

Efeito do metal de transição sobre a polarização espontânea em niobatos de estrutura tetragonal tungstênio bronze

Silvania Lanfredi (PQ)*, Alan Rogério F. Lima (IC), Marcos Augusto Lima Nobre (PQ)

Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF, Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB, Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT, Universidade Estadual Paulista – UNESP - C.P. 467, CEP: 19060-900, Presidente Prudente – SP.

*silvania@fct.unesp.br

Palavras Chave: $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, Difração de raios X, Caracterização estrutural.

Introdução

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. Estas propriedades tornam estes óxidos ferroelétricos materiais de grande interesse tecnológico, em particular na área de “*wireless telecommunication*”¹. Neste trabalho foi realizada a caracterização estrutural do niobato de estrôncio e potássio dopado com níquel de estequiometria $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, de estrutura TTB, preparado pelo método de moagem de alta energia.

Resultados e Discussão

A fase $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foi preparada utilizando-se o método de ativação mecânica por moagem de alta energia². Os reagentes de partida utilizados foram: K_2CO_3 , SrCO_3 , Ni_2O_3 e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O processo de moagem dos reagentes foi realizado em um moinho tipo atritor da marca NETZSCH. A velocidade de rotação utilizada foi de 1200 rpm durante 5 horas. O pó precursor de $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{(15-\delta)}$ foi calcinado a 1150 °C em diferentes tempos (0,5 a 12 horas), em atmosfera de oxigênio. A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X, sendo os parâmetros estruturais determinados pelo método de Rietveld, utilizando-se o programa Fullprof³. A difração de raios X mostrou a presença de pó monofásico associados ao $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, identificado pela ficha JCPDS: 34-0108 de simetria tetragonal. A partir dos dados de ocupação relativa (*P*), coordenadas atômicas (*x*, *y*, *z*), parâmetros de rede : *a* = 12,466 Å, *c* = 3,939 Å, o volume *V*_{cél.} = 612,12 Å³ e grupo espacial P4bm (100), obtidos no refinamento⁴, foi possível a representação gráfica da estrutura do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, utilizando o programa CaRine Crystallography 3.1[®]⁵. As distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos foram determinadas. Os octaedros de NiO_6 e NbO_6 da estrutura do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ são mostrados nas Fig. 1 (a) e 1 (b), respectivamente. Ambos os poliedros mostram-se distorcidos, sendo que os octaedros de $[\text{NiO}_6]$ apresentam menor volume que os octaedros de $[\text{NbO}_6]$. Isto resulta em uma diminuição do volume da célula unitária, comparando-se com a estrutura do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Os comprimentos de ligações entre o nióbio e oxigênios apicais (O1 e O6) são

diferentes, fenômeno que pode ser associado à posição fora do centro.

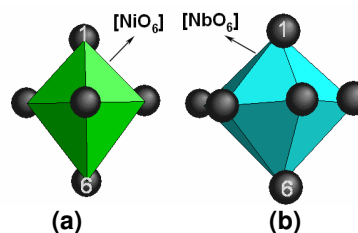


Figura 1. Representação esquemática de um sítio octaédrico: (a) NiO_6 e (b) NbO_6 .

A polarização espontânea, *P*_s, do $[\text{NbO}_6]$ depende da magnitude do deslocamento fora do centro, Δz . O parâmetro *P*_s⁶ é dado por $P_s = (258 \pm 9) \Delta z \mu\text{C cm}^{-2}$. A subtração das distâncias (Nb-O6) – (Nb-O1) é proporcional a duas vezes ao deslocamento Δz . Assim, o pó precursor tratado termicamente por 0,5 e 12 horas apresentou polarização espontânea igual a 64,7 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ e 116 $\mu\text{C.cm}^{-2}$, respectivamente.

Conclusões

A distorção dos poliedros $[\text{NiO}_6]$ e $[\text{NbO}_6]$ é função do tempo de tratamento térmico, sendo compatível com o desenvolvimento de rotação e inclinação dos poliedros. O octaedro $[\text{NbO}_6]$ mostrou um aumento do comprimento da ligação (Nb-O6), indicando inclinação do octaedro com relação à direção do eixo apical.

Agradecimentos

CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

¹ Kolar, D.; Glaberscek, S.; Stadler, Z. e Suvorov, D. *Ferroelectrics* **1980**, 27, 269.

² Lanfredi, S.; Trindade, L. R.; Barros, A. R.; Feitosa, N. R. e Nobre, M. A. L. *Cerâmica* **2005**, 51, 151.

³ Carvajal, J. R., *An introduction to the program FullProf 2000 (version February 2008)*, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay, France, **2008**.

⁴ Dantas, S.A.; Salmazo, L.O.; Nobre, M.A.L. e Lanfredi, S. Resumos da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, **2008**.

⁵ Boudais, C.; & Monceau, D.; *CaRine Crystallography 3.1^(R)*, France, **1998**.

⁶ Abrahams, S.C.; Kurtz, S.K. e Jamieson, P.B. *Phys. Rev.* **1968**, 172, 551.