

PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS DA SOLUÇÃO SÓLIDA DE $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ DE ESTRUTURA TETRAGONAL TUNGSTÊNIO BRONZE

C. Polini^{*1}, S. A. Dantas¹, C. Mikaro¹, A. R. F. Lima¹, M. A. L. Nobre¹, S. Lanfredi¹

¹Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT

Universidade Estadual Paulista

Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB

Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF

R. Roberto Simonsen 305, C. P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-080

*carolinepolini@gmail.com

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a caracterização cristalográfica de pós monofásicos nanométricos de niobato de estrôncio e sódio dopado com níquel, com estequiometria $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, preparado via rota convencional, por mistura mecânica de óxidos/carbonatos, utilizando a moagem de alta energia. O processo de otimização dos parâmetros tempo e temperatura de calcinação, para a preparação da solução sólida de $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, foi monitorado por difração de raios X, utilizando-se o método de Rietveld. Os pós monofásicos obtidos, com tamanho médio de cristalito de 30 nm, apresentam simetria tetragonal com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze. A partir dos parâmetros cristalográficos, uma representação gráfica da célula unitária foi construída utilizando o programa CaRine Crystallography. A ocupação dos sítios pelos cátions Na^+ e Sr^{2+} e as distâncias interatômicas entre átomos de nióbio e níquel, foram determinadas. A alteração nos parâmetros estruturais do niobato de estrôncio e sódio em função da adição de níquel é discutida.

Palavras-chaves: $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$; tetragonal tungstênio bronze; método de Rietveld.

INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico no setor de telecomunicações e com a popularização do uso de telefones celulares e comunicação via computador, vem aumentando a utilização de equipamentos em altas frequências e dispositivos cada vez menores. Com a miniaturização de circuitos de microondas, têm-se estimulado o desenvolvimento de filtros altamente estáveis, assim como de osciladores compatíveis com esses circuitos. Esses atuam no sentido de restringir sinais

transmitidos a bandas de frequências muito bem definidas e evitam interferência de sinais capazes de comprometer o desempenho do sistema. Os ressonadores dielétricos utilizados em filtros e osciladores tornaram-se componentes indispensáveis nos sistemas de comunicações, devido à sua capacidade de reduzir o tamanho dos componentes de microondas ⁽¹⁾. Dessa maneira, as indústrias vêm buscando cada vez mais novos materiais que satisfaçam essas exigências.

Materiais ferroelétricos constituem uma classe de materiais extensivamente utilizados nas indústrias, e cuja característica principal é a presença de uma polarização espontânea, que pode ser reorientada pela aplicação de um campo elétrico externo. Entre os materiais ferroelétricos incluem os titanatos, zirconatos e niobatos, que por sua vez podem também ser classificados segundo o tipo de estrutura que apresentam. Os titanatos zirconato de chumbo, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), são representantes clássicos de estrutura tipo perovskita, enquanto que os niobatos de estrôncio e bário, $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN), apresentam uma estrutura mais complexa, conhecida como tungstênio-bronze⁽²⁾.

Materiais ferroelétricos a base de chumbo são os mais utilizados na fabricação de transdutores piezoelétricos, atuadores e transformadores, devido a suas excelentes propriedades piezoelétricas. Entretanto, a toxicidade do óxido de chumbo e sua alta pressão de vapor durante seu processamento têm aumentado a procura por cerâmicas alternativas, isentas de chumbo. Nesse contexto, niobatos ferroelétricos com estrutura tetragonal tungstênio bronze podem apresentar excelentes propriedades elétricas⁽³⁾.

A estrutura TTB consiste de sítios octaédricos distorcidos de NbO_6 arranjados de forma a criar túneis pentagonais e tetragonais, favoráveis à substituição por outros cátions e túneis trigonais vazios⁽⁴⁾. Esta estrutura pode ser descrita pela fórmula geral $\text{B}_2\text{A}_4\text{C}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, onde A, B e C denotam os diferentes sítios da estrutura TTB, pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente. O tamanho destes sítios decresce seguindo a ordem $A > B > C$ ⁽⁴⁾. Nos compostos tipo TTB, os sítios A e B são ocupados por cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, como Sr e Ba, e nos sítios C vazios, podem ser inseridos pequenos cátions como o Li ⁽⁴⁾.

