

Influência da Cristalinidade no *Band Gap* de Cerâmicas Avançadas a Base de Titanatos

P. E. A. Salomão¹

¹ Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Teófilo Otoni – MG, Brasil

(Recebido em 04/02/2018; revisado em 25/02/2018; aceito em 02/03/2018)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Cerâmicas avançadas vêm sendo estudadas por apresentarem propriedades elétricas que tornam viáveis seu uso em dispositivos eletrônicos, e essas propriedades elétricas têm uma relação direta com a estrutura. Cerâmicas a base de titanatos, tem estrutura do tipo perovskita, que de acordo com defeitos estruturais altera o valor *band gap*, tornando possível sua utilização em dispositivos eletrônicos. A fim de elucidar melhor essas propriedades e relacioná-las com a organização estrutural, foram feitas caracterizações de difração de raio x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do ultravioleta (UV-Vis). A difração de raio x (DRX) mostrou que o material tratado termicamente a 400°C apresentou uma estrutura desorganizada porém com um baixo valor de *band gap*. O inverso foi verificado a altas temperaturas de tratamento térmico, obtendo elevados valores de *band gap*. Neste trabalho é mostrado a relação direta da organização estrutural com o *band gap*.

Palavras-chave: *Band gap*; Propriedades elétricas; Cristalinidade; Raio X (DRX).

Abstract:

Advanced ceramics have been studied because they present electrical properties that make their use via electronic devices, and these electrical properties have a direct relation with the structure. Ceramics based on titanates, has structure of the type perovskite, which according to structural defects alters the band gap value, making possible its use in electronic devices. In order to better elucidate these properties and to relate them to the structural organization, characterizations of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and ultraviolet (UV-Vis) spectroscopy were made. X-ray diffraction (XRD) showed that the heat treated material at 400°C had a disorganized structure but with a low *band gap* value. The inverse was verified at high heat treatment temperatures, obtaining high band gap values. In this work the direct relation of the structural organization with the band gap is shown.

Keywords: Band gap; Electrical properties; Crystallinity; X-ray (XRD).

1. Introdução

Materiais cerâmicos podem ser definidos como sólidos inorgânicos formados por elementos metálicos e não metálicos ligados entre si por ligações iônicas e/ou covalentes. A família das cerâmicas engloba materiais como titanatos e zirconatos, os quais vêm ganhando um grande destaque por possuírem diversas aplicações científicas e tecnológicas. [1]

Dentre os materiais cerâmicos estudados, pode ser citado o titanato de cálcio e cobre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). Um material com estrutura do tipo perovskita, cúbica de face e corpo centrado com grupo espacial do tipo $\text{Im}\bar{3}$.

As estruturas do tipo perovskita são caracterizadas por apresentarem a forma geral de ABO_3 , na qual o sítio A é o modificador de rede e ocupa as posições do vértice do cubo e é caracterizado por possuir um caráter predominantemente iônico. No sítio B, se encontra os íons formadores de rede, que ocupam as posições octaédricas no centro da célula unitária e possuem caráter predominantemente covalente.

No titanato de cálcio e cobre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) a estrutura apresenta íons Ca^{2+} e Cu^{2+} que compartilham o sítio A e o titânio Ti^{4+} ocupa o sítio B, coordenado com átomos de oxigênio como mostrado na Figura 1.

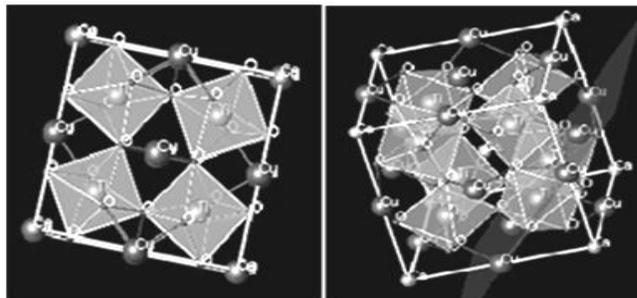


Figura 1: Modelo da estrutura do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Em algumas situações decorrentes do método de síntese, ocorrem diferentes rearranjos na estrutura cristalina, na qual

*Email: pedroemilioamador@yahoo.com.br (P. E. A. Salomão)

pode ser observado diferentes valores de *band gap*. Algumas distorções e defeitos na estrutura cristalina, acaba por proporcionar diferentes valores de *band gap*, tornando possível a aplicação do CCTO em: memórias não voláteis (RAM), sensores de pressão, varistores e materiais fotoluminescentes (FL) [2][3][4][5].

De acordo com relatos da literatura, os octaedros formados por titânio e oxigênio [TiO₆ – TiO₆], de acordo com a temperatura de calcinação, pode apresentar vacâncias de oxigênio [TiO₆ – TiO₅ V_O^{**}] como ilustrado na Figura 2 [6].

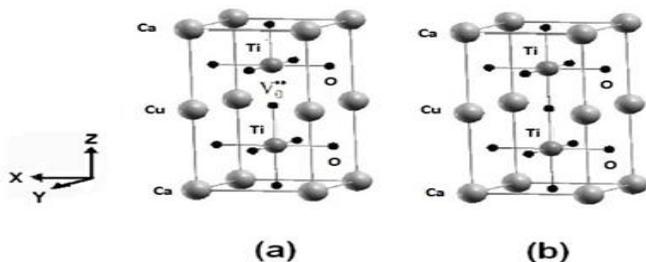


Figura 2: Modelo esquemático ilustrando o [TiO₆–TiO₅.V_O^{**}] (a) e o [TiO₆ – TiO₆] (b) na qual pode ser verificada a vacância de oxigênio.

