Efeito da Dopagem de Cátions Níquel nas Propriedades Estruturais do KSr₂Nb₅O₁₅ de Estrutura Tungstênio Bronze

E. Q. Zangirolamo¹, G. Palacio², M. A. L. Nobre², S. Lanfredi²

¹ Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – IBILCE, Universidade Estadual Paulista – UNESP, São José do Rio Preto-SP, Brasil

² Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Presidente Prudente-SP, Brasil.

eli_zangirolamo@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho foram investigados as propriedades estruturais de nanopós de $KSr_2Nb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel de estequiometria $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde x = 0,25; 0,5 e 0,75, preparadas pelo Método Poliol Modificado. A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X e espectroscopia de absorção no infravermelho. As microestruturas dos pós obtidos foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Os parâmetros de rede foram calculados a partir do refinamento dos difratogramas, utilizando o método de Rietveld. O tamanho médio de cristalito e a microdeformação da rede dos pós foram calculados utilizando as equações de Scherrer e Willianson-Hall, respectivamente. Um aumento do tamanho médio de cristalito foi observado com o aumento da concentração de níquel na estrutura hospedeira do $KSr_2Nb_5O_{15}$, bem como um deslocamento das bandas nos espectros de infravermelho, associadas à ligação Nb–O, para região de menor comprimento de onda.

Palavras-chaves: KSr₂Nb₅O₁₅; Soluções sólidas; Estrutura Tungstênio Bronze; Caracterização Estrutural.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, óxidos niobatos isentos de chumbo de estrutura tungstênio bronze (TB) e simetria tetragonal, como por exemplo o KSr₂Nb₅O₁₅, NaSr₂Nb₅O₁₅, KBa₂Nb₅O₁₅, NaBa₂Nb₅O₁₅ e o K₃Li₂Nb₅O₁₅, têm despertado interesse, principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina ⁽¹⁾. Muitos niobatos do tipo TB têm sido desenvolvidos para aplicações ópticas ⁽²⁾ e apresentam grande potencial de aplicação como dispositivos sensores, atuadores, memórias, transdutores, filtros e capacitores ⁽³⁾.

Compostos de estrutura TB à base de nióbio e metais alcalinos e alcalinos terrosos vêm sendo considerados um dos mais promissores entre os materiais ferroelétricos, entretanto somente nos últimos anos eles têm atraído a atenção. Sua primeira descrição foi em meados do século *XX*, descoberta por Magneli para o composto K_{0,57}WO₃ (K_{2,85}W₅O₁₅) ⁽⁴⁾. A estrutura TB consiste em uma matriz complexa de octaedros distorcidos BO₆, de forma a gerar cavidades e/ou sítios cristalográficos denominados A, B e C, onde estes correspondem aos sítios pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente ^(5,6). A estrutura tungstênio bronze (TB) é mostrada na Figura 1.



Figura 1: Representação da estrutura TB ao longo do eixo z para o Ba₂LnFeNb₄O₁₅ e os sítios A, B e C formando cavidades pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente, ao longo do eixo z ⁽⁷⁾.

De acordo com a Figura 1 pode-se observar que estes sítios estão arranjados através da estrutura, paralelos ao eixo "z" na célula unitária da estrutura TB ⁽⁸⁾. A estrutura TB pode ser descrita pela fórmula geral $(A_1)_2(A_2)_4C_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$, de forma que (A_1) , (A_2) e (C) apresentam, respectivamente, 12, 15 e 9 coordenações interatômicas. Os sítios (B₁) e (B₂) são sítios resultantes de dois tipos de distorção dos octaedros do BO₆, no qual apresentam simetria C_{2v} e C₁⁽⁹⁾, respectivamente.

