

VARIAÇÃO DA POLARIZAÇÃO ESPONTÂNEA EM NANOPARTÍCULAS DE NIOBATO INDUZIDA POR DOPAGEM NÃO ISOVALENTE

C. V. Lima*, M. A. L. Nobre, S. Lanfredi
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
R. Roberto Simonsen 305, C. P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-900
*caiovlima@hotmail.com

RESUMO

Óxidos ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze (TB), isentos de chumbo, tem despertado grande interesse tecnológico, atuando como detectores piroelétricos e transdutores piezoelétricos. Neste trabalho foi investigada a preparação e a caracterização estrutural da solução sólida de niobato de potássio e estrôncio dopado com ferro, com estequiometria $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15-\delta}$, preparada pelo método Poliol Modificado. A maior cristalinidade foi obtida para o pó precursor da solução sólida calcinado a 1150 °C por 12 h em atmosfera de oxigênio. A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X. O tamanho médio de cristalito obtido foi igual a 25 nm. O refinamento dos parâmetros estruturais foi determinado pelo método de Rietveld. Os resultados mostraram um sistema de simetria tetragonal com grupo espacial $P4bm$. A partir dos dados estruturais, a polarização espontânea da solução sólida foi calculada, sendo igual a 39,46 $\mu C.cm^{-2}$. A distorção dos octaedros $[NbO_6]$ e sua correlação com o nióbio “off-center” são analisadas.

Palavras-chave: Niobatos, Tungstênio Bronze, Polarização Espontânea.

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos com estrutura tipo Tungstênio Bronze (TB), assim como os materiais com estrutura perovskita, possuem alta constante dielétrica, alta polarização, propriedades ferroelétricas e piezoelétricas⁽¹⁾.

A estrutura TB pode ser descrita pela fórmula geral $[(A_1)_2(A_2)_4(C)_4][(B_1)_2(B_2)_8]O_{30}$, onde o sítio A normalmente é preenchido por cátions divalentes e trivalentes e os sítios B por átomos pentavalentes. Essa estrutura consiste de um arranjo complexo de octaedros BO_6 distorcidos de modo que três tipos de interstícios diferentes (A, B e C) são disponíveis para substituições de cátions metálicos⁽²⁾, como mostrado na Figura 1. Tal versatilidade de sítios cristalográficos fornece graus de liberdade para controlar a composição química por substituições catiônicas.

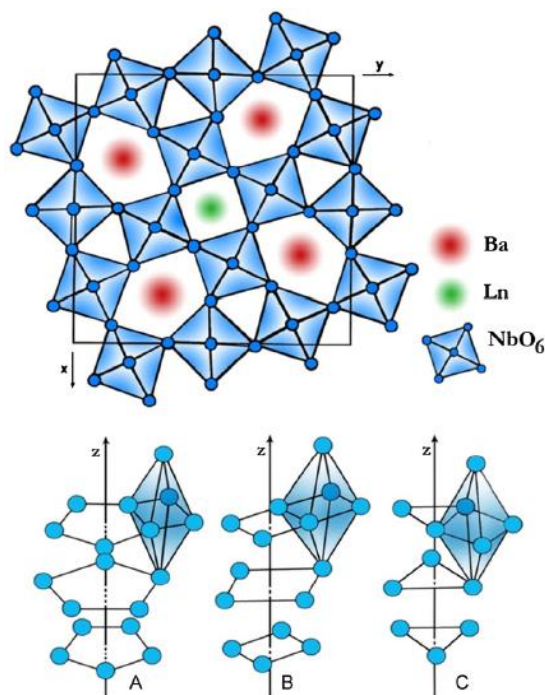


Figura 1. Célula unitária de uma estrutura tungstênio bronze, onde os sítios pentagonais estão igualmente ocupados por Ba^{2+} , os sítios tetragonais por Ln^{3+} , os octaédricos por Nb^{5+} e os sítios trigonais vazios⁽²⁾.

Dessa forma, a composição e a distribuição de cátions metálicos nos diferentes interstícios da estrutura TB tem forte influência nas propriedades físicas desses materiais, tais como as propriedades ferroelétricas, eletro-ópticas, piroelétricas, elétricas e dielétricas. Na região ferroelétrica, niobatos do tipo TB possuem elevada

polarização espontânea à temperatura ambiente (20-40) $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ao longo do eixo c. Além disso, outros fatores como o processamento, estequiometria, homogeneidade química, textura e a densificação desses materiais podem influenciar suas propriedades elétricas.

