ANÁLISE ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL DO SISTEMA CERÂMICO $CaTiO_3$-TiO_2 DOPADO COM NIÓBIO UTILIZANDO DIFRAÇÃO DE RAIOS X E O MÉTODO DE RIETVELD

Maria Luiza Kovalski (PIBIC/Fundação Araucária), André Vitor Chaves de Andrade (Orientador), e-mail: avcandrade@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Física.

Física, Física da Matéria Condensada.

Palavras-chave: perovskitas, estrutura cristalina, cerâmica eletrônica

Resumo

Neste trabalho foram obtidos pós de $CaTiO_3$, TiO_2 rutilo e TiO_2 rutilo dopado com 0,005 % em mol de nióbio para estudo estrutural de difração de raios X utilizando-se o Método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas. Os resultados mostraram que o método de síntese do $CaTiO_3$ foi eficiente, pois obteve-se uma perovskita ortorrômbica. Do mesmo modo, o estudo comparativo entre as amostras de TiO_2 não dopado e dopado com 0,005% em mol de nióbio, mostraram modificações importantes provocadas pela adição do dopante. O sistema dopado apresentou volume da cela unitária menor, sugerindo que houve aumento das vacâncias de oxigênio, previsto pela substituição do íon titânio por nióbio.

Introdução

Materiais cerâmicos com estrutura perovskita vêm sendo amplamente estudados nos últimos anos devido às suas propriedades dielétricas. O $CaTiO_3$ é uma perovskita com propriedades dielétricas moderada, possui uma permissividade de até 186 e um “band gap” abaixo de 4,0 eV, não despertando, em geral, a atenção dos pesquisadores [1]. No entanto, acreditamos que pode servir como sistema de base para a produção de varistores devido à sua característica dielétrica, quando combinado com um sistema contendo TiO_2 e Nb_2O_5. TiO_2 dopado com cátions pentavalentes são usados como varistores de baixa voltagem [2] devido ao efeito de barreira do contorno de grão. Estes cátions pentavalentes, quando dissolvidos na matriz de TiO_2 atuam como doadores de elétrons, que tornam os grãos semicondutores. A presença de um cátion divalente como o Ca^{2+} pode atuar como aceptor de elétrons, o que torna o contorno de grão mais resistivo que o grão. A identificação das fases cristalinas presentes nesse tipo de material é de importância fundamental, uma vez que as suas propriedades elétricas estão ligadas com o arranjo estrutural. Neste caso, a difração de raios X e o método de Rietveld [3,4] de refinamento de estruturas cristalinas entram como ferramenta na compreensão desse arranjo atômico, que podem apontar a influência da adição de dopantes no sistema cerâmico. Este trabalho tem como objetivo a síntese de pós cerâmicos de $CaTiO_3$, TiO_2 rutilo e TiO_2 rutilo dopado com 0,005 % molar de nióbio por método convencional de mistura de óxidos, bem como a caracterização estrutural por difração de raios X e pelo Método de Rietveld.

Materiais e Métodos

Obtenção dos pós cerâmicos

Para a obtenção do $CaTiO_3$ (perovskita), realizou-se a síntese pelo método convencional de mistura de óxidos utilizando-se $CaCO_3$ (carbonato de cálcio) e TiO_2 (óxido de titânio) em proporções estequiométricas. Utilizando-se processo semelhante obteve-se uma amostra de TiO_2 rutilo dopada com 0,005 % em mol de nióbio a partir de quantidade adequada de Nb_2O_5. A amostra de TiO_2 rutilo não dopada foi obtida nas mesmas condições de temperatura das amostras de $CaTiO_3$ e TiO_2 dopada, isto é, 1100 ^oC por 4 horas.

Difração de raios X

Dados de raios X das amostras foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando com tubo de cobre a 40 kV e 30 mA, utilizando geometria Bragg-Brentano no modo de varredura passo-a-passo, com passos de 0,02° com tempo fixo de 5 s/passo. Utilizou-se fenda de divergência e de espalhamento de 1° e fenda de recepção de 0,15 mm para se obter melhor resolução dos picos de difração.