A variedade de sítios cristalográficos presentes na estrutura TB fornece para esta estrutura graus de liberdade para se ajustar possíveis composições químicas por substituições catiônicas ⁽¹⁰⁾. Sua flexibilidade estrutural e sua versatilidade química tornam esta estrutura adequada para aplicações em dispositivos eletrônicos. Esta flexibilidade da estrutura cristalina TB é capaz de suportar uma ocupação total ou parcial de seus respectivos sítios cristalográficos, o que permite um controle muito fino das propriedades relacionadas ⁽¹¹⁾. Além disso, características dos metais substituintes, como por exemplo, o tamanho e valência dos íons que substituirão os diferentes sítios da estrutura TB, apresentam efeitos significantes nas propriedades elétricas, dielétricas e ferroelétricas deste material, além de influenciar no grau de desordem da estrutura e de defeitos estruturais ⁽¹²⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado o Método Poliol Modificado ⁽¹³⁾ para a síntese química da fase $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde x=0; 0,25; 0,5 e 0,75. Tal método é adequado para obtenção de pós monofásicos além de ser um método já utilizado e conhecido pelo Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF – FCT/UNESP. O processo para a preparação dos nanopós foi dividido em 2 etapas:

1° Etapa – Síntese do precursor: o método de síntese baseou-se na preparação de niobatos e KSr₂(Ni_xNb_{5-x})O_{15-ō}, via Método Poliol Modificado, realizando uma pré-calcinação dando origem ao material precursor da fase cerâmica.

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

A calcinação foi realizada em uma única etapa, sob atmosfera de O_2 com fluxo de 300 ml/min em um forno tipo mufla. 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 Tabela 1 mostra as amostras obtidas com suas respectivas temperaturas e tempos de calcinação empregadas para os precursores dos sistemas KSr₂(Ni_xNb_{5-x})O_{15-δ}, onde x=0; 0,25; 0,5 e 0,75.

Tabela 1: Temperatura e tempo utilizados nas calcinações das soluções sólidas $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde x=0; 0,25; 0,5 e 0,75; a partir de seus respectivos precursores.

Sistema	Temperatura de calcinação do pó precursor (ºC)	Tempo (h)	
$KSr_2Nb_5O_{15}$	350, 450, 550, 650, 750, 850, 950 e 1050	1	
KSr ₂ Nb ₅ O ₁₅	1150	1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12	
$KSr_{2}(Ni_{0,25}Nb_{4,75})O_{15\cdot\delta}$	350, 450, 550, 650, 750, 850, 950 e 1050	1	
KSr ₂ (Ni _{0,25} Nb _{4,75})O _{15-δ}	1150	1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12	
$KSr_{2}(Ni_{0,5}Nb_{4,5})O_{15-\delta}$	350, 450, 550, 650, 750, 850, 950 e 1050	1	
KSr ₂ (Ni _{0.5} Nb _{4.5})O _{15-δ}	1150	1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12	
$KSr_{2}(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15\cdot\delta}$	350, 450, 550, 650, 750, 850, 950 e 1050	1	
KSr ₂ (Ni _{0,75} Nb _{4,25})O _{15-δ}	1150	1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12	

A análise microestrutural do KSr₂Nb₅O₁₅ e das soluções sólidas de KSr₂(Ni_xNb_{5-x})O_{15-δ}, onde x = 0,25; 0,5 e 0,75 foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Carls Zeiss modelo EVO LS15. A determinação dos parâmetros estruturais foi realizada por difratometria de raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) com radiação Cu Ka (λ = 1,54060 Å) e um monocristal de grafite no intervalo de 5 ≤ 20 ≤ 80. O refinamento estrutural foi realizado a partir do método de Rietveld ⁽¹⁴⁾, utilizando o programa FullProf ⁽¹⁵⁾. A partir dos dados cristalográficos obtidos foi possível construir a estrutura dos compostos investigados utilizando o programa Diamond 3.2[®]. A análise das ligações químicas foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em

um espectrofotômetro Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE. O intervalo espectral utilizado foi de 900 - 400cm⁻¹, com resolução de 16 cm ⁻³ e 100 scans. As amostras foram dispersas em KBr na proporção 1:100.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tamanho e a micro-morfologia dos pós precursores do $KSr_2Nb_5O_{15}$ e de suas soluções sólidas dopadas com níquel de $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde x = 0,25; 0,5 e 0,75, calcinados a 1150 °C por 12 horas, foram investigados utilizando a microscopia eletrônica de varredura, como mostrado na Figura 2.

