

Contribuição das Ligações Nióbio-Oxigênio na Distorção Octaedral em Niobato de Sódio e Estrôncio Dopado com Ferro

Gabriela Ap. A. Oliveira* (IC)¹, Michele L. Andrade (IC)¹, Gustavo Palacio (PG)¹, Alan Rogério F. Lima (PG)², Marcos Augusto Lima Nobre (PQ)¹, Silvania Lanfredi (PQ)¹

¹Laboratório 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.

²Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Campus de Uvaranas, 84030-900 Ponta Grossa – PR. *e-mail: oliveira.alves.gabi@gmail.com

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

Introdução

Nos últimos anos o estudo de materiais ferroelétricos isentos de chumbo, de estrutura Tungstênio Bronze (TB), tem apresentado crescente expansão¹. Neste trabalho foi realizada a caracterização estrutural do niobato de sódio e estrôncio dopado com ferro de estequiometria $\text{NaSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, de estrutura TB, preparado pelo método de moagem de alta energia.

Resultados e Discussão

A fase $\text{NaSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foi preparada utilizando-se o método de ativação mecânica por moagem de alta energia². Neste trabalho, os pós de $\text{NaSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios X. A Figura 1 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho do pó de $\text{NaSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

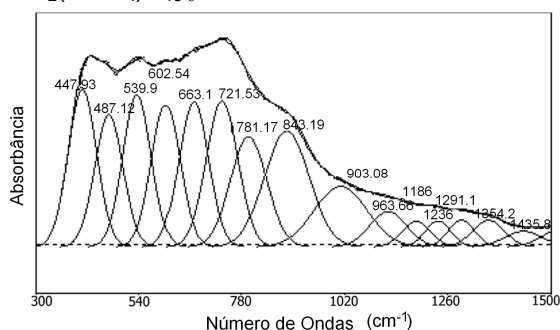


Figura 1: Espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{NaSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

As bandas atribuídas na Figura 1 foram encontradas através do método de deconvolução de picos, utilizando o programa PeakFit v4.12. O espectro do $\text{NaSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ mostra 15 bandas de absorção entre 300 e 1500 cm^{-1} , sendo oito bandas de maior intensidade e sete bandas de baixa intensidade posicionadas acima de 900 cm^{-1} . O número de bandas posicionadas entre 539 e 843 cm^{-1} sugere que as vibrações são devido às ligações Nb-O¹, representando a formação dos octaedros de NbO_6 . A banda em 487 cm^{-1} pode ser associada ao modo vibracional da ligação Fe-O do octaedro FeO_6 . A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X, sendo os

parâmetros estruturais determinados pelo método de Rietveld, utilizando o Programa Fullprof. Com os dados obtidos no refinamento foi possível a representação gráfica da estrutura do $\text{NaSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$, utilizando o programa Diamond. A partir da estrutura cristalográfica do $\text{NaSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ determinou-se as distâncias interatômicas das ligações Nb-O nos sítios octaédricos. Os octaedros de FeO_6 e NbO_6 da estrutura do $\text{NaSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ são mostrados nas Fig. 2 (a) e 2 (b), respectivamente.

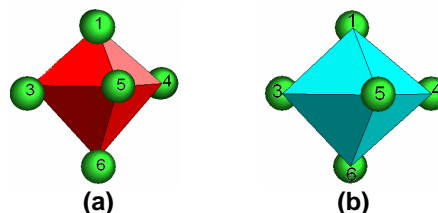


Figura 2. Representação esquemática de um sítio octaédrico: (a) FeO_6 e (b) NbO_6 .

Ambos os poliedros mostram-se distorcidos. 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 do átomo Nb. A polarização espontânea, P_E , do $[\text{NbO}_6]$ depende da magnitude do deslocamento fora do centro, Δz . O parâmetro P_E ³ é dado por $P_E = (258 \pm 9)\Delta z \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. A subtração das distâncias (Nb-O6) – (Nb-O1) é proporcional a duas vezes ao deslocamento Δz . Assim, para o $\text{NaSr}_2(\text{FeNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ a polarização espontânea é igual a 42,57.

Conclusões

A distorção dos poliedros $[\text{FeO}_6]$ e $[\text{NbO}_6]$ é 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

À FAPESP e ao CNPq.

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

² Lanfredi, S.; Lima, A. R. F e Nobre, M. A. L. *Química Nova*, **2010**, 33, 1071.

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