DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE CURIE EM SOLUÇÃO SÓLIDA DE NIOBATO DE SÓDIO E ESTRÔNCIO DOPADO COM FERRO A PARTIR DA ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA

RESUMO

Os materiais cerâmicos com estrutura tipo Tungstênio Bronze (TB), assim como os materiais com estrutura perovskita, possuem alta constante dielétrica, alta polarização e propriedades piezoelétricas. Neste trabalho foi investigado a solução sólida de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ preparada pelo método de moagem de alta energia. As ligações químicas foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e os parâmetros estruturais foram determinados pelo método de Rietveld utilizando o programa FullProf. Os resultados mostraram um sistema de simetria tetragonal com estrutura tipo tungstênio bronze (TB), com grupo espacial P4bm e parâmetros de rede iguais a: a = 12,3128 (2) Å, c = 3,8488 (6) Å e V =583,254 (2) Å3. A ocupação dos sítios pelos cátions Na⁺, Sr^{2+} e Fe^{3+} na estrutura foram determinadas com a construção da célula unitária. A distorção dos poliedros de NbO₆ e sua correlação com a polarização espontânea são discutidas.

Palavras-chave: Niobato, Solução sólida, Difração de raios X, Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.

INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico no setor de telecomunicações e com a popularização do uso de telefones celulares e comunicação via computador, o estudo de métodos de produção e caracterização de materiais cerâmicos nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nos últimos anos, devido às possibilidades de melhoria de diversas propriedades que esses materiais nanoestruturados podem apresentar.

Materiais nanoestruturados com estrutura tipo perovskita contendo chumbo, representados por PbZrO3-PbTiO3, são amplamente utilizados pela indústria eletro-

544

eletrônica como componentes eletromecânicos, transdutores, atuadores, transformadores, entre outros, devido às suas excelentes propriedades ferroelétricas, piezoelétricas e piroelétricas.⁽²⁾ Entretanto, a toxidade do chumbo tem levado a uma demanda por materiais alternativos, menos agressivos ao meio ambiente.

Nos últimos anos materiais ferroelétricos isentos de chumbo tem-se apresentado como alternativas.⁽³⁾ Várias pesquisas realizadas na área da supercondutividade mostraram que cerâmicas feitas com óxidos de niobatos com estrutura Tungstênio Bronze (TB) de simetria tetragonal, apresentam alta constante dielétrica, alta polarização e propriedades piezoelétricas. Esta descoberta gerou interesse no estudo do sistema M–Nb–O (M = alcalinos terrosos e/ou lantanídeos), não só pela possibilidade destes materiais serem utilizados como supercondutores, mas também terem aplicações no campo da ferroeletricidade.⁽⁴⁾

A estrutura (TB) consiste de sítios octaédricos distorcidos de NbO₆ 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 ⁽⁵⁾. 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.





Uma grande variedade de substituição de cátions é permita na estrutura tungstênio bronze (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 ⁽⁶⁾.

O tamanho e tipo dos íons substituídos nos diferentes sítios da estrutura, a morfologia,⁽⁷⁾ a quantidade de desordens⁽⁸⁾ e a disposição dos cátions na estrutura⁽⁹⁾ têm um efeito significativo nas propriedades dielétricas desses materiais ⁽¹⁰⁾. Estudos realizados em niobatos de estrôncio e sódio de estrutura (TB) 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 supercela de repetição⁽¹⁰⁾.

Muitos niobatos do tipo (TB) têm sido preparados para aplicações ópticas. Em geral, estes compostos são dopados com cátions como Li⁺, Na⁺, K⁺, Bi³⁺ e Ln³⁺, os quais podem parcialmente ocupar os sítios A ou C. Por outro lado, os sítios octaédricos podem ser parcialmente ocupados por cátions como Fe³⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Ta⁵⁺ e W⁶⁺, os quais apresentam valores de raios atômicos próximos ao do íon Nb⁵⁺, satisfazendo as exigências de eletroneutralidade ⁽¹¹⁾.

Um óxido de especial interesse pertencente à classe (TB), onde as propriedades acima podem ser encontradas, desenvolvidas ou otimizadas de forma simultânea é o óxido niobato de sódio e estrôncio dopado com ferro, de estequiometria $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$.

O presente trabalho teve como objetivo preparar a solução sólida de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ por ativação mecânica via moagem de alta energia e investigar a influência da temperatura de calcinação na evolução da fase $KSr_2Nb_5O_{15}$ por difratometria de raios X.

546

MATERIAIS E MÉTODOS

A solução sólida de $Sr_2Na(FeNb_4)_{15-\delta}$ foi preparado utilizando o método de ativação mecânica por moagem de alta energia. A mistura mecânica consiste na moagem de óxidos, carbonatos ou mesmo outros sais. 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	$Nb_2O_5.nH_2O$	345,62	CBMM - Araxá
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	105,99	VETEC
Carbonato de Estrôncio	SrCO ₃	147,63	VETEC
Óxido de Ferro III	Fe ₂ O ₃	159,69	VETEC
Álcool isopropílico	(CH ₃) ₂ CHOH	60,10	VETEC

Em geral, os processos de síntese química são pouco adequados à preparação de grande quantidade de material por batelada, em específico se óxidos policátions são considerados. Se uma ou mais espécie catiônica possui mais de uma unidade na fórmula química, as dificuldades na preparação de um material monofásico, com baixo estado de aglomeração aumenta. A mistura mecânica torna-se uma alternativa. Entretanto, a mistura na forma convencional requer duas ou mais etapas de remoagem. Uma alternativa à mistura mecânica convencional é a moagem de alta energia, a qual envolve ativação mecânica dos reagentes. Neste caso, partículas dos precursores são reduzidas a 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.