Refinamento das estruturas cristalinas pelo Método de Rietveld

As estruturas cristalinas das amostras de $CaTiO_3$, TiO_2 dopado com 0,005% de nióbio e TiO_2 não dopado foram refinadas utilizando-se o software GSAS+Expgui [5]. A função de perfil utilizada foi a pseudo-Voigt que inclui o modelo fenomenológico de Peter Stephens [6].

Resultados e Discussão

O refinamento realizado no software GSAS+Expgui ocorre quando os parâmetros observados não variam mais, porém a cada ciclo de refinamento alguns índices são verificados para que o usuário possa saber de que forma deve prosseguir. Esses índices são indicadores estatísticos de qualidade de ajuste do perfil (Rwp e χ^2 reduzido) e da qualidade do refinamento da estrutura cristalina (RF^2) [7].

A qualidade do perfil de difração de cada amostra é confirmada pelos indicadores estatísticos da qualidade do refinamento (Tabela 1).

Tabela 1 – Indicadores estatísticos do refinamento da estrutura do $CaTiO_3$

Estrutura	Rwp (%)	χ^2 reduzido	RF^2 (%)
$CaTiO_3$	14,33	1,473	5,40
TiO_2 dopado	16,90	1,574	8,92
TiO_2 puro	17,14	1.810	7,23

Primeiramente, para o $CaTiO_3$ o valor do χ^2 reduzido resulta em um “goodness-of-fit” (S) igual a 1,21, resultando em um valor para o indicador Rexp – o valor esperado para Rwp - igual a 11,84 %. Estes são também indicadores de uma boa qualidade de ajuste de perfil. O valor do indicador RF^2, por sua vez, indica uma boa qualidade do ajuste da estrutura do $CaTiO_3$, isto é, são boas as estimativas para as posições atômicas e para os parâmetros de deslocamento atômico obtidas após o refinamento.

Para o TiO_2 dopado valor do χ^2 reduzido indica um valor de S igual a 1,25 e Rexp igual a 13,52 %, que indicam a boa qualidade do ajuste do perfil. No entanto, o valor

de RF^2 pode estar indicando alterações estruturais importantes devido à presença do dopante nióbio na rede hospedeira.
Para o TiO_2 puro tanto o Gráfico de Rietveld, quanto os indicadores do ajuste do perfil sugerem um bom ajuste do perfil de difração. Observa-se, porém, que o valor do indicador RF^2, indica que a estrutura do TiO_2 está melhor ajustada que na amostra dopada, sugerindo que o dopante nióbio provoca modificações importantes nesta amostra, como a diminuição dos parâmetros de cela (a e c) e o volume da cela unitária.
A redução dos parâmetros da cela unitária e do volume da cela não se explicam pela substituição do íon Ti^{+4} pelo íon Nb^{+5}, uma vez que o raio iônico do Ti^{+4} quando coordenado por seis átomos de oxigênio é igual a 0,745 Å e o do Nb^{+5}, com a mesma coordenação, é igual a 0,78 Å, portanto, ligeiramente maior [8,9].
Assumindo que a substituição do íon Ti^{+4} por Nb^{+5} gera vacâncias de oxigênio (excesso de carga positiva) para compensar o excesso de carga negativa gerada pela substituição, refinou-se os fatores ocupação do oxigênio nas amostras de TiO_2 não dopada e dopada com nióbio. A composição final para cada amostra, calculada pelo software, é igual a $TiO_{1,997}$ e $Ti_{1-x}O_{1,935}$, onde x é a quantidade do dopante nióbio adicionada. Verifica-se, assim, que existe uma deficiência significativa de oxigênio na amostra dopada, justificando a redução do volume da cela unitária.
A análise da densidade eletrônica nos sítios de oxigênio (Figura 1.a) permite observar que ocorre uma diminuição da densidade eletrônica na amostra dopada com nióbio, indicando também o aumento da produção de vacâncias nesta amostra.