Alguns óxidos policátions da família TB têm encontrado crescentes aplicações em telecomunicações em microondas, satélites e outros dispositivos relacionados, em particular na área de “*wireless telecommunication*”. Entretanto, a maioria desses materiais é à base de chumbo. Materiais contendo chumbo são amplamente utilizados pela indústria eletroeletrônica em atuadores, transdutores e outros componentes eletromecânicos, devido às suas excelentes propriedades ferroelétricas e piezelétricas. Porém, a toxidez do chumbo tem levado ao aumento da demanda por materiais alternativos menos agressivos ao meio ambiente.

Este trabalho tem como objetivo a caracterização cristalográfica de uma solução sólida de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ dopado com ferro, com estequiometria $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, preparado pelo método Poliol Modificado. Ainda, investigar a influência dos íons Fe^{3+} nas características estruturais da estrutura hospedeira $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. A caracterização e determinação dos parâmetros estruturais foram realizadas por difratometria de raios X e o refinamento da estrutura pelo método de Rietveld. A partir dos parâmetros cristalográficos foi construída a célula unitária da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ utilizando o programa Diamond 3.2[®] (3). Características estruturais são correlacionadas à polarização ferroelétrica espontânea.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós monofásicos de $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ foram sintetizados via rota química através do método Poliol Modificado. Tal método consiste na redução de íons metálicos, tais como Co(II), Fe(III) e Ni(II), em meio alcoólico. O poliálcool normalmente utilizado é o etilenoglicol, que atua no meio reacional de forma simultânea como solvente, agente redutor, passivante e meio reacional para o crescimento das partículas. (4)

A Figura 2 apresenta o Fluxograma das etapas de preparação da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$. Os reagentes de partida foram: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,28\text{H}_2\text{O}$, SrCO_3 , K_2CO_3 e Fe_2O_3 . Todos os reagentes foram dissolvidos em um béquer com

ácido nítrico. Em seguida, adicionou-se etilenoglicol numa proporção de 2:1 e manteve-se o sistema em aquecimento gradual, com constante agitação, até o desprendimento total dos gases nitrosos de coloração alaranjada. Após a saída total dos gases, o sistema ainda permaneceu em aquecimento até a formação de uma resina polimérica, que foi pré-calcinada a 150°C por 1 hora e 300°C por 2 horas em atmosfera de nitrogênio.

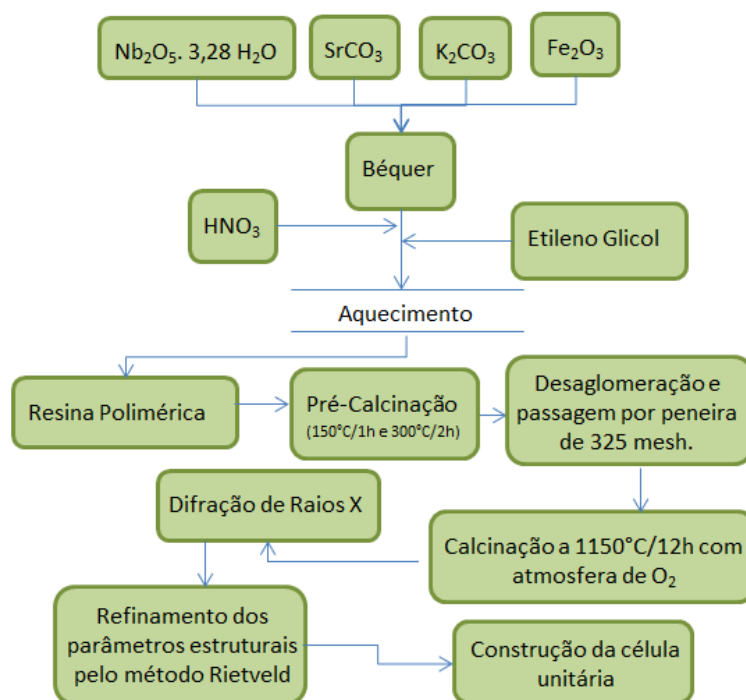


Figura 2. Fluxograma da preparação do pó de $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ pelo método de Poliol Modificado e caracterização

O pó obtido foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado numa peneira fina de escala nanométrica (325 Mesh). A seguir, esse pó precursor foi calinado a 1150°C por 12 horas em atmosfera de oxigênio.

