

ANÁLISE E REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO NIOBATO DE ESTRÔNCIO

Alan Rogério Ferreira Lima, Silvania Lanfredi, Silvio Rainho Teixeira, Marcos Augusto Lima Nobre – Engenharia de Materiais e Metalurgia – Licenciatura em Química - Laboratório de Cerâmicas e Compósitos Funcionais - Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

Materiais com estrutura tipo perovskita contendo chumbo são amplamente utilizados pela indústria eletro-eletrônica como componentes eletromecânicos devido às suas excelentes propriedades ferroelétricas, piezoelétricas e piroelétricas^[1]. Entretanto, a toxicidade do chumbo tem levado a uma demanda por materiais alternativos, menos agressivos ao meio ambiente. Nos últimos anos materiais ferroelétricos isentos de chumbo como $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) e $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (NSN) tem-se apresentado como alternativas. Para obter estes niobatos complexos, por exemplo, o KSN^[2], o SrNb_2O_6 é um grande precursor de matéria-prima. Várias pesquisas realizadas na área da supercondutividade mostraram que cerâmicas feitas com óxidos de certos elementos, como bário ou lantânio, tornam-se supercondutoras a temperaturas bem mais altas. Esta descoberta gerou interesse no estudo do sistema M-Nb-O (M = alcalinos terrosos e/ou lantanídeos), não só pela possibilidade de materiais como $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{NbO}_3$ serem utilizados como supercondutores, mas também terem aplicações no campo da ferroeletricidade^[3]. Ainda, a obtenção e aplicação destes materiais estão diretamente relacionadas ao conhecimento dos métodos de preparação. Neste trabalho foram investigadas a preparação e a caracterização estrutural e espacial do SrNb_2O_6 , de estrutura perovskita isento de chumbo. O niobato de estrôncio exibe, além das propriedades piroelétricas e piezoelétricas, atividade óptica^[4,5] e intensa atividade fotocatalítica. A partir da determinação dos parâmetros cristalográficos como posições atômicas, parâmetros de rede, sistema cristalino e grupos espaciais, utilizando-se o método de Rietveld, a estrutura cristalográfica do SrNb_2O_6 foi representada espacialmente pelo programa CaRIne Crystallography®, versão 3.1^[6]. Este programa é uma ferramenta poderosa no estudo de materiais cristalinos e suas propriedades, permitindo a visualização de planos e direções cristalográficas em três dimensões, além de rotações e projeções poliedrais. O pó precursor do niobato de estrôncio SrNb_2O_6 foi preparado através de moagem de alta eficiência. Esta técnica consiste na transferência de alta energia, por meio mecânico, para as partículas. A cinética, o tamanho final de partícula, o grau de cristalinidade e até mesmo a pureza são funções das possibilidades energéticas do método^[7]. Os reagentes de partida utilizados no processo de síntese do SrNb_2O_6 foram óxido de nióbio hidratado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,69 \text{ H}_2\text{O}$ e carbonato de estrôncio, SrCO_3 . Os precursores foram pesados de acordo com a estequiometria da fase SrNb_2O_6 . O processo de moagem dos reagentes foi realizado em um moinho tipo atritor da marca NETZSCH, com câmara cilíndrica de zircônia (volume de 600 mL) e bolas de zircônia (1,2 mm de diâmetro). A haste de agitação utilizada foi a do tipo MOLINEX. A velocidade de rotação da haste foi de 20 Hz durante 8 horas. Após essa moagem o pó foi seco em estufa a 100°C e desaglomerado em almofariz. A calcinação do pó precursor foi realizada em atmosfera de oxigênio em três etapas. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 5 °C/min até atingir a temperatura de 350 °C, a qual foi mantida por 1 hora. Na sequência, a temperatura foi elevada até 450 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min, sendo mantida por 1 hora. Depois com taxa de aquecimento de 5 °C/min, a temperatura foi elevada até 900 °C, com patamar de 1 hora. Depois deste ciclo, o resfriamento foi realizado a taxa natural.

Após tratamento térmico, o pó obtido foi caracterizado por difração de raios-X no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$. Os parâmetros de rede e as posições atômicas foram calculados utilizando-se o método de Rietveld, empregando o programa FullProf. Com os dados estruturais obtidos no refinamento foi possível construir a estrutura cristalina do SrNb_2O_6 , utilizando-se o programa CaRIne Crystallography®, versão 3.1^[6].

A Figura 1 apresenta o difratograma do niobato de estrôncio (SrNb_2O_6) obtido em atmosfera de oxigênio.

