

## Síntese e caracterização estrutural do niobato de potássio e estrôncio com estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB

*(Synthesis and structural characterization of strontium potassium niobate oxide with tetragonal tungsten bronze TTB type structure)*

S. Lanfredi, L. R. Trindade, A. R. Barros, N. R. Feitosa, M. A. L. Nobre

Departamento de Física, Química e Biologia - DFQB

Faculdade de Ciências e Tecnologia - FCT

Universidade Estadual Paulista - UNESP

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

silvania@prudente.unesp.br

### Resumo

A fase nanoestruturada  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , foi sintetizada pelo método de mistura mecânica de óxidos por moagem de alta eficiência e por via química, utilizando o método dos precursores poliméricos, em forno tipo tubo sob atmosfera de  $\text{O}_2$  durante 10 h. A análise por difração de raios X dos pós calcinados a 1150 °C foi realizada pelo método de Rietveld utilizando-se o software FullProf. A análise dos parâmetros estruturais obtidos via método de Rietveld mostrou um sistema tetragonal com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze. A partir das reflexões observadas, há apenas evidência da regra  $[(0kl) k = 2n]$ , a qual é compatível com o grupo espacial centrossimétrico  $P4bm$ , o qual foi utilizado para o refinamento. O volume da célula unitária obtido na análise dos pós de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtidos por síntese química e por moagem de alta eficiência foi 611,90 Å<sup>3</sup> e 611,95 Å<sup>3</sup>, respectivamente.

**Palavras-chave:** síntese química, niobato de estrôncio e potássio, tetragonal tungstênio bronze, ferroelétrico.

### Abstract

The nanostructured  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  phase was synthesized by both routes, the high efficiency milling and the polymeric precursor, in a furnace under  $\text{O}_2$  atmosphere during 10 h. The Rietveld X-ray diffraction analysis of the calcined powders at 1150 °C was performed using the FullProf software. The XRD pattern analysis showed a tetragonal system with the tetragonal tungsten bronze structure. From the observed reflections, there is only evidence of the rule existence  $[(0kl) k = 2n]$ , which is compatible with the centrosymmetric space group  $P4bm$ , which was used for the refinement. The unit cell volume obtained for the  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  powders prepared by chemical synthesis and by high efficiency milling were equal to 611,90 Å<sup>3</sup> and 611,95 Å<sup>3</sup>, respectively.

**Keywords:** chemical synthesis, potassium and strontium niobate, tetragonal tungsten bronze, ferroelectric.

### INTRODUÇÃO

Materiais com estrutura tipo perovskita contendo chumbo são amplamente utilizadas pela indústria eletroeletrônica em atuadores, transdutores e outros componentes eletromecânicos devido às suas excelentes propriedades ferroelétricas e piezoelétricas. Entretanto, a toxidez do chumbo tem levado ao aumento da demanda por materiais alternativos menos agressivos ao meio ambiente. 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]. Estas propriedades tornam estes óxidos ferroelétricos, materiais de grande interesse tecnológico, em particular em áreas de constante expansão, como a comunicação digital de base móvel ou fixa.

A estrutura TTB consiste de sítios octaédricos distorcidos

de  $\text{NbO}_6$  arrançados de forma a criar túneis pentagonais e tetraedrais favoráveis à substituição por outros cátions e túneis trigonais vazios [2, 3]. 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  $A > B > C$  [3, 8]. A estrutura e os sítios são mostrados na Fig. 1. 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 [2, 3].

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 potássio e estrôncio, de estequiometria  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . Há pouca informação, comparado a niobatos tipo perovskitas, sobre as características físico-químicas e

