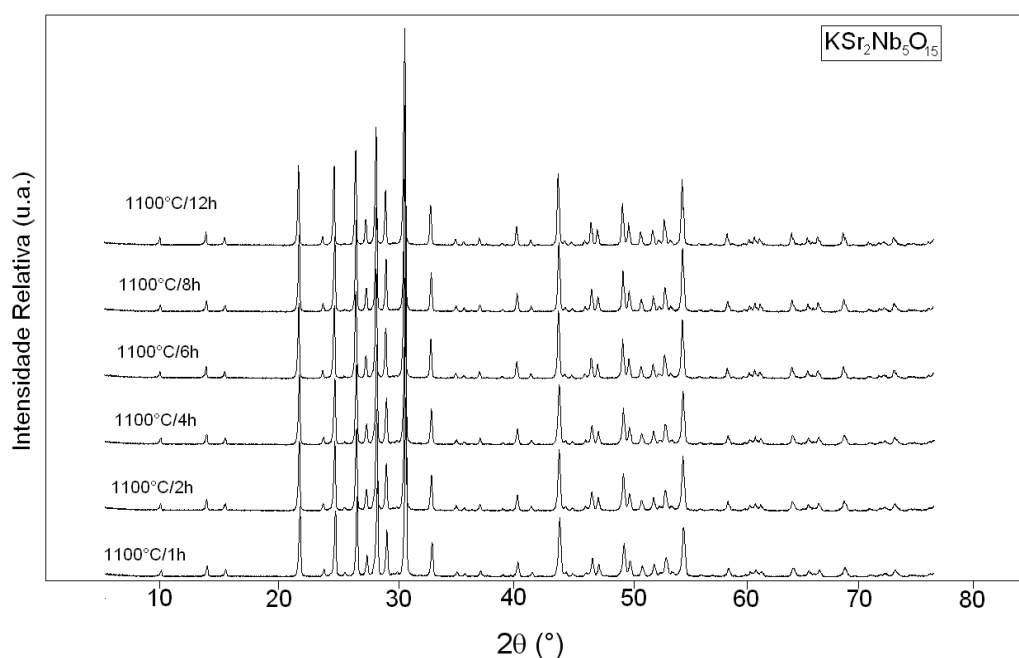


Figura 29 - Difratogramas de raios X do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 1150 °C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.

Os difratogramas de raios X da Figura 29 mostram um aumento na definição dos picos de difração, com o aumento do tempo de tratamento térmico, identificada por uma pequena diminuição no alargamento dos picos de difração, associada com a diminuição da microdeformação da rede e aumento da estabilidade estrutural.⁷⁷ Acima de 12 horas de tratamento térmico não foi observada mudança significativa nos difratogramas de raios X do

pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, identificada pela ficha JCPDS: 34-0108.⁸⁵ 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 (100) com parâmetros de rede: $a = b = 12,461(1) \text{ \AA}$, $c = 3,9431(8) \text{ \AA}$ e volume de cela unitária igual a $V = 612,27 \text{ \AA}^3$.⁸⁵

4.3.3 Refinamento da Estrutura Cristalina do Pó da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ pelo Método de Rietveld

Os parâmetros microestruturais do sistema monofásico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foram determinados pelo método Rietveld, utilizando a plataforma *WinPlotr* da Suite FullProff.⁴⁷ A difração de raios X foi indexada com base na unidade de célula tetragonal. Os refinamentos foram realizados considerando o grupo espacial P4bm (100),⁷⁸ compatível com a regra de existência das reflexões observadas $[(0\ k\ l)\ k = 2n]$. Os principais índices de refinamento obtidos para a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratada termicamente a 1150°C no intervalo de tempo de 1h à 12h, são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22 – Principais índices de refinamento do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, obtido por moagem de alta energia e calcinado a 1150°C por diversos tempos, em atmosfera de oxigênio.

	1h	2h	4h	6h	8h	12h
R_{Bragg} (%)	4,17	3,94	3,91	3,82	3,81	4,15
R_F (%)	3,32	3,02	3,03	3,07	2,95	3,21
cR_p (%)	10,9	10,3	10,4	9,45	9,62	9,51
cR_{wp} (%)	12,7	12,0	12,0	10,9	10,6	10,4
χ^2	4,06	3,67	3,60	3,08	2,96	2,88

De acordo com os dados constantes na Tabela 22, observa-se um aumento na qualidade do refinamento do sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, com o tempo de tratamento térmico, o qual

pode ser aferido a partir do principal índice de qualidade do refinamento: χ^2 . A diminuição dos valores associados ao índice R_{wp} , indica que o tempo de tratamento térmico promove uma aumento na estabilidade estrutural do sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, o que se deve principalmente a diminuição de concentrações de defeitos como vacâncias de oxigênio, bem como ao aumento da ocupação de sítios cristalográficos específicos por seus cátions e ânions estabilizadores.

A Figura 30 mostra, como exemplo, o Gráfico de Rietveld, obtido após refinamento estrutural utilizando o programa FullProf, para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

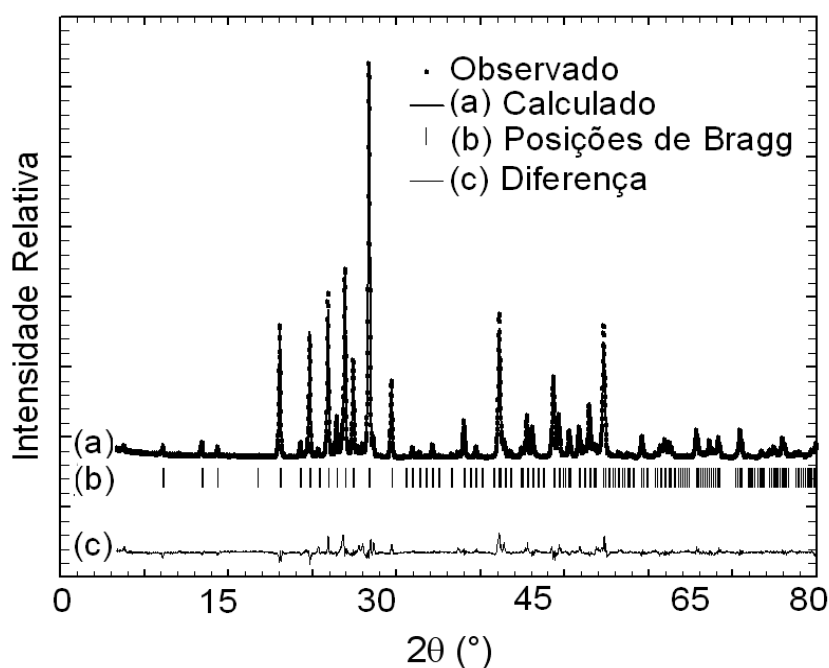


Figura 30 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do óxido niobato de potássio e estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

Uma boa correlação do ajuste do perfil, entre a curva teórica e experimental, foi obtida para o pó precursor calcinado a 1150 °C por 12 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração confirma a formação do pó de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ monofásico e cristalino.

Os dados cristalográficos e os índices R_{Bragg} , R_{F} , cR_{p} e cR_{wp} e χ^2 , obtidos a partir do refinamento, são mostrados na Tabela 23.

Tabela 23 – Dados estruturais e índices de refinamento do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, obtido por moagem de alta energia e calcinado a 1150°C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

Dados Cristalográficos	
Temperatura de Calcinação	1150 °C
Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm (n°100)
a [Å]	12,4534(4)
c [Å]	3,9389(13)
V [Å ³]	610,8715(3)
Peso molecular	918,79
Índices do Refinamento	
Programa	FullProf
Número de reflexões independentes	140
Número de parâmetros independentes	15
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 5
Função para formato de pico ($H^2 = U \tan^2\Theta + V \tan\Theta + W$)	Pseudo-Voigt
U	0,05212
V	-0,04708
W	0,02918
R_{Bragg} (%)	4,15
R_{F} (%)	3,21
cR_{p} (%)	9,51
cR_{wp} (%)	10,4
χ^2	2,88

O melhor refinamento para o pó precursor do sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, tratado termicamente em diversos tempos, foi obtido com cada sítio pentagonal (sítio 4c (x,x+1/2,z)) ocupados por igual quantidade de átomos de K^+ e Sr^{+2} , cada sítio tetragonal (sítio 2a (0,0,z)) totalmente ocupados por íons Sr^{+2} , cada sítio octaedral (sítio 2b (0,1/2,z)) e (sítio 8d (-y+1/2,-x+1/2,z)) totalmente ocupados por íons Nb^{+5} .

4.3.4 Evolução dos parâmetros de rede e volume de cela unitária com o tratamento térmico do Pó Precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

Os parâmetros de rede do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foram determinados a partir do refinamento do perfil dos difratogramas de raios X, utilizando o método de Rietveld.

4.3.4.1 Determinação dos parâmetros de rede e volume de cela unitária para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido em diferentes tempos de tratamento térmico

A Tabela 24 mostra os valores obtidos para os parâmetros cristalográficos do pó precursor do sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 1150 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.

Tabela 24 – Valores de parâmetros de rede e volume de cela do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 1150 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.

<i>Tempo(h)</i>	<i>a [Å]</i>	<i>c [Å]</i>	<i>V [Å³]</i>
1,0	12,4550(7)	3,9370(2)	610,7275(6)
2,0	12,4521(6)	3,9367(19)	610,4019(5)
4,0	12,4530(6)	3,9369(19)	610,5221(5)
6,0	12,4530(4)	3,9378(15)	610,6678(4)
8,0	12,4551(4)	3,9390(14)	611,0535(4)
12,0	12,4534(4)	3,9389(13)	610,8715(3)

A Figura 31 mostra as curvas obtidas para os dados cristalográficos apresentados na Tabela 24.

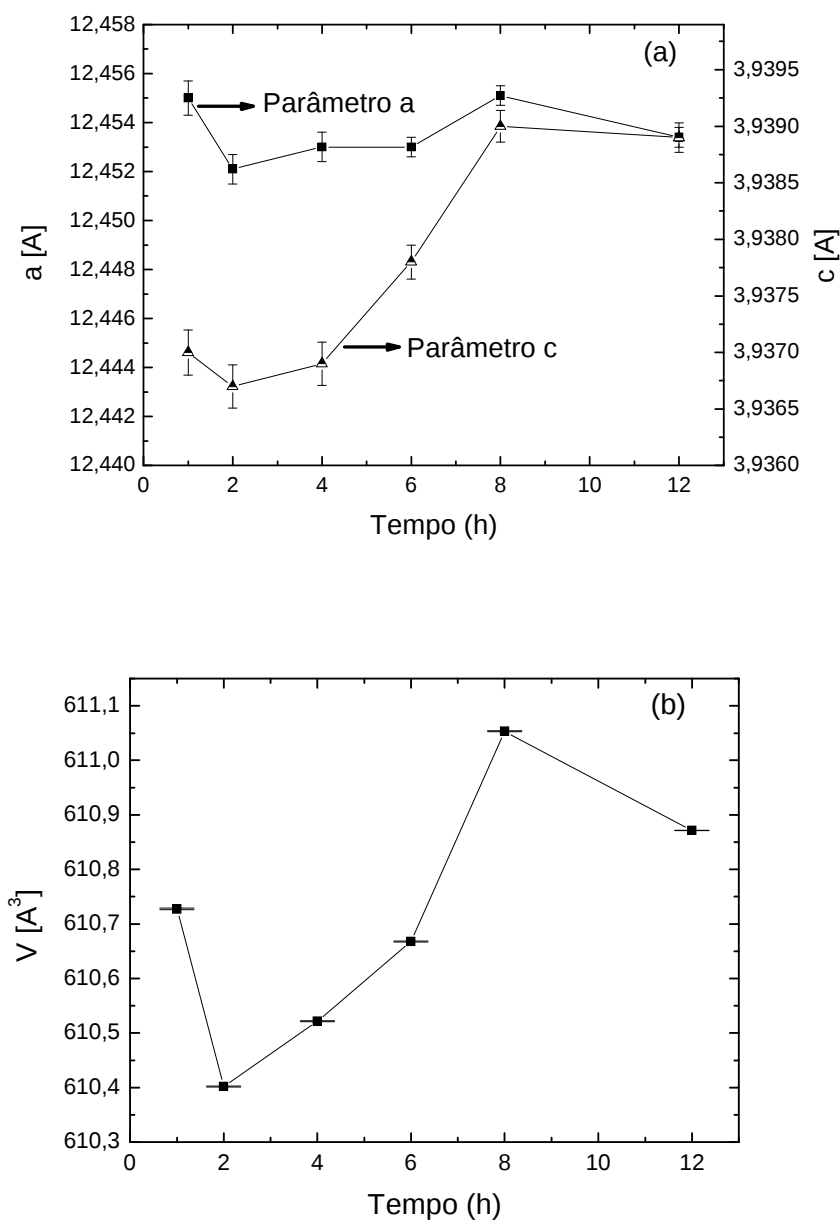


Figura 31 – Evolução dos parâmetros cristalográficos do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido a 1150 °C em diferentes tempos de tratamento térmico: (a) evolução dos parâmetros de rede a e c ; (b) evolução do volume da cela unitária.

O comportamento distinto identificado para evolução dos parâmetros a e c , observado na Figura 31 (a), pode ser associado à ocupação de sítios específicos na estrutura, bem como a um maior deslocamento dos átomos ao longo do eixo c . A partir de 2 horas de tratamento térmico, nota-se que a evolução do volume da cela com a temperatura, mostrado

na Figura 31 (b), aumenta gradualmente até atingir um valor próximo ao encontrado na literatura de $611,95 \text{ \AA}^3$.⁷⁷ O estudo da evolução da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, com o tratamento térmico do pó precursor, permitiu a determinação do melhor parâmetro térmico e cinético para formação de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ monofásico e cristalino.

4.3.5 Determinação do Tamanho médio de Cristalito para o Pó Precursor de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Obtido em Vários Tempos e Temperaturas de Tratamento Térmico

O tamanho médio de cristalito para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi determinado utilizando o programa Jade 8 Plus.⁴⁵ Considerou-se o alargamento da largura média a meia altura (FWHM) dos picos de difração do difratograma experimental. O programa Jade 8 Plus calcula o tamanho médio de cristalito aplicando a equação de Scherrer,⁴³ Os fatores instrumentais foram corrigidos utilizando o padrão de Silício (Si).

4.3.5.1 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito do Pó Precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Tratado Termicamente a várias Temperaturas.

A Tabela 25 mostra os valores de tamanho médio de cristalito para o pó precursor de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado entre 300 e 1150 °C por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

Tabela 25 – Valores de Tamanho Médio de Cristalito obtidos para o pó precursor de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente, em várias temperaturas por 1,0 hora.

<i>Estequiometria</i>	<i>Temperatura (° C)</i>	<i>Tamanho médio de Cristalito (nm)</i>
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	300	46
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	400	47
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	500	45
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	600	50
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	700	35
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	800	53
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	900	40
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1000	43
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1100	60
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1150	75

A Figura 32, mostra a evolução do tamanho médio de cristalito para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, tratado termicamente em várias temperaturas.

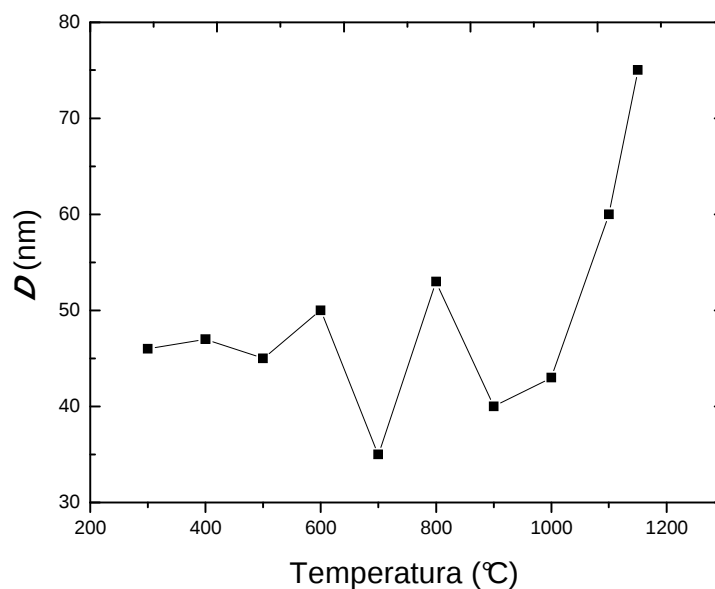


Figura 32 – Evolução do tamanho médio de cristalito do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado entre 300 e 1150 °C, durante 1,0 hora, em atmosfera de oxigênio.

A variação mais acentuada do aumento do tamanho médio de cristalito é observada na região entre 600 e 900 °C. Esta variação pode ser associada a mecanismos difusionais envolvidos no transporte de massa do material (crescimento de cristalito), a baixa homogeneidade estrutural, bem como aos rearranjos estruturais para formação da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

4.3.5.2 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito do Pó Precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Obtido em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico.

A Tabela 26 mostra os valores do tamanho médio de cristalito para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ calcinado a 1150 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.

Tabela 26 – Valores de tamanho médio de cristalito calculados para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em diferentes tempos de tratamento térmico a 1150°C.

<i>Estequiometria</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Tamanho médio de Cristalito (nm)</i>
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1,0	75
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	2,0	78
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	4,0	79
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	6,0	90
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	8,0	94
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	12,0	91

Os dados listados na Tabela 26 são mostrados na Figura 33.

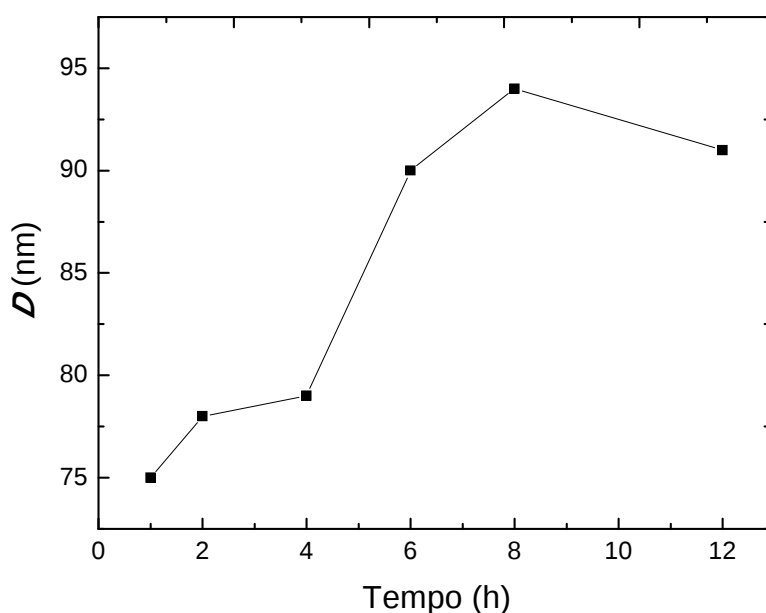


Figura 33 – Evolução do tamanho médio de cristalito do pó precursor do $\text{K Sr}_2 \text{Nb}_5 \text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150°C , em diferentes tempos de tratamento térmico.

A Figura 33 mostra um aumento do tamanho médio de cristalito com o aumento do tempo de tratamento térmico. Uma pequena variação nos valores do tamanho médio de cristalito é observada. Esse comportamento pode estar associado à homogeneidade estrutural e a pequena variação da microdeformação na rede cristalina, a qual está diretamente associada com as variações no tamanho médio de cristalito. A diminuição do tamanho médio de cristalito observada para o pó tratado termicamente a 12h, está de acordo com os dados cristalográficos obtidos, a partir do refinamento (Tabela 22), o que indica uma maior estabilidade estrutural, quando comparado com o pó tratado termicamente 8h.

4.3.6 Determinação das coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico e ocupação relativa do sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ a partir do Refinamento pelo Método de Rietveld

A determinação dos parâmetros cristalográficos para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foram determinados através do refinamento pelo Método de Rietveld, ⁴⁶ utilizando-se a plataforma *WinPlottr* da Suite FullProf. ⁴⁷

O Método de Rietveld só permite determinar com precisão as coordenadas atômicas de materiais que possuam bons índices de refinamento estrutural (χ^2 , R_{wp} , R_{Bragg}), deste modo, os parâmetros cristalográficos para os pós precursores da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foram determinados somente para as amostras tratadas termicamente a 1150°C por diversos tempos, as quais apresentaram maior cristalinidade relativa.

4.3.6.1 Parâmetros Cristalográficos do Pó Precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Tratado Termicamente em Diversos Tempos

Os parâmetros cristalográficos para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1,0 hora, 2,0 horas, 4,0 horas, 6,0 horas, 8,0 horas e 12,0 horas a 1150°C são mostrados nas Tabelas 27, 28, 29, 30, 31 e 32, respectivamente.

Tabela 27 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C durante 1,0 hora.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	0,02602(4)	1,920859(16)	0,25
K (2)	4c	0,17155(2)	0,67155(2)	-0,00417(4)	3,31589(2)	0,25
Sr (2)	4c	0,17155(2)	0,67155(2)	-0,00417(4)	3,31589(2)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	1,90141(14)	0,25
Nb(2)	8d	0,07615(15)	0,21228(15)	0,50036(4)	1,37780(10)	1
O(1)	8d	0,12978(9)	0,06632(9)	0,56050(5)	0,98878(11)	1
O(2)	8d	0,33707(10)	0,00184(6)	0,44546(7)	3,32041(4)	1
O(3)	8d	0,07581(11)	0,20864(10)	0,05745(6)	3,32041(4)	1
O(4)	4c	0,28232(9)	0,78232(9)	0,53653(9)	3,32041(4)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,09115(9)	3,32041(4)	0,25

Tabela 28 - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C durante 2,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	0,02930(4)	1,72739(15)	0,25
K (2)	4c	0,17151(2)	0,67151(2)	-0,00444(6)	3,15322(19)	0,25
Sr (2)	4c	0,17151(2)	0,67151(2)	-0,00444(6)	3,15322(19)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	1,85162(13)	0,25
Nb(2)	8d	0,07610(14)	0,21226(13)	0,50038(3)	1,28747(9)	1
O(1)	8d	0,13139(8)	0,06598(8)	0,56397(4)	0,99040(10)	1
O(2)	8d	0,33708(9)	0,00241(6)	0,44512(6)	3,4360(3)	1
O(3)	8d	0,07515(10)	0,20839(9)	0,05549(6)	3,4360(3)	1
O(4)	4c	0,28256(8)	0,78256(8)	0,52223(9)	3,4360(3)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,08896(8)	3,4360(3)	0,25

Tabela 29 - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C durante 4,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	0,02488(4)	1,78780(14)	0,25
K (2)	4c	0,17154(2)	0,67154(2)	-0,00426(6)	3,12435(18)	0,25
Sr (2)	4c	0,17154(2)	0,67154(2)	-0,00426(6)	3,12435(18)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	1,82596(13)	0,25
Nb(2)	8d	0,07612(14)	0,21229(13)	0,49993(4)	1,31041(9)	1
O(1)	8d	0,13134(8)	0,06594(8)	0,56090(4)	0,99034(10)	1
O(2)	8d	0,33710(9)	0,00190(6)	0,45105(7)	3,64317 (3)	1
O(3)	8d	0,07530(10)	0,20839(9)	0,05593(6)	3,64317 (3)	1
O(4)	4c	0,28199(8)	0,78199(8)	0,51890(10)	3,64317 (3)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,09247(8)	3,64317 (3)	0,25

Tabela 30 - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C durante 6,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	0,01959(4)	1,80130(13)	0,25
K (2)	4c	0,17156(19)	0,67156(19)	-0,00263(6)	3,093029(16)	0,25
Sr (2)	4c	0,17156(19)	0,67156(19)	-0,00263(6)	3,09302(16)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	1,78951(11)	0,25
Nb(2)	8d	0,07602(12)	0,21230(12)	0,49572(3)	1,26890(8)	1
O(1)	8d	0,13237(7)	0,06559(7)	0,56470(4)	0,99137(9)	1
O(2)	8d	0,33683(8)	0,00296(5)	0,44585(6)	3,49474(3)	1
O(3)	8d	0,07527(9)	0,20688(8)	0,05387(5)	3,49474(3)	1
O(4)	4c	0,28370(7)	0,78370(7)	0,51142(11)	3,49474(3)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,08314(8)	3,49474(3)	0,25

Tabela 31 - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C durante 8,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	0,02339(4)	1,87872(12)	0,25
K (2)	4c	0,17129(18)	0,67129(18)	0,00051(5)	3,32858(16)	0,25
Sr (2)	4c	0,17129(18)	0,67129(18)	0,00051(5)	3,32858(16)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	1,95602(11)	0,25
Nb(2)	8d	0,07596(12)	0,21257(12)	0,49849(3)	1,38039(7)	1
O(1)	8d	0,13197(7)	0,06657(7)	0,56909(4)	0,99097(9)	1
O(2)	8d	0,33570(8)	0,00277(5)	0,44263(5)	3,68129(3)	1
O(3)	8d	0,07452(9)	0,20740(8)	0,05300(5)	3,68129(3)	1
O(4)	4c	0,28384(7)	0,78384(7)	0,50280(11)	3,68129(3)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,07449(7)	3,68129(3)	0,25

Tabela 32 - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C durante 12,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	0,02046(4)	1,81345(12)	0,25
K (2)	4c	0,17133(18)	0,67133(18)	-0,00486(5)	3,41535(16)	0,25
Sr (2)	4c	0,17133(18)	0,67133(18)	-0,00486(5)	3,41535(16)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	2,02996(11)	0,25
Nb(2)	8d	0,07606(12)	0,21244(11)	0,49631(3)	1,37892(7)	1
O(1)	8d	0,13116(7)	0,06691(7)	0,56749(4)	0,99016(9)	1
O(2)	8d	0,33534(8)	0,00286(5)	0,44004(6)	3,42153(3)	1
O(3)	8d	0,07609(8)	0,20662(8)	0,05580(5)	3,42153(3)	1
O(4)	4c	0,28352(7)	0,78352(7)	0,50541(11)	3,42153(3)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,08186(8)	3,42153(3)	0,25

Analisando os valores do parâmetro térmico isotrópico (B_{iso}), para pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, observa-se pequenas variações. Em todos os casos, o valor do parâmetro B

para os átomos de nióbio Nb (1) é maior que o observado para os átomos de Nb (2), o que mostra a preferência dos átomos de Nb pelos sítios 8d. Esses resultados mostram que o tratamento térmico favorece a extinção de defeitos intrínsecos da estrutura como, por exemplo, as vacâncias de oxigênio.

Valores menores do B_{iso} mostram que hipoteticamente o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, tratado termicamente a 1150 °C por 12,0 horas, exibe um menor grau de desordem estática no interior do grão e/ ou regiões do contorno de grão em relação ao pó precursor obtido em tempos menores de tratamento térmico. Desse modo, pode-se dizer que as contínuas defragmentações de cristalitos e eventuais aniquilações de desordem de domínios, foram mais efetivas nas amostras do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente em tempos maiores que 4,0 horas.^{77,105}

O deslocamento no plano z (Δz) para os átomos de nióbio Nb (1) e Nb (2), clássico para materiais que exibem comportamento ferroelétrico, pode ser observado para todas as amostras do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Esses resultados mostram, que a polarização espontânea na estrutura do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ pode ser determinada através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

4.3.7 Representação da Estrutura Tungstênio Bronze (TB) do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

A partir dos parâmetros cristalográficos, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros de cela, grupo espacial, coordenadas atômicas, ocupação relativa), realizou-se a representação estrutural para o sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150°C por diversos tempos, em atmosfera de oxigênio, utilizando-se o programa CaRIne Crystallography 3.1[®].⁸⁷

4.3.7.1 Representação da Cella Unitária Para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Tratado Termicamente Em Diversos Tempos

A Figura 34 mostra a representação obtida para a construção da cela unitária do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente em diversos tempos .

De acordo com a Figura 34, os átomos de Nb(2) (azul escuro) aparecem coordenados por no máximo 5 (cinco) átomos de O^{2-} (vermelho), enquanto os átomos de Nb(1) (azul claro) são coordenados por no máximo 3 (três) átomos de O^{2-} . Este comportamento está de acordo com os valores obtidos para ocupação relativa (P) dos sítios octaédricos $8d$ (Nb(2); P : 1.00) e $2b$ (Nb(1); P : 0,25) (item 4.3.6). Assim, a construção da cela unitária pelo programa CaRIne Crystallography 3.1[®] constitui-se numa poderosa ferramenta para prever a formação da estrutura TB do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, em diferentes tempos de tratamento térmico.

