

# Análise da Polarização Espontânea em Nanopartículas de Niobatos Ferroelétricos de Estrutura Tungstênio Bronze

Eliane A. Namikuchi (IC)\*<sup>1</sup>, Alan Rogério F. Lima (PG)<sup>2</sup>, Cláudio Mikaro (IC)<sup>1</sup> Diego H. M. Gênova (PG)<sup>1</sup>, Marcos Augusto Lima Nobre (PQ)<sup>1</sup>, Silvania Lanfredi (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF, DFQB, Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT, Universidade Estadual Paulista – UNESP - C.P. 467, CEP: 19060-900, Presidente Prudente – SP.

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Campus de Uvaranas, 84030-900 Ponta Grossa – PR.

\* li\_namikuchi@hotmail.com

Palavras Chave: Polarização espontânea, Difração de raios X, Estrutura tungstênio bronze.

## Introdução

Nos últimos anos, niobatos ferroelétricos isentos de chumbo com estrutura tungstênio bronze (TB) têm atraído interesse, principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina. A estrutura TB consiste de sítios octaédricos distorcidos de  $\text{NbO}_6$  arranjados de forma a criar túneis pentagonais e tetraedrais e trigonais<sup>1</sup>. Neste trabalho foi realizada a caracterização estrutural da solução sólida de estequiometria  $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{13+\delta}$ , de estrutura TB, preparada pelo método de moagem de alta energia. A partir dos dados estruturais determinou-se a polarização espontânea da solução sólida, correlacionando-a com a distorção dos poliedros de nióbio  $[\text{NbO}_6]$ .

## Resultados e Discussão

Nanopós de  $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{13+\delta}$  foram preparados por moagem de alta energia<sup>2</sup>. 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  $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{13+\delta}$  foi calcinado a 1150 °C por 10 horas, em atmosfera de oxigênio. Nanopartículas de 36 nm foram obtidas. A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X, sendo os parâmetros estruturais determinados pelo método de Rietveld, utilizando o programa Fullprof. A partir dos dados cristalográficos obtidos foi possível construir a estrutura do  $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{13+\delta}$ , utilizando o programa Diamond. O pó de  $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{13+\delta}$ , caracterizado por difração de raios X, mostrou-se monofásico, sendo identificado pela ficha JCPDS: 34-0429 com simetria tetragonal. A Figura 1 mostra a representação esquemática da estrutura TB do  $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{13+\delta}$ . Os resultados mostraram que o melhor grau de refinamento foi obtido com os sítios pentagonais (sítio 4c(x, x+1/2, z)) são ocupados por iguais quantidade de átomos de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Sr}^{2+}$ , os sítios tetragonais (sítio 2a (0,0,z)) ocupados somente por átomos de  $\text{Sr}^{2+}$  e os sítios octaedrais ocupados por cátions  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ . Os sítios trigonais são vacantes. Na estrutura do  $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{13+\delta}$  os poliedros de  $[\text{NiO}_6]$  e  $[\text{NbO}_6]$  mostram uma distorção do tipo alongação, sendo assimétrica e

caracterizada pelo deslocamento do oxigênio apical.

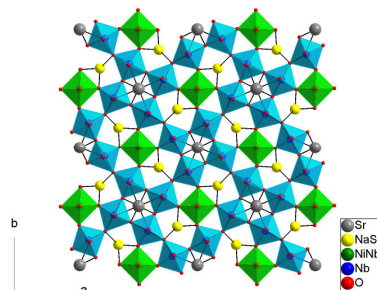


Figura 1. Representação esquemática da unidade de célula obtida para o  $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{13+\delta}$ .

A polarização ferroelétrica em niobatos ferroelétricos é atribuída ao deslocamento do Nb a partir da posição central do octaedro  $[\text{NbO}_6]$ ,  $\Delta z$ . A polarização espontânea,  $P_E$ , do  $[\text{NbO}_6]$  depende da magnitude do deslocamento  $\Delta z$  e pode ser determinada pela seguinte equação:<sup>3</sup>

$$P_E = (258 \pm 9)\Delta z \mu\text{C cm}^{-2} \quad (1)$$

onde  $\Delta z$  é igual a 0,109 Å.

A polarização espontânea na estrutura do  $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{13+\delta}$ , calculada pela equação (1), é igual a 28,04  $\mu\text{C.cm}^{-2}$ .

## Conclusões

A determinação da estrutura cristalográfica do  $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{13+\delta}$  mostrou que os sítios pentagonais e tetragonais são ocupados por iguais quantidades de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Sr}^{2+}$  e os sítios octaedrais ocupados por cátions  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ . Isto leva a uma distorção dos poliedros de  $[\text{NbO}_6]$ , envolvendo ambos fenômenos de rotação e alongação, os quais resultam em um deslocamento dos cátions  $\text{Nb}^{5+}$  fora do centro.

## Agradecimentos

A FAPESP e ao CNPq.

<sup>1</sup>Simon, A. e Ravez, J. C. R. *Chimie* 2006, 9, 1268.

<sup>2</sup>Lanfredi, S.; Lima, A. R. F e Nobre, M. A. L. *Química Nova*, 2010, 33, p. 1071-1076.

<sup>3</sup>Abrahams, S.C.; Kurtz, S.K.; Jamieson, P.B. *Phys. Rev.* 1968, 172, 551.