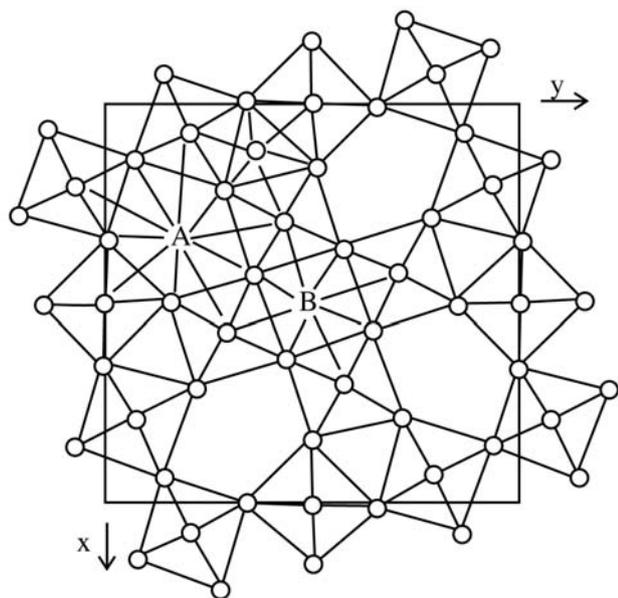


Figura 1: Representação esquemática da estrutura tetragonal tungstênio bronze – TTB.

[Figure 1: Schematic representation of the Tetragonal Tungsten Bronze structure (TTB).]

elétricas deste composto na literatura. Entretanto, na maioria dos relatos encontrados, este material tem sido preparado por reação no estado sólido utilizando-se carbonatos de metais alcalinos ( $\text{SrCO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) e óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) como precursores. Este método tradicional de síntese de materiais cerâmicos apresenta muitas restrições ao longo do processo, como necessidade de sucessivas etapas de moagem, calcinação, para melhor homogeneização do produto, formação de produtos multifásicos e com baixa área de superfície. Além disso, altas temperaturas de calcinação e sinterização são necessárias para se completar a reação e densificação do produto final. Por outro lado, rotas químicas de síntese permitem a obtenção de produtos homogêneos, monofásicos com altas áreas de superfície e exigem menores

temperaturas de calcinação e sinterização. Um método de síntese química interessante para a produção de pós cerâmicos baseado no método de Pechini [4] é o método dos precursores poliméricos [3, 5-7]. Este processo baseia-se na reação de esterificação entre um poliálcool e um poliácido, formando um polímero organometálico a partir da simultânea quelação dos íons metálicos. Após a calcinação e pirólise do polímero ocorre a formação do óxido.

Este trabalho tem como objetivo avaliar os avanços obtidos no processamento convencional baseado em ativação mecânica na preparação da fase  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  tipo TTB. Os resultados da caracterização a partir de difração de raios X foram comparados àqueles obtidos a partir da caracterização estrutural para a fase  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  sintetizada pelo método dos precursores poliméricos. Para a determinação dos parâmetros estruturais foi utilizada a análise de difração de raios X e refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld utilizando o software FullProf. Os parâmetros e variáveis adotados durante o processo de refinamento foram os parâmetros reticulares, coeficientes de absorção linear, parâmetros de coordenação ou parâmetros de oxigênio (X) e parâmetros isotérmicos para quatro espécies de átomos (K, Sr, Nb e O). O ruído de fundo foi ajustado através de 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 em [8].

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Síntese

A fase  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  foi preparada através de dois métodos: o método dos precursores poliméricos, uma rota de síntese química baseada no método desenvolvido por Pechini [4, 9], e por mistura mecânica via moagem de alta eficiência. As características dos reagentes de partida utilizados nos dois métodos de preparação estão apresentadas na Tabela I.

Tabela I - Características dos reagentes utilizados na síntese da fase  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  tipo TTB.

[Table I - Characteristics of reagents utilized in the synthesis of the  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  TTB type phase.]

Reagente	Fórmula química	Pureza	Origem
Ácido cítrico	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5%	Reagen
Etileno glicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	98%	Synth
Oxalato de amônia e nióbio	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	97 %	CBMM-Brasil
Nitrato de estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99,5%	Synth
Oxalato de potássio	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5%	Synth
Carbonato de estrôncio	$\text{SrCO}_3$	99,5%	Reagen
Carbonato de potássio	$\text{K}_2\text{CO}_3$	98,5%	Reagen
Óxido de nióbio	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	98,5%	CBMM