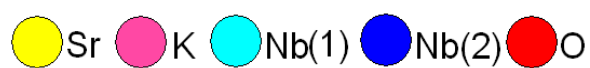
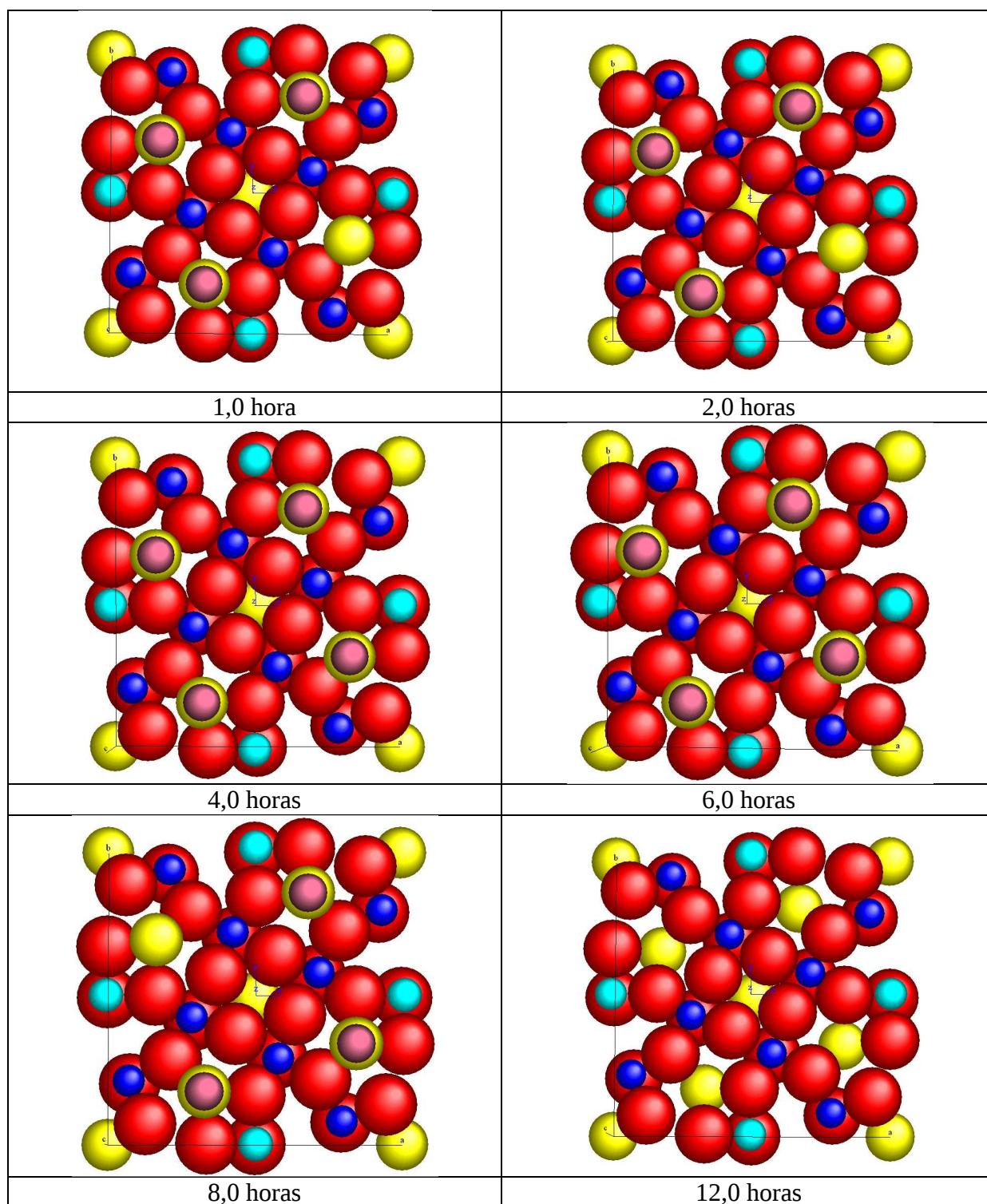


Figura 34 – Representação da Cella unitária para o pó precursor da fase $\text{K Sr}_2 \text{Nb}_5 \text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150°C em vários tempos.

4.3.7.2 Representação da Estrutura Tungstênio Bronze (TB) Para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Tratado Termicamente a 1150°C em Diversos Tempos

A Figura 35 mostra a representação da estrutura TB do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido após tratamento térmico do pó precursor a 1150°C em vários tempos.

Os resultados obtidos, a partir da determinação dos sítios cristalográficos presentes na estrutura do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, mostraram que todos os sítios pentagonais são ocupados por igual quantidade de Sr^{2+} e K^+ e todos os sítios tetraédricos são ocupados apenas pelos átomos de Sr^{2+} , como evidenciado pelos dados obtidos do refinamento estrutural. Os sítios trigonais não são ocupados por nenhum íon, isso se deve aos raios iônicos do estrôncio (Sr^{2+}) e do potássio (K^+) serem grandes o suficiente para impedir que eles ocupem o sítio trigonal.

A estrutura TB, obtida para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, mostraram que o tratamento térmico a 1150°C promove uma maior estabilidade estrutural, o que pode ser explicado principalmente pela formação de arranjos de octaedros de NbO_6 , que possibilitam a formação dos sítios pentagonais, tetragonais e trigonais, os quais são responsáveis pela maioria das propriedades elétricas, dielétricas e ópticas da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

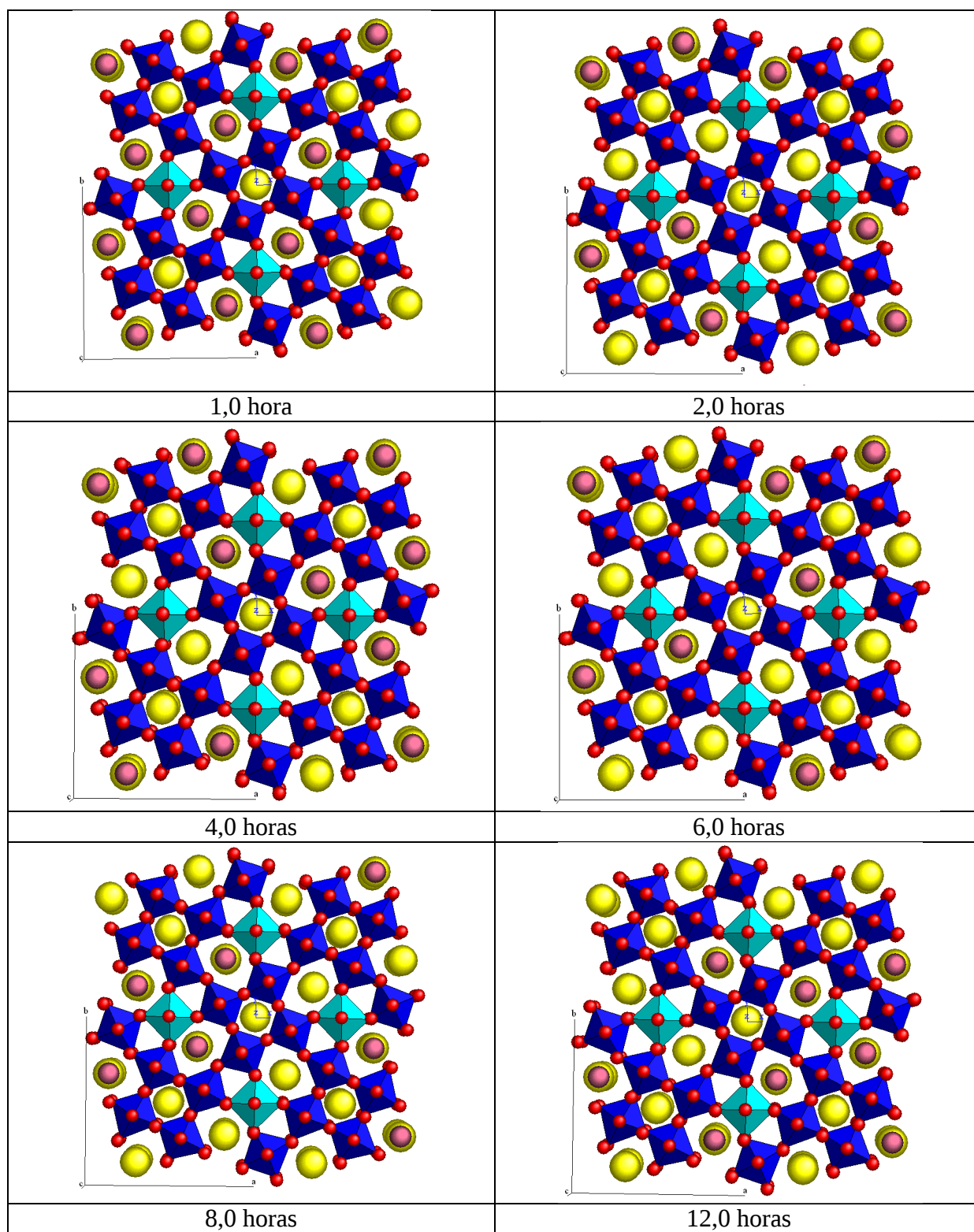


Figura 35 – Representação da Estrutura Tungstênio Bronze (TB) para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150°C em vários tempos.

4.3.8 Determinação da Polarização Espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a vários tempos

A determinação da polarização espontânea para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi realizada a partir do cálculo do deslocamento dos átomos de Nb(2) no plano z (Δz) dos octaedros. Os valores de Δz foram determinados a partir da subtração dos dois comprimentos das ligações (Nb-O6) e (Nb-O1), correspondente às distâncias das ligações Nb(2) com os oxigênios apicais.

A Figura 36 mostra, como exemplo, os sítios octaédricos de Nb(1)O₆ e Nb(2)O₆ na estrutura TB do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ obtido termicamente por 12 horas a 1150°C onde os oxigênios são representados em esferas vermelhas.

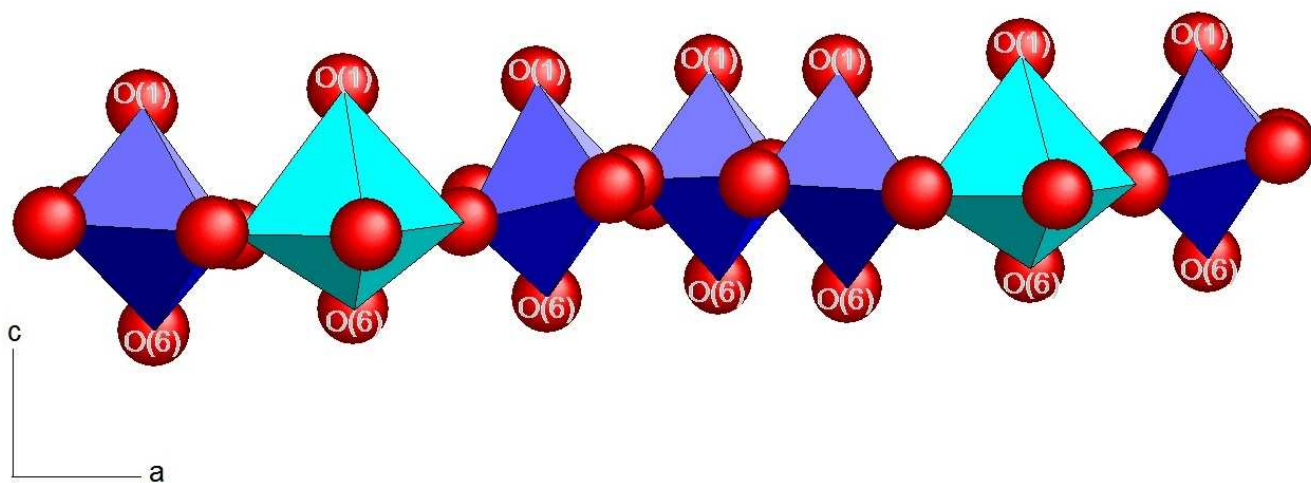


Figura 36 – Representação dos Sítios Octaédricos Nb(1)O₆ (azul claro) e Nb(2)O₆ (azul escuro) na Estrutura (TB) para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150 °C em vários tempos.

Os valores das distâncias do nióbio “fora do centro” com os oxigênios apicais são representados pelas ligações Nb-O(1) e Nb-O(6) nas Tabelas 33, 34, 35, 36, 37 e 38. Estas Tabelas mostram os valores das distâncias interatômicas das ligações Nb(1)-O e Nb(2)-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150°C por 1, 2, 4, 6, 8 e 12 horas.

Tabela 33 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

[Nb(1)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,6097	2,0408	2,0408	2,0408	2,0408	2,3274

[Nb(2)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1938	1,9720	1,9512	1,8456	2,0642	1,7444

Tabela 34 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 2 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Nb(1)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,6182	2,0404	2,0404	2,0404	2,0404	2,3186

[Nb(2)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1859	1,8490	1,9676	2,0511	1,9633	1,7522

Tabela 35 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 4,0 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Nb(1)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,3325	2,0379	2,0379	2,0379	2,0379	1,6045

[Nb(2)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1895	1,9701	1,9627	1,8431	2,0503	1,7487

Tabela 36 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 6,0 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Nb(1)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,2964	2,0435	2,0435	2,0435	2,0435	1,6416

[Nb(2)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1990	1,9759	2,0432	1,9612	1,8469	1,7413

Tabela 37 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 8,0 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Nb(1)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,2920	2,0648	2,0648	2,0648	2,0648	1,6471

[Nb(2)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,2051	1,8327	2,0675	1,9606	1,9584	1,7367

Tabela 38 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente por 12,0 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Nb(1)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) - Átomo: Nb(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,2629	2,0589	2,0589	2,0589	2,0589	1,6761

[Nb(2)O₆] Octaedro ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1852	1,9587	1,9672	1,8333	2,0581	1,7561

A partir dos dados mostrados nas Tabelas 33, 34, 35, 37, 38 e 39 observa-se que os valores de ligação Nb-O apical (Nb-O(1) e Nb-O(6)), para o átomo de Nb(1) são ligeiramente maiores que os observados para o átomo de Nb(2). Porém, os quatros comprimentos de ligação Nb-O “no plano” (Nb^ξ) para o átomo de Nb(1), são iguais. Este comportamento é observado em todos os tempos de tratamento térmico investigado. Por outro lado, as quatros ligações do plano central do octaedro de Nb(2) são distintos. No entanto, ambos octaedros [Nb(1)O₆] e [Nb(2)O₆] exibem deslocamento do átomo de nióbio a partir do centro do octaedro, resultando em comprimento de ligações curtas e longas dos cátions Nb⁵⁺ ligados aos oxigênios apicais.

De acordo com os dados das Tabelas 33, 34, 35, 37, 38 e 39 e da Fig. 36, os poliedros [Nb(2)O₆] mostram uma distorção tipo alongação, sendo tal alongação assimétrica e caracterizada pelo deslocamento do oxigênio apical.¹⁰⁶

A polarização ferroelétrica em óxidos niobatos ferroelétricos é atribuída ao deslocamento do Nb a partir da posição central do octaedro [NbO₆], Δz . O valor de z (coordenada de Nb(2) nos sítios 8d) é diferente de $z = 1/2$. A subtração dos dois comprimentos (Nb-O₆) e (Nb-O₁), é proporcional ao dobro do deslocamento do nióbio a partir do centro do poliedro, Δz . A polarização espontânea, P_E , do [NbO₆] depende da magnitude do deslocamento Δz . A magnitude do parâmetro P_E foi determinada pela Equação 13 (ver item 1.2), com base no deslocamento do Nb(2).

A Tabela 39 lista os valores de Δz e da polarização espontânea para o pó precursor do K₂Sr₂Nb₅O₁₅ tratado termicamente a 1150°C, em vários tempos.

Tabela 39 – Polarização Espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratado termicamente a 1150°C , em diversos tempos.

<i>Estequiometria</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Δz (Å)</i>	<i>Polarização Espontânea ($\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$)</i>
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	1,0	0,22470	57,97
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	2,0	0,21685	55,95
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	4,0	0,22040	56,86
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	6,0	0,22885	59,04
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	8,0	0,23420	60,42
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	12,0	0,21485	55,43

A Fig 37 mostra a evolução da polarização espontânea com o tempo de tratamento térmico do pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

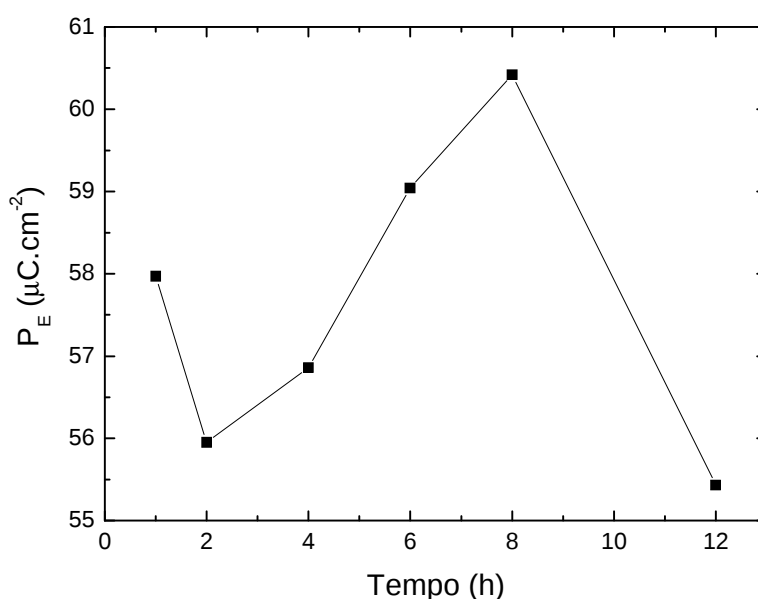


Figura 37 – Evolução da polarização espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ tratada termicamente a 1150°C por vários tempos, em atmosfera de oxigênio.

De acordo com os dados da Tabela 39 e da Fig.37, a polarização espontânea aumenta com o tempo de tratamento térmico, apresentado valor máximo para o tempo de 8h. Os valores de polarização espontânea obtidos para a estrutura TB do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, neste trabalho, é mais de vinte vezes maior ao valor obtido para a polarização espontânea do monocristal de

$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, reportado na literatura, o qual é em torno de $2,46 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$.¹⁰⁷ O aumento dos valores de polarização espontânea, obtido para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ policristalino, pode estar associado ao método de preparação, bem como ao aumento da distorção dos octaedros de $[\text{NbO}_6]$ na estrutura TB, quando comparado com o monocristal.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA SOLUÇÃO SÓLIDA $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

4.4.1 Análise dos Difratomogramas de Raios X dos pós da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtida a 1100 °C em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico

A Figura 38 mostra os difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.

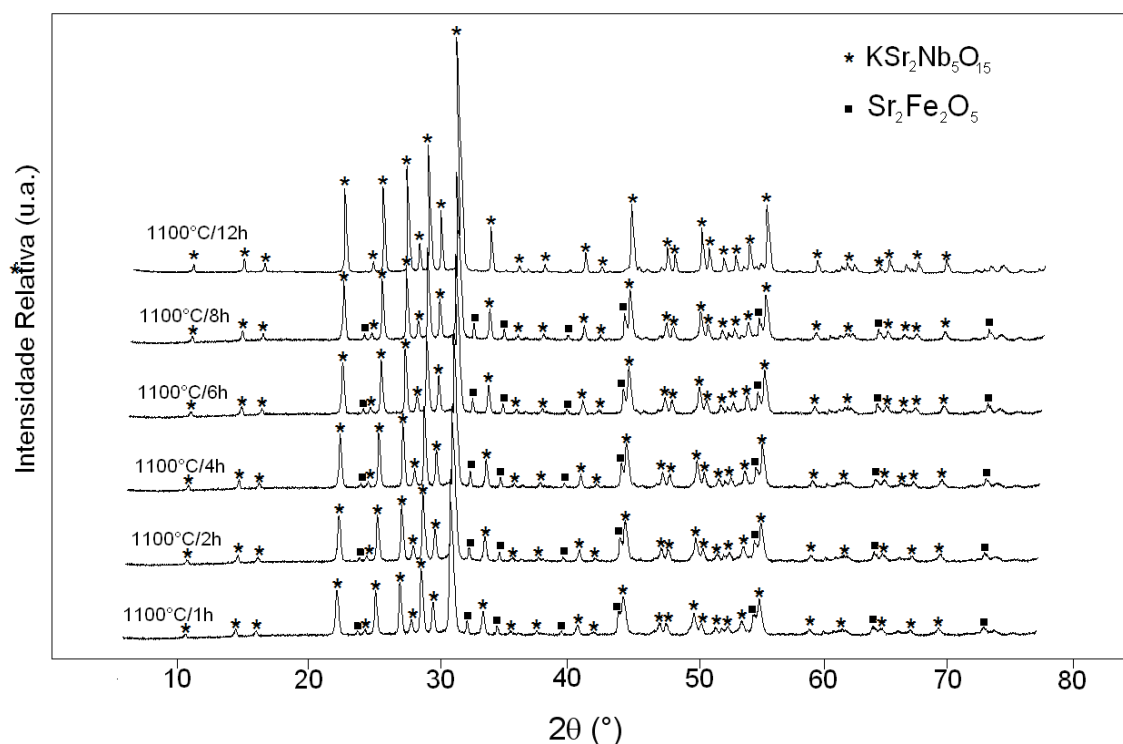


Figura 38 - Difratomogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.

De acordo com a Figura 38, a solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, mostra uma fase secundária de estequiometria $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ identificada pela ficha JCPDS: 33-0677.⁸⁵ Esta fase mostra uma evolução com o tratamento térmico do precursor, persistindo até o tratamento

térmico do pó precursor por 8 horas. Acima deste tempo, uma única fase é observada, identificada como sendo a do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

O aumento do tempo de tratamento térmico do pó precursor promove um aumento na definição dos picos de difração, bem como a formação do sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ monofásico. A Figura 39 mostra a indexação do difratograma experimental com os dados da Ficha JCPDS: 34-0108 referente ao $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$,⁸⁵ para o pó precursor tratado termicamente a 1100 °C por 12,0 horas, em atmosfera de oxigênio.

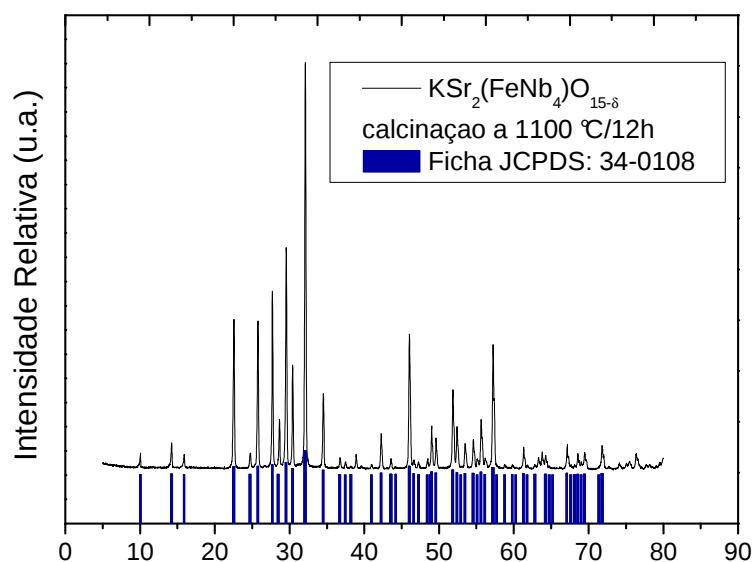


Figura 39 – Difratograma do pó precursor do sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia, tratamento termicamente por 12,0 horas a 1100 °C, em atmosfera de oxigênio.

O difratograma da Figura 39 mostra a formação do sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ com estrutura TB de simetria tetragonal. Com o tratamento térmico do pó precursor a 1100°C por 12h os valores das distâncias interplanares, intensidade relativa e 2θ do difratograma experimental coincidem com os valores listados na ficha JCPDS: 34-0108, referentes a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Nenhuma outra fase secundária foi identificada, mostrando que o composto obtido a 1100°C por 12 horas é monofásico.

4.4.2 Refinamento da Estrutura Cristalina do Pó da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ pelo Método de Rietveld

Os parâmetros microestruturais do sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foram determinados pelo método Rietveld ⁴⁶ utilizando o plataforma *WinPlotr* da Suite *FullProff*. ⁴⁵ Todos os refinamentos foram realizados, com base nos dados das fichas JCPDS utilizadas na indexação dos difratogramas de raios X (Figura 38). O refinamento das posições atômicas foi realizado considerando o grupo espacial $P4bm$ (100), ⁷⁸ compatível com a regra de existência das reflexões observadas $[(0\ k\ l)\ k = 2n]$. Os principais índices de refinamento obtidos para o sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C no intervalo de tempo de 1h à 12h, são mostrados na Tabela 40.

Tabela 40 – Principais índices de refinamento do pó precursor do sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia e calcinado a 1100°C por diversos tempos em atmosfera de oxigênio.

	1h	2h	4h	6h	8h	12h ^{***}
* R_{Bragg} (%)	6,88	6,56	6,76	8,19	5,99	6,56
** R_{Bragg} (%)	0,974	2,87	2,31	1,79	1,10	-
* R_F (%)	5,63	5,68	5,83	6,07	4,68	5,38
** R_F (%)	0,924	1,51	1,21	1,13	0,812	-
cR_p (%)	18,8	18,8	18,8	17,6	15,1	15,6
cR_{wp} (%)	19,4	19,5	18,2	17,3	16,1	16,3
χ^2	5,74	5,87	4,86	4,33	3,89	3,93

* $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

** $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

*** $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ (monofásico)

Os dados da Tabela 40 mostram uma diminuição dos índices de qualidade do refinamento com o aumento do tempo de tratamento térmico. Os valores para os índices de refinamento do sistema monofásico $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, embora um pouco mais elevados que os obtidos para o pó precursor tratado termicamente em tempos inferiores a 12 horas, não

compromete a qualidade do refinamento, o que pode ser confirmado pela pequena variação dos índices cR_{wp} e cR_p .

A Figura 40 mostra, como exemplo, o Gráfico de Rietveld, obtido após refinamento estrutural utilizando o programa FullProf, para o pó precursor do sistema monofásico $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-8}$ calcinado a 1100 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

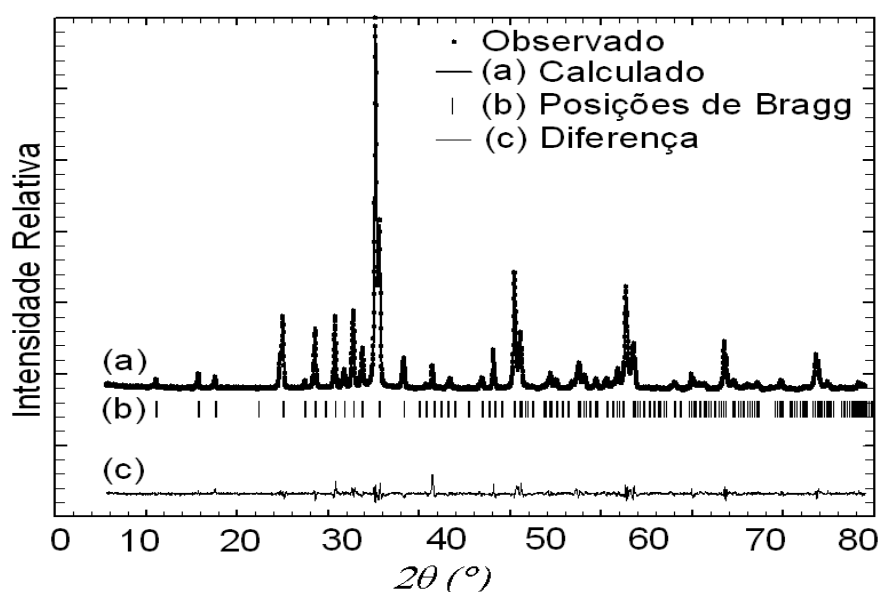


Figura 40 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-8}$, calcinado a 1100 °C por 12 horas em atmosfera de oxigênio.

Uma boa correlação do ajuste do perfil, entre a curva teórica e experimental, foi obtida para o pó precursor calcinado a 1100 °C por 12 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração confirma a formação de uma solução sólida com alta cristalinidade relativa e monofásica de estequiometria: $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-8}$.¹⁰⁶

Os dados cristalográficos e os índices R_{Bragg} , R_F , cR_p e cR_{wp} e χ^2 , obtidos a partir do refinamento, são mostrados na Tabela 41.

Tabela 41 – Dados estruturais e índices de refinamento do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia e calcinado a 1100°C por 12 horas em atmosfera de oxigênio.

Dados Cristalográficos	
Temperatura de Calcinação	1100 °C
Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm (n°100)
a [Å]	12,4758(9)
c [Å]	3,9345(3)
V [Å ³]	612,3864(8)
Peso molecular	884,6422
Índices do Refinamento	
Programa	FullProf
Número de reflexões independentes	157
Número de parâmetros independentes	48
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 5
Função para formato de pico ($H^2 = U \tan^2\Theta + V \tan\Theta + W$)	Pseudo-Voigt
U	0,378756
V	-0,154715
W	0,053608
R _{Bragg} (%)	6,56
R _F (%)	5,38
cR_p (%)	15,6
cR_{wp} (%)	16,3
χ^2	3,93

O melhor refinamento das posições atômicas para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, tratado termicamente em diversos tempos, foi obtido com cada sítio pentagonal (sítio 4c (x,x+1/2,z)) ocupados por igual quantidade de átomos de K^+ e Sr^{+2} , cada sítio tetragonal (sítio 2a (0,0,z)) totalmente ocupados por íons Sr^{+2} e sítios octaedrais (sítio 2b (0,1/2,z)) parcialmente ocupados pelos íons Fe^{+3} e Nb^{+5} e (sítio 8d (-y+1/2,-x+1/2,z)) totalmente ocupados por íons Nb^{+5} .