Este trabalho tem como objetivo a caracterização cristalográfica de pós monofásico nanométricos de $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ dopado com níquel, com estequiometria $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, preparado pelo método de moagem de alta eficiência. Ainda, investigar a influência dos íons Ni^{3+} na estrutura TTB do $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Para a

caracterização e determinação dos parâmetros estruturais foi utilizada a análise por difratometria de raios X e refinamento pelo método de Rietveld. A partir dos parâmetros cristalográficos obtidos via refinamento foi construída a célula unitária para a fase $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, utilizando o programa CaRine Crystallography®⁽⁵⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

A fase $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foi preparada utilizando-se o método de ativação mecânica por moagem de alta energia. A mistura mecânica consiste na moagem de óxidos, carbonatos ou mesmo outros sais.

Na preparação de grandes quantidades de material por batelada, geralmente, os processos de síntese química são pouco adequados, especialmente se forem considerados óxidos policátions. Essas dificuldades na preparação de um material monofásico, com baixo estado de aglomeração, aumentam ainda mais se uma ou mais espécie catiônica possui mais de uma unidade na fórmula química. Uma alternativa é fazer uso da mistura mecânica ⁽⁶⁾. Porém, na mistura mecânica convencional existe a necessidade de duas ou mais etapas de remoagem, o que leva a um tempo maior na preparação do material. Uma substituição da mistura mecânica convencional pela moagem de alta energia é uma alternativa.

A mistura de alta energia envolve ativação mecânica dos reagentes: as partículas dos precursores são reduzidas aos seus menores tamanhos, e distorções na rede cristalina podem aumentar a reatividade do pó. Assim, pós monofásicos ultrafinos de óxidos policátions podem ser obtidos sem a necessidade de remoagem.

Na moagem de alta energia, a ativação mecânica dos pós ocorre através da energia transferida por meio de uma haste especial inserida no meio para as bolas de moagem. Essa energia transferida provém da haste ao ser impulsionada a alta velocidade de rotação. O tamanho final de partícula, o grau de cristalinidade e até mesmo a pureza são funções das possibilidades energéticas do método ⁽⁷⁾.

As características dos reagentes de partida utilizados para a preparação do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Características dos reagentes utilizados na preparação da fase $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

Nome	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)
Álcool Isopropílico	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	60,10
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	147,63
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	105,99
Óxido de Nióbio Hidratado	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	332, 29
Óxido de Níquel (II)	Ni_2O_3	165,42

O equipamento utilizado para a moagem dos pós precursores foi o Moinho Atritor com haste tipo Discos Excêntricos. A mistura dos reagentes foi realizada em meio de álcool isopropílico ⁽⁸⁾, a uma velocidade de 1200 rpm durante 6 horas. Para tanto, foram utilizadas bolas de zircônia (2 mm).

Após a mistura, o material obtido foi seco em estufa à temperatura ambiente. O pó precursor foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira de 350 mesh, e então calcinado a 1150 °C por 4, 6, 8, 10 e 12 horas, em atmosfera de oxigênio, com fluxo constante de 300 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A caracterização estrutural do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foi realizada por difratometria de raios X, utilizando um difratômetro Siemens (modelo D-5000) com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060$) e um monocristal de grafite no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$.

Para o refinamento dos parâmetros estruturais foi utilizado o método de Rietveld utilizando o programa Fullprof ⁽⁹⁾. O Método de Rietveld ⁽¹⁰⁾ é utilizado no refinamento de estruturas cristalinas, a partir do ajuste dos dados obtidos pela difração de raios X e dos dados calculados por meio de um modelo fenomenológico ⁽¹¹⁾, pelo método dos mínimos quadrados. O principal objetivo desse método, segundo Baig et al. ⁽¹²⁾ é refinar os valores dos parâmetros estruturais da amostra em pó com os dados da difração, bem como obter os parâmetros que caracterizam a forma dos perfis dos picos de difração.