*Método dos precursores poliméricos*

Os reagentes utilizados para a preparação do pó por síntese química foram: ácido cítrico, etileno glicol, oxalato de amônia e nióbio, nitrato de estrôncio e oxalato de potássio. A estequiometria dos agentes quelantes em relação aos cátions foi de 3 mol de ácido cítrico para cada mol de cátion metálico a ser quelado. A razão entre ácido cítrico e etileno glicol foi dada em porcentagem em peso, sendo a solução preparada com 60% de peso de ácido cítrico e 40% em peso de etileno glicol. O ácido cítrico foi dissolvido em etileno glicol num béquer sob agitação a temperatura de 90 °C. Os sais foram sendo adicionados na seqüência. Devido a baixa solubilidade do oxalato de amônia e nióbio em ácido cítrico/etileno glicol, adicionou-se 100 mL de água destilada para a rápida e completa solubilização do sal. Após a completa solubilização e homogeneização dos sais, a temperatura foi aumentada para 140 °C, para promover a reação de poliesterificação. A resina resultante do processo de polimerização foi calcinada a 350 °C durante 3 h, em forno tipo câmara sob fluxo de ar. Durante esta etapa de tratamento, ocorre a expansão da resina por aprisionamento de gases (H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub>), formados pela decomposição parcial da resina. O material resultante da decomposição foi desaglomerado em almofariz de ágata e moído em moinho de bolas, usando bolas de zircônia, durante 10 h em álcool isopropílico. Após este processo de moagem, o pó obtido foi seco a 50 °C sob circulação de ar forçada e novamente desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira de 350 mesh. O processo de calcinação foi realizado em duas etapas, num forno tipo tubo, sob atmosfera de O<sub>2</sub> com fluxo de 300 mL/min. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 350 °C, a qual foi mantida constante durante 3 h. Na seqüência, mantendo-se a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 1150 °C, sendo mantida durante 10 h. Depois deste ciclo, o resfriamento foi realizado a taxa natural mantendo-se o fluxo de oxigênio.

*Moagem de alta eficiência*

A moagem de alta eficiência consiste na transferência de alta energia, por um 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. Os reagentes de partida utilizados foram óxido de nióbio hidratado (CBMM), carbonato de potássio e carbonato de estrôncio, todos reagentes P.A. A moagem dos reagentes foi realizada em moinho tipo atritor, com câmara de zircônia e bolas de zircônia (1,2 mm de diâmetro) e velocidade de rotação da haste de 1200 rpm durante 5 h, com álcool isopropílico como meio. Após o processo de moagem, o pó obtido foi seco em estufa a 50 °C. Os parâmetros de ciclo de calcinação foram os mesmos utilizados na calcinação do precursor descrito no item precedente.

*Caracterização Estrutural**Difração de raios X*

O pó obtido, ao final de ambos os processos de preparação, foi caracterizado por difração de raios X. Foi utilizado um difratômetro Siemens (modelo D-5000) com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e um monocromador de grafite. As medições foram realizadas com variação angular  $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ , com taxa de variação de  $0,02^\circ$  e tempo de amostragem de 30 s.

Os dados de difratometria foram refinados empregando-se o método de Rietveld, utilizando-se o programa FullProf.

*Análise Térmica*

A estabilidade térmica e as propriedades do K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> foram investigadas por análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As medidas foram efetuadas em atmosfera de ar sintético, taxa de aquecimento de 10 °C/min. No DSC o intervalo de temperatura usado na análise foi de -100 °C a 500 °C,

Tabela II - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico *B*, ocupação relativa *P* para o K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> obtido por síntese química  
[Table II - Atomic coordinates, isotropic thermal parameters *B* and relative occupancies *P* for the K<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> obtained by chemical synthesis.]

Átomos	Posição de Wyckoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	<i>P</i>
Sr (1)	2a	0	0	0,008(6)	0,59(10)	0,25
K(2)	4c	0,1718(4)	0,6718(5)	-0,0209(7)	2,75(3)	0,25
Sr(2)	4c	0,1718(4)	0,6718(5)	-0,0209(7)	2,75(3)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	1/2	0,74(4)	0,25
Nb(2)	8d	0,0762(3)	0,2133(3)	0,4768(4)	0,10(6)	1
O(1)	8d	0,1568(2)	0,0696(3)	0,5399(7)	0,04(5)	1
O(2)	8d	0,3489(3)	0,0067(8)	0,5339(8)	0,04(5)	1
O(3)	8d	0,0731(3)	0,2072(9)	0,0235(7)	0,07(5)	1
O(4)	4c	0,2842(3)	0,7827(9)	0,3973(11)	0,07(5)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	-0,101(2)	0,04(5)	0,25

Tabela III - Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico  $B$ , ocupação relativa  $P$  para o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido por moagem de alta eficiência.