4.4.3 Evolução dos parâmetros de rede e volume de cela unitária com o tratamento térmico do Pó Precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$

Os parâmetros de rede do pó precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foram determinados a partir do refinamento dos dados de difração de raios X, utilizando-se o método de Rietveld.

4.4.3.1 Determinação dos parâmetros de rede e volume de cela unitária para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido em diferentes tempos de tratamento térmico

A Tabela 42 mostra os valores obtidos para os parâmetros cristalográficos do pó precursor sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.

Tabela 42 – Valores de parâmetros de rede e volume de cela do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.

<i>Tempo(h)</i>	<i>a [Å]</i>	<i>c [Å]</i>	<i>V [Å³]</i>
1,0	12,4599(8)	3,9298(3)	610,0850(7)
2,0	12,4622(7)	3,9310(3)	610,4713(6)
4,0	12,4643(13)	3,9320(4)	610,8773(11)
6,0	12,4731(9)	3,9347(3)	611,9944(8)
8,0	12,4670(8)	3,9335(3)	611,3619(7)
12,0	12,4761(9)	3,9346(3)	612,3864(8)

A Figura 41 mostra as curvas obtidas para os dados cristalográficos apresentados na Tabela 42.

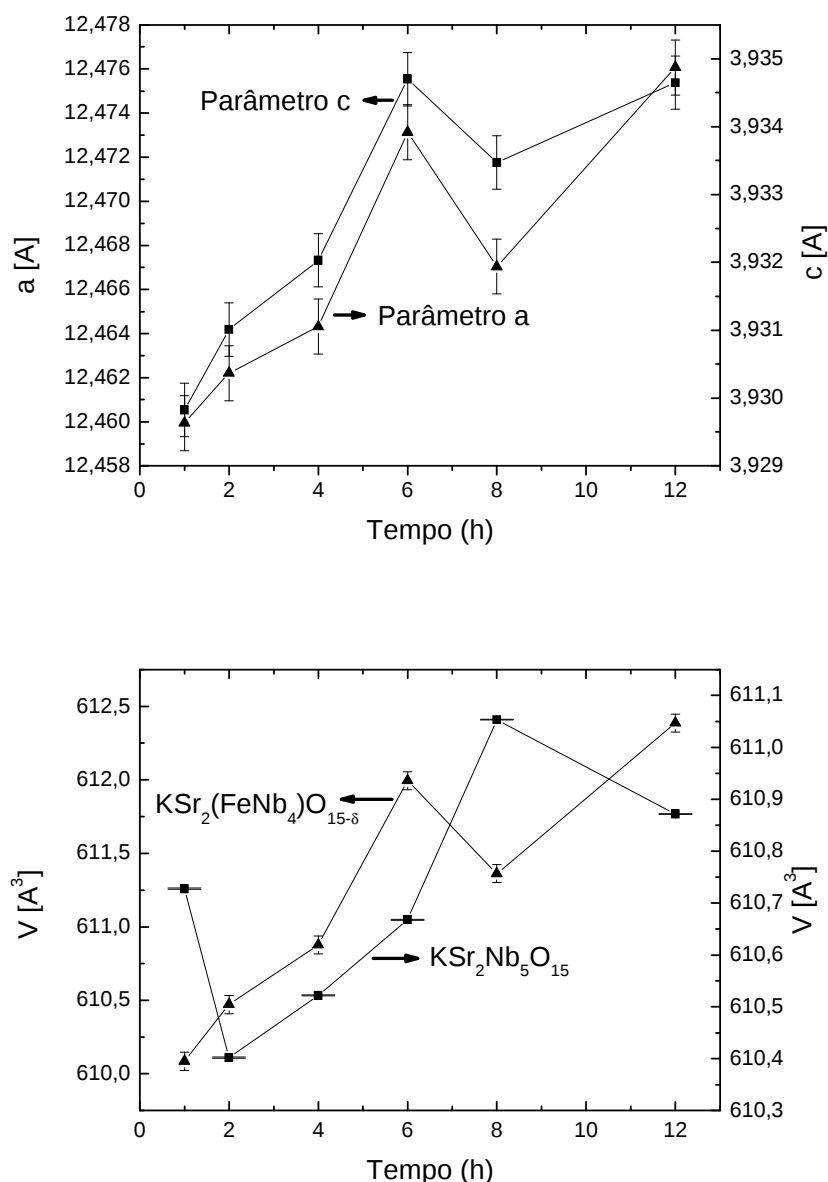


Figura 41 – Evolução dos parâmetros cristalográficos do pó precursor do $\text{K Sr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C em diferentes tempos de tratamento térmico: (a) evolução dos parâmetros de rede a e c ; (b) evolução do volume da cela unitária do $\text{K Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do $\text{K Sr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

De acordo com a Fig. 41 (a), a evolução dos parâmetros de rede a e c do $\text{K Sr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ com o tratamento térmico, apresentam comportamento semelhantes. Esse comportamento está intrinsecamente ligado ao baixo nível de microdeformação da rede cristalina, bem como a diminuição da concentração de defeitos com o tratamento térmico. O volume da cela unitária do sistema $\text{K Sr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ (Fig. 41 (b)), quando comparado a estrutura hospedeira do $\text{K Sr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, apresentou um aumento, em particular no intervalo entre

2 a 6 horas de tratamento térmico do pó precursor. Isso deve-se principalmente a adição do cátion Fe^{+3} na estrutura hospedeira TB do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, o qual possui raio iônico semelhante ao cátion Nb^{5+} .

4.4.4 Determinação do Tamanho médio de Cristalito para o Pó Precursor de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtido em Vários Tempos de Tratamento Térmico

O tamanho médio de cristalito para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foi determinado utilizando o programa Jade 8 Plus,⁴⁵ seguindo o mesmo procedimento realizado para determinação do tamanho médio de cristalito na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (item 4.3.5).

4.4.4.1 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito do Pó Precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtido em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico.

A Tabela 43 mostra os valores do tamanho médio de cristalito para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ calcinado a 1100 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.

Tabela 43 – Valores de tamanho médio de cristalito calculados para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ em diferentes tempos de tratamento térmico a 1100°C.

<i>Estequiometria</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Tamanho médio de Cristalito (nm)</i>
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1,0	38
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	2,0	43
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	4,0	55
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	6,0	56
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	8,0	70
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	12,0	71

Os dados listados na Tabela 43 são mostrados na Figura 42.

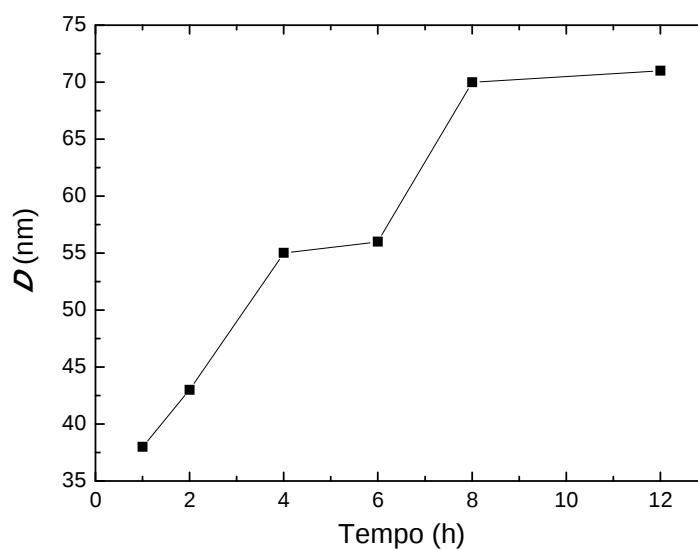


Figura 42 – Evolução do tamanho médio de cristalito do pó precursor do $\text{K Sr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, em diferentes tempos de tratamento térmico.

O tamanho médio de cristalito para o sistema $\text{K Sr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ evolui como mostrado na Figura 42. No intervalo de 1h-4h e 4h-8h, ocorrem as principais variações. Esse comportamento distinto pode ser atribuído a diversos fatores, tais como, diminuição da concentração de defeitos, ocupação de sítios cristalográficos da estrutura hospedeira, aumento do tamanho médio de cristalito e aumento da homogeneidade estrutural do $\text{K Sr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

4.4.5 Determinação dos Parâmetros Cristalográficos Para a Construção da Estrutura cristalina do Sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ a partir do Refinamento pelo Método de Rietveld

Os parâmetros cristalográficos para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foram determinados através do refinamento pelo Método de Rietveld, ⁴⁶ utilizando-se a plataforma *WinPlottr* da Suite FullProf. ⁴⁷

4.4.5.1 Parâmetros Cristalográficos do Pó Precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Tratado Termicamente em Diversos Tempos

Os parâmetros cristalográficos para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1,0 h, 2,0 h, 4,0 h, 6,0 h, 8,0 h e 12,0 horas são mostrados nas Tabelas 44, 45, 46, 47, 48 e 49, respectivamente.

Tabela 44 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 1,0 hora.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	-0,05531(7)	2,66902(6)	0,24890(3)
K (2)	4c	0,17004(6)	0,67004(6)	-0,04332(12)	2,25124(9)	0,20973(9)
Sr (2)	4c	0,17004(6)	0,67004(6)	-0,04332(12)	2,25124(9)	0,20973(9)
Fe(1)	2b	0	1/2	1/2	-0,25051(4)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	-0,25051(4)	0,05
Nb(2)	8d	0,07580(4)	0,21250(5)	0,46110(8)	2,31121(3)	0,95
O(1)	8d	0,12827(2)	0,07628(2)	0,39754(10)	0,98727(3)	1
O(2)	8d	0,34954(3)	0,00196(12)	0,42462(3)	7,13894(11)	1
O(3)	8d	0,06618(3)	0,21518(3)	0,00281(3)	7,13894(11)	1
O(4)	4c	0,27644(2)	0,77644(2)	0,51248(3)	7,13894(11)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	-0,05863(6)	7,13894(11)	0,25

Tabela 45 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-8}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 2,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	-0,05353(8)	3,05013(5)	0,24834(2)
K (2)	4c	0,16930(5)	0,66930(5)	-0,04711(6)	2,02624(6)	0,19817(7)
Sr (2)	4c	0,16930(5)	0,66930(5)	-0,04711(6)	2,02624(6)	0,19817(7)
Fe(1)	2b	0	1/2	1/2	-0,13976(4)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	-0,13976(4)	0,05
Nb(2)	8d	0,07632(4)	0,21147(4)	0,45910(8)	2,33792(2)	0,95
O(1)	8d	0,12972(19)	0,07554(2)	0,40071(9)	0,98872(2)	1
O(2)	8d	0,33698(3)	-0,00124(13)	0,42627(3)	8,87230(9)	1
O(3)	8d	0,05783(3)	0,21073(3)	-0,02635(4)	8,87230(9)	1
O(4)	4c	0,27775(19)	0,77775(19)	0,53478(5)	8,87230(9)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	-0,09549(7)	8,87230(9)	0,25

Tabela 46 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-8}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 4,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	-0,03256(13)	2,37667(6)	0,24533(3)
K (2)	4c	0,16928(5)	0,66927(5)	-0,01411(16)	2,59712(6)	0,21701(7)
Sr (2)	4c	0,16928(5)	0,66927(5)	-0,01411(16)	2,59712(6)	0,21701(7)
Fe(1)	2b	0	1/2	1/2	-0,14344(3)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	-0,14344(3)	0,05
Nb(2)	8d	0,07585(3)	0,21205(4)	0,47824(11)	1,87007(3)	0,95
O(1)	8d	0,12919(19)	0,07326(20)	0,40644(11)	0,98819(3)	1
O(2)	8d	0,34288(2)	0,00153(10)	0,42480(3)	6,05313(12)	1
O(3)	8d	0,06382(3)	0,21110(3)	0,03395(20)	6,05313(12)	1
O(4)	4c	0,27495(16)	0,77495(16)	0,51014(3)	6,05313(12)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	-0,11278(2)	6,05313(12)	0,25

Tabela 47 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-8}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 6,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	-0,03841(9)	-0,21127(4)	0,21797(16)
K (2)	4c	0,16990(4)	0,66990(4)	-0,05365(11)	2,56756(5)	0,23369(6)
Sr (2)	4c	0,16990(4)	0,66990(4)	-0,05365(11)	2,56756(5)	0,23369(6)
Fe(1)	2b	0	1/2	1/2	-1,48628(4)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	-1,48628(4)	0,05
Nb(2)	8d	0,07532(3)	0,21254(3)	0,46297(6)	0,58079(2)	0,95
O(1)	8d	0,13544(16)	0,07314(19)	0,40907(9)	0,99444(20)	1
O(2)	8d	0,35625(17)	0,00367(8)	0,44349(19)	5,96969(10)	1
O(3)	8d	0,06047(2)	0,21717(19)	0,02113(13)	5,96969(10)	1
O(4)	4c	0,27762(15)	0,77762(15)	0,52204(2)	5,96969(10)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	-0,05352(5)	5,96969(10)	0,25

Tabela 48 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-8}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 8,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	- 0,00900(10)	2,67097(4)	0,23951(19)
K (2)	4c	0,17305(4)	0,67305(4)	0,04755(12)	2,34778(5)	0,21202(6)
Sr (2)	4c	0,17305(4)	0,67305(4)	0,04755(12)	2,34778(5)	0,21202(6)
Fe(1)	2b	0	1/2	1/2	0,56134(3)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	0,56134(3)	0,05
Nb(2)	8d	0,07643(3)	0,21182(3)	0,47818(6)	1,62089(19)	0,95
O(1)	8d	0,13024(14)	0,05967(15)	0,57038(9)	0,98924(18)	1
O(2)	8d	0,35527(18)	0,00800(9)	0,50744(20)	5,90432(8)	1
O(3)	8d	0,06469(2)	0,21674(18)	0,03363(13)	5,90432(8)	1
O(4)	4c	0,27897(13)	0,77897(13)	0,59832(3)	5,90432(8)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,02700(2)	5,90432(8)	0,25

Tabela 49 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 12,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	- 0,00436(11)	2,21348(4)	0,24125(16)
K (2)	4c	0,16981(4)	0,66981(4)	-0,01616(9)	2,13030(5)	0,20552(6)
Sr (2)	4c	0,16981(4)	0,66981(4)	-0,01616(9)	2,13030(5)	0,20552(6)
Fe(1)	2b	0	1/2	1/2	0,11967(2)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	0,11967(2)	0,05
Nb(2)	8d	0,07606(3)	0,21202(3)	0,49810	2,04560(18)	0,95
O(1)	8d	0,13461(14)	0,06942(15)	0,57690(6)	0,99361(17)	1
O(2)	8d	0,34075(18)	0,00013(10)	0,55963(15)	6,96332(5)	1
O(3)	8d	0,06241(20)	0,20196(18)	0,02600	6,96332(5)	1
O(4)	4c	0,27826(12)	0,77826(12)	0,47726(3)	6,96332(5)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,02700	6,96332(5)	0,25

Analisando os valores de parâmetro térmico isotrópico (B_{iso}), para pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, observa-se pequenas variações. Até o tempo de 6h, o valor do parâmetro B para os átomos de nióbio Nb (1) é negativo, esse comportamento mostra a preferência dos átomos de Nb pelos sítios 8d, bem como instabilidade da rede cristalina do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. A partir de 8h todos os valores de B são positivos, o que indica que o tratamento térmico favorece a extinção de defeitos intrínsecos da estrutura como, por exemplo, as vacâncias de oxigênio.⁷⁷

Valores menores de B_{iso} mostram que hipoteticamente o pó precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, tratado termicamente a 1100 °C, acima de 6h, exibe um menor grau de desordem estática no interior do grão e/ ou regiões do contorno de grão em relação ao pó precursor obtido em tempos menores de tratamento térmico.¹⁰⁶ Desse modo, pode-se dizer que as contínuas defragmentações de cristalitos e eventuais aniquilações de desordem de domínios foram mais efetivas nas amostras do pó precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente em tempos maiores que 6,0 horas.¹⁰⁵

O deslocamento no plano z (Δz) para os átomos de nióbio Nb(1), Fe(1) e Nb(2), clássico para materiais que exibem comportamento ferroelétrico, pode ser observado para todas as amostras do pó precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. Esses resultados mostram que a polarização espontânea na estrutura do pó precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ pode ser determinada através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

4.4.6 Representação da Estrutura tungstênio bronze (TB) do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$

A partir dos parâmetros cristalográficos, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros de rede, grupo espacial, coordenadas atômicas, ocupação relativa), realizou-se a representação da estrutura TB para o sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C por diversos tempos, em atmosfera de oxigênio, utilizando-se o programa CaRIne Crystallography 3.1[®].⁸⁷

4.4.6.1 Representação da Cella Unitária Para o $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Tratado Termicamente Por Diversos Tempos

A Figura 43 mostra a representação obtida para a construção da cela unitária do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente em diversos tempos.

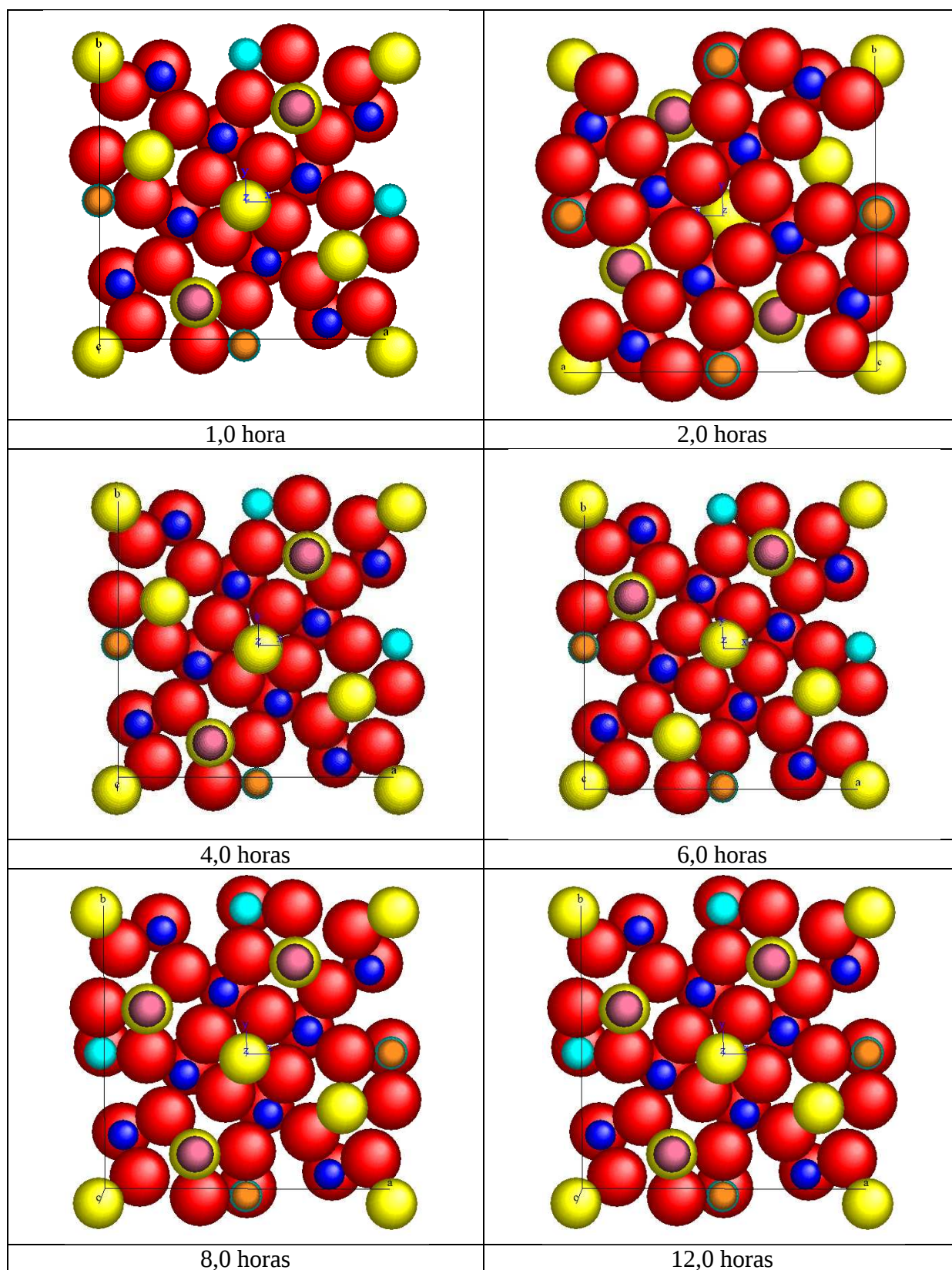


Figura 43 – Representação da Cella unitária para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratada termicamente a 1100°C em vários tempos.

De acordo com a Figura 43, os átomos de Nb(2) (azul escuro) aparecem coordenados por no máximo 5 (cinco) átomos de O^{2-} (vermelho), enquanto os átomos de Nb(1) (azul claro) e Fe(1) (laranja) são coordenados por no máximo 3 (três) átomos de O^{2-} . Este comportamento está de acordo com os valores obtidos para ocupação relativa (P) dos sítios octaédricos $8d$ (Nb(2); P : 0.95) e $2b$ (Nb(1); P : 0,05 – Fe(1); P : 0,25), bem como com as representações de cela unitária obtida para os sistemas $KSr_2Nb_5O_{15}$ e $KSr_2(FeNb_4)O_{15-\delta}$.

4.4.6.2 Representação da Estrutura Tungstênio Bronze (TB) para o $KSr_2(FeNb_4)O_{15-\delta}$ Tratado Termicamente Em Diversos Tempos

A Figura 44 mostra a representação da estrutura TB do $KSr_2(FeNb_4)O_{15-\delta}$ obtido após tratamento térmico a 1100°C em vários tempos.

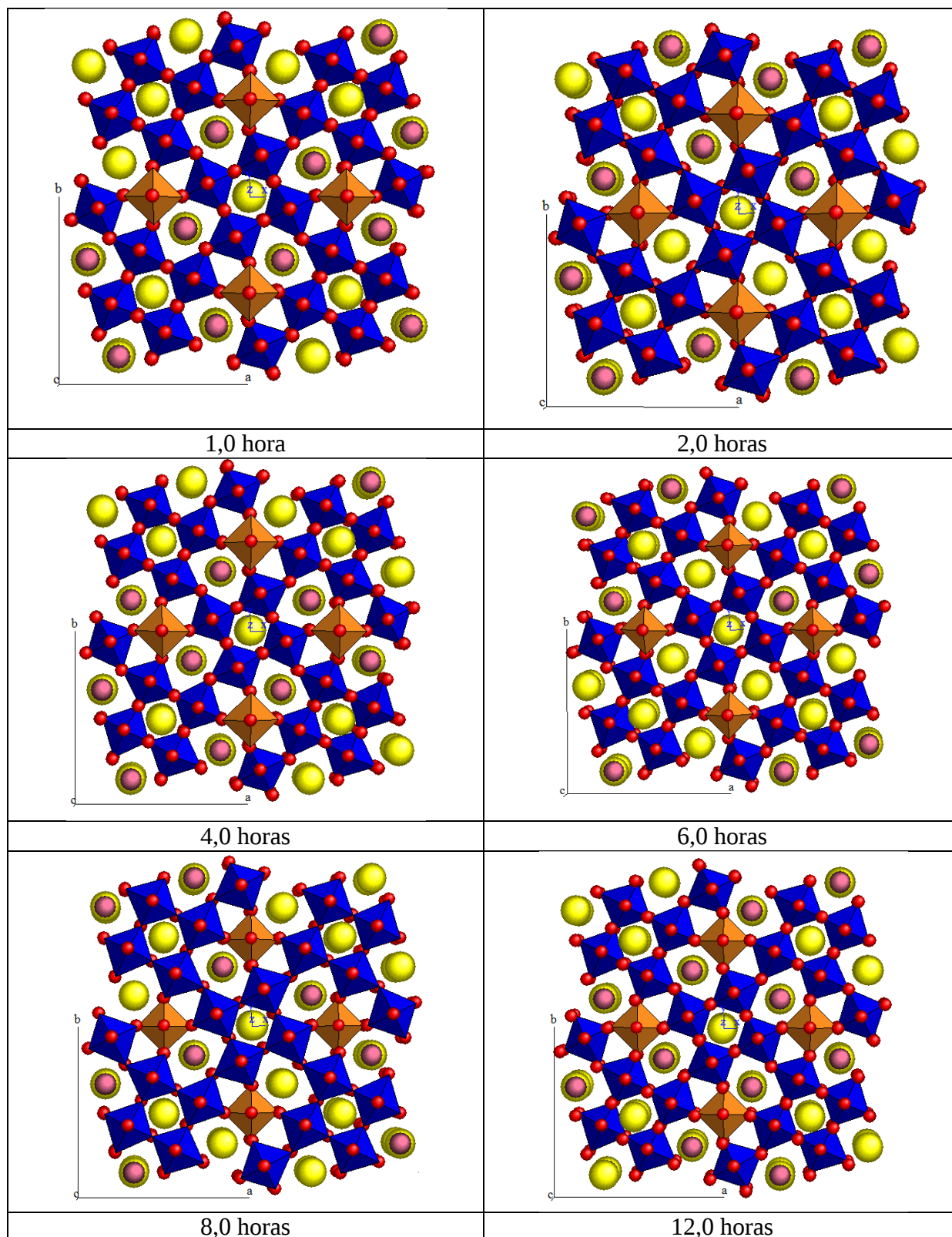


Figura 44 – Representação da estrutura TB do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C em vários tempos.

Os resultados obtidos, a partir da determinação dos sítios cristalográficos presentes na estrutura do pó precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, mostraram que todos os sítios pentagonais são ocupados por igual quantidade de Sr^{2+} e K^+ e todos os sítios tetraédricos são ocupados apenas pelos átomos de Sr^{2+} , como evidenciado pelos dados obtidos do refinamento estrutural. Os sítios trigonais não são ocupados por nenhum íon, isso se deve aos raios iônicos do estrôncio (Sr^{2+}) e do potássio (K^+) serem grandes o suficiente para impedir que eles ocupem o sítio trigonal.

A estrutura TB obtida para o pós precursores do sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, mostraram que o tratamento térmico a 1100 °C acima de 6h, promove uma maior estabilidade estrutural, o que pode ser explicado principalmente pela formação de arranjos de octaedros de NbO_6 e FeO_6 , que possibilitam a formação dos sítios pentagonais, tetragonais e trigonais.

4.4.7 Determinação da Polarização Espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por diversos tempos

A determinação da polarização espontânea para o sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foi realizada a partir do cálculo do deslocamento dos átomos de Nb(2) no plano z (Δz) dos octaedros. Os valores de Δz foram determinados a partir da subtração dos dois comprimentos das ligações (Nb-O_6) e (Nb-O_1), correspondente às distâncias das ligações Nb(2) com os oxigênios apicais.

A Figura 45 mostra, como exemplo, os sítios octaédricos de $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ e $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ na estrutura TB do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido termicamente por 12 horas a 1100°C, onde os oxigênios são representados em esferas vermelhas.

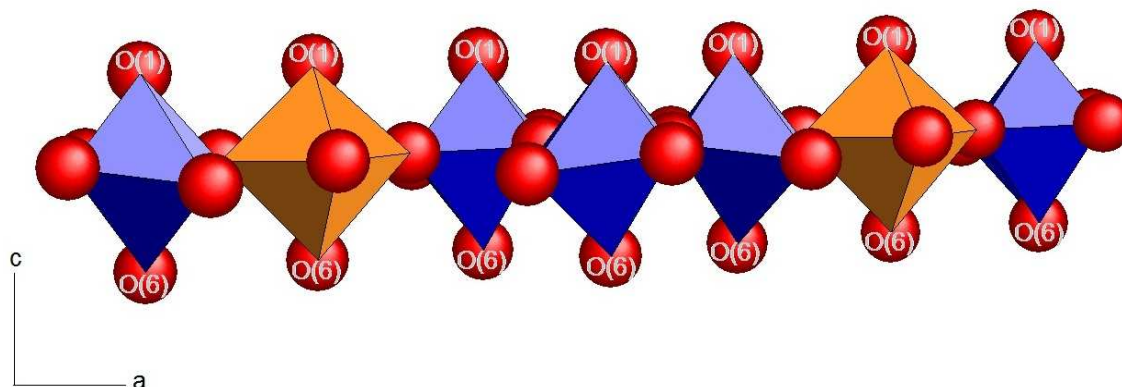


Figura 45 – Representação dos Sítios Octaédricos Fe(1)O₆ (laranja) e Nb(2)O₆ (azul escuro) na Estrutura (TB) para o pó precursor do K Sr₂(FeNb₄)O_{15-δ} tratado termicamente a 1100 °C por 12h.

