XXVIII Encontro Anual de Iniciação Científica
V Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior
eaic 2019

ANÁLISE ESTRUTURAL DO SISTEMA CERÂMICO TiO_2 DOPADO COM NIÓBIO UTILIZANDO DIFRAÇÃO DE RAIOS X E O MÉTODO DE RIETVELD

Leonardo Bessa Barros Ferreira (PIBIC/Fundação Araucária), André Vitor Chaves de Andrade (Orientador), avcandrade@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Física.

Física, Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: mapas de densidade eletrônica, aprisionamento de elétrons, cristalografia computacional.

Resumo

Neste trabalho foram obtidos pós de TiO_2 puro e dopado com 0,2% e 0,4% molar de Nb^{+5} pelo método convencional de mistura de óxidos. O objetivo foi utilizar dados de difração de raios X e o Método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas para analisar a influência do aumento da porcentagem de dopante nos mapas de densidade eletrônica das amostras. Através de mapas 2D do plano (001) pode-se interpretar a relação entre os níveis energéticos dos orbitais atômicos e a influência desses nas propriedades elétricas do TiO_2.

Introdução

A estrutura cristalina do TiO_2 possui os seguintes polimorfos: anatase, broquita e rutilo. Estas estruturas consistem em diferentes arranjos de cátions Ti^{4+} coordenados a seis átomos de O^{-2} (coordenação octaédrica). Com relação especificamente ao rutilo, ele apresenta simetria tetragonal, sua estrutura apresenta simetria $P4_2/mnm$. Um octaedro é colocado em cada um dos oito vértices da rede, sendo que também existe um octaedro no centro da cela unitária, as arestas do octaedro se alinham para formar cadeias ao longo do eixo Z, sendo que cada Ti^{4+} cercado por seis íons O^{2-} e cada íon O^{2-} é cercado por três íons Ti^{4+}. Sua estrutura tetragonal primitiva possui parâmetros de cela unitárias a = 459 nm e c = 296 nm. O rutilo possui duas fórmulas de TiO_2 por célula unitária (Ti_2O_4). O rutilo é o mais simples de uma família de óxidos de titânio, apresentando altas constantes dielétricas (k ~ 100). A substância TiO_2 em si é mais largamente utilizada como pigmento branco. Ele é estável quimicamente, não apresenta toxidade e é de custo relativamente baixo. Além disso, apresenta comprimento de onda de absorção de l = 365 nm, que o torna atrativo para aplicações diversas como no melhoramento do brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas (1).

O TiO_2 possui *band gap* de 3 eV na região do ultravioleta do espectro eletromagnético, sendo o orbital 3d do titânio principal responsável pela condução eletrônica, dando origem a um sistema fortemente correlacionado (2). O excesso de elétrons presentes nos óxidos de metais de transição pode dar origem aos chamados polarons, elétrons aprisionados resultantes de interações elétrons-fônons de rede. A presença de polarons tem papel importante na alteração das propriedades físicas e químicas desse tipo de material, especialmente no transporte de elétrons, absorção óptica e reatividade química (3).

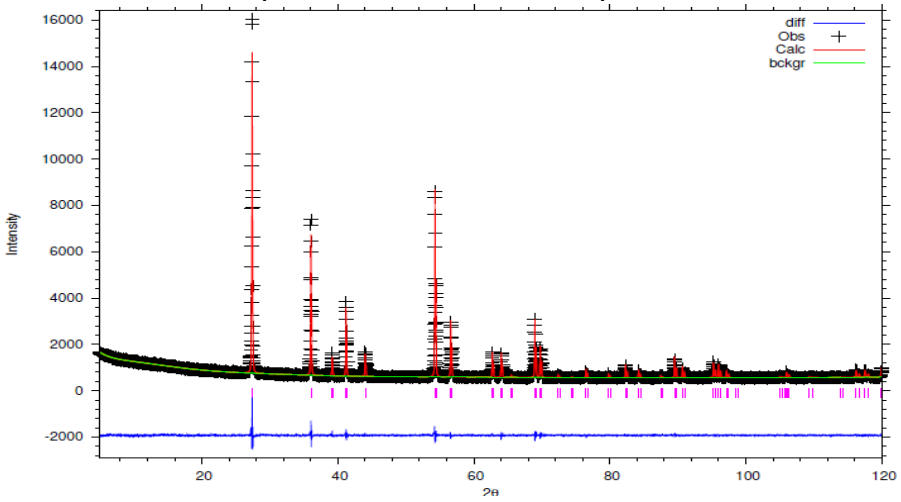
Desse modo, este trabalho procurou compreender o papel da adição do dopante Nb^{5+} no arranjo estrutural e nas densidades eletrônicas do rutilo, especialmente no

que diz respeito ao regime de elétrons aprisionados na estrutura cristalina do TiO_2 rutilo.
A difração de raios X e o Método de Rietveld (MR) de refinamento de estruturas cristalinas foram os métodos adotados neste trabalho por permitirem, além de outras análises, a análise topológica de densidades eletrônicas.