[Table III - Atomic coordinates, isotropic thermal parameters  $B$  and relative occupancies  $P$  for the  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtained by milling of high efficiency.]

Átomos	Posição de Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$B$	$P$
Sr (1)	2a	0	0	0,01541(6)	0,51(9)	0,25
K(2)	4c	0,1706(4)	0,6711(5)	0,0164(7)	1,21(3)	0,25
Sr(2)	4c	0,1701(4)	0,6711(5)	0,0164(7)	1,21(3)	0,25
Nb(1)	2b	0	1/2	0,5438(5)	0,15(4)	0,25
Nb(2)	8d	0,07585(3)	0,2133(3)	0,5125(4)	0,03(6)	1
O(1)	8d	0,14398(2)	0,0737(3)	0,5142(7)	0,05(7)	1
O(2)	8d	0,34266(3)	0,0106(8)	0,4398(8)	0,03(7)	1
O(3)	8d	0,07601(3)	0,2062(9)	0,0518(7)	0,03(7)	1
O(4)	4c	0,27828(3)	0,7782(9)	0,4774(6)	0,03(7)	0,5
O(5)	2b	0	1/2	0,0067(2)	0,03(7)	0,25

enquanto que na análise de DTA as medidas foram realizadas desde à temperatura ambiente até 1200 °C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A difração de raios X do  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  com estrutura TTB sintetizado por ambos os métodos de preparação utilizados neste trabalho (síntese química e moagem de alta eficiência), mostrou a formação de uma única fase cristalina. Entretanto, o pó de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido por moagem de alta eficiência apresentou maior cristalinidade ao raios X. Um alargamento e diminuição da intensidade dos picos é observado ao raios X para o pó obtido por síntese química, quando comparado com o pó de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido por moagem de alta eficiência. Os parâmetros atômicos da estrutura proposta, após o refinamento, para os pós de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtidos por síntese química e por moagem de alta eficiência são mostrados nas Tabelas II e III, respectivamente. Os difratogramas foram indexados com base no sistema tetragonal. A Fig. 2 indica, como exemplo, o gráfico de Rietveld observado, calculado e suas diferenças, para o pó de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido por moagem de alta eficiência. O gráfico mostra que há boa concordância entre as curvas teóricas e as curvas obtidas pela difração de raios X, de acordo com a pequena variação ao longo do ângulo de difração. A partir das reflexões observadas, há apenas a evidência da regra  $[(0kl) k = 2n]$ , a qual é compatível com os grupos espaciais  $P4bm$  e  $P4/mbm$ . O refinamento foi efetuado considerando o grupo espacial centrossimétrico  $P4bm$ . O melhor refinamento para o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  foi obtido com cada sítio pentagonal A (sítio 4c ( $x, x+1/2, z$ )) ocupados por igual quantidade de átomos de  $\text{K}^+$  e  $\text{Sr}^{2+}$  e para cada sítio tetragonal B (sítio 2a ( $0,0, z$ )) totalmente ocupados por íons  $\text{Sr}^{2+}$ .