Os valores das distâncias do nióbio “fora do centro” com os oxigênios apicais são representados pelas ligações Nb-O(1) e Nb-O(6) nas Tabelas 50, 51, 52, 53, 54 e 55. As ligações Nb^ξ—O representam as ligações dos átomos dos planos centrais dos octaedros. Estas Tabelas mostram os valores das distâncias interatômicas das ligações Fe(1)-O, Nb(1)-O e Nb(2)-O nos sítios octaédricos do K Sr₂(FeNb₄)O_{15-δ} tratado termicamente a 1100°C por 1, 2, 4, 6, 8 e 12 horas.

Tabela 50 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos do K Sr₂(FeNb₄)O_{15-δ} tratado termicamente por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

[Fe³⁺(1)O₆] Octaedro (K Sr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) - Átomo: Fe(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,7436	1,8982	1,8982	1,8982	1,8982	2,1954
[Nb(1)O₆] Octaedro (K Sr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,7436	1,8982	1,8982	1,8982	1,8982	2,1954
[Nb(2)O₆] Octaedro (K Sr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1325	1,9685	2,0163	2,1805	1,8360	1,8053

Tabela 51 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 2,0 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Fe³⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) - Átomo: Fe(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,5902	2,0523	2,0523	2,0523	2,0523	2,3409

[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,5902	2,0523	2,0523	2,0523	2,0523	2,3409

[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0359	1,8272	2,0195	2,1616	1,8345	1,9222

Tabela 52 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 4,0 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Fe³⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) - Átomo: Fe(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,5226	1,9807	1,9807	1,9807	1,9807	2,4095

[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,5226	1,9807	1,9807	1,9807	1,9807	2,4095

[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1903	1,8747	2,0221	2,1450	1,9062	1,7535

Tabela 53 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 6,0 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Fe³⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) - Átomo: Fe(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,7568	1,8074	1,8074	1,8074	1,8074	2,1780
[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,7568	1,8074	1,8074	1,8074	1,8074	2,1780
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,2048	2,0974	2,0469	1,9055	2,0194	1,7494

Tabela 54 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 8,0 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Fe³⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) - Átomo: Fe(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1801	1,9743	1,9743	1,9743	1,9743	1,7534
[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1801	1,9743	1,9743	1,9743	1,9743	1,7534
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,2189	2,1085	1,9121	1,8823	1,9960	1,7306

Tabela 55 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12,0 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Fe³⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) - Átomo: Fe(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0736	2,0007	2,0007	2,0007	2,0007	1,8611
[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0736	2,0007	2,0007	2,0007	2,0007	1,8611
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(FeNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0879	1,9983	1,9481	1,8819	2,0793	1,8696

De acordo com os dados das Tabelas 50, 51, 52, 53, 54 e 55, identifica-se um diminuição no comprimento das ligações Fe(1)-O comparadas às ligações Nb(2)-O. Assim, observa-se que os octaedros de [Fe(1)O₆] possuem um volume menor que dos octaedros de [Nb(2)O₆]. Isto resulta em um pequeno aumento do volume da cela unitária com a adição de íon ferro na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. De acordo com a Fig. 45 e Tabelas 50, 51, 52, 53, 54 e 55, os poliedros [Fe(1)O₆] e [Nb(2)O₆] mostram uma distorção tipo alongação, sendo tal alongação assimétrica e caracterizada pelo deslocamento do oxigênio apical. Ainda, o octaedro [Nb(2)O₆] mostra um aumento do comprimento da ligação Nb-O (1), indicando rotação do octaedro. De acordo com as Tabelas 50, 51, 52, 53, 54 e 55, observa-se que as ligações Nb-O do plano do octaedro [Nb(1)O₆] não mudam. Isso deve-se principalmente a fixação das coordenadas atômicas para os átomos de Nb durante o refinamento dos parâmetros cristalográficos para o sistema $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, processo pelo qual garantiu-se uma melhor qualidade do refinamento, o que pode ser aferido a partir dos índice χ^2 , mostrado na Tabela 40 (item 4.4.2).

De acordo com os dados de indexação (item 4.4.1) o $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ apresenta o grupo espacial $P4bm$. Este grupo espacial é não-centrossimétrico, o que indica o desenvolvimento de ferroeletricidade intrínseca. Nesse sentido, a magnitude da polarização, chamada de polarização espontânea, pode ser obtida a partir dos parâmetros estruturais. A polarização ferroelétrica intrínseca em óxidos de niobatos é atribuída ao parâmetro Δz , o que dá a magnitude do deslocamento do Nb a partir da posição central do octaedro $[\text{NbO}_6]$. O valor de z (coordenada de Nb (2) no sítio $8d$) é diferente de $z = \frac{1}{2}$. A magnitude da polarização espontânea na estrutura do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, calculada pela Equação 13 é mostrada na Tabela 56.

A Tabela 56 mostra os valores de Δz e da polarização espontânea para o $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C , em vários tempos.

Tabela 56 – Polarização Espontânea para o $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C , em diversos tempos.

<i>Estequiometria</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Δz (Å)</i>	<i>Polarização Espontânea ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)</i>
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15}$	1,0	0,1636	42,21
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15}$	2,0	0,0568	14,65
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15}$	4,0	0,2184	56,35
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15}$	6,0	0,2277	58,75
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15}$	8,0	0,2441	62,98
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15}$	12,0	0,1091	28,15

Os dados da Tabela 56 e a Fig. 46 mostram que, a polarização espontânea para o $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ evolui com o tratamento térmico, apresentando seu valor máximo para o tempo de 8h. É interessante notar que o cátion ferro contribui para a polarizabilidade estrutural, em específico para a polarização estrutural em função da característica “off-center”. Ainda, o alto caráter covalente da ligação Nb-O garante uma interação dipolar de longo alcance dentro dos domínios ferroelétricos, levando ao clássico comportamento ferroelétrico. O valor de polarização espontânea obtido para a estrutura TB do

$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente no tempo de 12h, é mais de dez vezes maior ao valor obtido para a polarização espontânea dos octaedros de $[\text{NbO}_6]$ reportado na literatura para o monocrystal de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, o qual é em torno de $2,46 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$. O valor da polarização espontânea obtido para o sistema policristalino monofásico do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ está de acordo com o reportado na literatura ($28,35\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$).¹⁰⁶

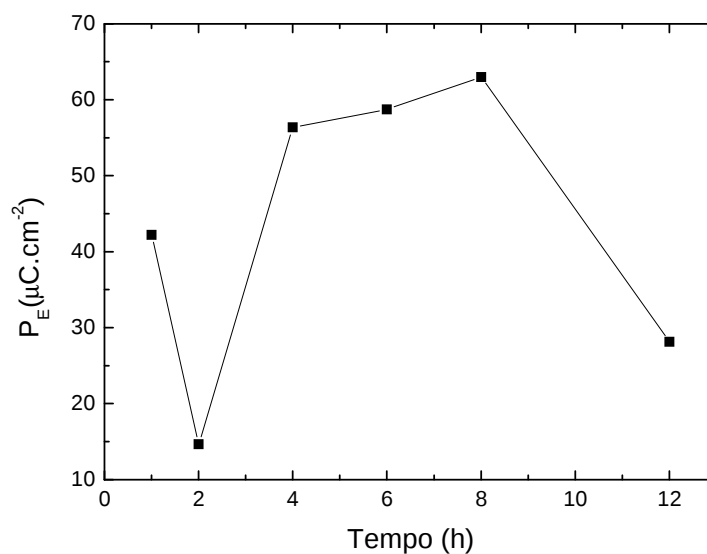


Figura 46 – Evolução da polarização espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C por vários tempos, em atmosfera de oxigênio.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA SOLUÇÃO SÓLIDA $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

4.5.1 Análise dos Difrátogramas de Raios X dos pós da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtida em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico a 1100°C

A Figura 47 mostra os difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100°C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.

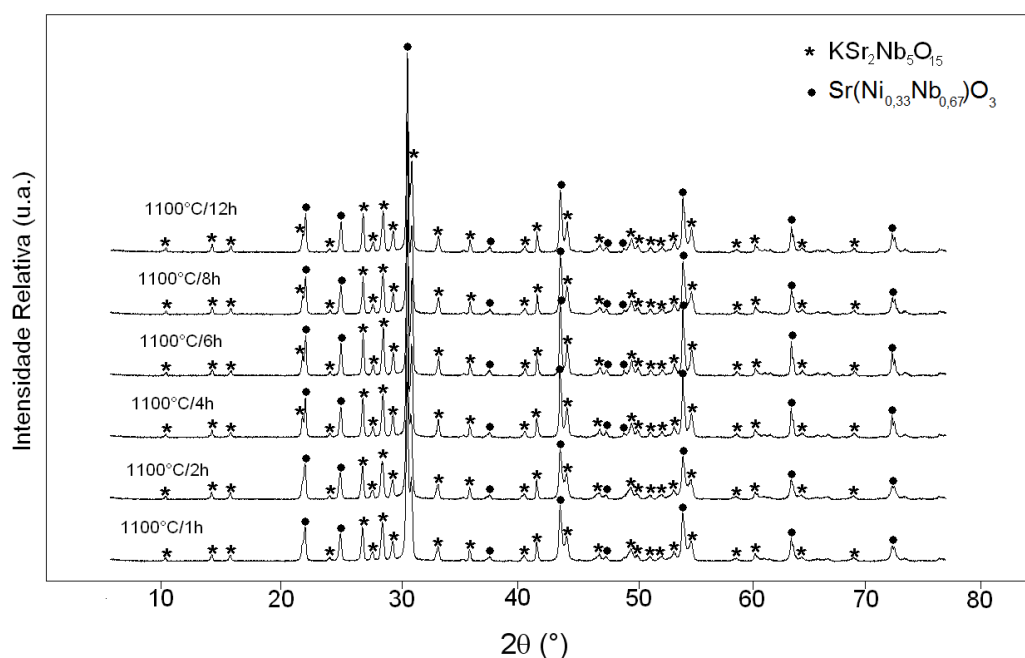


Figura 47 - Difrátogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100°C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.

De acordo com a Figura 47 a solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, apresenta uma fase secundária de estequiometria $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$ identificada pela ficha JCPDS: 17-0179.⁸⁵

Esta fase é observada em todos os difratogramas obtidos em diferentes tempos de tratamento

térmico. Um dos fatores relacionados a não estequiometria pode ser à formação de defeitos durante o tratamento térmico do pó precursor, como vacâncias de oxigênio.

No sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ é adotada a valência do Ni^{2+} , uma vez que o estado de oxidação +3 do cátion níquel (Ni) tem sido raramente detectado. A substituição de cátions de raio (r) grande como, por exemplo, o Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,18 \text{ \AA}$) por cátions de raio (r) pequeno, como o Ni^{2+} ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,69 \text{ \AA}$) não é favorável. Além disso, os cátions de Ni^{2+} mostram forte preferência pela coordenação octaédrica, a mesma coordenação do nióbio (Nb). Neste sentido, o raio iônico dos cátions de Nb em um alto estado de oxidação ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0,64 \text{ \AA}$), exibe alguma similaridade com o raio iônico do Ni^{2+} . Entretanto, a diferença de valência é igual a três unidades, o que não é favorável. Porém, a melhor similaridade do raio iônico do Ni^{2+} ocorre para o Nb^{5+} parcialmente reduzido a Nb^{4+} ($r_{\text{Nb}^{4+}} = 0,68 \text{ \AA}$). Aqui é importante comentar que o Nb^{4+} representa uma redução parcial do cátion nióbio, enquanto que um estado completamente reduzido é dado pelo nióbio com valência 3+, Nb^{3+} , ($r_{\text{Nb}^{3+}} = 0,72 \text{ \AA}$). A substituição não-isovalente de 1/5 dos cátions de nióbio da estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ por cátions Ni^{2+} pode ser acompanhada de mudança de estequiometria, a qual leva a um aparente excesso de carga negativa, podendo ser compensada pela diminuição desta carga negativa. A estequiometria pode ser ligeiramente mudada, acomodando a menor quantidade de carga positiva, em função da redução parcial do nióbio. O mecanismo de compensação de uma menor quantidade de carga positiva pode ser baseado nas vacâncias de oxigênio, as quais ocorrem via perda de oxigênio reticular para atmosfera a alta temperatura.

A Figura 48 mostra a indexação do pó da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12h em atmosfera de oxigênio. De acordo com a Ficha JCPDS: 34-0108 o sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ apresenta simetria tetragonal. A fase secundária identificada como sendo o $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$, apresenta simetria hexagonal de acordo com a Ficha JCPDS: 17-0179.⁸⁵

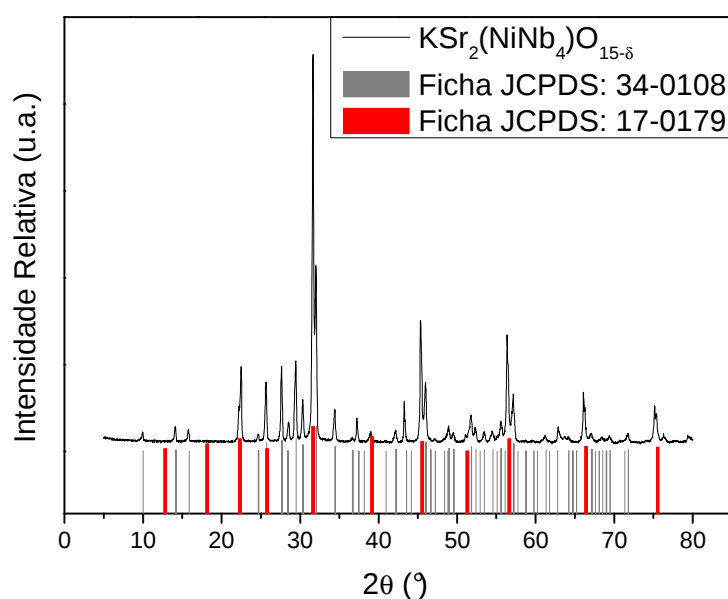


Figura 48 – Difrátograma do pó precursor da solução sólida de $\text{K Sr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia, tratamento termicamente por 12,0 horas a 1100 °C, em atmosfera de oxigênio.

4.5.2 Refinamento da Estrutura Cristalina do Pó da solução sólida de $\text{K Sr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ pelo Método de Rietveld

Os parâmetros microestruturais da solução sólida de $\text{K Sr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foram determinados pelo método Rietveld utilizando o plataforma *WinPlotr* da Suite FullProff.⁴⁷ Todos os refinamentos foram realizados considerando-se a presença de duas fases, com base nos dados das fichas JCPDS utilizadas na indexação da difração de raios X (Figura 48). O refinamento das posições atômicas foi realizado considerando o grupo espacial $P4bm$ (100),⁷⁷ compatível com a regra de existência das reflexões observadas $[(0\ k\ l)\ k = 2n]$. Os principais índices de refinamento obtidos para o $\text{K Sr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C no intervalo de tempo de 1h à 12h, são mostrados na Tabela 57.

Tabela 57 – Principais índices de refinamento do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia e calcinado a 1100 °C por diversos tempos em atmosfera de oxigênio.

	1h	2h	4h	6h	8h	12h
* R_{Bragg} (%)	5,95	6,93	5,61	5,75	5,58	5,44
** R_{Bragg} (%)	1,33	0,841	1,09	1,15	1,02	0,916
* R_F (%)	3,83	6,05	3,74	3,75	3,79	3,49
** R_F (%)	1,15	0,846	1,05	1,13	1,05	0,853
cR_p (%)	12,8	12,7	12,1	11,9	11,9	11,9
cR_{wp} (%)	14,1	14,3	13,5	13,4	13,4	13,5
χ^2	4,55	4,47	4,36	4,21	4,28	4,26

* $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

** $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$

Os dados do índice χ^2 mostram que com o aumento do tempo de tratamento térmico ocorre uma melhora na qualidade do refinamento até o tempo de 6h, após esse tempo observa-se um pequeno aumento do índice χ^2 , aumento esse que não compromete a qualidade do refinamento, o que pode ser confirmado pela pequena variação dos índices cR_{wp} e cR_p .

A Figura 49 mostra, como exemplo, o Gráfico de Rietveld, obtido após refinamento estrutural utilizando o programa FullProf, para o pó precursor do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ calcinado a 1100 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

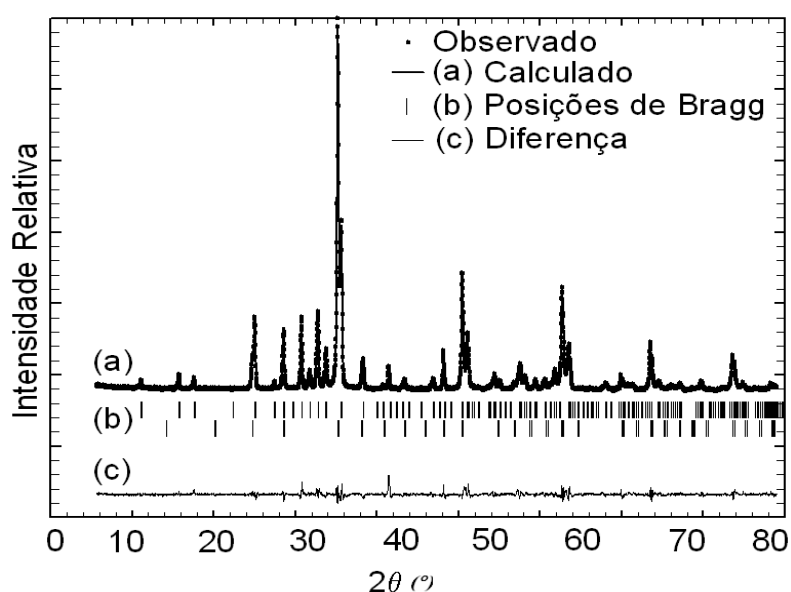


Figura 49 – Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, calcinado a 1100 °C por 12 horas em atmosfera de oxigênio.

Uma boa correlação do ajuste do perfil, entre a curva teórica e experimental, foi obtida para o pó precursor calcinado a 1100 °C por 12 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração confirma a formação da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ cristalina.^{78,79}

Os dados cristalográficos e os índices R_{Bragg} , R_{F} , cR_{p} e cR_{wp} e χ^2 , obtidos a partir do refinamento, são mostrados na Tabela 58.

Tabela 58 – Dados estruturais e índices de refinamento do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, obtido por moagem de alta energia e calcinado a 1100 °C por 12 horas em atmosfera de oxigênio.

Dados Cristalográficos		
Temperatura de Calcinação	1100 °C	1100 °C
Fórmula Química	$\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$	$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$
Sistema Cristalino	Hexagonal (Romboedral)	Tetragonal
Grupo Espacial	P-3m1 (n°164)	P4bm (n°100)
a [Å]	5.6411(4)	12.4834(5)
c [Å]	6.9212(2)	3.9420(20)
V [Å ³]	190.7393(15)	614.3033(5)
Peso molecular	217,2330	884,6422
Índices do Refinamento		
Programa	FullProf	FullProf
Número de reflexões independentes	211	211
Número de parâmetros independentes	50	50
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 5	Polinomial-ordem 5
Função para formato de pico ($H^2 = U \tan^2\Theta + V \tan\Theta + W$)	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
U	0.081616	0.454390
V	-0.068514	-0.073614
W	0.039577	0.036122
R_{Bragg} (%)	0,916	5,44
R_{F} (%)	0,853	3,49
cR_{p} (%)	11,9	11,9
cR_{wp} (%)	13,5	13,5
χ^2	4,26	4,26

O melhor refinamento das posições atômicas para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, tratado termicamente em diversos tempos foi obtido com cada sítio pentagonal (sítio 4c $(x, x+1/2, z)$) ocupados por igual quantidade de átomos de K^+ e Sr^{+2} , cada sítio tetragonal (sítio 2a $(0, 0, z)$) totalmente ocupados por íons Sr^{+2} e sítios octaédrais (sítio 2b $(0, 1/2, z)$) parcialmente ocupados pelos íons Ni^{+2} e Nb^{+5} e (sítio 8d $(-y+1/2, -x+1/2, z)$) totalmente ocupados por íons Nb^{+5} .

4.5.3 Evolução dos parâmetros de rede e volume de cela unitária com o tratamento térmico do Pó Precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$

Os parâmetros de rede do pó precursor do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foram determinados a partir do refinamento dos dados de difração de raios X, utilizando-se o método de Rietveld.

4.5.3.1 Determinação dos parâmetros de rede e volume de cela unitária para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido em diferentes tempos de tratamento térmico.

A Tabela 59 mostra os valores obtidos para os parâmetros cristalográficos do pó precursor do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.

Tabela 59 – Valores de parâmetros de rede e volume de cela do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.

<i>Tempo(h)</i>	<i>a [Å]</i>	<i>c [Å]</i>	<i>V [Å³]</i>
1,0	12,4943(7)	3,9439(3)	615,6679(6)
2,0	12,5016(7)	3,9449(3)	616,5477(6)
4,0	12,4814(5)	3,9412(19)	613,9749(4)
6,0	12,4773(4)	3,9405(17)	613,4721(4)
8,0	12,4916(6)	3,9433(2)	615,3073(5)
12,0	12,4834(5)	3,9420(20)	614,3033(5)

A Figura 50 mostra as curvas obtidas para os dados cristalográficos apresentados na Tabela 59.

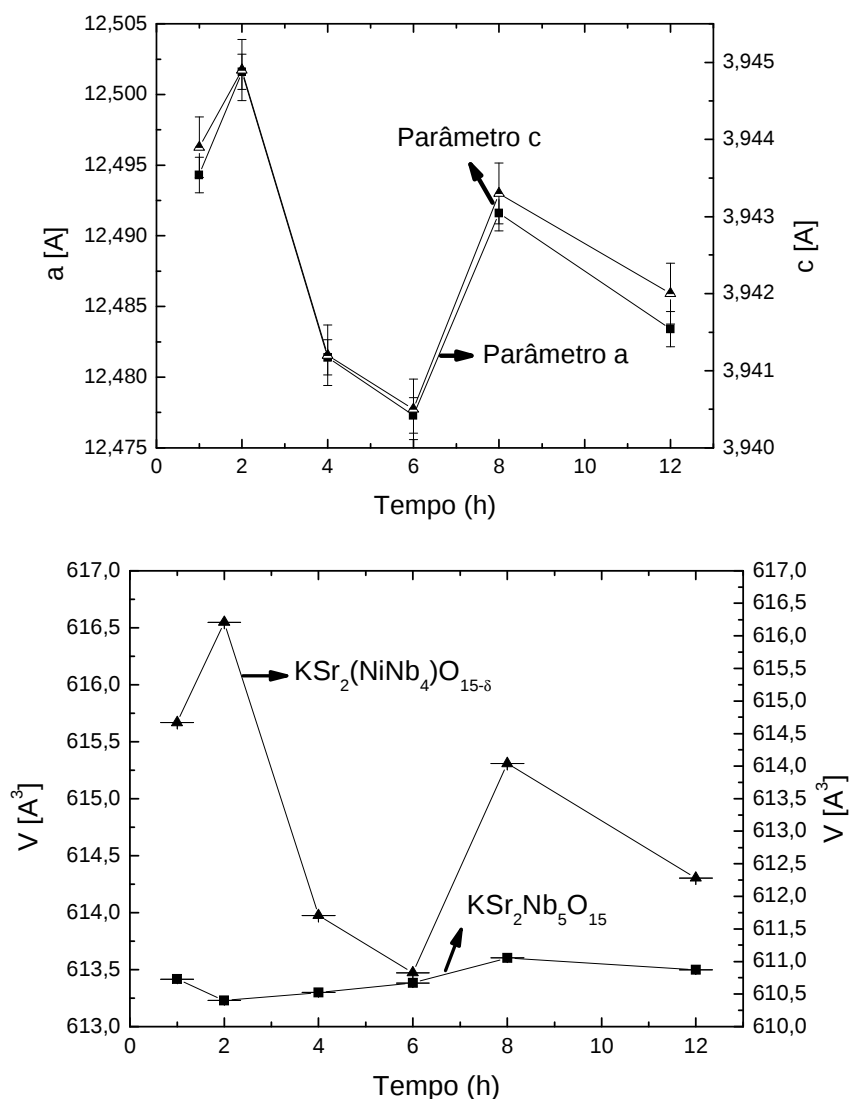


Figura 50 – Evolução dos parâmetros cristalográficos do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100 °C em diferentes tempos de tratamento térmico: (a) evolução dos parâmetros de rede *a* e *c*; (b) evolução do volume da cela unitária do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

De acordo com a Fig. 50 (a) a evolução dos parâmetros de rede a e c apresentam comportamento semelhantes, esse comportamento está intrinsecamente ligado ao baixo nível de microdeformação da rede cristalina. O volume do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ apresentou um aumento, quando comparado com a estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fig. 50 (b)). Isso deve-se principalmente a adição de cátions Ni^{+2} na estrutura hospedeira TB (r_{Ni}^{+2} : 0,69 Å). O comportamento distinto observado para o volume da cela unitária até o tempo de 6h pode estar associado a presença de uma segunda fase mais estável, o que pode ser constatado a partir dos valores dos índices R_{Bragg} e R_F para a fase $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$, os quais apresentam valores diferentes daqueles os observados para o sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

Comparando-se a evolução do volume de cela para os sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ é possível obter a seguinte ordem: $V_{\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}} < V_{\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}} < V_{\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}}$, o que está de acordo com a ordem de tamanho de raio iônico dos cátions dopantes $r_{\text{Ni}}^{+2} > r_{\text{Fe}}^{+3}$.

4.5.4 Determinação do Tamanho médio de Cristalito para o Pó Precursor de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtido em Vários Tempos de Tratamento Térmico

O tamanho médio de cristalito para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foi determinado utilizando o programa Jade 8 Plus,⁴⁵ seguindo o mesmo procedimento realizado para a determinação do tamanho médio de cristalito na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (item 4.3.5).

4.5.4.1 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito do Pó Precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtido em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico

A Tabela 60 mostra os valores do tamanho médio de cristalito para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ calcinado a 1100 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.

Tabela 60 – Valores de tamanho médio de cristalito calculados para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente em diferentes a 1100°C.

<i>Estequiometria</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Tamanho médio de Cristalito (nm)</i>
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1,0	51
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	2,0	54
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	4,0	73
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	6,0	77
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	8,0	63
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	12,0	66

Os dados listados na Tabela 60 são mostrados na Figura 51.

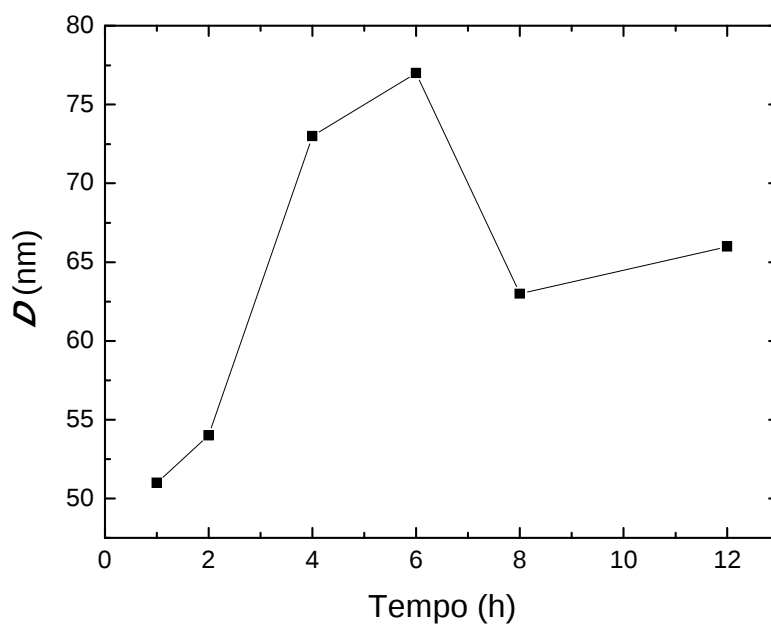


Figura 51 – Evolução do tamanho médio de cristalito do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.

O tamanho médio de cristalito para o sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ evolui como observado na Figura 51. No intervalo de 2h-6h e 6h-8h, ocorrem as principais variações, esse comportamento distinto pode ser atribuído a diversos fatores, tais como, ocupação de sítios cristalográficos da estrutura hospedeira, bem como a diminuição das microdeformações na rede cristalina do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

4.5.5 Determinação das coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico e ocupação relativa do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ a partir do Refinamento pelo Método de Rietveld

A determinação dos parâmetros cristalográficos para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foram determinados através do refinamento pelo Método de Rietveld,⁴⁶ utilizando-se a plataforma *WinPlottr* da Suite FullProf.⁴⁷

4.5.5.1 Parâmetros Cristalográficos do Pó Precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. Tratado Termicamente em Diversos Tempos

Os parâmetros cristalográficos para o pó precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1,0 h, 2,0 h, 4,0 h, 6,0 h, 8,0 h e 12,0 horas são mostrados nas Tabelas 61, 62, 63, 64, 65 e 66, respectivamente.