As imagens de MEV mostraram a presença de partículas esféricas com tamanhos de cristalito entre 35 e 50 *n*m, indicando coalescência de nanopartículas e o desenvolvimento de agregados bem definidos. Devido ao mecanismo de coalescência, partículas secundárias foram observadas com tamanho médio de cristalito entre 80 e 100 nm.



Figura 2: Micrografia eletrônica de varredura para as superfícies da estrutura hospedeira **a)** KSr₂Nb₅O₁₅ e de suas soluções sólidas **b)** KSr₂(Ni_{0,25}Nb_{4,75})O_{15- δ}, **c)** KSr₂(Ni_{0,5}Nb_{4,5})O_{15- δ} e **d)** KSr₂(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15- δ}.

A partir da caracterização estrutural, por difração de raios X, dos pós precursores da estrutura hospedeira e de suas soluções sólidas dopadas com

níquel, calcinados por diferentes temperaturas e tempos mostrou que os pós precursores de KSr₂(Ni_xNb_{5-x})O_{15-δ} tratados termicamente abaixo de 650 °C exibem uma baixa cristalinidade relativa, mostrando um caráter amorfo. O caráter amorfo é caracterizado pelo alargamento dos picos de difração, sem reflexões definidas ⁽¹⁶⁾. O aumento da temperatura de calcinação do pó precursor mostrou um aumento da cristalinidade, com uma diminuição da largura dos picos de difração e um aumento da intensidade relativa em temperaturas acima de 650 °C, para todas as soluções sólidas estudadas, associado com a diminuição da microdeformação da rede e o aumento da estabilidade estrutural ¹⁷⁾. Acima de 12 horas, para a temperatura de tratamento térmico de 1150 °C, não foi observada mudança significativa nos difratogramas de raios X do pó precursor das soluções sólidas de KSr₂(Ni_xNb_{5-x})O_{15-δ} para 0 ≤ x ≤ 0,75.

Os parâmetros estruturais do pó de KSr₂Nb₅O₁₅ foram determinados a partir do refinamento pelo método de Rietveld, utilizando a plataforma *WinPlotr* da Suite FullProff. Os difratogramas de raios X, obtidos após a calcinação a 1150 °C por 12 horas foram indexados com base na unidade de célula tetragonal. O refinamento estrutural foi realizado considerando o grupo espacial P4bm (100), compatível com a regra de existência das reflexões observadas [($0 \ k \ l) \ k = 2n$]. A Figura 3 apresenta o Gráfico de Rietveld obtido após refinamento estrutural utilizando o programa FullProf, para o pó precursor do KSr₂Nb₅O₁₅ calcinado a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.



Figura 3: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do KSr₂Nb₅O₁₅, calcinado a 1150 °C por 12 horas.

Uma boa correlação do ajuste, entre a curva teórica e experimental, foi obtida para o pó precursor calcinado a 1150 °C por 12 horas. A pequena variação ao longo do ângulo de difração 2θ confirma a formação do pó de KSr₂Nb₅O₁₅ monofásico e cristalino. Resultados semelhantes foram obtidos para as soluções sólidas dopadas com níquel, mostrando-se estruturas monofásicas e cristalinas. Os dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados estruturais e índices de refinamento dos pós precursores das soluçõessólidas de KSr2(Ni0,25Nb4,75)O15-8, KSr2(Ni0,5Nb4,5)O15-8 e KSr2(Ni0,75Nb4,25)O15-8 obtidos pelométodo poliol modificado e calcinados a 1150 °C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