A caracterização estrutural do $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ foi realizada por difratometria de raios X, utilizando um difratômetro Shimadzu (modelo D-6000) com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060$) e um monocromador de grafite no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. As características estruturais do $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ foram analisadas pelo método de Rietveld, utilizando-se o programa FULLPROF para o refinamento dos parâmetros estruturais ⁽⁵⁾. O método de Rietveld, de refinamento de estruturas cristalinas, consiste no ajuste dos dados obtidos pela difração de raios X, sendo estes calculados por meio de um modelo fenomenológico, pelo método dos mínimos

quadrados. O principal objetivo do método de Rietveld é refinar os valores dos parâmetros estruturais da amostra em pó com os dados da difração, bem como obter os parâmetros que caracterizam a forma dos perfis dos picos de difração. O ruído de fundo é ajustado com 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 por Caglioti. A partir das posições atômicas obtidas no refinamento foi construída a célula unitária do $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, utilizando o programa Diamond 3.2 ⁽³⁾. A partir dos dados de difração de raios X foi também calculado o tamanho médio de cristalito através da equação de Scherrer: ⁽⁶⁾

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{A})$$

onde D representa o tamanho do cristalito, β representa o alargamento do pico de difração a meia altura, λ o comprimento de onda de raios X e k é uma constante que depende da simetria da reflexão e que, em geral, para pós se adota $k = 0,9$.

O tamanho médio de cristalito calculado para o pó precursor da solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ calcinado a 1150°C por 12 horas em atmosfera de oxigênio foi de 25 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra o difratograma do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1150°C em atmosfera de oxigênio.

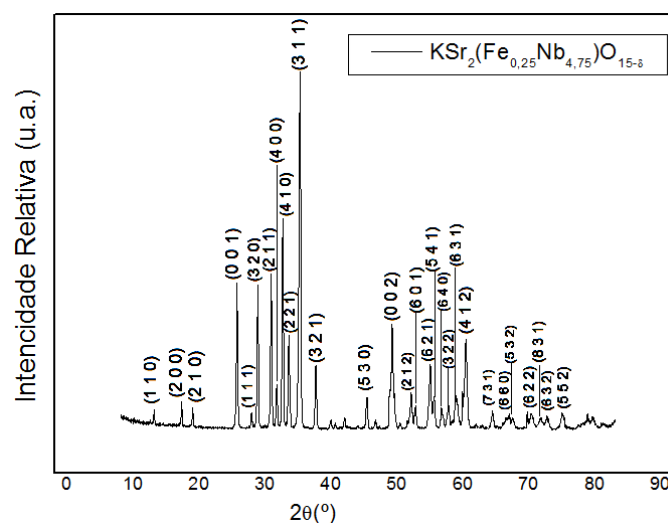


Figura 3. Difratoograma de raio X do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a 1150°C em atmosfera de oxigênio.

Pós monofásicos e cristalinos foram obtidos e identificados pela ficha JCPDS: 34-0108 com simetria tetragonal.

Os parâmetros estruturais do $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ foram determinados pelo método de Rietveld, utilizando o programa FullProf⁽⁵⁾. Os refinamentos foram realizados considerando o grupo espacial P4bm (100), compatíveis com a regra de existência das reflexões observadas $[(0\ k\ l)\ k = 2n]$. Os dados cristalográficos e as condições experimentais são listados na Tabela 1.

O melhor grau de refinamento para a fase $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ foi obtido com os sítios pentagonais (sítios 4c (x,x+1/2,z)) e tetragonais (sítio 2a (0,0,z)) ocupados por iguais quantidades de átomos de K^+ e Sr^{2+} e, para cada sítio octaédrico (8d) parcialmente ocupado por átomos de Nb^{5+} e Fe^{3+} e o sítio trigonal vazio. Os parâmetros atômicos da estrutura refinada para o pó de $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ estão listados na Tabela 2.

Tabela 1. Dados Cristalográficos do pó precursor de $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ obtido pelo método Poliol Modificado calcinado a 1150°C por 12 horas em atmosfera de oxigênio.