Tabela 61 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-8}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 1,0 hora.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	-0,01308(8)	2,31833(4)	0,22833(18)
K (2)	4c	0,17344(5)	0,67344(5)	0,04270(8)	2,30128(7)	0,20908(7)
Sr (2)	4c	0,17344(5)	0,67344(5)	0,04270(8)	2,30128(7)	0,20908(7)
Ni(1)	2b	0	1/2	1/2	0,58895(4)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	0,58895(4)	0,05
Nb(2)	8d	0,07621(3)	0,21205(3)	0,47421(7)	1,63366(2)	0,95
O(1)	8d	0,13176(17)	0,05791(18)	0,56507(8)	0,99076(2)	1
O(2)	8d	0,35749(2)	0,00800	0,49671(18)	6,61730(8)	1
O(3)	8d	0,06399(2)	0,21633(2)	0,02861914	6,61730(8)	1
O(4)	4c	0,27878(17)	0,77878(17)	0,59384(16)	6,61730(8)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,02700	6,61730(8)	0,25

Tabela 62 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-8}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 2,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	-0,01303(7)	1,41448(5)	0,17218(20)
K (2)	4c	0,17311(6)	0,67311(6)	0,02281(19)	6,69341(7)	0,18925(11)
Sr (2)	4c	0,17311(6)	0,67311(6)	0,02281(19)	6,69341(7)	0,18925(11)
Ni(1)	2b	0	1/2	1/2	1,98557(4)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	1,98557(4)	0,05
Nb(2)	8d	0,07607(3)	0,21125(3)	0,48122(6)	2,66310(2)	0,95
O(1)	8d	0,13282(13)	0,06965(18)	0,39796(8)	0,99182(16)	1
O(2)	8d	0,40143(18)	0,00800	0,06839(12)	7,52212(11)	1
O(3)	8d	0,06801(19)	0,22702(19)	-0,08993(12)	7,52212(11)	1
O(4)	4c	0,25965(16)	0,75965(16)	0,40526(11)	7,52212(11)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,02700	7,52212(11)	0,25

Tabela 63 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-8}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 4,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	0,00605(9)	2,26668(4)	0,23870(17)
K (2)	4c	0,17313(5)	0,67313(5)	0,05934(8)	2,06820(6)	0,21915(7)
Sr (2)	4c	0,17313(5)	0,67313(5)	0,05934(8)	2,06820(6)	0,21915(7)
Ni(1)	2b	0	1/2	1/2	0,53925(3)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	0,53925(3)	0,05
Nb(2)	8d	0,07612(3)	0,21150(3)	0,49469(7)	1,27735(20)	0,95
O(1)	8d	0,12876(16)	0,05982(18)	0,57322(8)	0,98776(2)	1
O(2)	8d	0,35357(2)	0,00800	0,50593(19)	6,32456(7)	1
O(3)	8d	0,06161(2)	0,21827(2)	0,03188(16)	6,32456(7)	1
O(4)	4c	0,28064(15)	0,78064(15)	0,59430(17)	6,32456(7)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,02700	6,32456(7)	0,25

Tabela 64 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-8}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 6,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	X	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	-0,00746(9)	1,28017(3)	0,22767(15)
K (2)	4c	0,17173(5)	0,67173(5)	0,04448(8)	2,36584(5)	0,22410(6)
Sr (2)	4c	0,17173(5)	0,67173(5)	0,04448(8)	2,36584(5)	0,22410(6)
Ni(1)	2b	0	1/2	1/2	0,68762(3)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	0,68762(3)	0,05
Nb(2)	8d	0,07643(3)	0,21159(3)	0,48654(7)	1,12131(18)	0,95
O(1)	8d	0,13122(16)	0,06063(17)	0,56480(8)	0,99022(20)	1
O(2)	8d	0,35338(19)	0,00800	0,47707(2)	5,41747(7)	1
O(3)	8d	0,06363(19)	0,21954(18)	0,03544(14)	5,41747(7)	1
O(4)	4c	0,27963(15)	0,77962(15)	0,59149(15)	5,41747(7)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,02700	5,41747(7)	0,25

Tabela 65 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-8}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 8,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	X	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	-0,00900(7)	2,67097(4)	0,23951(16)
K (2)	4c	0,17305(5)	0,67305(50)	0,04755(7)	2,34778(6)	0,21202(6)
Sr (2)	4c	0,17305(5)	0,67305(50)	0,04755(7)	2,34778(6)	0,21202(6)
Ni(1)	2b	0	1/2	1/2	0,56134(3)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	0,56134(3)	0,05
Nb(2)	8d	0,07643(3)	0,21182(3)	0,47818(6)	1,62089(2)	0,95
O(1)	8d	0,13024(17)	0,05967(18)	0,57038(8)	0,98924(2)	1
O(2)	8d	0,35527(2)	0,00800	0,50744(15)	5,90432(7)	1
O(3)	8d	0,06469(20)	0,21674(19)	0,03363(12)	5,90432(7)	1
O(4)	4c	0,27897(16)	0,77897(16)	0,59832(14)	5,90432(7)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,02700	5,90432(7)	0,25

Tabela 66 – Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-8}$ tratado termicamente a 1100 °C durante 12,0 horas.

Átomos	Posição de Wyckoff	X	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$	P
Sr (1)	2a	0	0	-0,00434(8)	1,32663(4)	0,23208(14)
K (2)	4c	0,17288(5)	0,67288(5)	0,05118(7)	1,54209(6)	0,22448(6)
Sr (2)	4c	0,17288(5)	0,67288(5)	0,05118(7)	1,54209(6)	0,22448(6)
Ni(1)	2b	0	1/2	1/2	0,03230(3)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	0,03230(3)	0,05
Nb(2)	8d	0,07636(3)	0,21205(3)	0,48240(6)	0,62567(2)	0,95
O(1)	8d	0,13193(16)	0,05884(18)	0,56653(8)	0,99093(2)	1
O(2)	8d	0,35641(19)	0,01255	0,50291(17)	4,85136(7)	1
O(3)	8d	0,06480(18)	0,22650(18)	0,02174(13)	4,85136(7)	1
O(4)	4c	0,28051(15)	0,78051(15)	0,60143(15)	4,85136(7)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,02700	4,85136(7)	0,25

Analisando os valores de parâmetro térmico isotrópico (B_{iso}), para as amostras da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-8}$, observa-se pequenas variações. No entanto, os menores valores de B_{iso} foram obtidos com o tratamento térmico do pó precursor durante 12 horas.

Valores menores de B_{iso} mostram que o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ exibe um menor grau de desordem estática no interior do grão e/ ou regiões do contorno, com o aumento do tempo de tratamento térmico.^{78,79}

O deslocamento no plano z (Δz) para os átomos de nióbio Nb (1), Ni(1) e Nb (2), clássico para materiais que exibem comportamento ferroelétrico, pode ser observado para todas as amostras do pó precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. Esses resultados mostram que a polarização espontânea na estrutura do pó precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ pode ser determinada através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

4.5.6 Representação da estrutura tungstênio bronze (TB) para o $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$

A partir dos parâmetros cristalográficos obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros de cela, grupo espacial, coordenadas atômicas, ocupação relativa), realizou-se a simulação estrutural para o sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C por diversos tempos, em atmosfera de oxigênio, utilizando-se o programa CaRIne Crystallography 3.1[®].⁸⁷

4.5.6.1 Representação da Cella Unitária Para o $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Tratado Termicamente Por Diversos Tempos

A Figura 52 mostra a representação obtida para a construção da cela unitária do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente em diversos tempos.

De acordo com a Figura 52, os átomos de Nb(2) (azul escuro) aparecem coordenados por no máximo 5 (cinco) átomos de O^{2-} (vermelho), enquanto os átomos de Nb(1) (azul claro) e Ni(1) (verde) são coordenados por no máximo 3 (três) átomos de O^{2-} . Este comportamento está de acordo com os valores obtidos para ocupação relativa (P) dos sítios octaédricos $8d$ (Nb(2); P : 1.00) e $2b$ (Nb(1); P : 0,05 – Ni(1); P : 0,25) (item 4.2.6).

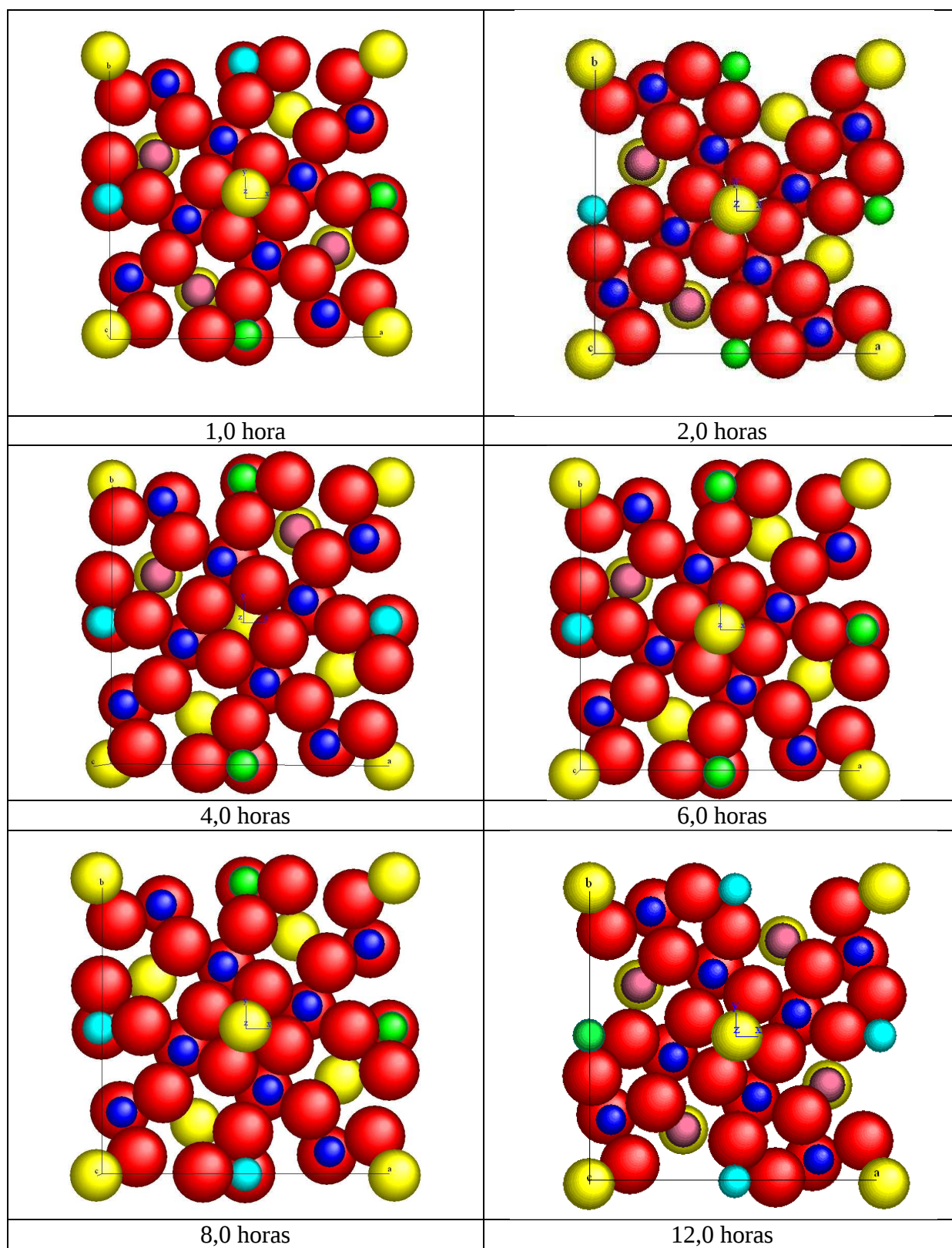


Figura 52 – Representação da cela unitária para solução sólida de $\text{K Sr}_2(\text{Ni Nb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C em vários tempos.

Estes resultados mostram que a substituição parcial dos cátions Nb^{5+} na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ pelos cátions Ni^{2+} , Fe^{+3} e Co^{+3} pode ser acompanhada satisfatoriamente através da representação das celas unitárias dos materiais constituintes.

4.5.6.2 Representação da Estrutura tungstênio bronze (TB) Para o $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Tratado Termicamente Por Diversos Tempos

A Figura 53 mostra a representação da estrutura TB do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido após tratamento térmico a 1100°C em vários tempos.

Os resultados obtidos, a partir da determinação dos sítios cristalográficos presentes na estrutura do pó precursor do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, mostraram que todos os sítios pentagonais são ocupados por igual quantidade de Sr^{2+} e K^+ e todos os sítios tetraédricos são ocupados apenas pelos átomos de Sr^{2+} , como evidenciado pelos dados obtidos do refinamento estrutural. Os sítios trigonais não são ocupados por nenhum íon, isso se deve aos raios iônicos do estrôncio (Sr^{2+}) e do potássio (K^+) serem grandes o suficiente para impedir que eles ocupem o sítio trigonal.

A estrutura TB obtida para os pós precursores do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, mostraram que o tratamento térmico a 1100°C promove uma maior estabilidade estrutural, o que pode ser explicado principalmente pela formação de arranjos de octaedros de NbO_6 e NiO_6 que possibilitam a formação dos sítios pentagonais, tetragonais e trigonais.

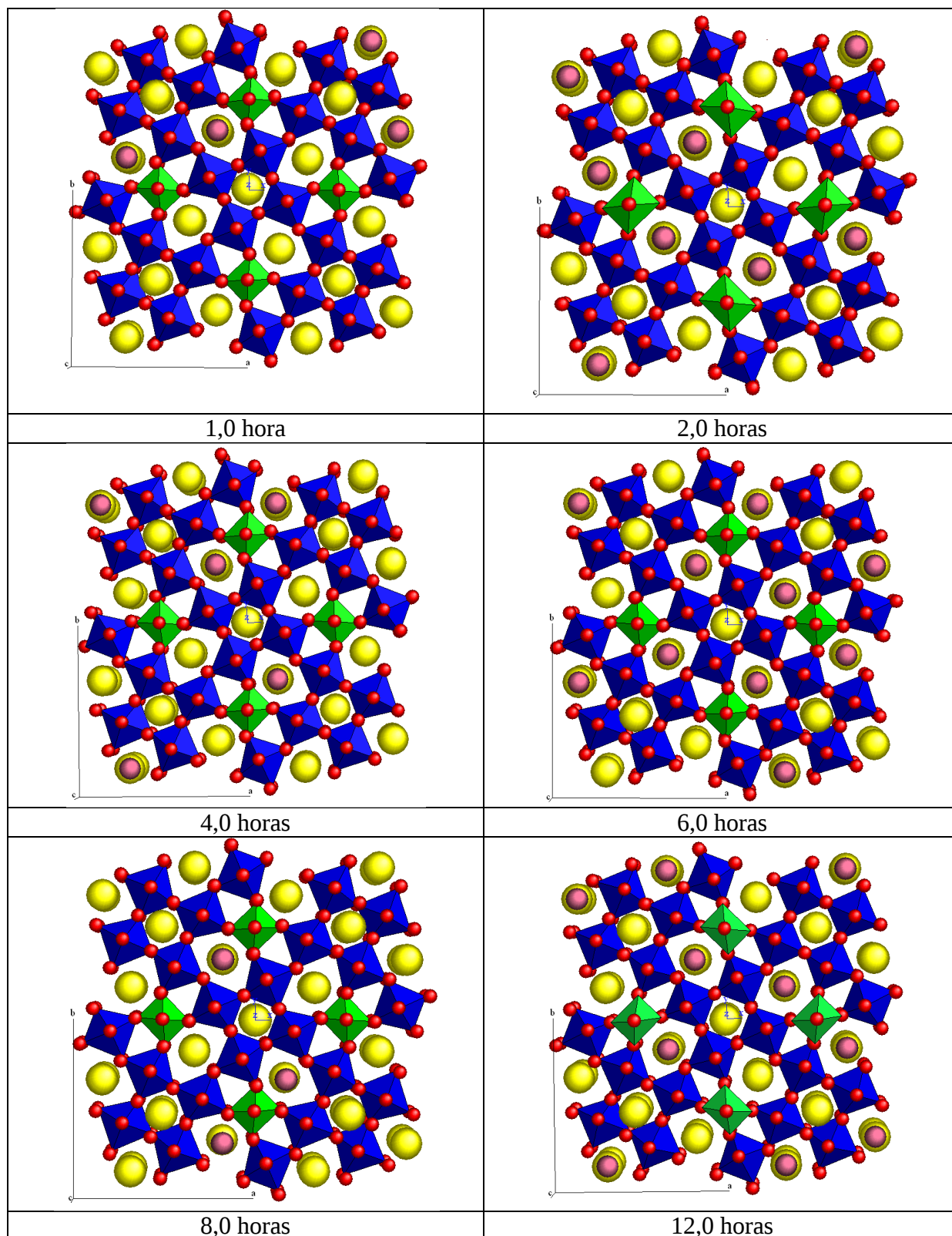


Figura 53 – Representação da estrutura TB o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-8}$ tratado termicamente a 1100°C em vários tempos.

4.5.7 Determinação da Polarização Espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente em diversos tempos.

A determinação da polarização espontânea para o sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foi realizada a partir do cálculo do deslocamento dos átomos de Nb(2) no plano z (Δz) dos octaedros. O valor de z (coordenada de Nb(2) nos sítios 8d) é diferente de $z = \frac{1}{2}$. Os valores de Δz foram determinados a partir da subtração das distâncias das ligações do Nb(2) com os oxigênios apicais (O(1) e O(6)).

A Figura 54 mostra como exemplo os sítios octaédricos de Ni(1)O_6 e Nb(2)O_6 na estrutura TB do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido termicamente por 12 horas a 1100°C , onde os oxigênios são representados em esferas vermelhas.

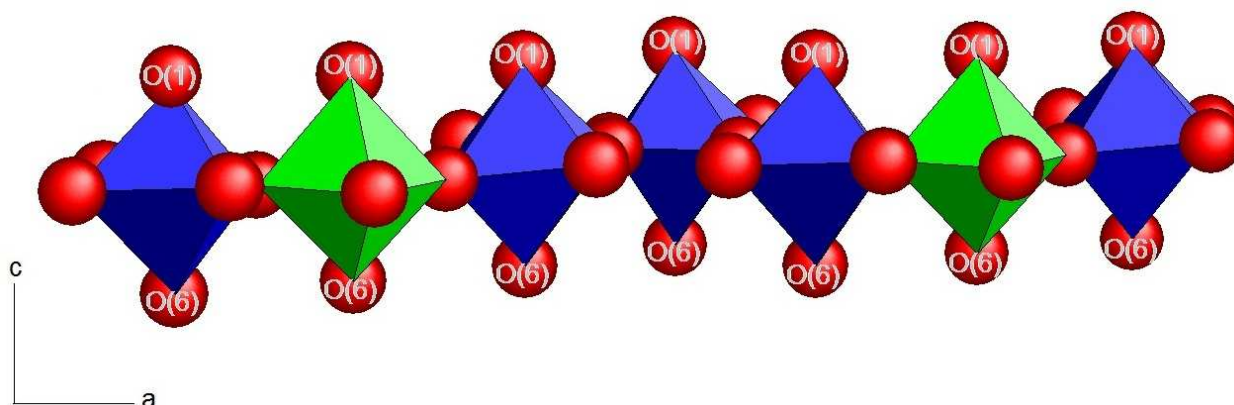


Figura 54 – Representação dos Sítios Octaédricos Ni(1)O_6 (verde) e Nb(2)O_6 (azul escuro) na Estrutura (TB) para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C por 12h.

Os valores das distâncias do nióbio “fora do centro” com os oxigênios apicais são representados pelas ligações Nb-O(1) e Nb-O(6) nas Tabelas 67, 68, 69, 70, 71 e 72. As ligações $\text{Nb}^{\xi}\text{—O}$ representam as ligações dos átomos dos planos centrais dos octaedros. Estas Tabelas mostram os valores das distâncias interatômicas das ligações Ni(1)-O, Nb(1)-O e Nb(2)-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C por 1, 2, 4, 6, 8 e 12 horas.

Tabela 67 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 1 hora, em atmosfera de oxigênio.

[Ni²⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) - Átomo: Ni(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0784	1,7834	1,7834	1,7834	1,7834	1,8654
[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0784	1,7834	1,7834	1,7834	1,7834	1,8654
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1924	2,0495	2,0782	2,1017	1,9857	1,7648

Tabela 68 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 2,0 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Ni²⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) - Átomo: Ni(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,9434	1,8799	1,8799	1,8799	1,8799	2,0011
[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,9434	1,8799	1,8799	1,8799	1,8799	2,0011
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,2873	2,0712	2,0731	1,9026	1,9557	1,6580

Tabela 69 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 4 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Ni²⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) - Átomo: Ni(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0770	1,8305	1,8305	1,8305	1,8305	1,8642
[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0770	1,8305	1,8305	1,8305	1,8305	1,8642
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1266	2,0103	2,0227	2,0612	2,0237	1,8350

Tabela 70 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 6 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Ni²⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) - Átomo: Ni(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0767	1,8344	1,8344	1,8344	1,8344	1,8639
[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0767	1,8344	1,8344	1,8344	1,8344	1,8639
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1711	2,0594	2,0063	2,0292	2,0274	1,7875

Tabela 71 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 8 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Ni²⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) - Átomo: Ni(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0782	1,8109	1,8109	1,8109	1,8109	1,8652
[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,0782	1,8109	1,8109	1,8109	1,8109	1,8652
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1961	2,1052	2,0485	2,0825	2,0471	1,7602

Tabela 72 – Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

[Ni²⁺(1)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) - Átomo: Ni(1) Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,9701	1,7556	1,7556	1,7556	1,7556	1,9718
[Nb(1)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(1) – Posição de Wyckoff : 2b*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	1,9701	1,7556	1,7556	1,7556	1,7556	1,9718
[Nb(2)O₆] Octaedro (KSr₂(NiNb₄)O_{15-δ}) – Átomo: Nb(2) – Posição de Wyckoff: 8d*						
Ligação	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica (Å)	2,1953	2,0755	2,0803	2,0156	1,9474	1,7748

De acordo com os dados das Tabelas 67, 68, 69, 70, 71 e 72, identifica-se um menor comprimento das ligações Ni(1)-O comparada às ligações dos octaedros de $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$. Assim, os poliedros de $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]$ possuem volume menor que os observados para os poliedros de $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$, embora a adição de Ni^{2+} induza um aumento de volume na rede cristalina da estrutura TB hospedeira do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. Os poliedros $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$ mostram uma distorção tipo alongação, sendo tal alongação assimétrica e caracterizada pelo deslocamento do oxigênio apical. Ainda, o octaedro $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$ mostra um aumento do comprimento da ligação Nb-O (1), indicando rotação do octaedro.¹⁰⁶

A polarização espontânea, P_E , para o $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foi realizada a partir da determinação do deslocamento dos átomos de Nb(2) no plano z (Δz). Os valores de Δz foram determinados a partir da subtração das distâncias nióbio oxigênio apical [Nb-O (6) - Nb-O (1)] ao longo da direção polar (eixo c). A magnitude da polarização espontânea do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ depende do deslocamento Δz do átomo de Nb(2) do centro do octaedro $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$. A partir da magnitude do deslocamento Δz , é possível determinar a influência do tratamento térmico no comportamento ferroelétrico do sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

A Tabela 73 mostra os valores de Δz e da polarização espontânea calculada a partir da Eq. (13), para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C, em vários tempos.

Tabela 73 – Polarização Espontânea para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1100°C, em diversos tempos.

<i>Estequiometria</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Δz (Å)</i>	<i>Polarização Espontânea ($\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$)</i>
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15}$	1,0	0,2138	55,16
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15}$	2,0	0,3146	81,17
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15}$	4,0	0,1458	37,62
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15}$	6,0	0,1918	49,48
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15}$	8,0	0,2179	56,22
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	12,0	0,2102	54,23

De acordo com os dados da Tabela 73 e da Fig. 55, a polarização espontânea para o $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ apresenta maior valor para o tempo de 2h de tratamento térmico do pó precursor. Comparando-se os valores de polarização espontânea do pó de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido após tratamento térmico por 4,0 horas, com o da estrutura hospedeira da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, observa-se uma diminuição. Esta diminuição pode estar associada a presença de uma segunda fase mais estável, a qual diminui a quantidade disponível de cátions Ni^{2+} na estrutura TB da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

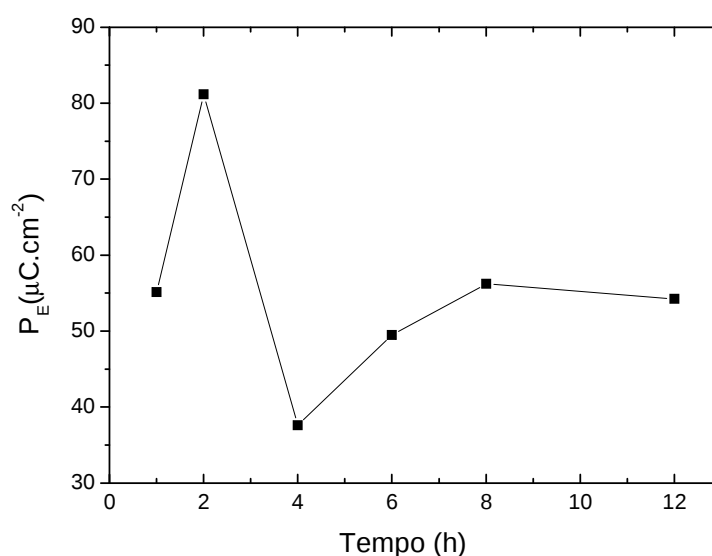


Figura 55 – Evolução da polarização espontânea para a solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratada termicamente a 1100°C por vários tempos, em atmosfera de oxigênio.

4.6 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA SOLUÇÃO SÓLIDA $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

4.6.1 Análise dos Difractogramas de Raios X dos pós da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtida em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico a 1100°C

A Figura 56 mostra os difratogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100°C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.

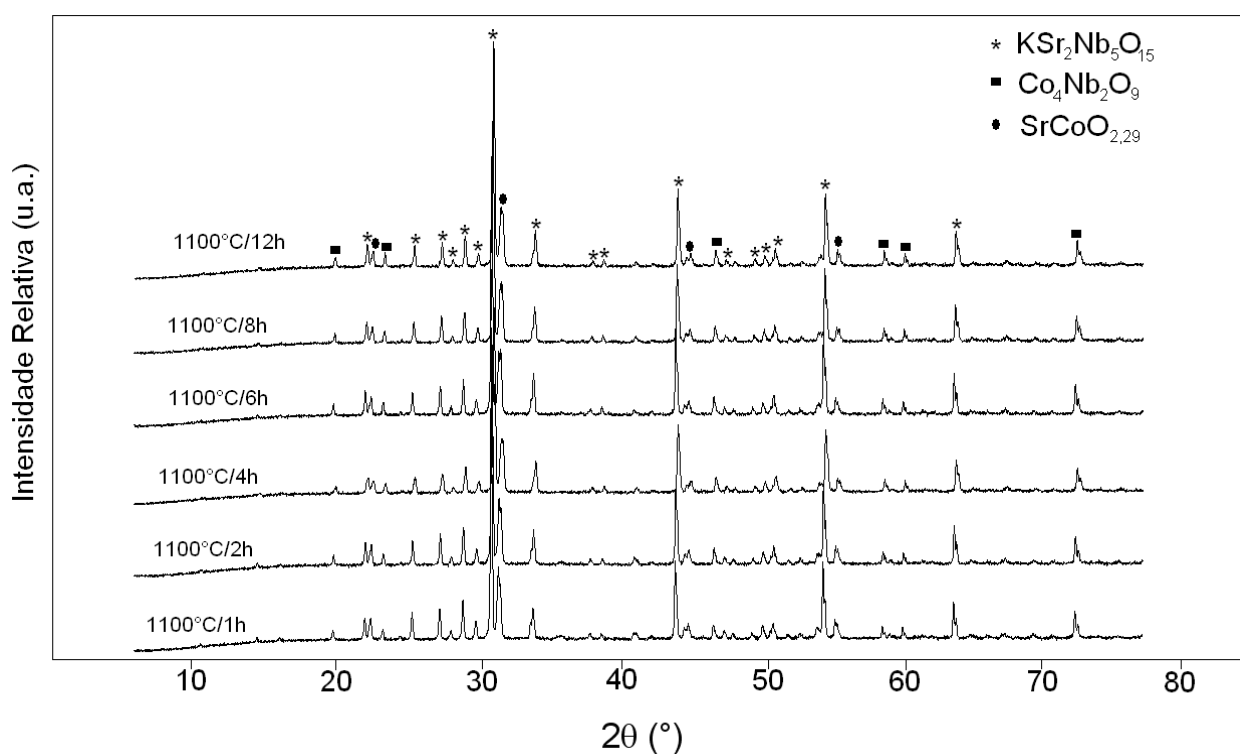


Figura 56 - Difractogramas de raios X do pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1100°C em diferentes tempos de tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio.

