# ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA E EFEITO DA DOPAGEM COM CÁTIOS FERRO SOBRE A CERAMICA $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-delta}$ COM ESTRUTURA TETRAGONAL TUNGSTÊNIO BRONZE

S. A. Dantas*, A. R. F. Lima, M.A.L Nobre, S. Lanfredi
Faculdade 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
*samara_dadantas@yahoo.com.br

RESUMO

*Materiais cerâmicos com estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze possuem alta constante dielétrica, alta polarização e propriedades piezoelétricas. Estas propriedades tornam estes óxidos ferroelétricos, materiais de grande interesse tecnológico, em particular por áreas em constante expansão como a comunicação digital. Neste trabalho, a evolução estrutural da solução sólida de* $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ *preparada pelo método de moagem de alta energia foi investigada. Os parâmetros estruturais e o tamanho médio de cristalito foram avaliados em função da evolução do tempo de tratamento térmico do pó precursor. A análise estrutural foi realizada utilizando-se o método de Rietveld, empregando o programa FullProf e Jade 8 Plus. O tamanho de cristalito foi determinado a partir da equação de Scherrer. A dopagem com cátions ferro inibe o crescimento de cristalito, que é compatível com o aumento do grau de distorção dos poliedros NbO6, comparada à estrutura protótipo do* $Sr_2NaNb_5O_{15}$.

Palavras-chave: Estrutura TTB, $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$, método de Rietveld, Tamanho médio de cristalito.

## INTRODUÇÃO

Materiais com estrutura tipo perovskita contendo chumbo são largamente utilizadas pela indústria eletro-eletrônica em atuadores, transdutores e outros componentes eletromecânicos devido a suas excelentes propriedades ferroelétricas e piezoelétricas. Entretanto, a toxidade do chumbo tem levado ao aumento da demanda por materiais alternativos menos agressivos ao ambiente. Os materiais

cerâmicos com estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze (TTB), assim como os materiais com estrutura perovskita, possuem alta constante dielétrica, alta polarização e propriedades piezoelétricas [1,2].

A estrutura TTB consiste de sítios octaédricos distorcidos de $NbO_6$ arranjados de forma a criar túneis pentagonais e tetraedrais, similares aos encontrados na estrutura perovskita, os quais são favoráveis à substituição por outros cátions e túneis trigonais vazios [3]. 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 TTB, sendo pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente. A Figura 1 apresenta uma estrutura TTB com os sítios A, B e C.

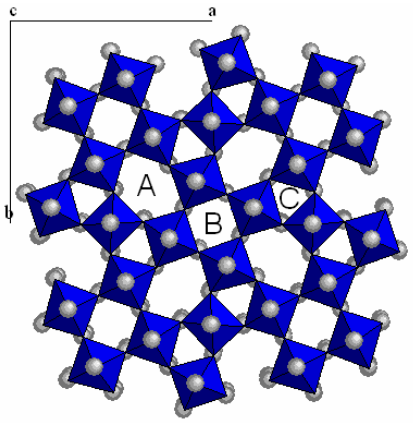


Figura 1: Representação esquemática da estrutura Tetragonal Tungstenio Bronze [3].

Uma grande variedade de substituição de cátions é permita na estrutura TTB. 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 [4]. O tamanho e tipo dos íons substituídos nos diferentes sítios da estrutura, a morfologia,[5] a quantidade de desordens[6] e a disposição dos cátions na estrutura[7] têm um efeito significativo nas propriedades dielétricas desses materiais [8]. Na estrutura TTB, os cátions ocupam preferencialmente os sítios A e B. Dentre os cátions, os metais alcalinos e alcalinos terrosos como o sódio e o estrôncio, respectivamente, podem apresentar variações na estrutura TTB básica [7]. Estudos realizados em niobatos de estrôncio e sódio de estrutura TTB mostraram que esses materiais apresentam uma unidade de célula baseada em uma superestrutura constituída de $2\sqrt{2a_{TTB}}\,x\sqrt{2c_{TTB}}\,('\sqrt{2}x\sqrt{2}x\sqrt{2}')$.

