ANÁLISE DA DENSIDADE ELETRÔNICA DO SISTEMA CERÂMICO TiO_2 – $CaTiO_3$ DOPADO COM NIÓBIO UTILIZANDO MAPAS DE FOURIER

Maria Luiza Kovalski (PIBIC/Fundação Araucária), André Vitor Chaves de Andrade (Orientador), avcandrade@gmail.com. Eder Carlos Ferreira de Souza, Edson Cezar Grzebielucka, Sandra Regina Masetto Antunes, Christiane Philippini Ferreira Borges (coautores).

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Física.

Física, Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: estrutura cristalina, difração de raios X, topologia de densidades eletrônicas.

Resumo

Neste trabalho foram obtidos a mistura de diferentes pós cerâmicos de proporções percentuais de 90/10, 50/50 e 10/90 dos materiais $CaTiO_3$ e TiO_2 rutilo dopado com 0,005 % em mol de nióbio para análise para a análise estrutural por difração de raios X utilizando o Método de Rietveld. Estas análises estruturais permitiram observar que há um processo de difusão de átomos de titânio da fase TiO_2 para a fase $CaTiO_3$ quando a concentração de TiO_2 é maior no compósito $CaTiO_3$-TiO_2, particularmente quando se comparam valores de densidades eletrônicas. As análises de variação de volume das celas unitárias indicam que esse processo induz à formação de defeitos cristalinos que afetam, ligeiramente, os volumes das celas unitárias de ambas as fases cristalinas presentes nos compósitos.

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 propriedade dielétrica 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. Dando continuidade ao projeto anterior, intitulado “Análise estrutural e microestrutural do sistema cerâmico TiO2-$CaTiO_3$ dopado com nióbio utilizando difração de raios X e o Método de Rietveld”, este projeto pretende analisar, topologicamente, as densidades eletrônicas dos átomos presentes nos sistemas TiO_2-$CaTiO_3$ dopados com nióbio a fim de observar alterações que justifiquem substituições atômicas no sistema cerâmico, uma vez que tais substituições afetam o comportamento elétrico do material. Os mapas de densidade eletrônica serão obtidos pelo Método de Rietveld [3,4] de análise de estrutura e por meio da análise de Fourier.

Materiais e Métodos

Mistura dos pós cerâmicos

Primeiramente os pós de $CaTiO_3$ (perovskita) e TiO_2 rutilo dopado com 0,005 % em mol de nióbio foram passados em uma peneira com uma abertura de 0,210 mm. Utilizando as dimensões do molde usado para fabricar as pastilhas, fez-se um cálculo para a massa que cada pastilha deveria possuir, levando em considerações as proporções percentuais de 90/10, 50/50 e 10/90 para o $CaTiO_3$ e TiO_2 dopado, respectivamente. A mistura para as proporções foi realizada manualmente em um almofariz com um pistilo e novamente peneirada em uma peneira com uma abertura de 0,210 mm.

Obtenção das pastilhas
Com o auxílio de uma balança de precisão, pesou-se o valor calculado para cada pastilha, fazendo 4 pastilhas de cada proporção proposta. O pó foi inserido em um molde de tal forma a garantir a saída de ar entre as partículas, e aplicado uma força de 1 tonelada durante 1 min sobre ele com uma prensa pneumática. Depois cada pastilha foi pesada na balança de precisão e teve o seu diâmetro e espessura medidos com um paquímetro e anotados. As pastilhas foram então colocadas em uma barca de cerâmica e levadas à um forno a 1050 ^oC durante 4 horas. Depois de retiradas, tiveram suas medidas de peso, diâmetro e espessura novamente medidas.

Difração de raios x
As pastilhas obtidas foram levadas a pó para a análise por difração de raios X. Dados de raios X das amostras de cada proporção foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando com um tubo de cobre de 40 kV e 30 mA, com uma varredura de tempo fixo de 10^o a 120^o com passos de $0,02^o$ e tempo fixo de 4 s/passo.

Refinamento das estruturas cristalinas pelo Método de Rietveld
As estruturas cristalinas das amostras nas proporções percentuais de 90/10, 50/50, 10/90 de $CaTiO_3/TiO_2$ dopado com 0,005 % em mol de nióbio, foram refinadas utilizando o software GSAS+Expgui.

Resultados e Discussão

Indicadores da qualidade dos refinamentos de Rietveld
Os resultados são obtidos 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). Outros indicadores são o valor do χ^2 reduzido que resulta em um “goodness-of-fit” (S) igual a 1,20, resultando em um valor para o indicador Rexp (o valor esperado para Rwp). Esses indicadores podem ser vistos na tabela 1.

Tabela 1 – Indicadores estatísticos do refinamento das estruturas

Proporção	Rwp (%)	$\chi 2$ reduzido	RF^2 (%)	S	Rexp (%)
90/10	16,86	1,447	6,82	1,20	14,05
50/50	17,14	1,594	7,27	1,26	132,60
10/90	18,89	1,801	12,13	1,34	14,10

Análise quantitativa de fases

Na tabela 2 estão os resultados obtidos para a análise quantitativa de fases cristalinas presentes nas amostras (% em massa)

Tabela 2 – Fases cristalinas presentes nas amostras

Fases	Quantidade de fase (% em massa)		
	Amostra 90-10	Amostra 50-50	Amostra 10-90
$CaTiO_3$	91	56	13
TiO_2 (0,005% Nb)	9	44	87

Estes resultados indicam que não houve perda de massa após a obtenção das pastilhas e posterior trituração das mesmas.