De acordo com a Figura 56 a solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, apresenta duas fases secundária de estequiometria $\text{Sr}_2\text{CoO}_{2,29}$ (Ficha JCPDS: 39-1083) e $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (Ficha

JCPDS: 75-0522), respectivamente .⁸⁵ Estas fases secundárias foram observadas em todos os tempos de tratamento térmico. Um dos possíveis fatores associados ao aparecimento de fases secundárias, pode ser associado à formação de defeitos durante o tratamento térmico do pó precursor, como vacâncias de oxigênio. Porém, a formação de vacâncias de oxigênio é devido, principalmente, ao mecanismo de compensação de menor quantidade de carga positiva. Isto ocorre pelo aparente excesso de carga negativa, o qual pode ser resultante da substituição não-isovalente do cátion Nb^{5+} por outros cátions de menor valência na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

No caso da substituição dos cátions de Nb^{5+} por cátions Co^{3+} , o raio iônico do Nb^{5+} ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0,64 \text{ \AA}$) exibe similaridade com o raio iônico do Co^{3+} ($r_{\text{Co}^{3+}} = 0,63 \text{ \AA}$). Esta similaridade não deveria resultar em grandes mudanças na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Ainda, a diferença de 2 unidades de valência não seria tão desfavorável nesta substituição, quando comparada com a substituição do Fe^{3+} na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Entretanto, a formação de íons Co^{2+} também é possível. Neste caso, considerando o raio iônico do Co^{2+} ($r_{\text{Co}^{2+}} = 0,79 \text{ \AA}$) bem maior que o do Nb^{5+} e ainda a diferença de valência de 3 unidades, a formação de solução sólida é menos favorável.

Assim, a hipótese da formação de íons Co^{2+} em vez de íons Co^{3+} pode explicar a formação das fases secundárias no sistema $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

O aumento do tempo de tratamento térmico promove apenas um aumento na definição dos picos de difração, com o aumento da cristalinidade. Acima de 12 horas de tratamento térmico não foi observada mudança significativa nos difratogramas de raios X do pó da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, bem como de suas fases secundárias.

4.6.2 Refinamento da Estrutura Cristalina do Pó da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ pelo Método de Rietveld

Os parâmetros microestruturais do sistema $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ não puderam ser determinados pelo método Rietveld, utilizando a plataforma *WinPlotr* da Suite *FullProff*.^{46,47} Isso deve-se principalmente a presença de fases secundárias estáveis que desestabilizam a rede cristalina da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Esse comportamento pode ser confirmado a partir do deslocamento dos principais picos de difração do sistema $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ de suas posições 2θ (Tabela 74).

A Tabela 74 lista os planos atômicos hkl para os principais picos do difratograma mostrado na Fig. 56 do sistema $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12h, com as posições 2θ obtidas no difratograma, na ficha JCPDS 34-0108⁸⁵ e a diferença entre os dois valores.

Tabela 74 – Planos atômicos hkl dos principais picos do difratograma de raios X do pó precursor do sistema $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, ângulo de difração experimental, da ficha JCPDS – 34 0108 e diferença entre os dois valores.

Plano (hkl)	Posição Experimental (2θ) (°)	Posição da Ficha JCPDS (2θ) (°) ⁸⁵	Diferença (°)
(320)	25,820	25,745	0,075
(211)	27,862	27,687	0,175
(410)	29,591	29,521	0,070
(311)/(420)	31,702	32,077	-0,375
(411)	34,784	34,472	0,312
(002)/(620)	45,399	46,014	-0,615
(422)/(551)	56,361	57,206	-0,845
(840)	66,063	67,114	-1,051

De acordo com os dados da Tabela 74, a adição do cobalto na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ provoca deslocamentos de grande magnitude e até mesmo negativos. Esses

deslocamentos podem estar associado ao alto grau de microdeformação da rede cristalina, bem como a baixa homogeneidade estrutural do sistema $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

4.6.3 Determinação do Tamanho médio de Cristalito para o Pó Precursor de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtido em Vários Tempos de Tratamento Térmico

O tamanho médio de cristalito para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foi determinado utilizando o programa Jade 8 Plus,⁴⁵ seguindo o mesmo procedimento realizado para determinação do tamanho médio de cristalito na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (item 4.3.5).

4.6.3.1 Evolução do Tamanho Médio de Cristalito do Pó Precursor do $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ Obtido em Diferentes Tempos de Tratamento Térmico

A Tabela 75 mostra os valores do tamanho médio de cristalito para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ calcinado a 1100 °C, em diferentes tempos de tratamento térmico.

Tabela 75 – Valores de tamanho médio de cristalito calculados para o pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ em diferentes tempos de tratamento térmico a 1100°C.

<i>Estequiometria</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Tamanho médio de Cristalito (nm)</i>
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	1,0	80
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	2,0	81
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	4,0	64
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	6,0	88
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	8,0	74
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	12,0	84

Os dados listados na Tabela 75 são mostrados na Figura 57.

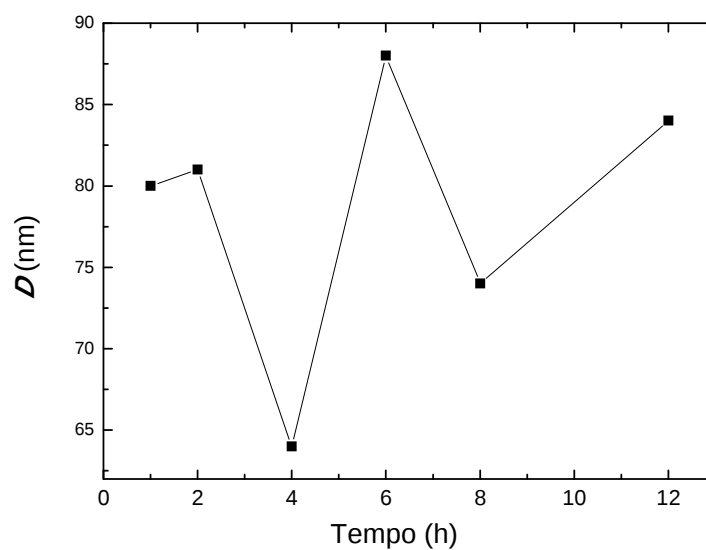


Figura 57 – Evolução do tamanho médio de cristalito do pó precursor do $\text{K Sr}_2(\text{Co Nb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, em diferentes tempos de tratamento térmico.

A Figura 57 mostra a evolução do tamanho médio de cristalito para o sistema $\text{K Sr}_2(\text{Co Nb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. O maior valor foi observado para o pó precursor tratado por 6h. O comportamento observado para o $\text{K Sr}_2(\text{Co Nb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ mostra que o tratamento térmico não promove mudanças significativas no tamanho médio de cristalito, o que pode ser constatado a partir dos dados da Tab. 75 e da Fig. 57.

4.7 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E DIELÉTRICA DOS SISTEMAS $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ E $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe, Ni, Co) POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

4.7.1 Caracterização elétrica e dielétrica da fase contínua: Butoxietanol

O butoxietanol é comumente utilizado nas caracterizações elétricas em decorrência de sua baixa constante dielétrica (<10), e pela excelente reprodutibilidade encontrada em trabalhos anteriores realizados junto ao Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF).⁸⁰

As Figuras 58 a), b) e c) mostram as curvas de caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para o butoxietanol, sendo: Fig. 58 (a) diagrama de impedância, Fig. 58 (b) componente real e imaginária da impedância e Fig. 58 (c) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

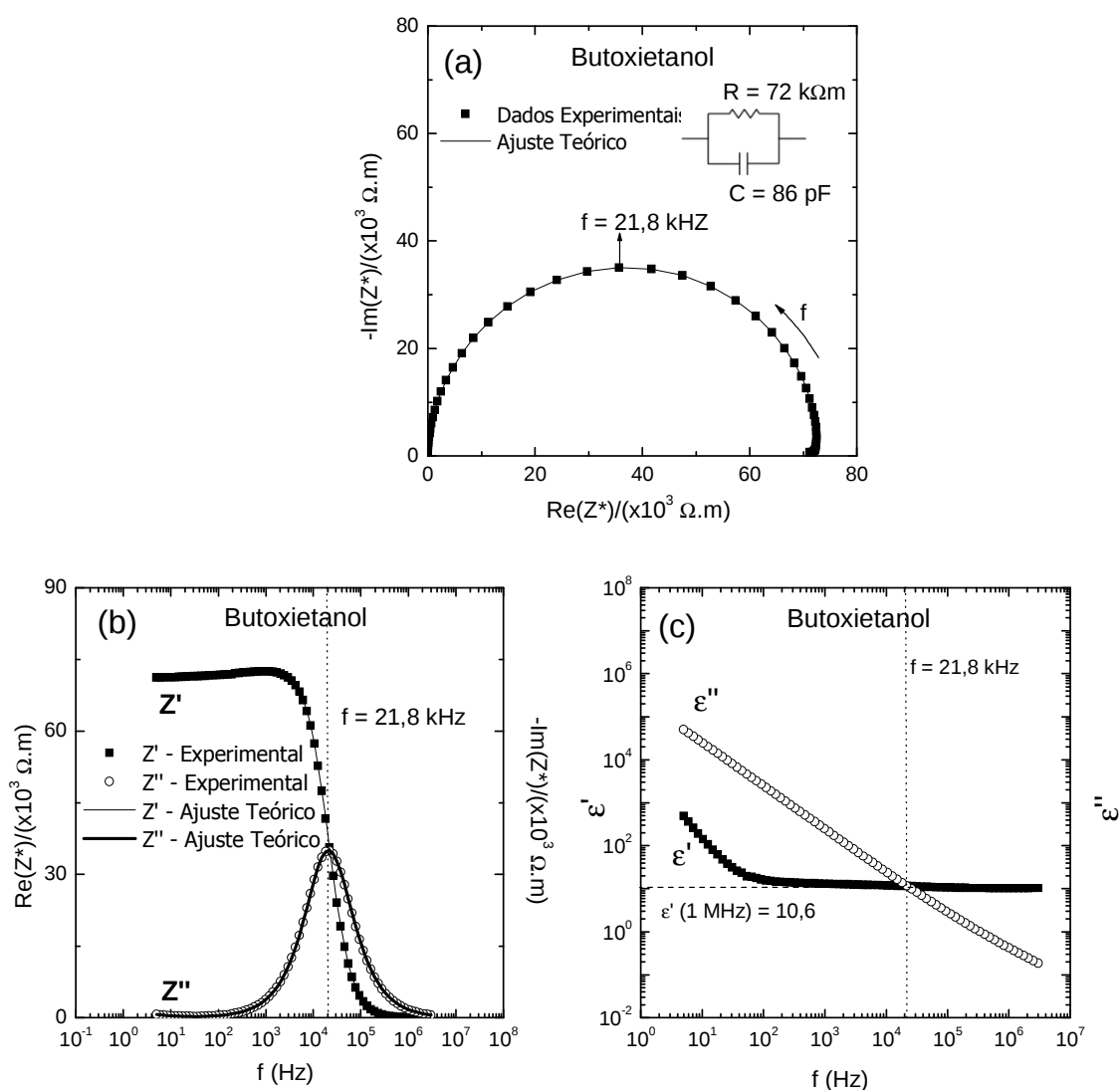


Figura 58 – Caracterização elétrica e dielétrica em função da frequência para o butoxietanol à temperatura ambiente. a) Diagrama de impedância, b) componente real e imaginária da impedância e c) componentes real e imaginária da permissividade dielétrica.

A Fig. 58 a) mostra o diagrama de impedância do butoxietanol normalizado pelo fator geométrico. Os pontos representam os dados experimentais e a linha cheia o ajuste teórico, utilizando o programa de ajuste EQUIVCRT.¹⁰⁸ Apenas uma contribuição foi identificada, exibindo a forma de um semicírculo com ângulo de descentralização igual a zero, o que indica um processo de relaxação do tipo Debye.⁸⁹ O semicírculo foi modelado utilizando um circuito com resistência e capacitância associados em paralelo, cujos valores são iguais a $R_B = 72,00 \text{ k}\Omega$ e $C_B = 86,09 \text{ pF}$, respectivamente. A Fig. 58 b) mostra as componente real e imaginária da impedância em função da frequência de medida. Por

inspeção visual, na curva da componente imaginária da impedância, apenas um ponto de máximo simétrico na frequência de 21,8 kHz é observado. Nessa frequência, o ponto de máximo da curva $\text{Im}(Z^*) \times f$, coincide com o ponto de inflexão da curva $\text{Re}(Z^*) \times f$, evidenciando o processo de polarização. A Fig 58 c) mostra a dependência da componente real e imaginária da permissividade dielétrica com a frequência. Os pontos representam os dados experimentais. O ponto de encontro entre as duas curvas ocorre a frequência de 21,8 kHz, sendo igual a frequência do ponto de máximo das curvas $\text{Im}(Z^*) \times f$, Fig. 58 b). A permissividade dielétrica ou constante dielétrica do butoxietanol a 1 MHz é igual a 10,6.

4.7.2. Caracterização elétrica e dielétrica dos nanofluidos

A Figuras 59 a), b), c) e d) mostram os diagramas de impedância, normalizados pelo fator geométrico ($f = 0,3235$), dos nanofluidos com 1% em peso de óxido niobato de estrôncio e potássio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) e das soluções sólidas de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ suspensos em butoxietanol, obtidos à temperatura ambiente e representados graficamente na mesma escala.

Os pontos do diagrama representam os dados experimentais, enquanto que a linha contínua representa o ajuste teórico simulado pela equação de Debye ⁸⁹ para os pontos experimentais. Um excelente ajuste entre os dados experimentais e o ajuste teórico foi observado para as diferentes nanopartículas utilizadas. Observa-se apenas uma contribuição aparente, que exibe a forma de um semicírculo oriundo das propriedades de relaxação do nanofluido. Os semicírculos não apresentam rebaixamento em relação ao eixo das abscissas, apresentando um comportamento tipo Debye. ⁸⁹ O circuito elétrico equivalente, que descreve este sistema é um sistema RC em paralelo.

Os valores de resistência e capacitância para o nanofluido foram obtidos através do ajuste teórico. A partir da relação $f_0 = 1/2\pi R_{NF}C_{NF}$ foi calculado a frequência de relaxação do nanofluido.

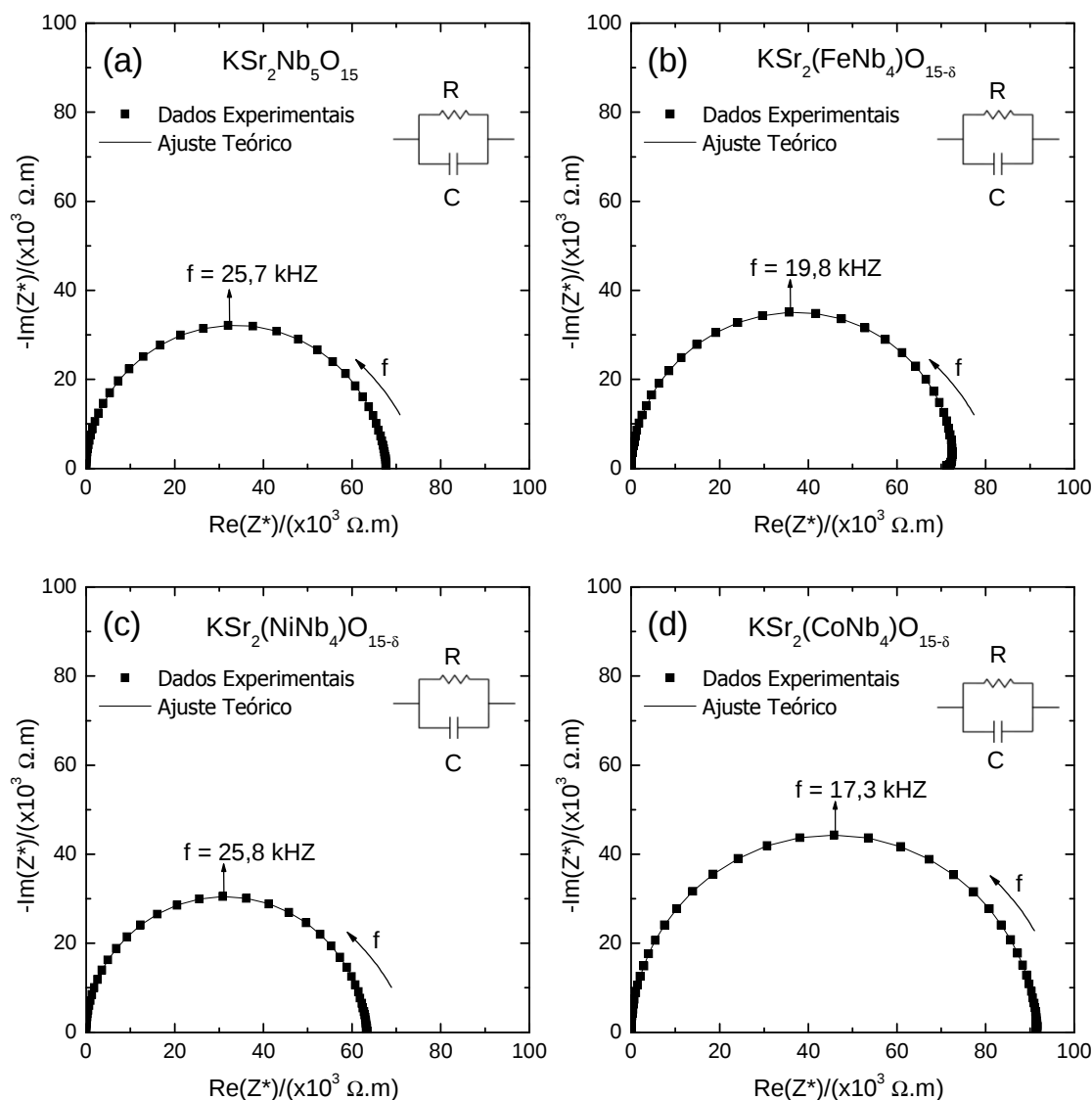


Figura 59 – Diagramas de impedância para os nanofluidos com 1% em peso de a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, b) $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, c) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e d) $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, suspensos em butoxietanol, obtidos à temperatura ambiente.

A Tabela 76 lista os valores de resistência do nanofluido (R_{NF}) e capacitância do nanofluido (C_{NF}) calculados pela modelagem numérica dos dados, utilizando o programa numérico EQUIVCRT,¹⁰⁸ dos nanofluidos investigados, além da frequência de relaxação (f_0) calculada pela relação $f_0 = 1/2\pi R_{NF}C_{NF}$ para as mesmas amostras.

Tabela 76 – Parâmetros: resistência (R_{NF}), capacitância (C_{NF}) e frequência de relaxação (f_0) para os nanofluidos investigados.

Parâmetro	Nanofluido			
	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$
R_{NF} (k Ω)	208	209	195	282
C_{NF} (pF)	39,7	36,0	38,6	36,7
f_0 (kHz)	19,2	21,1	21,2	15,4

Os parâmetros elétricos R_{NF} e C_{NF} foram validados através da simulação da parte real e imaginária da impedância, de acordo com o trabalho proposto por Bellucci (2009) junto ao LaCCeF.⁸⁰

De acordo com a Fig. 59, existe um excelente acordo entre os dados experimentais e a simulação realizada utilizando os valores da Tab. 76 pela teoria de Debye (Eq.39) o que valida as simulações e os parâmetros elétricos dos nanofluidos. Como exemplo, a Eq.(39) apresenta os dados obtidos na simulação para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ aplicando a equação de Debye:⁸⁹

$$Z^*(\omega) = 11,31 + \frac{(67,7 \times 10^3 - 11,31)}{1 + (j\omega 208 \times 10^3 \cdot 39,7 \times 10^{-12})} = \begin{cases} Z'(\omega) = 67,7 \times 10^3 + \frac{(67,7 \times 10^3 - 11,31)}{1 + (\omega 208 \times 10^3 \cdot 39,7 \times 10^{-12})^2} \\ Z''(\omega) = -\frac{(67,7 \times 10^3 - 11,31)(\omega 208 \times 10^3 \cdot 39,7 \times 10^{-12})}{1 + (\omega 208 \times 10^3 \cdot 39,7 \times 10^{-12})^2} \end{cases} \quad (39)$$

A frequência angular (ω) utilizada na simulação foram as mesmas obtidas experimentalmente e são apresentadas pela Tabela 77.

Tabela 77 – Frequências angulares utilizadas para a simulação dos dados obtidos.

Frequência angular (Hz)	
1,88x10 ⁷	2,21x10 ⁴
1,57x10 ⁷	1,84x10 ⁴
1,30x10 ⁷	1,53x10 ⁴
1,09x10 ⁷	1,28x10 ⁴
9,09x10 ⁶	1,06x10 ⁴
7,57x10 ⁶	8,90x10 ³
6,31x10 ⁶	7,42x10 ³
5,26x10 ⁶	6,18x10 ³
4,38x10 ⁶	5,15x10 ³
3,65x10 ⁶	4,29x10 ³
3,04 x10 ⁶	3,57x10 ³
2,53x10 ⁶	2,98x10 ³
2,11x10 ⁶	2,48x10 ³
1,76x10 ⁶	2,07x10 ³
1,46x10 ⁶	1,72x10 ³
1,22x10 ⁶	1,43x10 ³
1,01x10 ⁶	1,19x10 ³
8,49x10 ⁵	9,98x10 ²
7,07x10 ⁵	8,32x10 ²
5,90x10 ⁵	6,93x10 ²
4,91x10 ⁵	5,78x10 ²
4,09x10 ⁵	4,81x10 ²
3,41x10 ⁵	4,01x10 ²
2,84x10 ⁵	3,34x10 ²
2,37x10 ⁵	2,78x10 ²
1,97x10 ⁵	2,32x10 ²
1,64x10 ⁵	1,93x10 ²
1,37x10 ⁵	1,61x10 ²
1,14x10 ⁵	1,34x10 ²
9,52x10 ⁴	1,12x10 ²
7,94x10 ⁴	9,33x10 ¹
6,61x10 ⁴	7,77x10 ¹
5,51x10 ⁴	6,48x10 ¹
4,59x10 ⁴	5,40x10 ¹
3,82x10 ⁴	4,50x10 ¹
3,19x10 ⁴	3,75x10 ¹
2,65x10 ⁴	3,14x10 ¹

Uma maior resistência foi observada para o nanofluido composto por butoxietanol e $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, enquanto a menor resistência foi obtida para o $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. Variações na resistência indicam que as nanopartículas organizam de forma diferente a fase contínua, alterando a capacidade de organização do fluido.

Uma diminuição da frequência de relaxação dos nanofluidos foi observada com a adição de nanopartículas de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. A adição de nanopartículas de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ mostram pequena alteração da frequência de relaxação em relação à frequência de relaxação do butoxietanol.

4.7.3. Caracterização dielétrica dos nanofluidos

As Figuras 60 a), b) c) e d) mostram os gráficos da componente real e imaginária da permissividade, calculado pela equação $\varepsilon^*(\omega) = [\ j\omega\varepsilon_0\Lambda Z^*(\omega)\]^{-1}$, em função da frequência, normalizada pelo fator geométrico, para os nanofluidos com 1% em peso de nanopartícula suspensos em butoxietanol. Os dados foram obtidos à temperatura ambiente obtidos à temperatura ambiente. Os pontos no gráfico representam os dados experimentais.

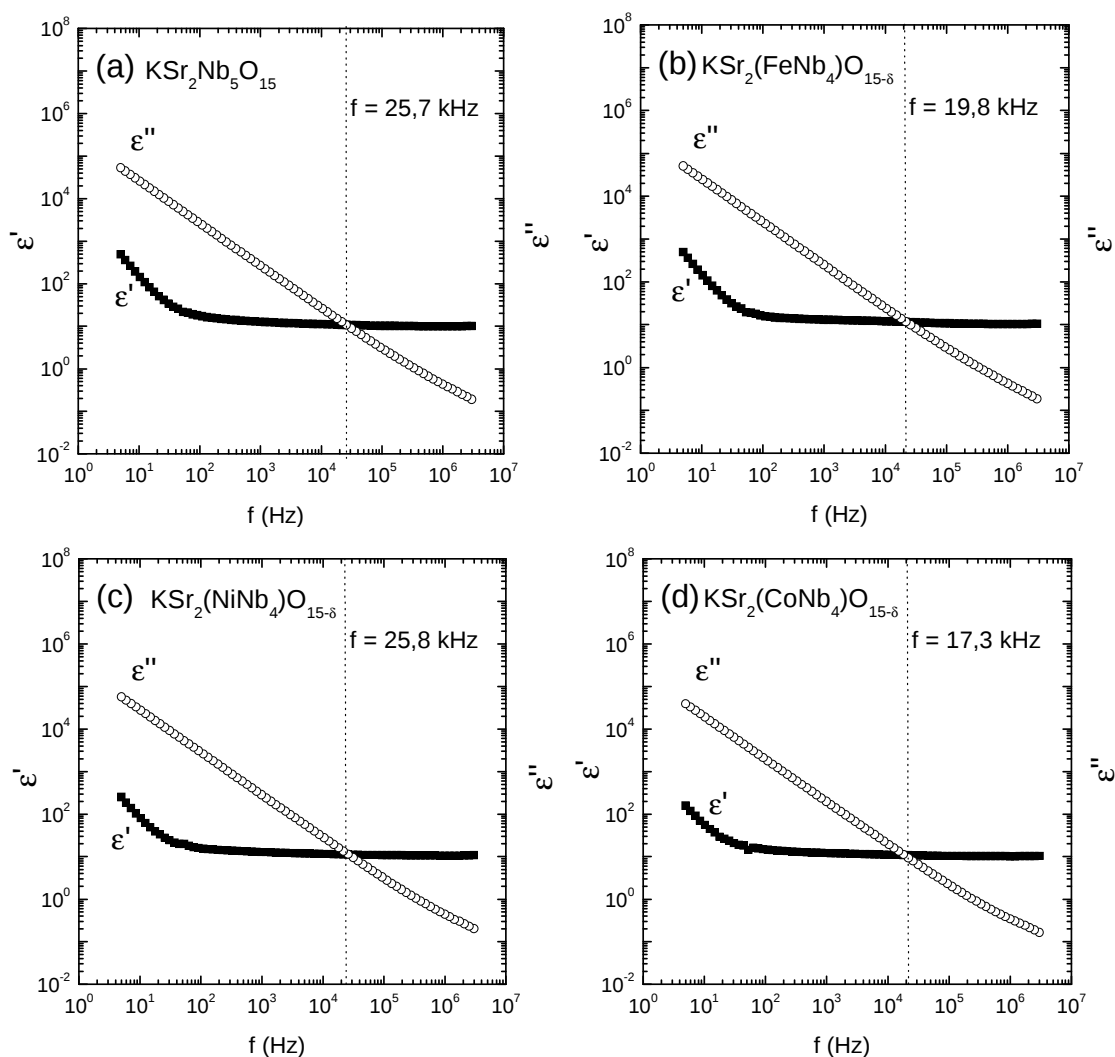


Figura 60 – Componente real e imaginária da permissividade em função da frequência de medida para os nanofluidos com 1% em peso de a) $\text{K Sr}_2 \text{Nb}_5 \text{O}_{15}$, b) $\text{K Sr}_2 (\text{FeNb}_4) \text{O}_{15-\delta}$, c) $\text{K Sr}_2 (\text{NiNb}_4) \text{O}_{15-\delta}$ e d) $\text{K Sr}_2 (\text{CoNb}_4) \text{O}_{15-\delta}$, suspensos em butoxietanol, obtidos à temperatura ambiente.

De acordo com a Fig. 60, a similaridade no componente da parte real da permissividade $\varepsilon'(\omega)$, para todas as amostras analisadas, indica a presença de um mesmo mecanismo de polarização. Pequenas variações na intensidade estão associadas a quantidade ou mobilidade de portadores de carga.

Na Fig. 60, a parte imaginária da permissividade $\varepsilon''(\omega)$, associada as perdas dielétricas, decresce linearmente com o aumento da frequência de medida. O mecanismo de polarização para cada nanopartícula utilizada tem a mesma natureza, visto que os gráficos observados apresentam o mesmo comportamento.

A Tabela 78 apresenta os valores da constante dielétrica ou permissividade relativa, obtidos à temperatura ambiente, dos nanofluidos com 1% em peso de nanopartículas dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})$, suspensas em butoxietanol.

Tabela 78 – Constante dielétrica para cada nanofluido analisado.

Nanofluido	Constante Dielétrica
$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	10,05
$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15}$	11,59
$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15}$	10,65
$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15}$	10,79

Pequenas variações na constante dielétrica foram observadas. Estas variações podem ser associadas ao tamanho das nanopartículas utilizadas, pois com o aumento do tamanho de partícula, a fração volumétrica por elas ocupada no nanofluido é maior, contribuindo mais intensamente na constante dielétrica efetiva.