A moagem de alta energia consiste na ativação mecânica dos pós através da energia transferida para as bolas de moagem por uma haste especial inserida no meio, a qual é impulsionada a altas velocidades de rotação. O tamanho final de partícula, o

grau de cristalinidade e até mesmo a pureza são funções das possibilidades energéticas do método ⁽⁷⁾.

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 pó precursor foi seco em estufa de ar forçado a aproximadamente 100 °C, 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 °C por 12 horas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min, com fluxo de O₂ fixo em 300 mL/min.

A Figura 2 mostra o fluxograma das etapas de preparação pó precursor da solução sólida de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$.



Figura 02: Fluxograma das etapas de preparação do pó de $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-\delta}$ pelo método de moagem de alta energia.

O pó obtido após tratamento térmico foi caracterizado por difração de raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) com radiação Cu K α (λ = 1,54060) e um monocristal de grafite no intervalo de 5 ≤ 2 θ ≤ 80.

As características estruturais do Sr₂Na(FeNb₄)O_{15-δ} foram analisadas através do método de Rietiveld, empregando o programa FULLPROF ⁽⁹⁾ para o refinamento dos parâmetros estruturais. O Método de Rietveld ⁽¹⁰⁾, de refinamento de estruturas cristalinas, consiste no ajuste dos dados obtidos pela difração de raios X e os dados calculados por meio de um modelo fenomenológico ⁽¹¹⁾, pelo método dos mínimos quadrados. O principal objetivo do método de Rietveld, segundo Baig et al. ⁽¹²⁾ é refinar os valores dos parâmetros estruturais da amostra em pó com os dados da difração e também obter os parâmetros que caracterizam a forma dos perfis dos picos de difração. O ruído de fundo foi ajustado com uma função polinomial e a forma do pico com uma função pseudo-Voigt. A dependência angular da largura do pico a meia altura (H) foi definida pela função determinada por Caglioti et al. ⁽¹³⁾.

A partir das posições atômicas obtidas no refinamento foi construída a estrutura do Sr₂Na(FeNb₄)O_{15-δ}, utilizando-se o programa Diamond 3.2[®] ⁽¹⁴⁾. 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

A figura 3 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para os pós de $Sr_2NaNb_5O_{15}$ e $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-delta}$ obtidos por moagem de alta energia e tratados termicamente a 1150 °C por 12 ho ras.

As bandas atribuídas na Figura 3, foram encontradas através do método de deconvolução de picos utilizando o programa PeakFit v4.12. Este programa minimiza os ruídos e outras respostas do instrumento, proporcionando uma melhor visibilidade dos picos reais ligados ao material ⁽¹⁵⁾.



Figura 3: Espectros de absorção na região do infravermelho para a solução sólida de $Sr_2NaNb_5O_{15}$ e $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-delta}$ tratados termicamente a 1150 °C por 12horas em fl uxo de O_2 .

A Figura 3(a) e (b) apresenta o espectro do $Sr_2NaNb_5O_{15}$ e $Sr_2Na(FeNb_4)O_{15-delta}$ onde são observadas cerca de 8 bandas entre 400 e 900 cm⁻¹, sendo seis bandas largas e assimétricas na região de mais alta frequência, entre 538 e 844 cm-1, representando a formação dos octaedros de NbO₆, e duas bandas mais estreitas a baixas frequências um pouco acima de 400 cm⁻¹. Porém, com a introdução do ferro na estrutura hospedeira do $Sr_2NaNb_5O_{15}$, os espectros (Figura 3(b)) apresentam uma pequena variação nas bandas a mais baixas frequências, encontrando valores entre 447 e 487 cm⁻¹. A banda de 487 pode ser associada ao modo vibracional da ligação Fe-O do octaedro FeO₆. As banda de absorção presentes em 843 e 844 cm⁻¹ em ambas figuras (a) e (b) podem ser associada ao estiramento (Nb–O) no octaedro NbO₆ com alto grau de distorção ⁽¹⁷⁾. Um estiramento simétrico (Nb–O–Nb) pode ser atribuído às bandas observas em torno de 538 e 783 cm⁻¹ (¹⁹⁾.

A Tabela 2 apresenta a atribuição tentativa das bandas encontradas através da deconvolução dos picos utilizando o programa PeakFit v4.12.

Atribuição	Numero de Onda
	(cm ⁻¹)
Estiramento das ligações Nb–O dos grupos NbO ₆ ^(17, 20) .	411
Vibrações Nb–O–Nb dos grupos NbO ₆ ⁽¹⁹⁾	538 e 539
Estiramento das ligações Nb–O dos grupos NbO ₆ fortemente distorcidos ⁽¹⁷⁾ .	843 e 844
Estiramentos das ligações Fe-O dos grupos FeO _{6.}	447, 487

Tabela II: Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho

REFERÊNCIAS

⁽¹⁵⁾ PeakFit, Peak Separation and analysis software, *SeaSolve Software Inc*, Copyright^(C), 2003

⁽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 KNbO₃ in nionate glass-ceramics, *J. Phys. Chem. Solids*. 2000, 61, 899.

⁽¹⁹⁾ LANFREDI, S.; FOLGUERAS-DOMÍNGUEZ, S.; RODRIGUES, A. C. M.; Preparation of LiNbO₃ powder from 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 Nb6O19-8 and Ta6O19 -8 and the Raman intensity criterion for metal-metal interaction. *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2638.