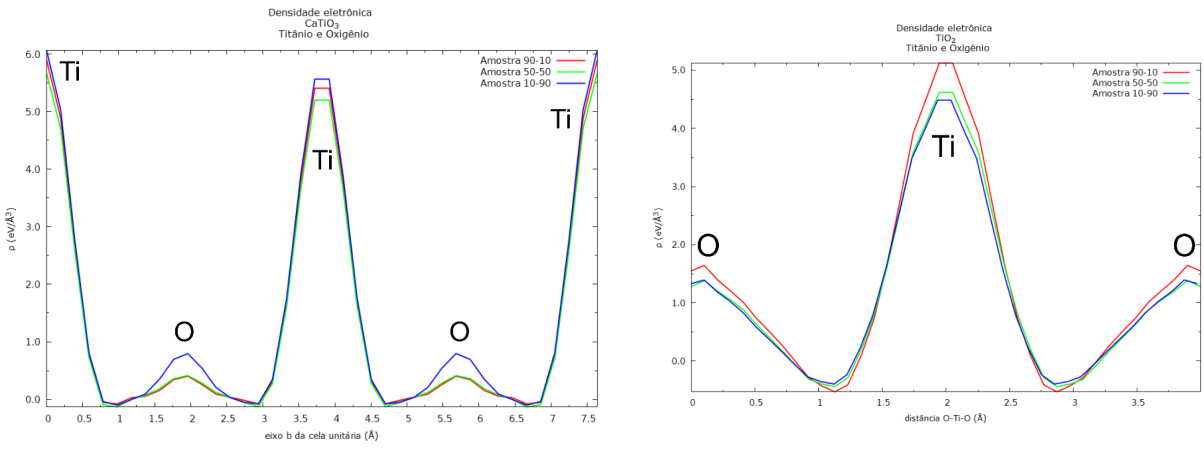
Análise do volume da cela unitária

Para ambas as fases cristalinas presentes nas amostras, houve uma pequena redução do volume da cela unitária à medida em que se aumenta a proporção de TiO_2 dopado com nióbio. Estas variações de volume de ambas as celas unitárias podem estar relacionadas aos defeitos pontuais gerados pelos processos de difusão que ocorre durante a sinterização das pastilhas.

Análise das densidades eletrônicas

Foram analisadas as densidades eletrônicas dos sítios de titânio em ambas as fases e para as três amostras 90-10, 50-50 e 10, uma vez que se supõe que o sítio do titânio é considerado o mais afetado pela inclusão do dopante.

Na Figura 1(a) estão as densidades eletrônicas dos átomos de oxigênio e de titânio presentes na estrutura do $CaTiO_3$ para todas as amostras. Na Figura 1(b) estão os resultados obtidos para as densidades eletrônicas do átomo de oxigênio e de titânio da fase TiO_2 rutilo, dopado com nióbio.



(a) (b)

Figura 1 – (a) Densidades eletrônicas dos átomos de oxigênio e titânio de todas as amostras contendo $CaTiO_3$. (b) Densidades eletrônicas dos átomos de oxigênio e titânio de todas as amostras contendo TiO_2.

Desse modo, é possível observar que amostra com maior concentração de TiO_2 (10-90) é a que produz uma estrutura cristalina de $CaTiO_3$ com maior concentração de titânio e oxigênio, estando as demais (90-10 e 50-50) com maiores deficiências em titânio e, maior ainda, deficiência em oxigênio (provavelmente, vacâncias de

oxigênio). Esta maior concentração de titânio observada na fase $CaTiO_3$ da amostra 10-90, provavelmente, é resultado da difusão de átomos de titânio da fase TiO_2 para a fase $CaTiO_3$. A figura 1(b) comprova que houve difusão do átomo de titânio da fase TiO_2 para a fase $CaTiO_3$ como demonstrado anteriormente pois, na amostra 10-90, a densidade eletrônica no sítio do titânio da fase TiO_2 é menor.

Conclusões

Neste trabalho foi possível obter a mistura de diferentes pós cerâmicos de proporções de 90/10, 50/50 e 10/90 dos materiais $CaTiO_3$ e TiO_2 rutilo dopado com 0,005 % em mol de nióbio e analisá-los quanto às suas estruturas cristalinas utilizando a difração de raios X e o Método de Rietveld de refinamento das estruturas cristalinas. Os resultados das análises de densidade eletrônica mostram evidências da difusão de átomo de titânio da fase TiO_2 para a fase $CaTiO_3$ quando a concentração de TiO_2 é maior no compósito $CaTiO_3$-TiO_2.

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. J**ournal 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.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **J. Appl. Cryst.**, v. 46, p. 544-549, 2013.
[6] MOMMA, K.; IZUMI, F.. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 3, p. 653-658, 2008.