Essa superestrutura é formada por quatro células “distintas”, diferenciadas entre si pela distorção dos octaedros que formam a supercélula de repetição[8]. Muitos niobatos do tipo TTB têm sido preparados para aplicações ópticas. Em geral, estes compostos são dopados com cátions como $Li^{+}$, $Na^{+}$, $K^{+}$, $Bi^{3+}$ e $Ln^{3+}$, os quais podem parcialmente ocupar os sítios A ou C. Por outro lado, o octaedro $BO_6$ pode ser parcialmente ocupado por cátions como $Fe^{3+}$, $Zr^{4+}$, $Ti^{4+}$, $Ta^{5+}$ e $W^{6+}$, os quais apresentam valores de raios atômicos próximos ao do íon $Nb^{5+}$, satisfazendo as exigências de eletroneutralidade [9].

Um óxido de especial interesse pertencente à classe TTB, onde as propriedades acima podem ser encontradas, desenvolvidas ou otimizadas de forma simultânea é o óxido niobato de sódio e estrôncio, de estequiometria $Sr_2NaNb_5O_{15}$. Há muito pouca informação sobre as características físico-químicas e elétricas deste composto na literatura. Uma grande parte dos esforços tem se restringido à otimização de rotas químicas, com o objetivo de garantir a estequiometria dos óxidos.

Uma variedade de métodos de síntese química tem sido desenvolvida nos últimos anos para a preparação de materiais cerâmicos. Os mais conhecidos são os processos sol-gel e o método de co-precipitação [10]. Além destes métodos, outros processos de síntese de pós finos de niobatos e outras eletrocerâmicas têm sido investigados e otimizados, como o método da decomposição térmica de um sal precursor [11] e o método dos precursores poliméricos, a partir do método Pechini [12]. Neste trabalho a solução sólida de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$, foi preparada pelo método de moagem de alta energia, uma mistura mecânica de reagentes sólidos, que ocorre a partir da transferência de energia envolvida no meio.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A solução sólida de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ foi preparada utilizando-se o método de ativação mecânica por moagem de alta energia. As características dos reagentes de partida utilizados são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características dos reagentes utilizados na síntese da solução sólida de $Sr_2Na(FeNb_4)_{15-\delta}$ .

| ***Nome*** | ***Fórmula*** | ***Peso molecular*** | ***Origem*** |
|---|---|---|---|
| Óxido de Nióbio Hidratado | $Nb_2O_5.4,43H_2O$ | 345,62 | CBMM - Araxá |
| Carbonato de sódio | $Na_2CO_3$ | 105,99 | VETEC |
| Carbonato de Estrôncio | $SrCO_3$ | 147,63 | VETEC |
| Óxido de Ferro III | $Fe_2O_3$ | 159,69 | VETEC |
| Álcool isopropílico | $(CH_3)_2CHOH$ | 60,10 | VETEC |

A técnica de moagem de alta energia consiste na transferência de energia para o material, por meio de uma haste especial inserida no meio. A cinética, o tamanho final de partícula, o grau de cristalinidade e até mesmo a pureza são funções das possibilidades energéticas do método. [13]

A mistura dos reagentes de partida foi realizada em meio de álcool isopropílico utilizando bolas de zircônia estabilizadas de aproximadamente 1,2mm de diâmetro. O equipamento utilizado para a moagem do pó precursor foi o Moinho Atritor e a haste especial inserida no meio foi a haste tipo Molinex. A moagem foi realizada a uma velocidade de 1200 rpm durante 6 horas. Após a moagem, o material foi seco em estufa a aproximadamente 100 ºC, desaglomerado em almofariz de ágata e passado por uma peneira fina de escala nanométrica (325 Mesh). O pó precursor obtido foi calcinado em forno tipo câmara da marca INTI a 1150 ºC em diferentes tempos: 4, 6, 8, 10 e 12 horas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 ºC/min, com fluxo de $O_2$ fixo em 300 mL/min. Após esta etapa o pó de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ foi caracterizado por difração de raios X utilizando-se um difratômetro Siemens (modelo D-5000) com radiação Cu K$\alpha$ ($\lambda$ = 1,54060) e um monocromador de grafite no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 90$.

A partir dos dados de difração de raios X foram calculados o tamanho médio de cristalito e o grau de microdeformação na rede cristalina.