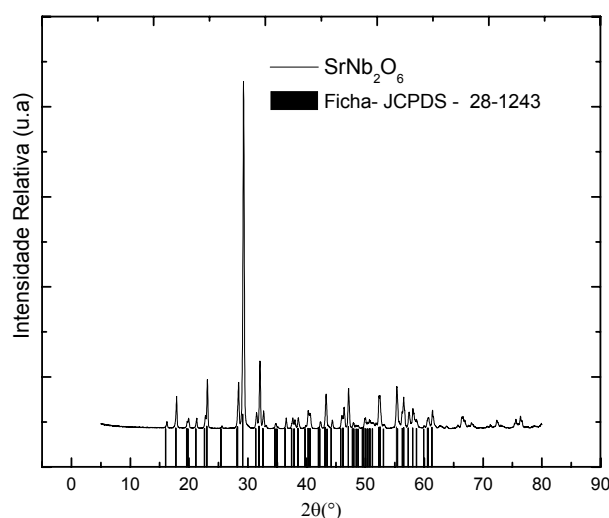


Figura 1: Difratoograma do niobato de estrôncio (SrNb_2O_6), obtido em atmosfera de oxigênio.

A fase SrNb_2O_6 foi identificada através da ficha JCPDS: 28-1243 com simetria ortorrômbica e monofásica. A partir do difratograma representado na Figura 1 foi determinado os parâmetros de rede do pó de SrNb_2O_6 , utilizando-se o método de Rietveld. O refinamento foi realizado considerando o grupo espacial $P2_1/a$. Os parâmetros de rede derivados para o SrNb_2O_6 foram: $a = 10,9862 \text{ \AA}$; $b = 7,7369 \text{ \AA}$; $c = 5,5977 \text{ \AA}$.

A Tabela 1 mostra os valores das coordenadas atômicas, parâmetros térmicos isotrópicos e ocupações relativas obtidos para a fase SrNb_2O_6 .

Tabela 1: Coordenadas atômicas, parâmetros térmicos isotrópicos $B (\text{\AA}^2)$ e ocupações relativas p (p = número de átomos no sítio/número de átomos na posição geral) obtidos para a fase SrNb_2O_6 .

Átomos	Posição de Wyckoff	X	Y	Z	B	P
Sr (1)	$8d$	0,2523(4)	0,5360(4)	0,0393(7)	0,50(12)	1
Nb(1)	$8d$	0,0143(5)	0,0294(3)	0,1448(3)	0,50(5)	1
Nb(2)	$8d$	0,5232(2)	0,4698(2)	0,6428(5)	0,50(6)	1
O(1)	$8d$	0,0440(2)	0,2280(2)	0,9750(9)	1,00(3)	1
O(2)	$8d$	0,4560(2)	0,2620(13)	0,4670(7)	1,00(3)	1
O(3)	$8d$	0,0700(2)	0,3760(15)	0,2060(8)	1,00(3)	1
O(4)	$8d$	0,2580(2)	0,9630(14)	0,1490(17)	1,00(3)	1
O(5)	$8d$	0,7580(3)	0,1490(3)	0,1160(14)	1,00(3)	1

A Figura 2 mostra a célula unitária para o SrNb_2O_6 representada em três dimensões com os eixos y e z no plano bidimensional e o eixo x no plano tridimensional.

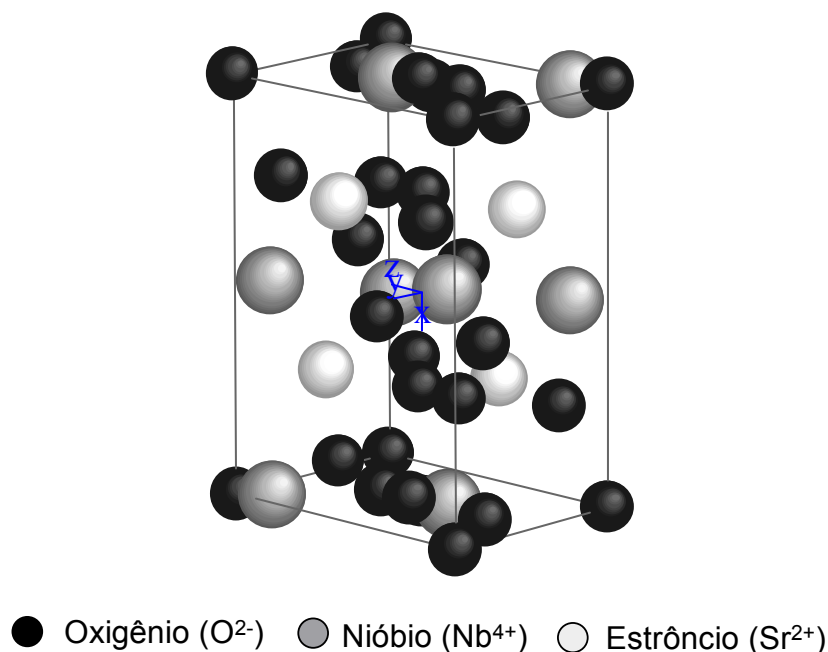


Figura 2: Célula unitária do SrNb_2O_6 obtida a partir do programa CaRIne Crystallography®^[6].