A partir das posições atômicas obtidas no refinamento foi construída a estrutura do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, utilizando-se o programa CaRine Crystallography® ⁽⁵⁾. Este programa possui uma interface gráfica de alta resolução e rotinas capazes de

identificar e determinar diversos parâmetros físicos para materiais cristalinos, tais como: célula unitária, sítios ativos, número de coordenação, vacâncias, distâncias interatômicas, etc.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros estruturais do pó monofásico de $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foram determinados utilizando-se o método de Rietveld. O refinamento foi realizado considerando o grupo espacial P4bm, compatível com a regra de existência das reflexões observadas $[(0\ k\ l)\ k = 2n]$. Os dados cristalográficos e as condições experimentais são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados cristalográficos e as condições experimentais

Dados Cristalográficos	
Fórmula	$\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$
Simetria	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm(n°100)
a [Å]	12,2754
c [Å]	3,8470
V [Å ³]	579,69
Z	2
Condições experimentais	
Temperatura [°C]	26
[CuK α] [Å]	1,54060
Monocromador	Graphite
Intervalo de medida (deg)	$5 \leq 2\theta \leq 90$
passo (° 2 θ)	0,02
Tempo de integração (s)	30

Os parâmetros atômicos da estrutura refinada para o pó de $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ são listados na Tabela 3.

Tabela 3: Coordenadas atômicas e ocupação relativa P para o $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido por moagem de alta eficiência.

Átomos	Posição			P	
	de Wyckoff	x	y		z
Sr(1)	2a	0	0	0	0,34
Na(1)	4c	0	0	0	0,34
Na(2)	4c	0,16130	0,66130	0,00050	0,34
Sr(2)	2b	0,16130	0,66130	0,00050	0,34
Ni(1)	8d	0	1/2	1/2	0,25
Nb(1)	8d	0,07173	0,20646	0,49810	1
O(1)	8d	0,14100	0,06900	1/2	1
O(2)	8d	0,34500	0,00800	0,46600	1
O(3)	8d	0,07600	0,20900	0,02600	1
O(4)	4c	0,28200	0,78200	1/2	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,02700	0,25

Comparando-se os parâmetros de rede obtidos para o $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ (Tabela 2) e para o $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $a = 12,3407$ (2) Å, $c = 3,8887$ (3) Å e o volume $V = 592,23$ (2) Å³, ambos preparados por moagem de alta eficiência, observou-se que os parâmetros de rede obtidos para a solução sólida $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, mostraram-se menores, quando comparados com o sistema $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Esta diminuição pode estar associada a dois fatores principais: a substituição parcial dos íons Nb^{5+} pelos íons Ni^{3+} na rede cristalina, os quais possuem um raio iônico menor e, ao menor comprimento nas ligações Ni-O, quando comparado com as ligações de Nb-O.

A partir dos dados de ocupação relativa (P), coordenadas atômicas (x , y , z) (Tabela 3), parâmetros de rede e grupo espacial, foi possível simular a estrutura cristalográfica do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ calcinado a 1150 °C por 12 horas, utilizando-se o programa CaRIne Crystallography 3.1[®] (5).

A Figura 1 mostra a célula unitária obtida para o pó precursor da fase $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

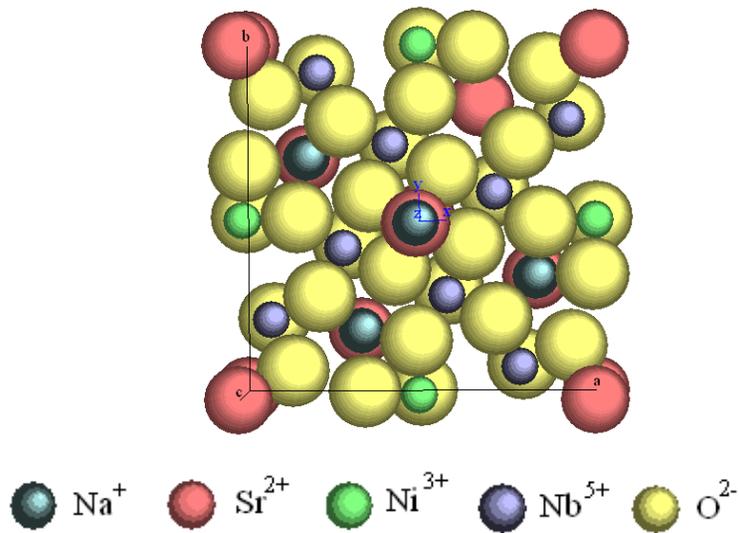


Figura 1: Célula unitária obtida para a fase $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, calcinada em $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas.