Material e Métodos
Foram obtidas amostras em pó de TiO_2 e TiO_2 dopadas com 0,2% e 0,4% molar de Nb^{+5} utilizando o método tradicional de mistura de óxidos.
As amostras foram moídas por 24 h em moinho de bolas utilizando-se esferas de zircônio e 30 mL de álcool isopropílico. Em seguida foram peneiradas em peneira com malha 400 e levadas para secagem em estufa por 24 h. As amostras foram, então, maceradas em almofariz de ágata e novamente peneiradas em peneira com malha 400.
Os pós obtidos foram submetidos a processo de queima a 1000 ^oC por 12 h, novamente maceradas e acondicionadas em frascos identificados.
Dados de difração de raios X foram obtidos utilizando o difratômetro de raios X Panalytical Empyrean do SENAI Ponta Grossa no modo de varredura contínua e operando com tubo de cobre a 40 kV e 30 mA.
As densidades eletrônicas das estruturas cristalinas foram obtidas após os refinamentos de Rietveld. Foram utilizados os softwares GSAS+Expgui cuja rotina de refinamento incluiu a adoção da função de perfil pseudo-Voigt que utiliza o modelo fenomenológico de Peter Stephens para correções de anisotropia de perfil. Possíveis orientações preferenciais foram corrigidas pelo método dos esféricos harmônicos. A qualidade dos refinamentos foi verificada por meio da análise visual do gráfico de Rietveld e por meio dos indicadores estatísticos Rwp e χ^2 reduzido para o ajuste do perfil, e R_F^2 para o ajuste da estrutura cristalina (4,5).

Resultados e Discussão
Os resultados dos refinamentos podem ser observados diretamente por meio de um gráfico gerado pelo próprio software Gráfico de Rietveld. A figura 1 representa o refinamento de uma amostra de TiO_2 pura.

Figura 1 - Gráfico de Rietveld para a amostra de TiO_2 pura.



Esta qualidade é confirmada pelos indicadores que são relacionados a um bom ajuste de perfil e de estrutura, sendo que ainda podem indicar a presença de uma

segunda fase como é o caso das amostras 2 e 3 dopadas com 0,2% e 0,4% molar de Nb^{+5}. A tabela abaixo refere-se aos indicadores de cada amostra.

Tabela 1 – Indicadores estatísticos do refinamento das estruturas

Indicadores	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Rwp(%)	3,79	3,66	3,85
X^2 reduzido	1,087	1,078	1,188
RF^2 (%)	4,12	6,37	6,12

A análise quantitativa de fases é outro fator incorporado pelo programa GSAS. Nesta análise a quantidade em massa de cada fase presente. Conforme indicado na tabela abaixo.

Tabela 2 – Fases cristalinas presentes nas amostras.

Fases	Quantidade de fase (% em massa)		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Rutilo	100	90	78
Anatase	0	10	22

A figura 2 nos mostra o mapa 2D de densidade eletrônica através do plano (001) de uma amostra de TiO_2 puro, percebendo-se a presença de um elétron aprisionado na sua estrutura. Este aprisionamento ocorre porque um elétron na banda de condução se encontra com sua mobilidade eletrônica afetada, estado esse conhecido como polaronico. A figura 3 nos mostra o mapa de densidade eletrônica da amostra de TiO_2 dopada com 0,4% molar de Nb^{+5} através do plano (001), percebe-se que a entrada do dopante na estrutura causa mudança no mapa de densidade eletrônica, observando que o elétron se torna livre desse estado de auto aprisionamento.

Figura 2 - Mapa densidade eletrônica TiO_2 puro.