4.7.4 Caracterização Elétrica e Dielétrica das Nanopartículas utilizadas

4.7.4.1 Parâmetros elétricos e dielétricos das nanopartículas utilizadas

Os valores da resistência das nanopartículas (R_{NP}) e capacitância das nanopartículas (C_{NP}), obtidos através da deconvolução do diagrama de impedância dos nanofluidos (Fig. 59), utilizando o circuito proposto na Fig. 61, são listados na Tabela 79. A frequência de relaxação das nanopartículas (f_0) foi calculada a partir da relação $f_0 = 1/2\pi R_{NF}C_{NF}$. Os valores de resistência do fluido (R_F), capacitância absorvida (C_{Ads}) e capacitância do butoxietanol (C_B), obtidos na deconvolução do diagrama, são apresentados pela Tabela 79.

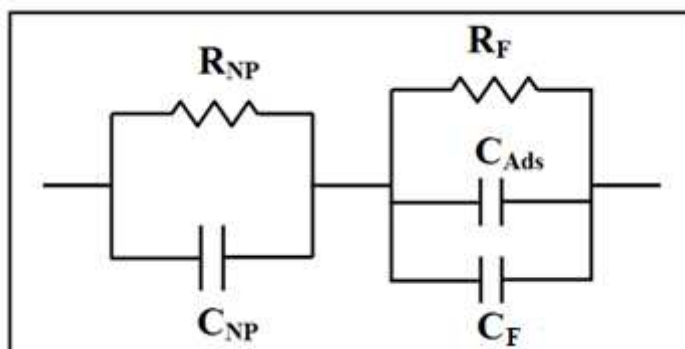


Figura 61 – Circuito Elétrico Equivalente utilizado para a modelagem dos dados das nanopartículas investigadas.⁸⁰

Tabela 79 – Parâmetros das nanopartículas: resistência (R_{NP}), capacitância (C_{NP}), frequência de relaxação calculada (f_0), qui-quadrado (χ^2) e do fluido: resistência do fluido (R_F), Capacitância absorvida (C_{Ads}) e Capacitância do butoxietanol (C_B) para cada sistema analisado.

Parâmetro	Amostra			
	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	$\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$	$\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$
R_F (k Ω)	54,38	76,71	58,32	48,28
C_B (pF)	90,40	90,12	90,04	90,13
C_{Ads} (pF)	66,68	49,92	41,43	29,71
R_{NP} (k Ω)	13,17	14,73	9,45	15,02
C_{NP} (pF)	278,33	354,74	381,79	949,52
χ^2	$3,88e^{-5}$	$2,10e^{-5}$	$2,02e^{-5}$	$2,34e^{-5}$
$f_{0\ NP}$ (kHz)	43,42	30,46	44,11	11,16
ϵ_{NP}	31,44	40,07	43,12	107,24

O tratamento dos dados foi realizado de acordo com procedimento descrito por Bellucci (2009).⁸⁰

4.7.4.2 Determinação de $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ para as nanopartículas utilizadas

Utilizando a equação de Debye⁸⁹ e os parâmetros elétricos resistência e capacitância listados na Tab. 79, foi simulado as partes real e imaginária da impedância para as frequências medidas experimentalmente.

As Figuras 62 a), b) c) e d) mostram os diagramas de impedância, normalizados pelo fator geométrico e em mesma escala para uma melhor comparação, das nanopartículas dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}(\text{Fe,Ni,Co})$.

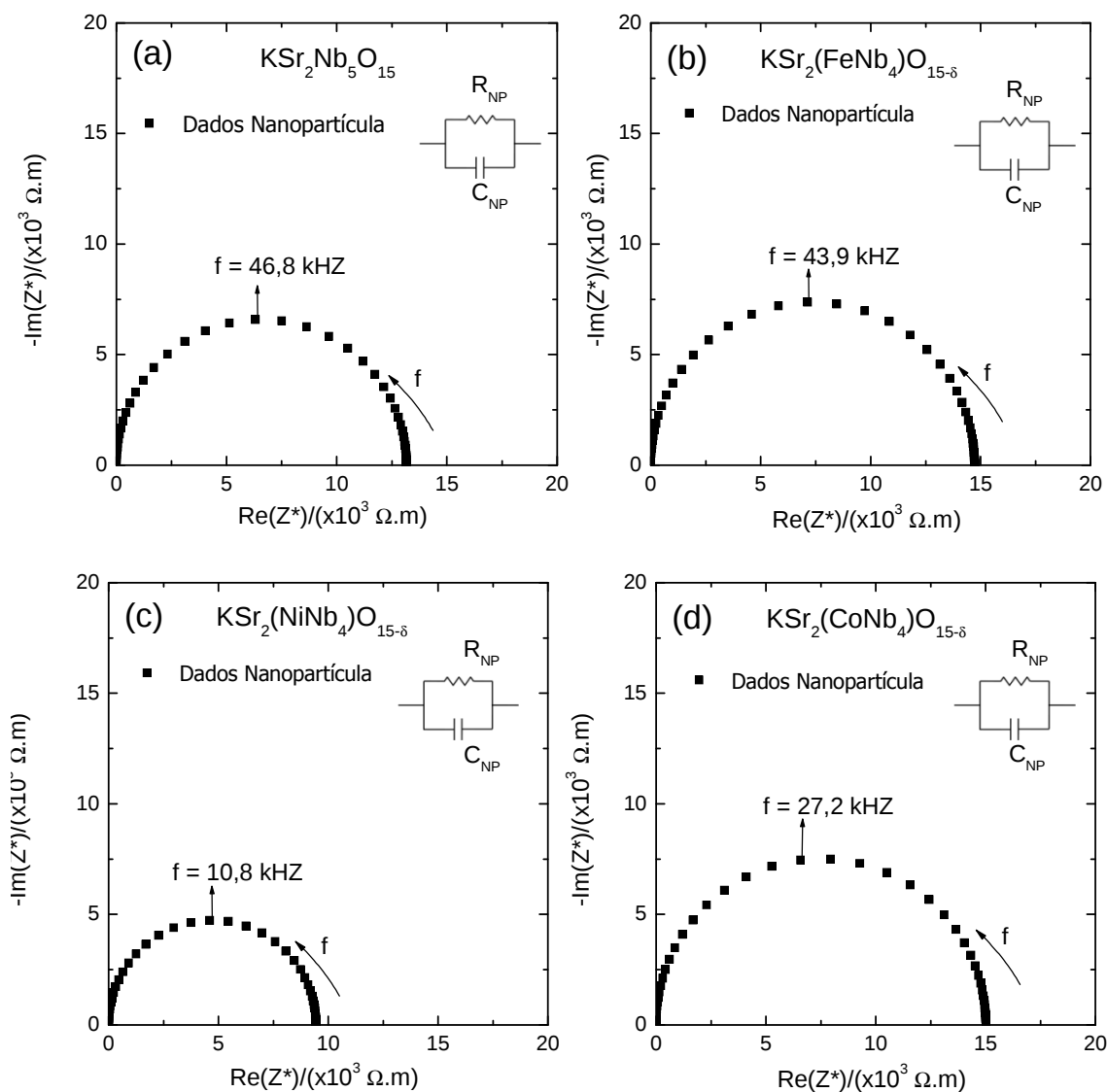


Figura 62 – Diagramas de impedância das nanopartículas de a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, b) $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, c) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e d) $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

Para as nanopartículas, Fig. 62, no intervalo de frequência investigado, observa-se apenas uma contribuição referente as propriedades de relaxação das nanopartículas. A ausência de rebaixamento nos semicírculos indica apenas uma frequência de relaxação.

A Figura 63 a), b) c) e d) mostram os gráficos da parte real e imaginária da impedância em função da frequência para as nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$,

$\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. Os pontos no gráfico representam os dados simulados, utilizando-se os parâmetros R_{NP} e C_{NP} apresentados na Tab. 79 e aplicando a equação de Debye (Eq. 39).

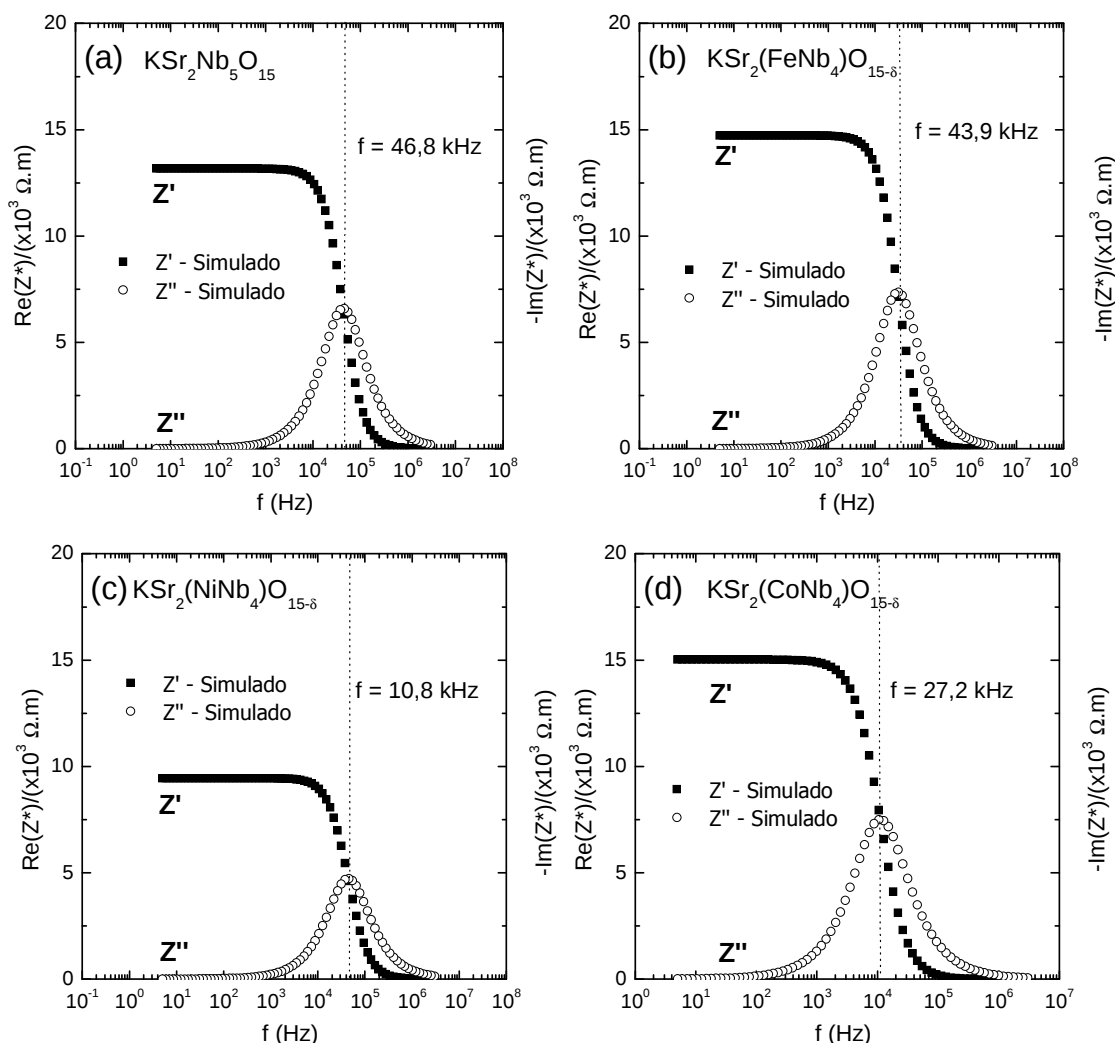


Figura 63 – Parte real e imaginária da impedância em função da frequência de medida para as nanopartículas de a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, b) $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, c) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e d) $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

De acordo com a Fig. 63, a parte real da impedância $Z'(\omega)$ apresenta o mesmo comportamento para todas as amostras. Na região de baixas frequências ($f < 1\text{kHz}$) as curvas apresentam o mesmo comportamento, indicando que o mecanismo é o mesmo, mas com quantidade ou mobilidade de portadores diferentes. A variação da resistência é particular para cada sistema investigado, que pode apresentar fase ou grupo espacial diferente. A parte

imaginária da impedância $Z''(\omega)$ apresenta apenas um ponto de máximo simétrico na curva no intervalo investigado. Por inspeção visual, o ponto de máximo está posicionado na frequência em torno da frequência de relaxação. O máximo observado coincide com o ponto de inflexão da curva para a componente real da impedância, $Z'(\omega)$, e está associado ao efeito de polarização devido a orientação dipolar de carga espacial.

4.7.5 Caracterização dielétrica das nanopartículas

A Figura 64 apresenta os gráficos da parte real e imaginária da permissividade em função da frequência para as nanopartículas estudadas.

De acordo com a Fig. 64, a parte real da permissividade $\epsilon'(\omega)$ mostra-se independente da frequência de medida com pequenas variações na região de baixas frequências, sendo que todas as curvas apresentam a mesma forma, indicando que estão presentes os mesmos mecanismos de polarização majoritários. A ausência de alterações de inclinação na curva da permissividade indica que existe um mecanismo de polarização majoritário associado a organização das cargas espaciais. As variações de magnitude podem estar associadas a variações na quantidade de portadores.

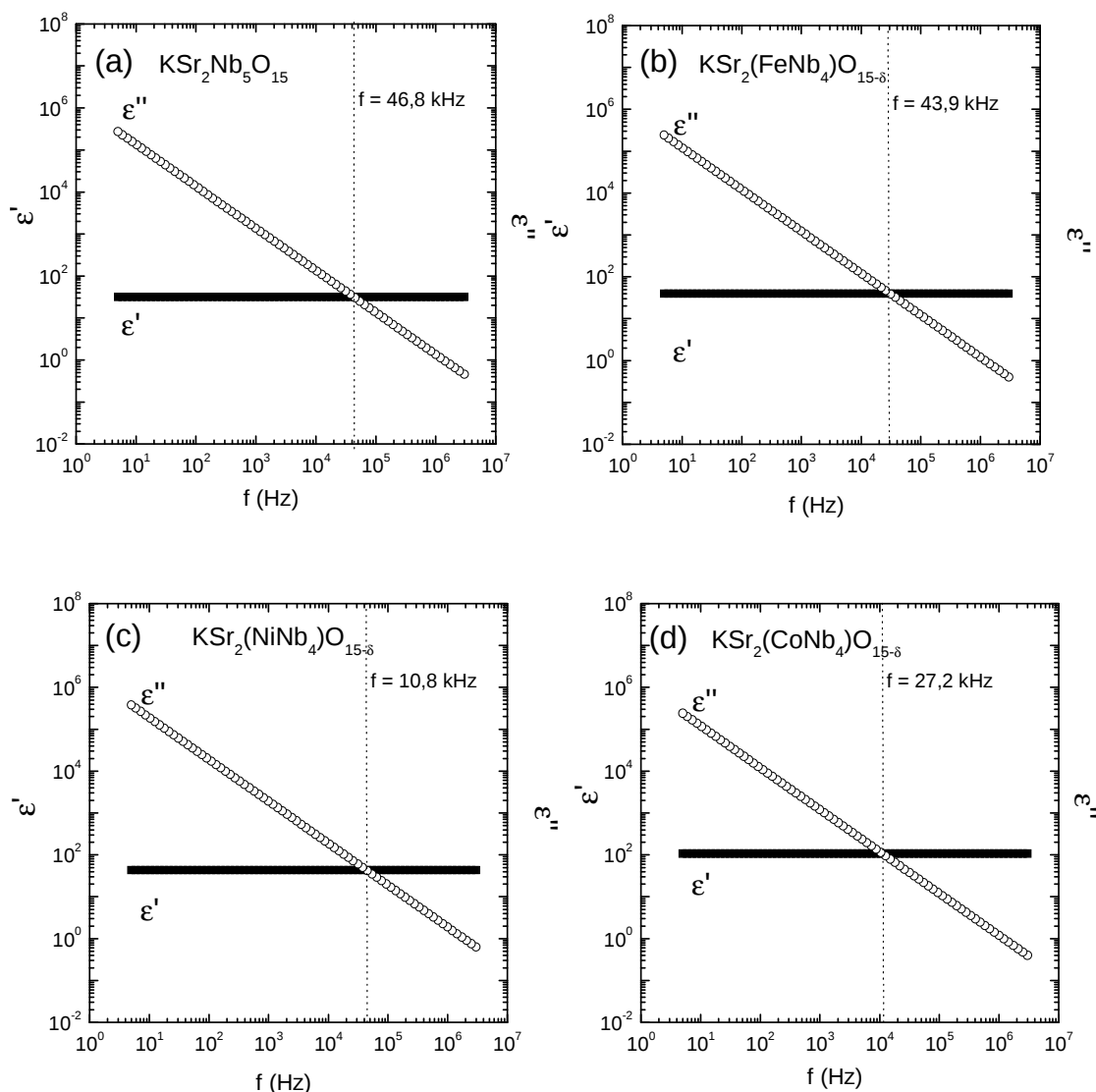


Figura 64 – Parte real ($\epsilon'(\omega)$) e imaginária ($\epsilon''(\omega)$) da permissividade em função da frequência de medida para as nanopartículas de a) $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, b) $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, c) $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e d) $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

Visualizando a Fig. 64 é possível observar que a componente imaginária da permissividade $\epsilon''(\omega)$ em função da frequência das nanopartículas apresenta um comportamento similar para todas as amostras investigadas. $\epsilon''(\omega)$ está associada às perdas dielétricas e os valores deste parâmetro apresentam uma dependência linearmente decrescente com evolução crescente da frequência de medida.

5 CONCLUSÕES

— A técnica de moagem de alta energia mostrou-se adequada à preparação de pós monofásicos e cristalinos de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. O sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ mostrou a formação de uma fase secundária de estequiometria $\text{Sr}(\text{Ni}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$ identificada pela Ficha JCPDS: 17-0179, enquanto que o sistema $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ mostrou a formação de duas fases secundárias de estequiometria $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ e $\text{SrCoO}_{2,29}$, identificadas pelas Fichas JCPDS: 33-0677 e 39-1083, respectivamente.

— A evolução da cristalinidade dos sistemas estudados foi acompanhada por termogravimetria (ATG), calorimetria diferencial exploratória (DSC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difração de raios X. A análise termogravimétrica mostrou uma perda de massa gradual com o aumento da temperatura, podendo ser associada à eliminação de moléculas de água e moléculas de CO e CO_2 provenientes dos materiais precursores. A formação das fases cristalinas dos sistemas estudados foi observada em temperaturas acima de 600 °C.

— O refinamento estrutural pelo método de Rietveld, dos sistemas estudados, foi realizado considerando o grupo espacial centrossimétrico $P4bm$ (nº 100) de simetria tetragonal. O parâmetro térmico isotrópico (B_{iso}) mostrou menores valores para o pó precursor dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente em maior tempo e temperatura de calcinação, exibindo um menor grau de desordem na estrutura cristalina.

— A determinação da estrutura cristalográfica para a fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ mostrou que os sítios pentagonais são ocupados por iguais quantidades de íons K^+ e Sr^{+2} , os sítios tetragonais totalmente ocupados por íons Sr^{+2} e os sítios octaedrais totalmente ocupados por cátions Nb^{5+} . A mesma ocupação relativa foi observada para os sítios pentagonais e tetragonais dos

sistemas $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. No entanto, para esses sistemas os sítios octaédricos são parcialmente ocupados por cátions Fe^{3+} e Ni^{2+} , respectivamente.

— A partir do deslocamento dos átomos de Nb(2) no plano z (Δz) determinou-se a magnitude da polarização espontânea para os sistemas estudados. Os valores obtidos, em função do tempo de tratamento térmico do pó precursor dos sistemas estudados, variaram entre 14,65 e 81,17 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os maiores valores foram observados para o sistema $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, o que indica um aumento no caráter covalente da ligação Nb-O com a adição dos cátions Ni^{2+} .

— A variação da polarização espontânea das nanopartículas, com a adição de metais de transição na estrutura hospedeira do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, confirmou a existência de ferroeletricidade nos sistemas investigados.

— Para as nanopartículas de todos os sistemas sintetizados: $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15}$ foram obtidos os parâmetros: resistência (R), capacitância (C), frequência de relaxação (f_0) e a permissividade dielétrica. Um maior valor de resistência foi obtido para o nanofluido composto por butoxietanol e nanopartículas de $\text{KSr}_2(\text{CoNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e o menor valor foi obtido para o nanofluido com nanopartículas de $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. O maior valor de permissividade dielétrica foi obtido para as nanopartículas de $\text{KSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15}$.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Otimização do processo de síntese para obter pós monofásicos dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Ni,Co);
- Determinação das valências dos metais de transição por medidas de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica);
- Realizar microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV) e (TEM), das nanopartículas;
- Investigar o caráter ferroelétrico das nanopartículas através de medidas de histerese ferroelétrica, polarização remanescente e campo coercitivo, em função da temperatura;
- Realizar medidas magnéticas para investigar as propriedades magnéticas dos sistemas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (Fe,Ni,Co);
- Aprimorar o periférico de caracterização elétrica e dielétrica para realizar medidas com variação de temperatura, no qual devem ser avaliados fenômenos de evaporação do meio hospedeiro, controle de pressão interna e expansão térmica;

7 REFERÊNCIAS

- 1 WUL, B. M. and GOLDMAN, I. M. Dielectric Constants of Titanates of Metals of the Second Group. **Compt.Rend. Acad. Sci. URSS**, v.49, p.139–42, 1945.
- 2 D'YACHENKO, O. G. et al. Structure and properties of $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, Ln – La, Ce and Nd compounds, **Mater. Res. Bull.**, v. 32, p. 409, 1997.
- 3 KARAKI, T. et al. Growth and optical properties of ferroelectric $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ single crystals, **J. Jpn. Appl. Phys.**, v. 37, p. 5277, 1998.
- 4 PAZ DE ARAUJO, C. A. et al. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum - electrodes, **Nature**, v. 374, p. 627, 1995.
- 5 FUJIMURA, N. et al. Epitaxially grown YMnO_3 film: new candidate for nonvolatile memory devices, **Appl. Phys. Lett.**, v. 69, p.1011, 1996.
- 6 FUJIMORI, Y. et al. Application of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ family ferroelectric films for ferroelectric memory field effect transistor, **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 37, p.5207, 1998.
- 7 CROSS, L. E.; Relaxor ferroelectrics: An overview, **Ferroelectrics**, v. 151, p. 305, 1994.
- 8 BELGHITI, ALAOUI EL. H. et al. Ferroelectric and crystallographic properties of the $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_{1+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ solid solution. **Solid States Sciences**, v. 4, p. 933-940, 2002.
- 9 D. W. JOHNSON JR. Non conventional powder preparation technique. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 60, p. 221, 1981.
- 10 LANFREDI, S. **Preparação por via úmida, caracterização e estudo das propriedades elétricas dos metaniobatos de Lítio, de Sódio e de Potássio**. 1993. 210 f. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.
- 11 ZHONG, W. L. et al. Phenomenological study of size effect on phase transitions in ferroelectrics particles. **Phys. Rev. B**, v.50, n. 2, p. 698-703, 1994.

- 12 ARLT, G. et al. Dielectric properties of fine grained barium titanate ceramics. **J. Appl. Phys.** v. 58, p. 1619-1625, 1985.
- 13 ZHAO, Z. et al. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. **Phys. Rev. B.** v 70, n. 024107, 2004.
- 14 MAGNELI, A.; The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze, **Ark. Kemi**, v. 24, p. 213, 1949.
- 15 SIMON, A.; RAVEZ, J.; Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials, **C. R. Chimie**, v. 9, p. 1268-1276, 2006.
- 16 HYDE, B. G.; O' KEEFE, M.; Relations between the DO₉(ReO₃) structure type and some 'bronze' and 'tunnel' structures, **Acta. Crystallogr.** , A29, p. 243, 1973.
- 17 KIM, M. S. et al. Microstructure evolution and dielectric properties of Ba_{5-x}Na_{2x}Nb₁₀O₃₀ ceramics with different Ba-Na Ratios, **J. Sol. Stat. Electroch.**, v. 10, p. 18, 2006.
- 18 GARCÍA-GONZÁLEZ et. al, Structural singularities in ferroelectric Sr₂NaNb₅O₁₅, **Chem. Mater.**, v. 19, p. 3575, 2007.
- 19 HORNEBECQ, V. et al. Study of disorder in a tetragonal tungsten bronze ferroelectric relaxor: a structural approach, **J. Appl. Cryst.**, v. 33, p. 1037, 2000.
- 20 WEI, L. et al. Effect of Seeding Sr₂KNb₅O₁₅ on the Phase Formation and Microstrutural Development in Reactive Sintering of Sr₂NaNb₅O₁₅ Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 91, n. 4, p. 1077-1082, 2008.
- 21 ABRAHAMAS, S. C.; JAMIESON, P. B.; BERNSTEIN, J. L.; Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures III – potassium lithium niobate K_(6-x-y)Li_(4+x)Nb_(10+y)O₃₀, **J. Chem. Phys.**, v. 54, p. 2355, 1971.
- 22 IKEDA, T. et al. Some compounds of tungsten-bronze type A₆B₁₀O₃₀ (B= Nb, Ti or Nb, W), **Jpn. J. Appl. Phys.** v. 10, p. 987, 1971.
- 23 WAKIYA, N. et al. Synthesis and dielectric properties of Ba_{1-x}R_{2x/3}Nb₂O₆ (R: Rare earth) with tetragonal tungsten bronze structure, **J. Eur.Ceram. Soc.**, v. 19, p. 1071, 1999.

- 24 VORONOV, V. V. et al. Dielectric and electro-optical properties of barium niobate-sodium-potassium crystals, and second harmonic generation, **Kvantovaia Elektronika**, v. 2, p. 525-528, 1975.
- 25 WU, Y. J. et al. Room temperature multiferroic $\text{Ba}_4\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$: Structural, dielectric, and magnetic properties. **J. Appl. Phys.** v. 108, p. 01411-3, 2010.
- 26 BENSAID, H. et al. X-ray structure refinement of solid solution $\text{Ba}_{2,15-x}\text{Na}_{0,7+x}\text{Nb}_{5-x}\text{W}_x\text{O}_{15}$ and the investigation of the orthorhombic-tetragonal phase transition by Raman spectroscopy. **J. Mol. Struc.** v. xx, p. 5, 2011.
- 27 CAPITELLI, F. et al. Synthesis and single crystal X-ray structure of the tetragonal tungsten bronze $\text{Pb}_{0,91}\text{K}_{1,72}\text{Li}_{1,46}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Cryst. **Res. Technol.** v. 45, p. 1206, 2010.
- 28 YANG, Z.; WEI, L.; CHANG, Y., Preparation and morphology of anisometric $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ particles, **J. Eur. Cer. Soc.**, v. 27, p. 267-272, 2007.
- 29 KIMURA, T.; MIYAMOTO, S.; YAMAGUCHI, T.; Microstructure Development and Dielectric Properties of Potassium Strontium Niobate Ceramics, **J. Am. Cer. Soc.**, v. 73, p. 127, 1990.
- 30 DAS, P. S. et al. Electrical properties of $\text{Li}_2\text{BiV}_5\text{O}_{15}$ ceramics. **Physica B**, v.395, p.98-103, 2007.
- 31 BEHERA, B. et al. Structural and impedance properties of $\text{KBa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$ ceramics. **Mater. Res. Bull.**, v. 43, p. 401-410, 2008.
- 32 DAS, P. S. et al. 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. of Alloys Comps.**, v.448, p.32-37, 2008.
- 33 BEHERA, B. et al. Structural, dielectric and electrical properties of $\text{NaBa}_2\text{X}_5\text{O}_{15}$ (X=Nb and Ta) ceramics. **Materials Letters**, v.59, p.3489-3493, 2005.
- 34 WADA, S. et al. Size dependence of THz region dielectric properties for barium titanate fine particles. **J. Electroceram. Am. Chem. Soc.** v.9 p.185, 2005.
- 35 BUSCAGLIA, V. et al. Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics. **J. Europ. Ceram. Soc.**, v.26, p.2889–2898, 2006.

- 36 WANGTT, C. L. et al. Landau theory of the size-driven phase transition in ferroelectrics. **J. Phys: Condens. Matter.**, v.7, p.7163-7171, 1995.
- 37 ZHANG, W. L. et al. Finite-size effects in ferroelectric solid solution $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 32, p. 546, 1999.
- 38 ISHIKAWA, K.; YOSGIKAWA, K.; OKADA, N. Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO_3 ultrafine particles. **Phys. Rev. B**, v.37, p.5852, 1998.
- 39 ZHOU, J. Q. et al. The grain size and porosity dependent elastic moduli and yield strength of nanocrystalline ceramics. **Mater. Sci. Eng. A**, v.445, p.717-724, 2007.
- 40 BORGES, F.S. **Elementos de Cristalografia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.1980. 265 e 285 p.
- 41 GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências (IGc), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- 42 CULLITY, B. D., **Diffraction II: Intensities of Diffracted Beams. In: Elements of X-ray Diffraction**. 2ª ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC. 1978. 189p.
- 43 AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J., **The Powder Method in X-Ray Crystallography**, McGraw-Hill, 1958.
- 44 WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H., X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram, **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22-31, 1953.
- 45 JADE 8 PLUS, XRD Pattern Processing, Identification & Quantification, **Jade8Plus.exe**. Materials Data, Inc., Copyright^(C) 1995-2007. Plataforma Windows.
- 46 RIETVELD, H. M., Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, **Acta Crystallogr.**, v. 22, p. 151, 1967.
- 47 CARVAJAL, J. R. An introduction to the program FullProff 2000 (version March. 2010), **Setup_FullProff_Suite_Mar10.exe**. Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay, FRANCE. Plataforma Windows.