O tamanho médio de cristalito foi obtido pela equação de Scherrer: [14]

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \qquad \text{(A)}$$

onde *D* é o tamanho do cristalito, β é o alargamento do pico de difração a meia altura, λ o comprimento de onda de raios X e k é uma constante que depende da simetria da reflexão e que em geral adota-se k = 0,9 ou 1. A microdeformação na rede foi determinada através da equação de Williamsom -Hall [15] descrita abaixo:

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda}.sen\theta \qquad \text{(B)}$$

onde **ε** a microdeformação da rede.

A determinação dos parâmetros estruturais do $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ foi realizado pelo método de Rietveld, utilizando o programa Fullprof. O Método de Rietveld [16] consiste em uma ferramenta de refinamento da estrutura cristalina baseada nos dados de difratometria do pó por nêutrons ou raios X. Os refinamentos são realizados a partir dos mínimos quadrados e são conduzidos até o melhor ajuste ser obtido entre o difratograma experimental e o difratograma calculado. Este método requer dois modelos de partida, um modelo estrutural baseado na aproximação das posições atômicas e um modelo não-estrutural, o qual considera as contribuições de perfil de linhas individuais em termos de funções analíticas e outras funções diferenciais.

As ligações químicas da solução sólida de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. As amostras foram diluídas em KBr na proporção 1:100. As medidas foram realizadas na região de 1000–400 $cm^{-1}$, usando um espectrômetro de infravermelho da marca Digilab modelo Excalibur, série FTS 3100 HE.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho da solução sólida de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ e do sistema $Sr_2NaNb_5O_{15}$ sem adição de ferro, para análise comparativa. No espectro do $Sr_2NaNb_5O_{15}$, sem a adição de ferro, observa-se 5 bandas, sendo três bandas largas e assimétricas na região de mais alta frequência, entre 540 e 898 $cm^{-1}$, representando a formação dos octaedros de $NbO_6$, e duas bandas mais estreitas a baixas frequências, em torno de 461 e 417 $cm^{-1}$. A banda de absorção presente a 898 $cm^{-1}$ pode ser associada ao estiramento

(Nb–O) no octaedro $NbO_6$ com alto grau de distorção [17]. Um estiramento simétrico (Nb–O–Nb) pode ser atribuído às bandas observas em torno de 740 e 540 $cm^{-1}$ [18, 19]. Na região de mais baixa freqüência, as bandas entre 461 e 417 $cm^{-1}$ são atribuídas ao estiramento (Nb–O) [17, 20].

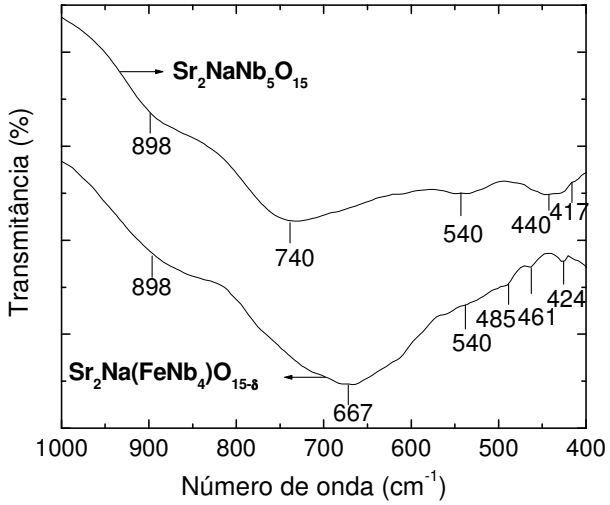


Figura 2: Espectros de absorção na região do infravermelho para o pó de $Sr_2NaNb_5O_{15}$ e $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ calcinados a 1150 º C por 12 horas, em atmosfera de $O_2$.