Dados Cristalográficos									
Solução	KSr₂Nb₅O	KSr ₂ (Ni _{0,25} Nb _{4,75})O	$KSr_{2}(Ni_{0,5}Nb_{4,5})O$	KSr ₂ (Ni _{0,75} Nb _{4,25})O					
Sólida	15	15-δ	15-δ	15-δ					
Temperatur									
a de	1150 °C	1150 °C	1150 °C	1150 °C					
Calcinação	— .								
Sistema Cristalino	l etragona I	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal					
Grupo	P4bm (p°100)	P4bm (n°100)	P4bm (n°100)	P4bm (n°100)					
∟spaciai a [Å]	12 46663	12 46370	12 46141	12 46201					
c [Å]	3 94185	3 93633	3 93660	3 92215					
V (Å ³)	612.629	611.485	611.302	609.116					
Peso	040.070	040,000	040 774	000.005					
molecular	918,872	910,323	910,774	893,225					
Índices do Refinamento									
Programa	FullProf	FullProf	FullProf	FullProf					
Função	Polinomial	Polinomial-ordem	Polinomial-	Polinomial-ordem					
para nivel	-ordem 6	6	ordem 6	6					
de fundo									
nara	Pseudo-								
formato de	Voiat	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt					
	volgt								
γ^2	3,22	5,57	7,17	8,64					
//									

O tamanho médio de cristalito e a microdeformação da rede das soluções sólidas $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde x=0; 0,25; 0,5 e 0,75, foram determinados utilizando as equações de Scherrer e Williamson-Hall (Equações 1 e 2, respectivamente)⁽¹⁸⁾.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{1}$$

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

A Figura 4 mostra a evolução da microdeformação e do tamanho médio de cristalito, com a concentração de níquel em mol na estrutura hospedeira do KSr₂Nb₅O₁₅.



Figura 4: Evolução da microdeformação e do tamanho médio de cristalito das soluções sólidas $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde x=0; 0,25; 0,5 e 0,75.

De acordo com a Figura 4, o maior tamanho médio de cristalito foi observado para solução sólida KSr₂(Ni_{0,75}Nb_{0,25})O_{15-δ}. O aumento do tamanho médio de cristalito, com o aumento do valor de x de 0,0 para 0,75, está relacionado com uma maior distorção da célula unitária, aumentando o processo de difusão e a nucleação dos cristais ⁽¹⁹⁾. Esses valores mostram que o aumento da concentração do dopante promove um aumento da anisotropia estrutural no material ⁽²⁰⁾. A microdeformação da rede mostra uma dependência aparente sobre a concentração de cátions níquel na estrutura hospedeira do KSr₂Nb₅O₁₅. Isto é devido às mudanças nos parâmetros de rede e no tamanho médio de cristalito, resultante do efeito da dopagem na estrutura hospedeira com cátions Ni²⁺.

Os espectros de absorção na região do infravermelho da estrutura hospedeira do KSr₂Nb₅O₁₅ e das suas soluções sólidas dopadas com níquel, calcinadas a 1150 °C por 12 horas, mostraram bandas de absorção no intervalo entre 400 e 850 cm⁻¹ referentes às ligações (Nb-O), característica do

grupo dos niobatos. A Figura 5 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho uma faixa espectral ampliada entre 400 a 900 cm⁻¹.



Figura 5: Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 900 a 400 cm⁻¹, para as soluções sólidas: (a) KSr₂Nb₅O₁₅, (b) KSr₂(Ni_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-δ}, (c) KSr₂(Ni_{0,5}Nb_{4,5})O_{15-δ} e (d) KSr₂(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15-δ}.

A partir da análise da Figura 5, o espectro de absorção na região do infravermelho do $KSr_2Nb_5O_{15}$ mostrou no intervalo entre 400 e 900 cm⁻¹, 6 bandas, sendo 4 bandas largas antissimétricas nas regiões de 612, 679, 756 e 850 cm⁻¹ e 2 bandas mais estreitas, nas regiões entre 428 e 449 cm⁻¹. A banda de absorção presente na região entre 850 cm⁻¹ pode ser atribuídas ao estiramento simétrico (Nb–O) do octaedro [NbO₆]. A posição da banda de absorção, associada a cada estequiometria do $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$ onde x = 0; 0,25; 0,5 e 0,75 é listado na Tabela 3.