O  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  é um composto ferroelétrico clássico com temperatura de Curie próxima a 157 °C à 10 KHz. O comportamento ferroelétrico clássico pode ser explicado pela origem de uma polarização espontânea. Esta polarização

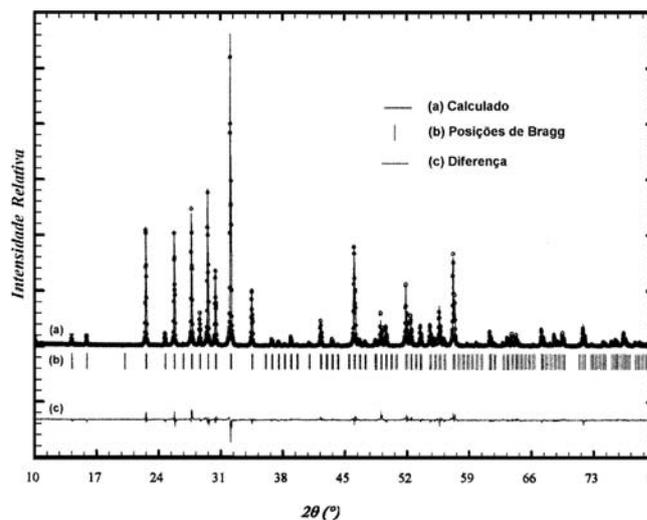


Figura 2: Gráfico de Rietveld para o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  sintetizado por moagem de alta eficiência.

[Figure 2: Rietveld graphic for  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  synthesized by milling of high efficiency.]

ferroelétrica é suposta ser devida ao  $\Delta z$  (deslocamento de átomos de Nb de sua posição na fase paraelétrica para ao menos uma localização ferroelétrica). O valor de  $z$  (coordenada do átomo de Nb(2) nos sítios 8d) é diferente de  $z = 1/2$ , de acordo com a Tabela III. Quando os átomos de nióbio estão no plano  $z = 1/2$ , o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  apresenta um comportamento paraelétrico [8]. As coordenadas atômicas, determinadas pelo método de Rietveld, do  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido por moagem de alta eficiência (Tabela III) mostram valores de  $z$  maiores que  $1/2$  para os átomos de Nb (Nb(1),  $z = 0,5438$  e Nb(2),  $z = 0,5125$ ), o que pode ser caracterizado por um deslocamento dos átomos de nióbio no plano  $z$ , resultando em uma desordem do tipo polarização espontânea [10]. Esta desordem indica a presença do comportamento

Tabela IV - Dados estruturais do  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  com estrutura tipo TTB sintetizado por rota química e índices de refinamento do método de Rietv[Table IV - Structural data of the  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  TTB niobate synthesized by chemical route and indices of refinement of the Rietveld method.]

Dados Cristalográficos		
Método de Preparação	Síntese Química	Moagem de Alta Eficiência
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm (n° 100)	P4bm (n° 100)
a [Å]	12,4585 (2)	12,4641(2)
c [Å]	3,9423 (6)	3,9391 (3)
V [Å <sup>3</sup> ]	611,90 (2)	611,95 (2)
Z	2	2
Peso molecular	918,79	918,79
Índices de Refinamento		
Método de Preparação	Síntese Química	Moagem de Alta Eficiência
Programa	FullProf	FullProf
Número de reflexões independentes	290	290
Número de parâmetros independentes	42	42
Função para nível de fundo	Polinomial - ordem 5	Polinomial- ordem 5
Função para formato de pico ( $H^2 = U \tan^2\Theta + V \tan\Theta + W$ )	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
U	0,0539(4)	0,0503(5)
V	0,0230(2)	0,0333(3)
W	0,0160(4)	0,0121(4)
$R_{\text{Bragg}}$ (%)	6,02	5,59
$R_{\text{F}}$ (%)	4,28	3,89
$cR_p$ (%)	13,0	8,98
$cR_{wp}$ (%)	16,1	9,35
$\chi^2$	2,98	2,57

ferroelétrico do  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . Além disso, de acordo com a referência [8], a ligação Nb-O no  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  apresenta um forte caráter covalente, assegurando uma interação dipolar de longo alcance dentro do domínio ferroelétrico clássico [11].