Com a introdução dos íons ferro no lugar do Nb (1), nos sítios octaédricos, observa-se o aparecimento de uma banda adicional em torno de 485 $cm^{-1}$, associada ao modo vibracional da ligação Fe–O do octaedro $FeO_6$ [21]. A atribuição tentativa das bandas é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2: Atribuição por tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho.

| Atribuição | Observado ($cm^{-1}$) |
|---|---|
| Estiramento das ligações Nb–O dos grupos $NbO_6$ fortemente distorcidos [17]. | 898 |
| Vibrações Nb–O–Nb dos grupos $NbO_6$ [18, 19] | 740 - 540 |
| Estiramento das ligações Nb–O dos grupos NbO6 [17, 20]. | 461-417 |
| Estiramento das ligações Fe–O dos grupos $FeO_6$ [21]. | 485 |

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X do $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1150 $^oC$ em vários tempos. Os difratogramas mostram a formação de uma única fase cristalina, em todos os tempos de tratamento térmico, associada ao $Sr_2NaNb_5O_{15}$ e indexada com base na simetria tetragonal, de acordo com a ficha JCPDS: 34-0429.

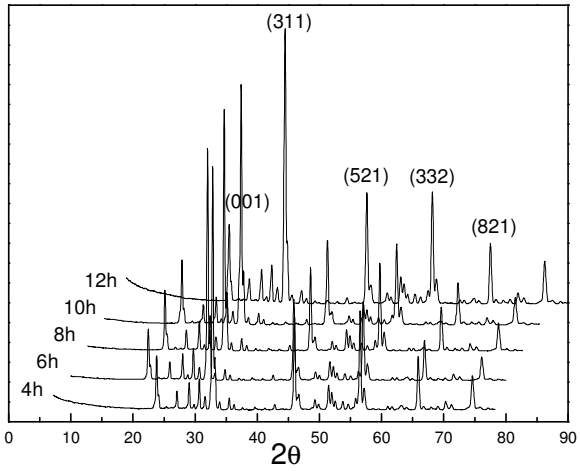


Figura 3: Difratogramas do pó precursor de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ tratado a 1150 ºC por 4, 6, 8, 10 e 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

De acordo com a Figura 3 ocorre um aumento do grau de cristalinidade com o aumento do tempo de tratamento térmico. Esse comportamento está em acordo com a diminuição da desordem e aniquilação de defeitos. Fenômeno compatível com ativação do transporte de massa pela formação de núcleos cristalinos e pelo decréscimo no grau de microdeformação da rede.

Os parâmetros estruturais do pó de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ 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*], utilizando como comparação os parâmetros obtidos no refinamento do pó de $Sr_2NaNb_5O_{15}$.

A Tabela 3 mostra os dados cristalográficos obtidos no refinamento dos pós de $Sr_2NaNb_5O_{15}$, e $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$.

Tabela 3:. Dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento do pó de $Sr_2NaNb_5O_{15}$ e $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ tratados termicamente por 12 horas a 1150 ºC em atmosfera de oxigênio.

| **Dados Cristalográficos** | | |
|---|---|---|
| Fase | $Sr_2NaNb_5O_{15}$ | $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ |
| Temperatura de Calcinação | 1150ºC | 1150ºC |
| Tempo | 12 horas | 12 horas |
| Sistema Cristalino | Tetragonal | Tetragonal |
| Grupo Espacial | P4bm (100) | P4bm (100) |
| a [Á] | 12,3407 | 12,3128 |
| c [Á] | 3,8887 | 3,8488 |
| V [Á$^3$] | 592,2305 | 583,254 |
| **Condições experimentais** | | |
| Temperatura [$^o$C] | 26 | |
| [Cu$K_\alpha$] [Å] | 1,5418 | |
| Monocromador | Graphite | |
| Intervalo de medida (deg) | $5 \leq 2\theta \leq 80$ | |
| passo ($^o$ $2\theta$) | 0,02 | |
| Tempo de integração (s) | 30 | |

Comparando-se os parâmetros de rede obtidos para o $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ e para o $Sr_2NaNb_5O_{15}$ (Tabela 3), ambos preparados por moagem de alta energia, observou-se que os parâmetros de rede obtidos para a solução sólida $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ mostraram-se menores, quando comparados com o sistema $Sr_2NaNb_5O_{15}$. Tal retração sugere a atuação de dois fatores principais: a substituição parcial dos íons $Nb^{5+}$ pelos íons $Fe^{3+}$ na rede cristalina, os quais possuem um raio iônico menor e, ao menor comprimento nas ligações Fe-O, quando comparado com as ligações de Nb-O.