$0,25, 0,5 \in 0,75.$						
Estrutura	Número de onda (cm ⁻¹)					
KSr ₂ Nb ₅ O ₁₅	428	449	612	679	756	850
KSr ₂ (Ni _{0,25} Nb _{4,75})O _{15-δ}	431	445	558	646	720	848
KSr ₂ (Ni _{0,5} Nb _{4,5})O _{15-δ}	430	445	586	648	735	849
KSr ₂ (Ni _{0,75} Nb _{4,25})O _{15-δ}	403	447	582	659	715	852

Tabela 3: Atribuição tentativa associada a cada banda de absorção do $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$ onde x = 0; 0,25; 0,5 e 0,75.

A partir dos dados da Tabela 3 foi observado um deslocamento das bandas características das ligações Nb-O para regiões de baixas frequências com o aumento da concentração de cátions níquel. Tais deslocamentos nos espectros das soluções sólidas do $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde x = 0,25; 0,5 e

0,75, mostram que as ligações entre cátions nióbio e oxigênio apresentam-se mais curtas em relação estrutura hospedeira do KSr₂Nb₅O₁₅.

CONCLUSÕES

O método Poliol Modificado mostrou-se adequada a preparação de pós monofásicos e cristalinos de $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta}$, onde x = 0; 0,25; 0,5 e 0,75. A caracterização estrutural mostrou que a adição de cátions níquel na estrutura do $KSr_2Nb_5O_{15}$ leva a uma diminuição dos parâmetros de rede. Ainda, o aumento da concentração de cátions níquel na estrutura hospedeira resultou em um aumento do tamanho médio de cristalito e uma diminuição da microdeformação da rede, resultando em um aumento da anisotropia estrutural. Este efeito está relacionado com uma maior distorção da célula unitária, aumentando o processo de difusão e a nucleação dos cristais. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostrou um deslocamento das bandas características das ligações Nb-O para regiões de baixas frequências com o aumento da concentração de cátions níquel. Este deslocamento mostra que as ligações entre cátions nióbio e oxigênio, para as soluções sólidas dopadas com níquel, apresentam-se mais curtas em relação ao $KSr_2Nb_5O_{15}$.

REFERÊNCIAS

¹ TRIBOTTE, B.; HERVIEU, M.; DESGARDIN, G.; Dieletric and structural properties of A-cation-deficient perovskites, tetragonal tungsten bronzes and their composites in the $K_2Sr_4(Mg_xNb_{10-x})Li_{3x}O_{30}$ system, **J. Mater. Sci.**, 33, 4609 (1998).

² KUMAR, S., N.; KUMAR, P.; AGRAWAL, D., K.; Structural, Dielectric and Ferroelectric Properties of SBN Ceramics Synthesized by Microwave Reactive Sintering Technique; **Ceramics International**; 38, 5243–5250, (2012).

³ PRADHAN, D., K., BEHERA, B., DAS, P., R., Studies of Dielectric and Electrical Properties of a New Type of Complex Tungsten Bronze Electroceramics, **J Mater Sci: Mater Electron**, 23, 779–785, (2012).

⁴ MAGNELI, A.; The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze, **Ark. Kemi**, v. 24, p. 213, 1949.

⁵ ABRAHAMS, S., C.; JAMIESON, P., B.; BERNSTEIN, J., L.; Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures III – potassium lithium niobate $K_{(6-x-y)}Li_{(4+x)}Nb_{(10+y)}O_{30}$, **J. Chem. Phys**., 54, 2355 (1971).

⁶TRIBOTTE, B.; HERVIEU, M.; DESGARDIN, G.; Dieletric and structural properties of A-cation-deficient perovskites, tetragonal tungsten bronzes and their composites in the $K_2Sr_4(Mg_xNb_{10-x})Li_{3x}O_{30}$ system, **J. Mater. Sci.**, 33, 4609 (1998).

⁷ CASTEL, E.; VEBER, P.; ALBINO, M.; VELÁZQUEZ, M.; PECHEV, S.; DENUX, D.; CHAMINADE, J. P.; MAGLIONE, M.; JOSSE, M.; Crystal Growth and Characterization of Tetragonal Tungsten Bronze Ferroniobates Ba₂LnFeNb₄O₁₅, **J. Crys. Grow**.1-10, (2011).