Parâmetros Experimentais	
Temperatura [°C]	20
[CuKα] [Å]	1,5418
Monocromador	Grafite
Intervalo de Medida	$5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
Dados Cristalográficos	
Estequiometria	$\text{K}_2\text{Sr}(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$
Temperatura de Calcinação	1150°C
Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm (nº100)
a [Å]	12,4684
c [Å]	3,9280
V [Å ³]	610,6524
Peso Molecular	909,588
χ^2	5,12

Tabela 2. Coordenadas atômicas (x, y, z), parâmetros térmicos isotrópicos B e ocupação relativa do pó precursor de $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ obtidos pelo método Poliol Modificado, calcinados a 1150°C por 12 horas em atmosfera de oxigênio.

Átomo	Posição de			B	P	
	Wyckoff	X	Y			Z
Sr(1)	2a	0,00000	0,00000	-0,04065	1,720	0,27
K(2)	4c	0,17059	0,67059	-0,02000	4,793	0,3
Sr(2)	4c	0,17059	0,67059	-0,02000	4,793	0,3
Fe(1)	2b	0,00000	0,50000	0,50000	3,808	0,55
Nb(1)	8d	0,07694	0,21199	0,47793	2,942	0,3
Nb(2)	8d	0,07694	0,21199	0,47793	2,942	0,9
O(1)	8d	0,13876	0,06876	0,42562	0,998	1
O(2)	8d	0,33594	0,00237	0,42145	1,818	1
O(3)	8d	0,08084	0,20497	0,01667	1,818	1
O(4)	4c	0,28536	0,78536	0,52903	1,818	0,5
O(5)	2b	0,00000	0,50000	-0,06220	1,818	0,

A Figura 4 mostra os gráficos de Rietveld observado, calculado e suas diferenças, para a solução sólida de $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$.

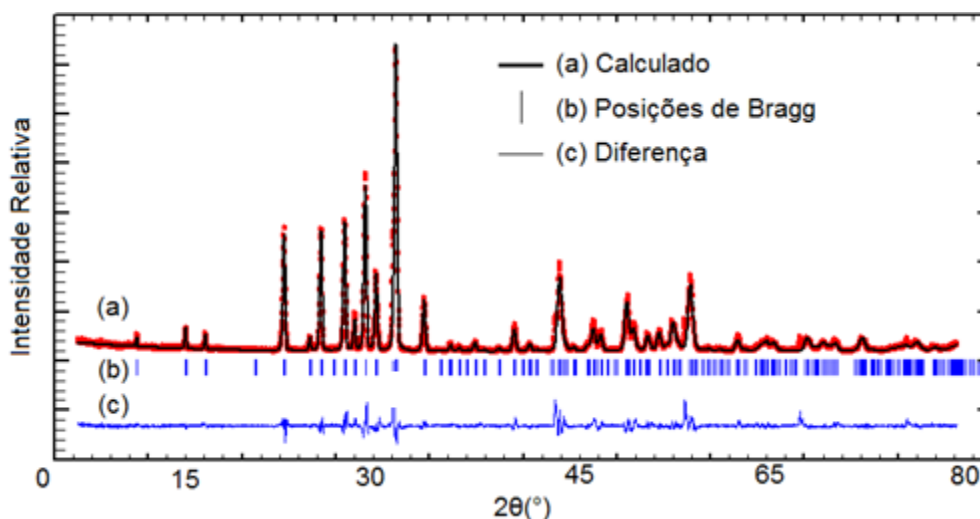


Figura 4. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor de $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ calcinado a 1150°C por 12 horas, em atmosfera de oxigênio.

Comparando-se os parâmetros de rede obtidos para o $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ (Tabela 1) e para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, igual a: $a = b = 12,4641$ (2) Å, $c = 3,9391$ (3) Å e o

volume $V = 611,95 (2) \text{ \AA}^3$, ⁽⁷⁾ observa que os parâmetros de rede obtidos para a solução sólida $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$ mostraram-se menores, quando comparados com o sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Tal retração sugere a atuação de dois fatores principais. O primeiro fator refere-se à substituição parcial dos íons Nb^{5+} ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 69 \text{ pm}$) pelos íons Fe^{3+} na rede cristalina, o qual possui um raio iônico menor ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 67 \text{ pm}$). O segundo fator pode ser relacionado ao menor comprimento médio nas ligações Fe—O (1,99 Å), quando comparado com as ligações de Nb—O (2,01 Å) ⁽¹⁾. A Tabela 3 lista as distâncias interatômicas das ligações de Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos dos $\text{K}_2\text{Sr}(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$.

Tabela 3. Distâncias interatômicas das ligações Nb-O e Fe-O nos sítios octaédricos dos compostos $\text{K}_2\text{Sr}(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$.