De acordo com a Figura 1, os átomos de nióbio e níquel, são coordenados por átomos de oxigênio na proporção de 1:6, sendo que quatro átomos de oxigênio se encontram no mesmo plano do átomo de nióbio e níquel, e os outros dois acima e abaixo do plano, respectivamente. Essa é a condição favorável para a formação de sítios do tipo M (octaédricos) na estrutura. Na representação da Figura 1 não são mostrados os oxigênios do plano y (plano de cima). A Figura 2 mostra a representação esquemática da estrutura do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

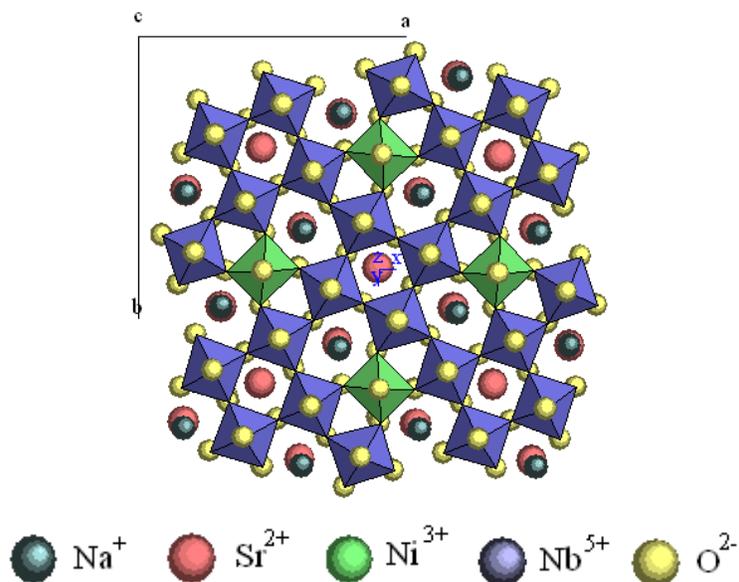


Figura 2: Representação esquemática da estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

Os resultados obtidos a partir da construção da célula unitária para o $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ mostraram que os sítios pentagonais (A) são ocupados por igual quantidade de átomos de Na^+ e Sr^{2+} . A ocupação dos sítios octaedros (M) pelos íons de Ni^{3+} fica evidente quando analisa-se a Figura 2. Isso é comprovado pela coordenação dos átomos de Ni^{3+} por 6 átomos de O^{2-} , formando o octaedro de NiO_6 . Neste tipo de representação um átomo de oxigênio O^{2-} do plano z é omitido.

As Figura 3(a) e 3(b) mostram os sítios octaédricos de NbO_6 e NiO_6 na estrutura do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, respectivamente, onde os oxigênios são representados em esferas amarelas.



Figura 3: Representação esquemática de um sítio octaédrico. (a) Sítio octaédrico de NbO_6 e (b) Sítio octaédrico de NiO_6 .

Os valores das distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ são listados na Tabela 4.

Tabela 4: Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Ni-O nos sítios octaédricos do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

Octaedro [NbO₆]						
Ligações	Nb-O(1)	Nb-O(2)	Nb-O(3)	Nb-O(4)	Nb-O(5)	Nb-O(6)
Distância Interatômica(Å)	1,8270	2,3231	2,1758	1,4142	2,5736	1,9703
Octaedro [NiO₆]						
Ligações	Ni-O(1)	Ni-O(2)	Ni-O(3)	Ni-O(4)	Ni-O(5)	Ni-O(6)
Distância Interatômica(Å)	1,8484	2,0594	1,9296	1,9296	1,9296	1,9296

De acordo com a Tabela 4 identifica-se um menor comprimento das ligações Ni-O comparadas às ligações Nb-O. Assim, os octaedros [NiO₆] possuem um volume menor que aquele dos octaedros [NbO₆]. Isto resulta em uma diminuição do volume da célula unitária com a adição de íon níquel na fase $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. De acordo com a Fig. 3 e Tabela 4, os poliedros [NiO₆] e [NbO₆] mostram uma distorção tipo alongação, sendo tal alongação assimétrica e caracterizada pelo deslocamento do oxigênio apical. Ainda, o octaedro [NbO₆] mostra um aumento do comprimento da ligação Nb-O (2), indicando rotação do octaedro.