⁸ LI, K., ZHU, X., L., LIU, X., Q., CHE, X., M., Relaxor Ferroelectric Characteristics of Ba₅LaTi₃Nb₇O₃₀ Tungsten Bronze Ceramics, **Appl. Phys. Lett**. 100, (2012).

⁹ BOUZIANE, M., TAIBIB, M., BOUKHARIA, A., Synthesis and ferroelectric properties of rare earth compounds with tungsten bronze-type structure. **Materials Chemistry and Physics** 129, 673–677, (2011).

¹⁰ CHEN, G., ZHANG, W., LIU, X., ZHOU, C., Preparation and properties of strontium barium niobate based glass-ceramics for energy storage capacitors. **J. Electroceram**., 27, 78–82, (2011).

¹¹ CASTEL, E., VEBER, P., ALBINO, M., VELÁZQUEZ, M., PECHEV, S., DENUX, D., CHAMINADE, J., P., MAGLIONE, M., JOSSE, M., Crystal Growth and Characterization of Tetragonal Tungsten Bronze FerroNiobates Ba₂LnFeNb₄O₁₅. **Journal of Crystal Growth**, (2011).

¹² WU, Y., J., GU, S., P., WANG, N., CHEN, X., M., LI, J., Crystal Structure, Dielectric Relaxation and Magnetic Properties of Ba₅NdNiNb₉O₃₀ Ceramic, **Materials Chemistry and Physics**, 132, 476–480, (2012).

¹³ GUTIÉRREZ, J., B.; GARCÍA, A., J., S.; LÓPEZ, H., F.; Synthesis of Silver Nanocrystals by a Modified Polyol Method; Journal of Applied Polymer Science, 107, 45, (2007).

¹⁴ RIETVELD, H. M.; A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, vol.2, p. 65, (1969).

¹⁵ CARVAJAL, J. R., An introduction to the program FullProff 2000 (version July 2001), *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay*, 91191 Gif sur Yvette Cedex, FRANCE.

¹⁶ LIMA, R., J., C., M, A., J., D., CASTRO, S., F., L., GONÇALVES, J., R., S., OLIVEIRA, A., B., SASAKI, J., M., FREIRE, T., C., Taninos Hidrolisáveis em Bixa orellana L, **Qui. Nova**, 29, 507, (2006).

¹⁷ LANFREDI, S., TRINDADE, L., R., BARROS, A., R., FEITOSA, N., R., NOBRE, M., A., L., Síntese e Caracterização Estrutural do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB, **Cerâmica**, 51, 151, (2005).

¹⁸ AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J., **The Powder Method in X-Ray Crystallography**, McGraw-Hill, 1958.

¹⁹ MELO, D., S.,; **Pigmentos pretos a base de Cobaltitas de Lantânio**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas e da Natureza de João Pessoa – PB. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

²⁰ DANTAS, S., A.; LIMA, A., R., F.; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S.; Análise Cristalográfica e Efeito da Dopagem com Cátios Ferro Sobre a Ceramica $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ com Estrutura Tetragonal Tungstênio Bronze. **Anais do 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Guarujá – SP, 2009.

Effect of Nickel Doping In The Structural Properties of the KSr₂Nb₅O₁₅ of Tetragonal Tungsten Bronze Structure

ABSTRACT

In this work were investigated the structural properties of $KSr_2Nb_5O_{15}$ nanopowders their Ni-doped solid solution of and stoichiometry $KSr_2(Ni_xNb_{5-x})O_{15-\delta_1}$, where $0.25 \le x \le 0.75$, prepared by Modified Poliol method. The structural characterization was carried out by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The microstructures of the powders were characterized by scanning electron microscopy. The lattice parameters were calculated from the refinement of the XRD patterns using the Rietveld method. The average crystallite size and the lattice strain were estimated using the Scherrer's and Williamson-Hall equations, respectively. An increase of the crystallite size was observed as a function of increase of the nickel concentration in the KSr₂Nb₅O₁₅ host structure. Bands associated to the Nb-O bonds showed a displacement in the infrared spectra for the shorter wavelength region.

KEYWORDS: KSr₂Nb₅O₁₅; Solid Solution, Tetragonal tungsten bronze structure; Structural Characterization.