Octaedro $[\text{NbO}_6]$						
Ligações	Nb—O(1)	Nb ^ξ —O(2)	Nb ^ξ —O(3)	Nb ^ξ —O(4)	Nb ^ξ —O(5)	Nb—O(6)
Distância Interatômica(Å)	2,1194	2,1032	1,8877	1,9558	1,9558	1,9855
Octaedro $*[\text{FeO}_6]$						
Ligações	Fe—O(1)	Fe ^ξ —O(2)	Fe ^ξ —O(3)	Fe ^ξ —O(4)	Fe ^ξ —O(5)	Fe—O(6)
Distância Interatômica(Å)	1,7082	2,0696	2,0696	2,0696	2,0696	2,0096

* Fe: substituindo parte do Nb

ξ átomos do plano central do octaedro

A Figura 5 mostra os poliedros de $[\text{NbO}_6]$ e $[\text{FeO}_6]$, ambos apresentam distorção do tipo alongação, sendo que tal alongação se mostra assimétrica e caracterizada pelo deslocamento do oxigênio apical.

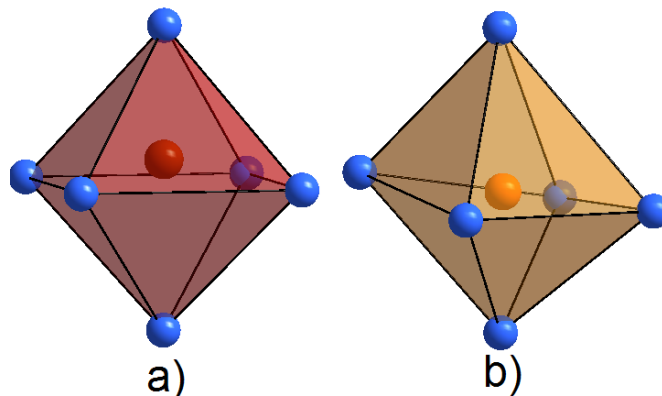


Figura 5. Octaedros de (a) $[\text{FeO}_6]$ e (b) $[\text{NbO}_6]$ da solução sólida de $\text{K}_2\text{Sr}(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$.

De acordo com a Figura 5, os poliedros $[\text{FeO}_6]$ e $[\text{NbO}_6]$ mostram uma distorção do tipo alongação, sendo que tal alongação mostra-se assimétrica e caracterizada pelo deslocamento do oxigênio apical ^(8,9).

A polarização ferroelétrica em óxidos niobatos ferroelétricos é atribuída ao deslocamento do Nb a partir da posição central do octaedro $[\text{NbO}_6]$, *off-center*, Δz . A subtração das distâncias $(\text{Nb}-\text{O}_6)-(\text{Nb}-\text{O}_1)$ é proporcional a duas vezes ao deslocamento Δz . Assim, a polarização espontânea, P_e , do $[\text{NbO}_6]$ depende da magnitude do deslocamento Δz . O caráter “off-center” do nióbio conduz a um alto grau de polarização. É interessante notar que o cátion ferro contribui para a polarizabilidade estrutural, em específico para a polarização estrutural em função da característica “off-center”. Ainda, o alto caráter covalente da ligação Nb—O garante uma interação dipolar de longo alcance dentro dos domínios ferroelétricos, levando ao clássico comportamento ferroelétrico.

A magnitude do parâmetro P_E pode ser determinada pela seguinte equação:

(10)

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

onde Δz é igual a 0,15295 Å.

Portanto, a polarização espontânea na estrutura do $\text{KSr}_2(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$, calculada pela equação (B), é igual a $39,46 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este valor é em torno de dezesseis vezes maior ao valor obtido para a polarização espontânea dos octaedros de $[\text{NbO}_6]$ da estrutura do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, o qual é igual a $2,46 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ⁽¹¹⁾.

CONCLUSÃO

O método Poliol Modificado mostrou-se adequado para o preparo de pós monofásicos e cristalinos de estequiometria $\text{K}_2\text{Sr}(\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_{4,75})\text{O}_{15-\delta}$. A caracterização estrutural mostrou que a substituição de átomos de nióbio por Fe^{3+} , na estrutura do

$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, resulta em uma diminuição dos parâmetros de rede. A determinação dos parâmetros cristalográficos mostra que os sítios pentagonais são ocupados por iguais quantidades de íons K^+ e Sr^{+2} , os sítios tetragonais são ocupados apenas por íons Sr^{+2} e os sítios octaédricos pelos íons Fe^{3+} e Nb^{5+} . Em específico, o Fe^{3+} ocupa posições de Nb(1). Tal ocupação induz a uma intensa distorção dos poliedros $[\text{NbO}_6]$, os quais sofrem rotação e inclinação.