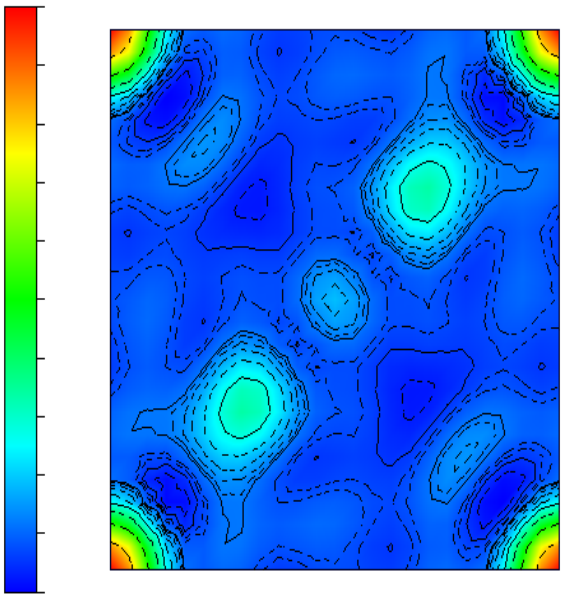
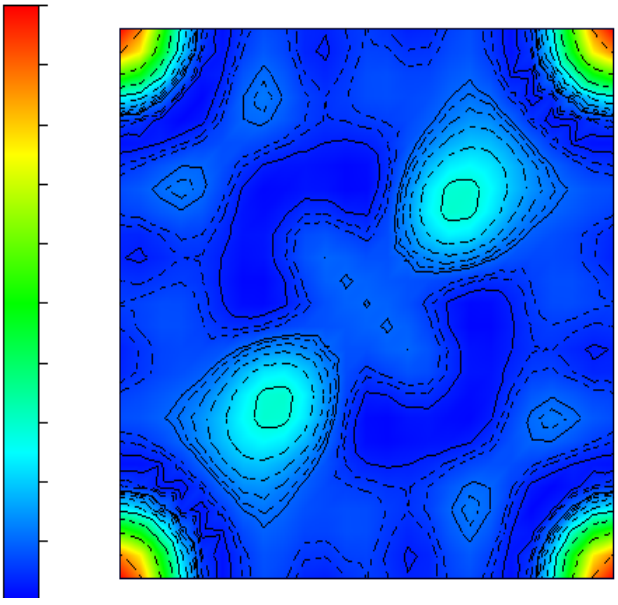


Figura 3 -Mapa densidade eletrônica TiO_2 com 0,4% molar de Nb.



Essas alterações nos mapas de densidade eletrônica podem ser entendidas em termos de níveis energéticos dos orbitais atômicos. O orbital 4d do Nb^{+5} é mais energético que o orbital 3d do Ti^{+4} (2).
A presença de um orbital mais energético 4d, relacionado a entrada do Nb^{+5} na estrutura, é responsável pelo estado de defeito, cuja distribuição energética se estende ao longo da banda de condução. Esse estado de defeito é proporcional a concentração de Nb^{+5} no intervalo da banda. Assim, quando se aumenta a concentração do dopante, o elétron é promovido e alcança o nível energético da banda de condução mais facilmente, deixando-o no estado de auto aprisionamento, tornando-se um elétron livre.
Com relação ao orbital menos energético do Ti^{+4}, a sua distribuição de contribuições orbitais somado as pequenas contribuições dos quatro átomos vizinhos de O^{-2} no plano (001) favorecem o aprisionamento do elétron. Porém quando se compara a distribuição de energia do orbital 4d do Ti^{+4} com a do Nb^{+5}, observa-se que este orbital mais energético 4d, somado às pequenas contribuições dos átomos vizinhos de O^{-2}, tem-se uma maior contribuição para que o elétron se livre desse estado de polaron (5).

Conclusão/ões

Através do preparo de amostras de TiO_2 puro e dopado com 0,2% e 0,4% molar de Nb^{+5} e de seus devidos refinamentos pelo Método de Rietveld, pode-se obter mapas 2D de densidade eletrônica e estudar a influência do dopante em um elétron aprisionado. Sendo que através da relação entre os níveis energéticos dos orbitais atômicos concluiu-se que a presença do orbital mais energético 4d referente ao Nb^{+5} favorece com que o elétron se livre do estado aprisionado e atinja a banda de condução tornando-se um elétron livre.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à Fundação Araucária pela bolsa de Iniciação Científica e ao SENAI Ponta Grossa pelas análises de difração de raios X.

Referências

1 Carter C. Barry, Norton M. Grant. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 2ª ed. 848 p.
2 KAMISAKA, Hideyuki e MIZUGUCHI, Nanako e YAMASHITA, Koichi. Electron trapping at the lattice Ti atoms adjacent to the Nb dopant in Nb-doped rutile TiO2. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 21, p. 7522–7529, 2012
3 RETICCIOLI, M. ; SETVIN, M. ; SCHMID, M. ; DIEBOLD, U. ; FRANCHINI, C. Formation and dyamics of small polarons on the rutile TiO_2 (110) surface. **Physical Review B**, v. 98, n. 22, p. 45 306, 2018.
4 B. H. Toby, *EXPGUI*, a graphical user interface for *GSAS*, ***J. Appl. Cryst.*** **34**, 210-213 (2001).
5 MORGAN, B. ; SCANLON, D. ; WATSON, G. Small polarons in Nb- and Ta-doped rutile and anatase TiO_2. **Journal of Materials Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 5175–5178, 2009.