CONCLUSÕES

A preparação de pós monofásicos e cristalinos de $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ através da moagem de alta eficiência mostrou-se adequada. Com a caracterização estrutural pode-se notar que a adição de átomos Ni^{3+} na estrutura da fase $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ levou a uma diminuição dos parâmetros estruturais. A partir de uma análise da estrutura cristalográfica obtida pode-se identificar os sítios ativos presentes na estrutura do material, sendo os sítios pentagonais ocupados por iguais quantidades de íons Na^+ e Sr^{2+} e os sítios tetragonais ocupados apenas por íons Sr^{2+} .

REFERÊNCIAS

- (1) ARANTES, V.L. Obtenção e caracterização do composto do $Zr_{0,8}TiSn_{0,2}O_4$. (**Dissertação de Mestrado em ciência e engenharia de materiais**) – Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade de São Carlos, São Carlos, 1994.
- (2) MENDES, R. G.; ARAÚJO, E. B.; EIRAS, J. A. Caracterização estrutural, propriedades dielétricas e ferroelétricas de filmes finos de estrôncio bário nióbio (SBN). **Cerâmica**, vol.47, p.302, 2001.
- (3) WEI, L.; YANG, Z.; CHANG, Y. and GU, R. Effect of Seeding $Sr_2KNb_5O_{15}$ on the Phase Formation and Microstructural Development in Reactive Sintering of $Sr_2NaNb_5O_{15}$ Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.91, p.1077–1082, 2008.
- (4) FUJIMORI, Y.; IZUMI, N.; NAKAMURA, T.; KAMIZAMA, A.; SHIGEMATSU, Y. Application of $Sr_2Nb_2O_7$ family ferroelectric films for ferroelectric memory field effect transistor. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.37, p.5207, 1998.
- (5) BOUDAIS, C.; & MONCEAU, D.; **CaRIne Crystallography 3.1^(R)**, 1989-1998, France.
- (6) SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progresses in Materials Science**, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden, USA, (2001).
- (7) SALMAZO, L. O.; LIMA, A. R.; TEIXEIRA, S. R.; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Alterações Estruturais em Soluções Sólidas de $KSr_2Nb_5O_{15}$ Dopada com Ferro com Estrutura Tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB; Anais: **50^a Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Blumenau – SC, 2006.
- (8) 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**, v.51, p.151-156, 2005.
- (9) 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.

(10) RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, v.2, p.65-71, 1969.

(11) YOUNG, R. A. Introduction to the Rietveld method, In: *The Rietveld Method*, ed. 1, cap. 1, Oxford: University Press, 1993.

(12) BAIG, A. A.; FOX, J. L.; YOUNG, R. A.; WANG, Z.; HSU, J.; HIGUCHI, W. I.; CHHETTRRY, A.; OTSUKA, M. Relationships among carbonated apatite solubility, crystallite size, and microstrain parameters. *Calc. Tiss. Intern.*, v.64, n.5, p.437-449, 1998.

CRYSTALLOGRAPHY PROPERTIES OF SOLID SOLUTION OF $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ STRUCTURE OF TETRAGONAL TUNGSTEN BRONZE

ABSTRACT

In this work was investigated the crystallographic characterization of single phase and nanometric powders of sodium strontium niobate doped with nickel, with $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ stoichiometry, prepared by conventional route from mechanical mixture of oxides / carbonates using the high energy ball milling. The optimization of the parameters as time and calcination temperature for the preparation of the $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)_{15-\delta}$ solid solution were monitored by X-ray diffraction, using the Rietveld method. The $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)_{15-\delta}$ single phase powders with tetragonal tungsten bronze type structure were obtained with crystallite size at around 30 nm. From crystallographic parameters was constructed the unitary cellule of the $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)_{15-\delta}$ using the CaRIne Crystallography 3.1[®] program. The occupation of sites by the Na^+ and Sr^{2+} cations and the interatomic distances between nickel and niobium atoms were determined. Changes in structural parameters of sodium strontium niobate by addition of nickel are discussed.

KEYWORDS: $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$; tetragonal tungsten bronze; Rietveld method .