- 48 THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B.; Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . **J. Appl. Crystallogr.**, v. 20, p. 79, 1987.
- 49 YOUNG, R. A. **Introduction to the Rietveld method**, In: The Rietveld Method, ed. 1. Oxford: University Press. 1993. 1.cap.
- 50 CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P., Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, **Nuclear Instruments**, v. 3(4), p. 223-228, 1958.
- 51 ABRAHAMSON, S. C.; KURTZ, S. K.; and JAMIESON, P. B. Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectrics. **Phys. Rev.**, v. 172, p. 551-553, 1968.
- 52 JIA, C. L. et al. Effect of a Single Dislocation in a Heterostructure Layer on the Local Polarization of a Ferroelectric Layer. **Phys. Rev. Lett.** v. 102, p. 117601-3, 2009.
- 53 HENCH, L. L.; WEST, J. K. Principles of electronic ceramics. Nova Iorque, **John Wiley & Sons**, cap. 6, 1990.
- 54 ASKELAND, D. R. The Science and Engineering of Materials. 3rd Edition, **ITP**, New York, cap. 6, 1994.
- 55 BASICS OF MEASURING THE DIELECTRIC PROPERTIES OF MATERIALS. **Hewlett-Packard Inc**, Application Note 1217-1.
- 56 HIPPEL, A. V. Dielectric Material and Applications - The Technology Press of MIT: John Wiley & Sons Inc. **New York; Chapman & Hall LTD**. London, cap. 3, 1954.
- 57 WANG, F. F. Y. Introduction to Solid State Electronics. **Noeth-Holland, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo**, cap. 2, 1989.
- 58 CALLISTER Jr., W. D. Materials Science and Engineering: an introduction. 3rd Edition, **John Wiley**, New York, cap. 19, 1994.

- 59 COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics, alternating current characteristics. **J. Chem. Phys.**, v.9, p.341–351, 1941.
- 60 PETROVSKY, V.; MANOHAR, A.; DOGAN, F. Dielectric constant of particles determined by impedance spectroscopy. **J. Appl. Phys.**, v.100, n.014102, 2006.
- 61 BERGMAN, D. J. The dielectric constant of a composite material: a problem in classical physics. **Phys. Lett.**, v.43, p.377, 1978.
- 62 GOSWAMI, A. K. Dielectric Properties of Unsintered Barium Titanate. **J. Appl. Phys.**, v.40, p.619, 1969.
- 63 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer sizes by the Polyol Process. **J. Mater. Educ.**, v.13, p.79-94, 1999.
- 64 VIVEKANANGHAN, S.; VENKATESWARLU, M.; SATYANARAYANA, N. Effect of Ethylene Glycol on Polyacrylic Acid based Combustion Process for the Synthesis of Nano-cristalline Nickel Ferrite (NiFe_2O_4). **Materials Letters**, v. 58, p.2717-2720, 2004.
- 65 XU, Y.; HUANG, G.; LONG, H. Synthesis of Lanthanum Aluminate via the Ethylenediaminetetraacetic Acid Gel Route, **Ceramics International**, v.29, p.837-840, 2003.
- 66 PENG, R. et al. Sintering and Electrical Properties of Powders $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ Prepared by Glycine-Nitrate Process. **Materials Letters**, v.56, p.1043-1047, 2002.
- 67 ZANETTI, S. M. et al. Preparation and Characterization of Nanosized $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Power by the Combustion Synthesis. **Materials Letters**, v.57, p.2812-2816, 2003.
- 68 XUE, H. et al. Facile Synthesis of Nanocrystalline Zinc Ferrite via a Self-Propagating Combustion Method. **Materials Letters**, v.61, p.347–350, 2007.
- 69 SHI, M. et al. Synthesis and Characterization of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 by Using Glycine – Nitrate Combustion Method. **J. of Alloys and Comps.**, v.425, p.348-352, 2006.

- 70 LULA, R. P. et al. Catalisadores cerâmicos de $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$: Síntese de Pós Nanométricos e sua Caracterização. **Cerâmica**, v.51, p.102-106, 2005.
- 71 FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. **Mater. Res. Bull.**, v.32-33, p.29-34, 1989.
- 72 BECKER, J. E. Attrition Mill Fine Grinding of Advanced Ceramic Powders: Technical Paper, EM 87-109. Dearbon, Michigan; **SME**, 1997. P. EM87-109-2.
- 73 HUANG, J. Y.; YASUDA, H.; MORI, H.; HRTEM and EELS Studies on the Amosphization of Hexagonal Boron Nitride Induced by Ball Milling. **Journal of the America Ceramic Society**, v. 83, n. 2, p. 403-409, 2000.
- 74 HUANG, B. L.; LAVERNIA, E. J. Materials Synthesis by Mechanical Alloying. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 3, n. 1, p. 01-10, 1995.
- 75 MAURRICE, D. R.; COURTNEY, T. H.; The Physics of Mechanical Alloying: A first report. **Metallurgical Transaction A.**, v. 21A, n. 2, p. 289-303, 1990.
- 76 MANUAL DE INSTRUÇÕES: Moinho Molinex Netzsch PE075, **Netzsch do Brasil**: Indústria – Comércio Ltda.
- 77 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, p. 151-156, 2005.
- 78 LANFREDI, S.; CARDOSO, X. CELSO; NOBRE, M. A. L.; Crystallographic properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, **Mat. Sci. and Eng.**, v. 112, p. 139-143, 2004.
- 79 LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L.; Preparação e Caracterização Cristalográfica do Sistema $\text{Sr}_3\text{SnNb}_4\text{O}_{15}$, **Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Curitiba – PR, 2004.
- 80 BELLUCCI, F. S. **Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturada de óxido niobato da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$** . 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Departamento de Química, Física e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – SP, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2009.

- 81 WENTRUP-BYRNE, E. et al. Fourier Transform Microscopic Mapping Raman of the Molecular Components in a Human Tooth. **J. of Raman Spec.**, v.28, p.151-158, 1997.
- 82 ROJAC, T. et al. The Formation of a Carbonate Complex During the Mechanochemical Treatment of a $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ Mixture. **S. St. Ion.**, v.177, p.2987–2995, (2006).
- 83 GARCIA-JACA, J. et al. Synthesis, Structure, Spectroscopic and Transport Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{NbO}_3$. **Mater. Res. Bull.**, v. 31, n.12, p.1551-1558, 1996.
- 84 NAKAMOTO, K. et al. Infrared spectra of organic and coordination compounds. **New York: John Wiley e Sons**, 3^o ed., 1977.
- 85 JCPDS – International Centre for Diffraction Data. **PCPDFWIN v. 2.1** . Copyright© JCPDS-ICDD. 2000.
- 86 PODLOZHENOV, S. et al. Structure of strontium barium niobate $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) in the composition range $0.32 \leq x \leq 0.82$. **Acta Cryst.** B62, p. 960-965, 2006.
- 87 BOUDIAS, C., and MONCEAU, D., The crystallography software for research and teaching. **CaRine Crystallography.exe**. France. 1989-1998©. Plataforma Windows.
- 88 NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Negative temperature coefficient thermistor base don $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ceramic: an oxide semiconductor at high temperature. **App. Phys. Lett.**, v. 82, p. 2284, 2003.
- 89 DEBYE, P. Polar Molecules. **Chemical Catalogue Company**, New York, (1929).
- 90 ABRANTES, J. C. C.; LABRINCHA, J. A. and FRADE, J. R. Representations of impedance spectra of ceramics part I. Simulates study cases. **Mater. Res. Bull.**, v.35, p.955-964, 2000.
- 91 AGILENT TECHNOLOGIES CO. LTD. **Impedance Measurement Handbook**. 126p, 2006.

- 92 REIS, A. V. et al. Synthesis and characterization of pH-responsive hydrogels based on chemically modified Arabic gum polysaccharide. **Polymer**, v.47, p.2023–2029, 2006.
- 93 HAYASHI, Y. et al. Relaxation dynamics in glycerol-water mixtures. 2. Mesoscopic feature in water rich mixtures. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p.9174-9177, 2005.
- 94 DAMEZ, J. L. et al. Dielectric behavior of beef meat in the 1–1500 kHz range: Simulation with the Fricke/Cole–Cole model. **Meat Science**, v.77, p.512–519, 2007.
- 95 CHANDRA, A. B. et al. Grain size effect on the universality of AC conductivity in SnO₂. **J. Phys. Chem. Solids**, v.64, p.659–663, 2003.
- 96 NOBRE, M. A. L.; LNFREDI, S. Impedance spectroscopy analysis of high-temperature phase transitions in sodium lithium Niobate ceramics. **J. Phys. Condens. Matter.**, v.12, p.7833–7841, 2000.
- 97 CRUZ, A. M.; RODRIGUES, A. C. M. Espectroscopia de impedância e microestrutura de vitrocerâmicas Li_{1+x}[Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃] condutoras por íons lítio. **Cerâmica**, v.53, p.180-186, 2007.
- 98 AOKI, M. et al. Solute Segregation and Grain-Boundary Impedance in High-purity stabilized Zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.79, n.5, p.1169 – 1180, 1996.
- 99 GUERRA, J. S. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos**. Tese (doutorado em Física). Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos. p.125, 2004.
- 100 BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **J. Phys. Chem. Solids**, v.30, p.2657, 1969.
- 101 PETROVSKY, V. et al. Characterization of Dielectric constant of particles determined by impedance spectroscopy , **J. Appl. Phys.**, v. 91, p. 1814-1816, 2006.
- 102 SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS SDBS. Acesso em: 13 de Abril de 2011. Disponível em: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.

- 103 FARREL, F. I.; MARONI, V. A.; SPIRO, T. G.; Vibrational analysis for $\text{Nb}_6\text{O}_{198}$ – and $\text{Ta}_6\text{O}_{198}$ – and the Raman intensity criterion for metal-metal interaction. **Inorg. Chem.** v. 8, p. 2638, 1969.
- 104 LANFREDI, S.; FOLGUERAS-DOMÍNGUES, S.; RODRIGUES, A. C. M. Preparation of LiNbO_3 Powder from the Thermal Decomposition of a Precursor Salt Obtained by an Evaporative Method. **J. Mater. Chem.** v. 5, p. 1957, 1995.
- 105 DOMINGUES, S. et al. Caracterização estrutural da cerâmica $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ pelo método de Rietveld, **Cerâmica**, v. 53, p. 208, 2007.
- 106 LANFREDI, S.; NOBRE M. A. L.; LIMA, A. R. F. Análise Cristalográfica da Solução Sólida com Estrutura Tipo Tungstênio Bronze de Niobato de Potássio e Estrôncio Dopado com Ferro, **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1071-1076, 2010.
- 107 ALKOYW, S.; DURAN, C. J.; **Am. Ceram. Soc.** v. 91, p. 1597, 2008.
- 108 BOUKAMP, B. A. **Equivalent circuit—EQUIVCRT Program-Users Manual**. University of Twente – Holand, v.3, p.97, 1989.

7.1 BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA. Biblioteca Central Prof. Faris Michael. **Manual de normalização bibliográfica para trabalhos científicos**. Ponta Grossa: UEPG, 2005.

APÊNDICE A – Desenvolvimento e validação do periférico de caracterização elétrica e dielétrica

Desenvolvimento e Validação do Periférico de Caracterização Elétrica e Dielétrica

Células com geometria cilíndrica formando um capacitor do tipo coaxial, em decorrência da sua forma, possibilitam a caracterização de amostras com altas e baixas viscosidades, soluções salinas, líquidos polares e apolares, moléculas de pequeno a grande porte, óleos com alta viscosidade além de misturas líquido-líquido e suspensões líquido-partícula. As principais vantagens da utilização das células cilíndricas estão associadas a boa reprodutibilidade de medidas, possibilidade de controle da expansão térmica e a minimização dos efeitos de campo elétrico parasita nas bordas dos eletrodos.

Projeto e construção do periférico de medida para fluidos e nanofluidos

A célula de caracterização elétrica e dielétrica para líquidos e suspensões, foi desenvolvida no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF) por Bellucci (2009).⁶⁹ Esta célula possui geometria cilíndrica e forma um capacitor do tipo coaxial. A Figura A.1 a) mostra a geometria do capacitor coaxial e a Figura A.1 b) mostra um corte transversal da célula de medida.

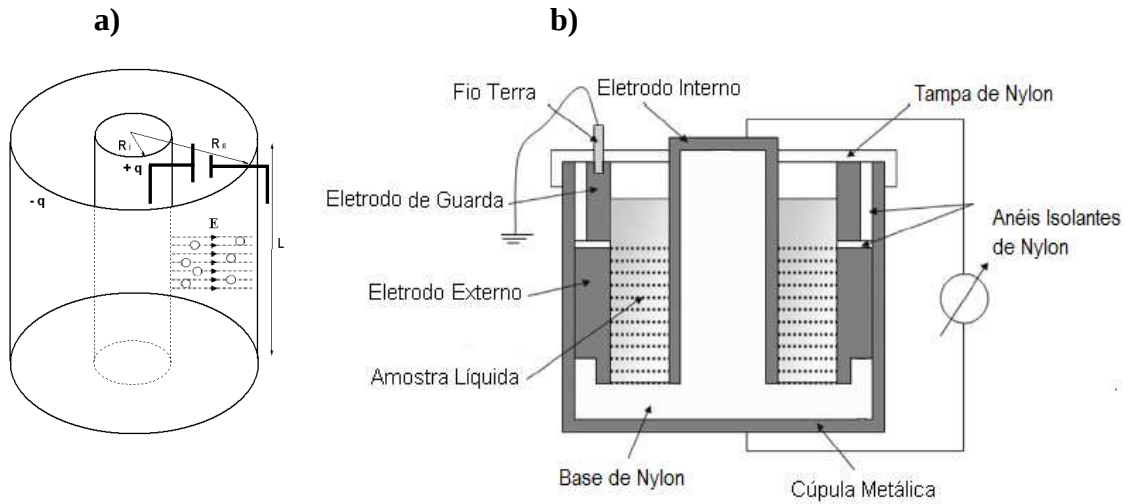


Figura A.1 – a) Geometria tipo capacitor coaxial com espaçamento ($R_E - R_i$) entre os eletrodos. b) corte transversal da célula de medidas elétricas e de permissividade dielétrica.

O fator geométrico Λ que caracteriza o periférico de medida pode ser determinado considerando o acúmulo de cargas (q) entre os cilindros concêntricos gerando um campo elétrico ($\vec{E}$) entre os cilindros que pode ser determinado utilizando a forma integral da Lei de Gauss como na equação (A.1) e a equação (A.2) determina o módulo do campo elétrico ($|\vec{E}|$) utilizando a simetria cilíndrica da superfície gaussiana.

$$\epsilon_0 \oint \vec{E} \cdot d\vec{A} = q \quad (\text{A.1})$$

$$|\vec{E}| = \frac{q}{2\pi\epsilon_0 L(R_E - R_i)} \quad (\text{A.2})$$

onde $d\vec{A}$ representa um elemento infinitesimal de área, R_i raio do cilindro interno, R_E raio do cilindro externo e altura da região que conterá a amostra.

A diferença de potencial entre as armaduras está associada ao campo elétrico ($\vec{E}$) de acordo com a equação (A.3), no qual a integral é calculada ao longo de qualquer caminho, e

substituindo o valor do campo elétrico ($|\vec{E}|$) definido através da equação (A.2). Formando um caminho em que $\vec{E}$ e $d\vec{r}$ são paralelos, obtêm-se a equação (A.4)

$$\Delta V = V_E - V_i = - \int_i^E \vec{E} \cdot d\vec{r} \quad (\text{A.3})$$

$$\Delta V = V_E - V_i = \frac{q}{2\pi\epsilon_0 L} \int_{R_i}^{R_E} \frac{dr}{r} \quad (\text{A.4})$$

onde ΔV representa a diferença de potencial entre as armaduras ou cilindros, V_E representa o potencial no cilindro externo, V_i representa o potencial no cilindro interno, $d\vec{r}$ representa um elemento infinitesimal no caminho entre os dois cilindros.

O resultado da integral em (A.4) é dado pela equação (A.5).

$$\Delta V = \frac{q}{2\pi\epsilon_0 L} \ln\left(\frac{R_E}{R_i}\right) \quad (\text{A.5})$$

Comparando a equação (A.5) com a relação $\Delta V = q / \Lambda\epsilon_0$, o fator geométrico Λ pode ser determinado como mostrado na equação (A.6).

$$\Lambda = \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{R_E}{R_i}\right)} \quad (\text{A.6})$$

O conjunto de anéis utilizado nas medidas proporcionaram um espaçamento entre os eletrodos de 5 mm com um fator geométrico $\Lambda = 0,3329m$.

A célula é constituída de oito peças em inox e nylon. Em inox têm-se a cúpula no formato de um copo, o eletrodo externo, o eletrodo interno e o anel de guarda, responsável pelo aterramento. Em nylon têm-se a base para o eletrodo interno, a tampa da célula e dois anéis de isolamento acoplados ao anel interno e ao anel de guarda. Os desenhos técnicos utilizados para a usinagem é mostrado na Figura A.2.

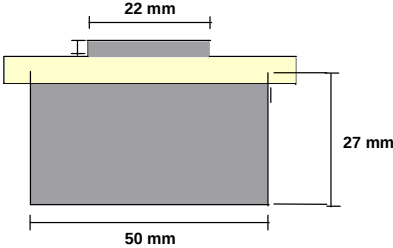
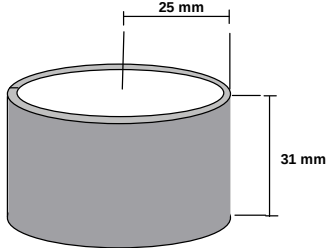
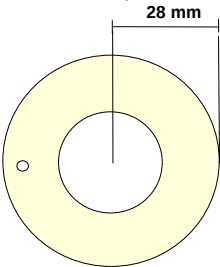
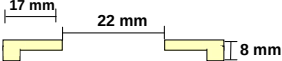
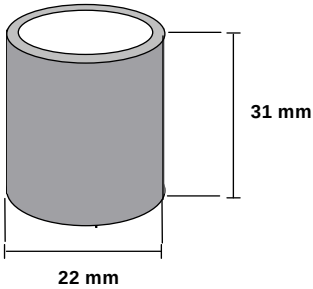
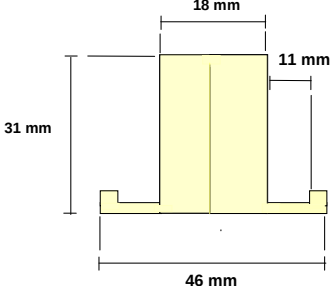
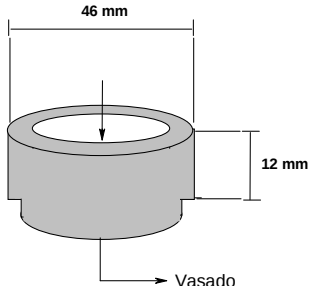
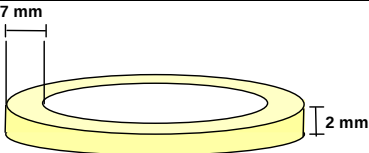
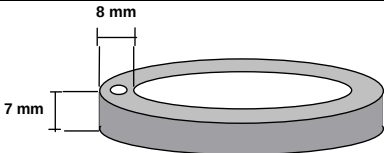
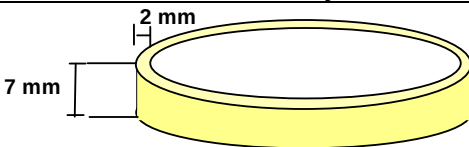
Diagrama das partes componentes do periférico	
Célula montada e fechada 	Cúpula - Inox 
Tampa – Nylon Visão Superficial  Visão Lateral 	Eletrodo interno - Inox 
Base - Nylon Visão Lateral 	Eletrodo Externo - Inox Visão Oblíqua 
Anel isolante – Nylon 	Eletrodo de guarda - Inox 
Anel isolante - Nylon 	

Figura A.2 – Desenhos técnicos da célula de medida com oito peças sendo quatro em inox e quatro em nylon.⁶⁹

A Figura A.3 mostra a célula de caracterização dielétrica fechada (a), a célula montada mas sem tampa (b), suas partes internas (c) e a célula fechada acoplada ao suporte com os cabos de medida (d).

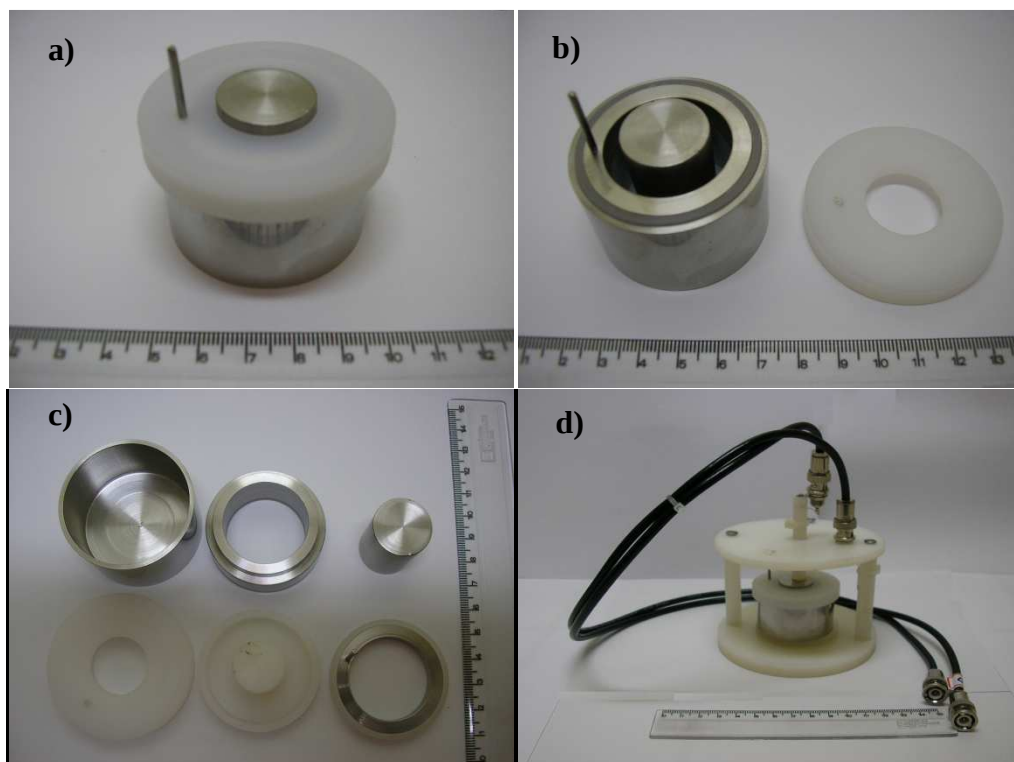


Figura A.3 - Fotografia a) célula de medida de permissividade dielétrica fechada, b) célula de medida montada mas sem a tampa, c) suas peças constituintes e d) a célula fechada acoplada ao suporte do impedancímetro.⁶⁹

Todas as medidas elétricas foram realizadas em temperatura ambiente igual a 24 °C, umidade relativa do ar igual a 40% e com aterramento. Os parâmetros característicos, resistência e capacitância, associados a cada um dos processos de relaxação foram obtidos realizando medidas de impedância com a célula acoplada ao impedancímetro realizando modelagem numérica dos dados de impedância e/ou análise direta do diagrama de impedância.⁶⁹

Validação do periférico

A validação do periférico de caracterização elétrica e dielétrica foi realizado no intervalo de frequências entre 5 Hz e 13 MHz utilizando cinco líquidos polares, comuns em aplicações industriais e laboratoriais.⁶⁹ A Tabela A.1 lista a permissividade dielétrica para os cinco líquidos utilizados na validação do periférico. O parâmetro utilizado para validar os dados, comparando-os com os valores padrão, foi a permissividade real ou constante dielétrica obtida a 1 MHz, frequência no qual a componente real da permissividade apresenta valor independente da frequência.

Tabela A.1 – Constante dielétrica: comparação entre os valores da obtidos no periférico de medida e obtidos na literatura.

Líquido	Valor Experimental obtida no periférico	Valor obtido na literatura*	Diferença percentual
Acetona	21,0	20,7	1,43%
Água MilliQ	75,1	78,5	4,53%
Álcool Etílico	25,6	24,3	5,08%
Álcool Isopropílico	18,9	18,3	3,28%
Butoxietanol	9.88	9.87**	0,10%
Etilenoglicol	39,9	37,4	6,68%

* C. Polk, E. Postow. "Handbook of Biological Effects of Electromagnetic Fields". Ed. CRC Press, (1986).

** C. H. Wohlfarth. Dielectric constant of the mixture (1) ethanol; (2) 2-butoxyethanol. Supplement to IV/6, 956p, (2008).

De acordo com a Tab A.1 é possível constatar que para os cinco líquidos caracterizados no periférico de medida o valor obtido é próximo do valor encontrado na literatura científica apresentando diferença percentual entre 0,1% e 7% dependendo do fluido. As diferenças percentuais apresentadas são atribuídas, em específico, a possíveis impurezas

dos líquidos e a influência da temperatura, uma vez que na sala de caracterização a temperatura é de aproximadamente 24°C enquanto na literatura os valores são reportados para a temperatura de 22°C.

A Figura A.4 mostra a componente real da permissividade ou constante dielétrica em função da frequência de medida, de 5 Hz a 13 MHz (item a) e 1 kHz a 13 MHz (item b), para os líquidos polares listados na Tab. A.1.

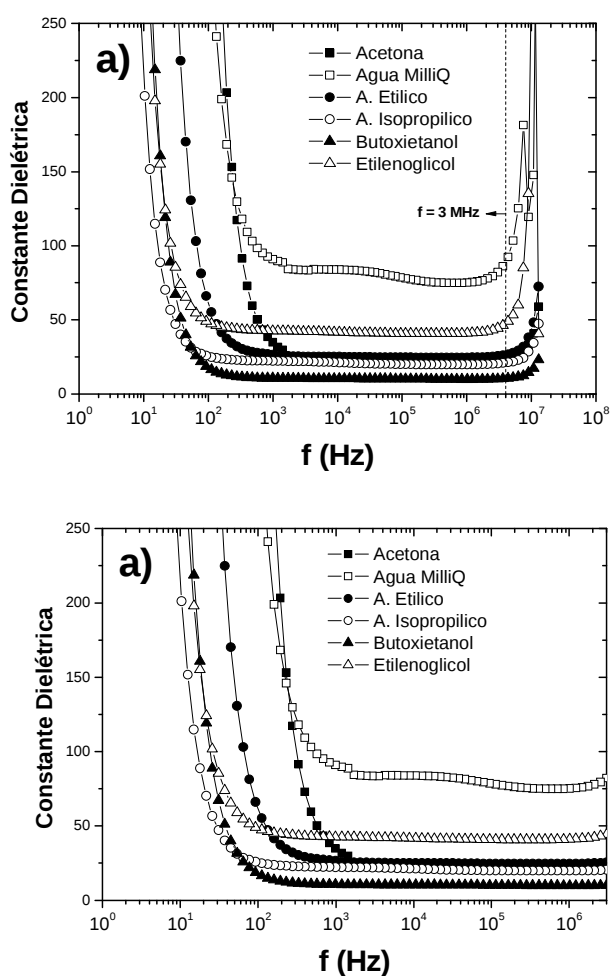


Figura A.4 – Componente real da permissividade em função da frequência de medida para os fluidos: acetona, água milliQ, álcool etílico, álcool isopropílico, butoxietanol e etilenoglicol obtida a temperatura ambiente (24°C).⁶⁹

De acordo com a Fig. A.4 a) e b) com o aumento da frequência de medida, de 5 Hz a 1 kHz, a constante dielétrica decai exponencialmente com a frequência. A partir de 1 kHz a constante dielétrica evolui quase independente da frequência.

De acordo com a Fig. A.4 a) identifica-se uma dispersão anômala em altas frequências, a partir de 3 MHz. Esta dispersão, associada a processos possivelmente de caráter indutivo da célula, representa o limite superior de frequências de medida. Logo, o intervalo de medida adequado para realizações de caracterizações elétricas e dielétricas no periférico desenvolvido é de 5 Hz a 3 MHz.