AGRADECIMENTOS

Capes, PIBIC/CNPq, FAPESP, UNESP.

REFERÊNCIAS

- (1) BELGHITI, H. E. A.; SIMON, A.; GRAVEREAU, P.; VILLESUZANNE, A.; ELAATMANI, M.; RAVEZ, J. Ferroelectric and crystallographic properties of the $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_{1+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ solid solution. *Solid State Science*, v. 4, p. 933-940, 2002.
- (2) CASTEL, E., VEBER, P., ALBINO, M., VELÁZQUEZ, M., PECHEV, S., SENUX, D., CHAMINADE, J. P., MAGLIONE, M., JOSSE, M. Crystal growth and characterization of tetragonal tungsten bronze FerroNiobates $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, *Journal of Crystal Growth*, v. 340, p. 156-165, 2012.
- (3) DIAMOND, *Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact, Inc. 1998-2009.
- (4) LANFREDI, S.; BRITO, I., A., O.; POLINI, C.; NOBRE, M., A., L.; Deriving The Magnitude Of Niobium Off-Center Displacement In Ferroelectric Niobates From Infrared Spectroscopy, *J. Appl. Spectros.*, v.79, p. 254-260, 2012.
- (5) CARVAJAL, J. R. FULLPROFF 2000; Program for Crystal Structure Refinement, Laboratoire Léon Brillouin, CEA/Saclay, France, 2008.

- (6) AZÁROFF, L. V., BUERGUER, M. J. The Powder Method in X-Ray Crystallography, McGraw-Hill, New York, 1958.
- (7) LANFREDI, S.; CARDOSO, C. X.; NOBRE, M. A. L., Crystallographic properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology, v. 112, p. 139 – 143, 2004.
- (8) LIMA, A.R.F.; LANFREDI, S.; NOBRE, M.A.L. Análise Cristalográfica da solução sólida com estrutura tipo Tungstênio Bronze de Niobatos de Potássio e Estrôncio dopado com Ferro. Quim. Nova, v.33, No. 5, p.1071-1076, 2010.
- (9) LANFREDI, S.; GÊNOVA, D. H. M., BRITO, I. A. O., LIMA, A. R. F., NOBRE, M. A. L. Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium stroncuim niobate ferroelectric nanostructured powder. Journal of Solid State Chemistry, v. 184, p. 990-1000, 2011.
- (10) ABRAHAMS, S.C. ; KURTZ, S.K.; JAMIESON, P.B. Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectrics Phys. Rev.,v. 172, p. 551-553,1968.
- (11) ALKOYW, S.; DURAN, C. J.; Am. Ceram. Soc. Electrical Properties of Textured Potassium Strontium Niobate ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$)Ceramics Fabricated by Reactive Templated Grain Growth, v.91, p.1597-1602, 2008.

VARIATION OF THE SPONTANIOUS POLARIZATION IN NIOBATE NANOPARTICLES INDUCED BY NON ISOVALENT DOPING

ABSTRACT

Ferroelectric oxides with tetragonal tungsten bronze TTB-type structure, lead-free, have shown great technology interest for application in pyroelectric detectors and piezoelectric transducers. In this study was investigated the preparation and

structural characterization of the solid solution of iron doped potassium strontium niobate with stoichiometry $KSr_2(Fe_{0,25}Nb_{4,75})O_{15,5}$ prepared by modified polyol method. The highest crystallinity was obtained for the precursor powder calcined at 1150°C for 12 hours in oxygen atmosphere. The structural characterization was performed by X-Ray diffraction. The average crystallite size obtained was equal to 25 nm. The structural parameters were determined by Rietveld method. Results showed a tetragonal system with space group $P4bm$. From structural data, the spontaneous polarization of the solid solution was calculated, being equal to $39.46 \mu C.cm^{-2}$. $[NbO_6]$ polyhedra distortion and its correlation with niobium off-center are discussed.

Keywords: *Niobate, Tetragonal Tungsten Bronze Structure, Spontaneous Polarization.*