A Figura 3 mostra a rotação da célula unitária para o SrNb_2O_6 com os eixos x e z no plano bidimensional e o eixo y no plano tridimensional.

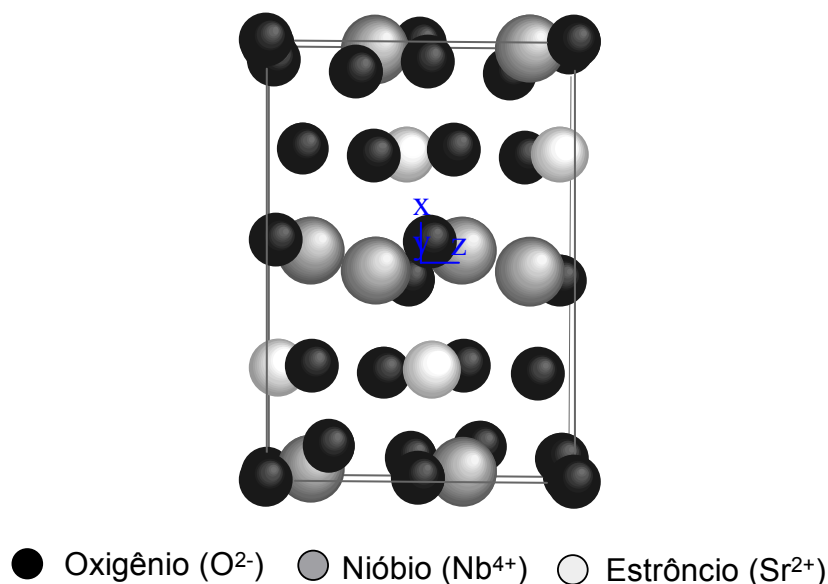


Figura 3: Rotação da célula unitária do Niobato de Estrôncio em três dimensões (x, y, z).

A utilização de programas gráficos como o CaRIne Crystallography®^[6], permiti a visualização em perspectiva dos átomos em uma célula unitária, além de possibilitar a visualização e rotação em diferentes planos e direções. Deste modo, é possível determinar as posições atômicas preferenciais de átomos, que possuem estados de oxidação diferentes.

O SrNb_2O_6 preparado por moagem de alta eficiência apresentou uma única fase cristalina. Esta técnica permitiu a obtenção do niobato de estrôncio a uma temperatura inferior àquela obtida pelo método tradicional, por mistura de óxidos. Assim, a moagem de alta eficiência permite a preparação de pós com características similares àqueles obtidos por rota química.

A caracterização estrutural do SrNb_2O_6 por difração de raios-X permitiu os cálculos dos parâmetros de rede, bem como as posições atômicas, determinadas através do refinamento do difratograma experimental, utilizando-se o método de Rietveld. O refinamento pelo método de Rietveld mostrou que o SrNb_2O_6 possui estrutura cristalográfica compatível com o grupo $P2_1/a$. A partir dos dados de parâmetros de rede, grupo espacial e posições atômicas, a célula unitária foi representada graficamente em três dimensões, utilizando-se o programa CaRIne Crystallography®. A representação gráfica tem como objetivo otimizar a visualização em três dimensões, bem como a identificação de características estruturais dos materiais cristalinos.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq e CBMM - Brasil pela doação de insumos de nióbio.

Referências Bibliográficas

- [1] A.M. Glass, **Journal Applied Physics**, v.40, 12 (1969) 4699.
- [2] L. Zhao, F. Gao, C. Zhang, M. Zhao, C. Tian, **Journal of Crystal Growth**, v.276, 3 (2005) 446.
- [3] J. García-Jaca, J. Satos, M. Insausti, M.I. Arriortua, T. Rojo, **Materials Research Bulletin**, v.31, 12 (1996) 1551.
- [4] R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, W.W. Ho, W.F. Hall, L.E. Cross, **Ferroelectrics**, v.38 (1981) 857.
- [5] S. Sakamoto, T. Yazaki, **Applied Physics Letter**, v.22, 9 (1973) 429.
- [6] C.Boudias & D.Monceau, cyrille.boudias@UTC.fr & dmonceau@ENSCT.fr, **CaRIne Crystallography 3.1**, The crystallography software for research and teaching, France, 1989-1998©.
- [7] S. Lanfredi, L.R. Trindade, A.R. Barros, N.R. Feitosa, M.A.L. Nobre, **Cerâmica** 51, (2005) 151.