Os valores obtidos pelo método de refinamento para o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , obtido pelos dois métodos de preparação e os índices de refinamento são mostrados na Tabela IV. Todos os índices de refinamento são considerados muito bons. Os parâmetros de rede obtidos para o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido por síntese química são:  $a = 12,4585$  (2) Å,  $c = 3,9423$  (6) Å e o volume  $V = 611,90$  (2) Å<sup>3</sup> e para o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido por moagem de alta eficiência são:  $a = 12,4641$  (2) Å,  $c = 3,9391$  (3) Å e o volume  $V = 611,95$  (2) Å<sup>3</sup>. Os valores dos parâmetros de rede obtidos para o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  preparado por síntese química e moagem de alta eficiência são próximos e estão de acordo com dados publicados previamente [10] considerando o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  preparado pelo método convencional de mistura de carbonatos com óxido de nióbio e tratamento térmico a

altas temperaturas. Entretanto, comparando-se os dados do refinamento obtidos para o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  preparado pelos dois métodos utilizados neste trabalho com o método de preparação convencional, descrito na literatura, observa-se que o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  preparado por moagem de alta eficiência apresenta o menor valor do parâmetro térmico isotrópico  $B$  (Tabelas II e III). O parâmetro isotrópico é associado ao grau de ordem-desordem, sendo que o maior valor de  $B$  sugere maior grau de desordem superior na estrutura. Assim, por hipótese, o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido neste trabalho por moagem de alta eficiência exibe o menor grau de desordem estática no interior dos grãos e/ou regiões de contorno de grão. Este fato é compatível com o processo de rearranjo e crescimento de cristalitos a partir do fenômeno de sinterização de nanoestruturas. Baseado na seqüência de desenvolvimento natural de partículas, considerando o método de moagem de alta eficiência tem-se: nanopartículas → nanoestrutura → partículas submicrométricas → partículas micrométricas, o que significa que contínuas desfragmentações de cristalitos

e eventual aniquilação de desordem de domínios pode ser conectado com o aumento dos aspectos de ordem, pelo menos durante o tratamento térmico a alta temperatura.

### CONCLUSÕES

O  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  preparado por síntese química e por moagem de alta eficiência apresentou uma única fase cristalina. Além disso, os pós de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  preparados pelos dois métodos foram obtidos à temperatura mais baixa do que o pó de  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  obtido pelo método convencional, por mistura de óxidos. O refinamento pelo método de Rietveld mostrou que o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  possui estrutura cristalográfica compatível com o grupo P4bm com os sítios pentagonais ocupados por iguais quantidades de íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Sr}^{2+}$  e os sítios tetragonais ocupados apenas por íons  $\text{Sr}^{2+}$ . A moagem de alta eficiência permite à obtenção de pós com características similares àqueles preparados por rota química.

### AGRADECIMENTOS

FAPESP, CAPES, CNPq, CBMM. Os autores também agradecem ao Prof. Dr. P. Gravereau pelo treinamento no método de Rietveld e resolução de estruturas tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB).

### REFERÊNCIAS

- [1] R. Xie, Y. Akimune, K. Matsuo, T. Sugiyama, N. Hiroaki, T. Sekiya, *Appl. Phys. Lett.* 80, 5 (2002) 835.
  - [2] B. Tribotté, G. Desgardim, *Mater. Sci. Eng. B* 40 (1996) 127.
  - [3] S. Lanfredi, C. X. Cardoso, M. A. L. Nobre, *Mater. Sci. Eng. B* 112 (2004) 139.
  - [4] M. Pechini, U.S. Patent, n. 3.330.697-967.
  - [5] M. A. L. Nobre, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, *Mater. Lett.* 28 (1996) 215.
  - [6] L. Gama, M. A. L. Nobre, E. Longo, J. A. Varela, *Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Poços de Caldas, MG, Vol. 1* (1998) 231.
  - [7] E. R. Leite, M. A. L. Nobre, M. Cerqueira, E. Longo, J. A. Varela, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2649.
  - [8] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Inst. Methods* 3 (1958) 223.
  - [9] M. A. L. Nobre, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Química, UFSCar, S. Carlos, SP (1995).
  - [10] H. A. Belghiti, A. Simon, P. Gravereau, A. Villesuzanne, M. Elaamani, J. Ravez, *Solid State Sci.* 4 (2002) 933.
  - [11] S. C. Abrahams, S. K. Kurtz, P. B. Jamielson, *Phys. Rev.* 172, 2 (1968) 551.
- (*Rec. 01/07/2004, Rev. 06/01/2005, Ac.23/02/2005*)