A partir dos dados de difração de raios X, pode ser calculado o tamanho do cristalito para a solução sólida $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$. A Figura 4 apresenta as curvas de evolução do tamanho de cristalito e microdeformação na rede com o tempo de tratamento térmico do pó precursor de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ .

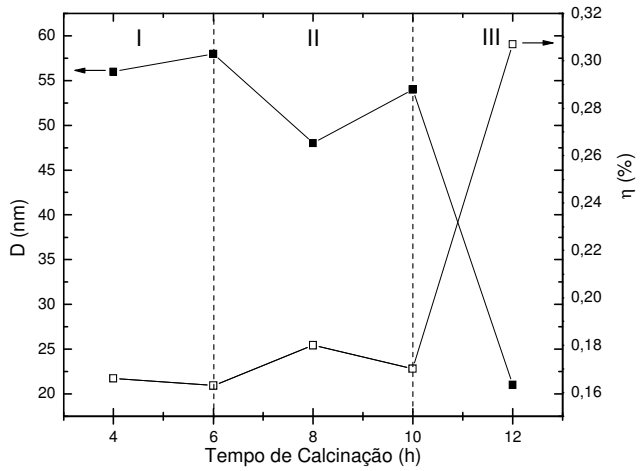


Figura 4: Evolução do tamanho médio de cristalito e da microdeformação na rede do pó precursor de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ tratado termicamente em diferentes tempos.

De acordo com a Figura 4, a diminuição do tamanho médio de cristalito ocorre em três etapas. O menor valor de tamanho médio de cristalito, em torno de 21 nm, foi encontrado para o pó precursor do $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1150 ℃ por 12 horas, onde se identifica o maior índice de microdeformação. Esses valores mostram que a dopagem com cátions ferro inibe o crescimento de cristalito, que é compatível apenas em parte com o aumento do grau de distorção dos poliedros $NbO_6$, comparada à estrutura protótipo do $Sr_2NaNb_5O_{15}$. O aumento de quase 100 % (12 h) no índice de microdeformação na rede sugere que novos cristalitos são nucleados e/ou que defeitos migram para a paredes de domínio, diminuindo a mobilidade dos cristalitos.

## CONCLUSÕES

A técnica de moagem de alta energia mostrou-se adequada à preparação de pós monofásicos e cristalinos de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$. A caracterização estrutural mostrou que a adição de átomos de $Fe^{3+}$ na estrutura da fase $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ leva a uma diminuição dos parâmetros de rede, bem como do tamanho médio de cristalito. Tal diminuição do tamanho médio de cristalito pode estar relacionada a uma intensa distorção dos poliedros de $NbO_6$.

**AGRADECIMENTOS**

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Grupo de Polímeros - GPOL-FEIS-UNESP, pelas medidas de difração de raios X.

**REFERÊNCIAS**

(1) KAKIMOTO, K.; YOSHIFUJI, T.; OHSATO, h.; Densification of tungsten-bronze KBa2Nb5O15 lead-free piezoceramics, ***Journal of the European Ceramic Society***, v. 27, p. 4111-4114, (2007)

(2) KARAKI, T.; MIYASHITA, K.; NAKATSUJI, M.; ADACHI, M.; Growth and optical properties of ferroelectric $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ single crystals, ***Jpn. J. Appl. Phys.***, v. 37, p. 5277, 1998.

(3) HYDE, B. G.; O' KEEFE, M.; Relations between the *$DO_9$*($ReO_3$) structure type and some `bronze' and `tunnel' structures, ***Acta. Crystallogr.*** , A29, p. 243, (1973).

(4) GARCÍA-GONZÁLEZ *et. al*, Structural singularities in ferroelectric $Sr_2NaNb_5O_{15}$, ***Chem. Mater.***, v. 19, p. 3575, (2007).

(5) RAVI, V. A, Coprecipitation technique to prepare $SrNb2O_6$, ***Materials Characterization,*** v. 55, p. 92-95, (2005)

(6) 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).

(7) LANFREDI, S.; CARDOSO, C. X.; NOBRE, M. A. L.; Crystallographic properties of $KSr_2Nb_5O_{15}$, ***Mat. Sci. Eng. B***, v. 112, p. 139-143, (2004).