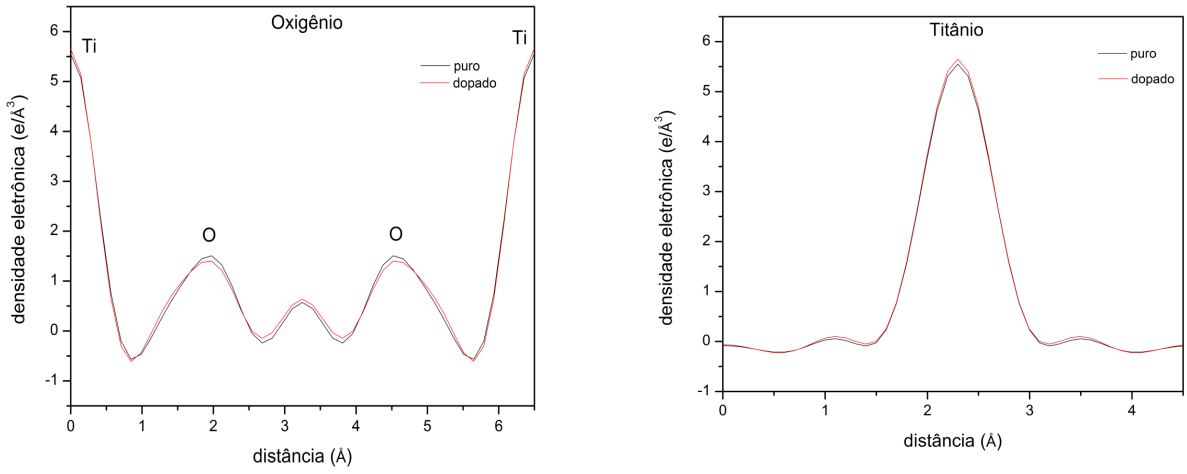


Figura 1 – Densidade eletrônica (a) nos sítios de Oxigênio (b) do Titânio.

O aumento da densidade eletrônica no sítio do titânio (Figura 1.b) sugere a substituição do íon titânio pelo íon nióbio.

Conclusões

Neste trabalho foi possível obter os pós cerâmicos $CaTiO_3$, TiO_2 e TiO_2 dopado com nióbio a partir do método convencional de mistura de óxidos e analisa-los quanto às suas estruturas cristalinas. Os resultados indicam a formação da perovskita ortorrômbica $CaTiO_3$ sem formação de fase secundária e a incorporação do dopante nióbio na estrutura cristalina do TiO_2 rutilo como substituinte do íon titânio, confirmada pela análise da redução do volume da cela unitária e pela formação de

vacâncias de oxigênio, assim como o ligeiro aumento da densidade eletrônica no sítio do íon titânio.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq, à Fundação Araucária e ao C-LABMU/PROPESP (http://sites.uepg.br/propesp/pesquisa/clabmu/mtw.php).

Referências

[1] KRAUSE, A. et al. Investigation of band gap and permittivity of the perovskite CaTiO3 in ultrathin layers. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 48, n. 41, p. 415304, 2015.
[2] YANG, Z. Z.; YAMADA, Hisao; MILLER, Gerald R. The effects of dopant addition on sintering, electrical conductivity, fracture strength, and corrosion resistance of polycrystalline CaTiO3. **Journal of materials science**, v. 21, n. 2, p. 405-410, 1986.
[3] RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151-152, 1967.
[4] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
[5] TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of applied crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.
[6] STEPHENS, Peter W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 281-289, 1999.
[7] MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R.B.; COX, D.E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36-50, 1999.
[8] SHANNON, R. D..; PREWITT, C. Tfc. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 925-946, 1969.
[9] SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T. Revised values of effective crystal radii. **Acta Crystallogr**, 1970.