(8) WEI, L; YANG, Z; CHANG, Y; GU, R; Effect of Seeding $Sr_2KNb_5O_{15}$ on the Phase Formation and Microstrutural Development in Reactive Sintering of $Sr_2NaNb_5O_{15}$ Ceramics; ***J. Am. Ceram***. Soc., v. 91, n. 4, p. 1077-1082 (2008).

(9) IKEDA, T.; HARAGUGHI, T.; ONODERA , Y.; SAITO, T.; Some compounds of tungsten-bronze type $A_6B_{10}O_{30}$ (B= Nb, Ti or Nb, W), ***Jpn. J. Appl. Phys***. v. 10, p. 987 (1971).

(10) D. W. JOHNSON JR., Non conventional powder preparation technique, ***Am. Ceram. Soc. Bull***. 60, p. 221, 1981.

(11) S. LANFREDI, L. DESSEMOND, A. C. M. RODRIGUES, Dense Ceramic of $NaNbO_3$ Produced from Powders Prepared by a New Chemical Route, **J. Eur. Ceram. Soc.** 20, p. 983-990, 2000.

([12]) NOBRE, M. A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A., Synthesis and Sintering of Ultrafine $NaNbO_3$ Powder by Use of Polimeric Precursors. ***Mater. Lett***. 28, p. 215-220, 1996.

[13] 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).

[14] AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J., The Powder Method in X-Ray Crystallography**,** ***McGraw-Hill***, (1958).

[15] WILLIAMSOM, G. K.; HALL, W. H., X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, ***Acta Metallurgica***, v. 1, p. 22-31, (1953).

[16] SANTOS, C. O. P.; Aplicações do método de Rietveld***, Instituto de Quimica UNESP***, 2004.

[17] ANDRADE, B. J. S.; PINHEIRO, A. G.; VASCONCELOS, I. F.; de ARAÚJO, M. A. B.; VALENTE, M. A.; SOMBRA, A. S. B.; Structural studies of $KNbO_3$ in nionate glass-ceramics, ***J. Phys. Chem. Solids***. 2000, 61, 899.

[18] Muller, C. M.; Dehand, J.; Sodium oxalatoniobates and oxalatotantalates .2. structure of complex anions by Infrared and Raman spectroscopy**,** ***Bull. Soc. Chim. Fr.*** 2843, 1971.

[19] LANFREDI, S.; FOLGUERAS-DOMÍNGUEZ, S.; RODRIGUES, A. C. M.; Preparation of $LiNbO_3$ powder fron the thermal-decomposition of a precursor salt obtained by an evaporative method, ***J. Mater Chem***. 1995, 5, 1957.

[20] Farrel, F. I.; Maroni, V. A.; Spiro, T. G.; Vibrational analysis for $Nb_6O_{19}^{-8}$ and $Ta_6O_{19}^{-8}$ and the Raman intensity criterion for metal-metal interaction. ***Inorg. Chem***., 1969, 8, 2638.

[21] RUSU, D.; ARDELEAN, I.; Structural studies of Fe2O3–Bi2O3–CdO glass system ***Mater. Res. Bull.*** 2008, 43, 1724.

# CRYSTALLOGRAPHIC ANALYSIS OF THE IRON DOPING EFFECT ON THE $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-delta}$ CERAMIC WITH TETRAGONAL TUNGSTEN BRONZE STRUCTURE


## ABSTRACT

Ceramic materials with tetragonal tungsten bronze type structure exhibits high dielectric constant, high polarization and piezoelectric properties. These properties have turned such oxides in ferroelectric materials of great technological interest, in particular for some expansion areas, as wireless telecommunications. In this work structural properties of the $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ solid solution prepared by conventional method from high energy ball milling was investigated. Evolution of lattice parameters and crystallite size as a function of thermal treatment time of the precursor powder was analyzed. The structural analysis was carried out by the Rietveld method, using the FullProf and Jade 8 Plus softwares. The crystallite size was determined from Scherrer equation. The doping with iron cations inhibits the crystallite growthing, being compatible in part with the increasing of the distortion degree of $NbO_6$ octahedra, when compared to the $Sr_2NaNb_5O_{15}$ prototype structure.



Key-works: TTB structure, $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$, Rietveld method, crystallite size.