Essas vacâncias de oxigênio como ilustrado na Figura 2, acaba por deixar um par de elétrons presente no oxigênio (Orbital molecular não-ligante), livres para interagirem com os orbitais não ligantes do titânio, reportando as bandas de condução e banda de valência como ilustrado na Figura 3.

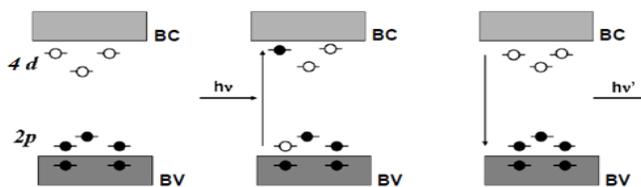


Figura 3: Interação entre os elétrons da região de vacância de oxigênio, caracterizando a banda de condução e banda de valência.

A vacância de oxigênio tem sua origem ligada as diferentes temperaturas na qual os titanatos são calcinados, e isso gera uma banda de valência e uma banda de condução que acaba por caracterizar o *band gap*. De acordo com essas vacâncias de oxigênio ocasionadas por diferentes temperaturas de calcinação, temos diferentes estruturas cristalinas em específico no octaedro de oxigênio, modificando os valores de *band gap*.

A estrutura cristalina dos materiais, interferem diretamente na suas propriedades físicas e química, visto essa relação, este trabalho tem como objetivo relacionar o *band gap* com a estrutura cristalina do material [6].

2. Procedimento Experimental

Seguindo o padrão de síntese do método de Pechini, foi sintetizado o CaCu₃Ti₄O₁₂ a partir de soluções preparadas com os metais precursores titânio, cálcio e cobre de acordo com o método dos precursores poliméricos (Pechini), utilizando os reagentes mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados para elaboração dos citratos que posteriormente darão origem aos precursores poliméricos.

Reagentes	Fórmula Química	Fabricantes	Pureza (%)
Isopropóxido de titânio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Sigma Aldrich	97,00%
Nitrato de cobre Nonahidratado	Cu(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	Merck	99,00%
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Merck	98,00%
Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	Merck	99,00%
Ácido Cítrico	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Synth	99,99%

O procedimento foi realizado em 3 etapas: 1º) Etapa: Preparo dos Citratos. Para o cálcio, solubilizou-se carbonato de cálcio em ácido cítrico, obtendo o citrato de cálcio. Para a obtenção do citrato de titânio, foi utilizado o isopropóxido de titânio, preparando uma solução com ácido cítrico. O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção do citrato de cobre, na qual foi feito uma solução com sulfato de cobre e ácido cítrico. 2º) Etapa: Adição dos citratos ao agente polimerizante etilenoglicol. 3º) Etapa: Formação do precursor polimérico mantendo a reação a temperatura de 80°C e agitação constante [7].

A solução contendo os cátions metálicos foi mantida sob aquecimento de 80°C e agitação constante até redução do seu volume por ebulição quase total da água. A partir desse ponto, o polímero sofreu o processo de carbonização. O material

carbonizado foi levado a um forno comum na qual ficou por 2 horas em uma temperatura de 200°C até formar o puff, matéria carbonizada aerada. Esse puff foi desaglomerado em um almofariz feito de ágata e peneirado em uma peneira de 270 mesh (270 furos por cm²). Esse pó foi calcinado em um cadinho de alumina em 7 patamares de temperaturas partindo de 400°C e indo até 1000°C em um forno convencional por 2 horas.

A difração de raio x (DRX) nos pós calcinados na faixa de 400°C a 1000°C foram realizados no laboratório LIEC que se encontra na UFSCar, em um difratômetro Rigaku, modelo DMax2500PC. O equipamento operou sob as condições de 40 kV e 15 mA e a radiação utilizada para as medidas é a de cobre-Kα (λ = 1.5406 Å). A taxa de varredura empregada para as rotinas rápidas é 0,02° no intervalo de 20° < 2θ < 80°. A

determinação do *band gap* dos pós calcinados na faixa de 400°C a 1000°C foram realizados no LIEC/UFSCar no espectrômetro na região do ultravioleta (UV-Vis) da marca Varian, modelo Cary 5G, com um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de reflectância difusa com um porta-amostra específico para as medidas dos pós utilizando o óxido de magnésio (MgO) como o material de referência.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos pós tratados termicamente a 400°C e 1000°C foram realizados LIEC/UFSCar em um equipamento com canhão de elétrons por emissão de campo (FE-SEM), modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha), dispersando as amostras em uma lamínula de sílica.

O valor da energia de *band gap* foi obtido pela extrapolação da região linear da curva de acordo com o método de Tauc. Na região de alta energia da curva de absorção, a energia do Gap ótico é relacionada à absorbância de acordo com a equação (A) [8].

$$h\nu\alpha = 2/(h\nu - E_g^{opt})^{1/2} \tag{A}$$

onde:

- α é a absorbância,
- h a constante de Planck,
- ν a frequência,
- E_g^{opt} o Gap ótico da banda (“Gap” de Tauc).

3. Resultados e Discussão

Pela difração de raio x que é uma técnica de caracterização estrutural pode ser visto que a medida que o CCTO foi calcinado na faixa de 400°C até 1000°C por 2 horas, houve um aumento de cristalinidade. Essa cristalinidade esta atribuída a intensidade dos picos de difração. De acordo com ficha cristalográfica JCPDS nº.75-2188 pode ser visto que o sistema é monofásico, na qual a fase do CCTO, caracterizado pelos picos entre 30°, 40°, 50° e 60° no 2θ como ilustrado na Figura 4 [9][10].

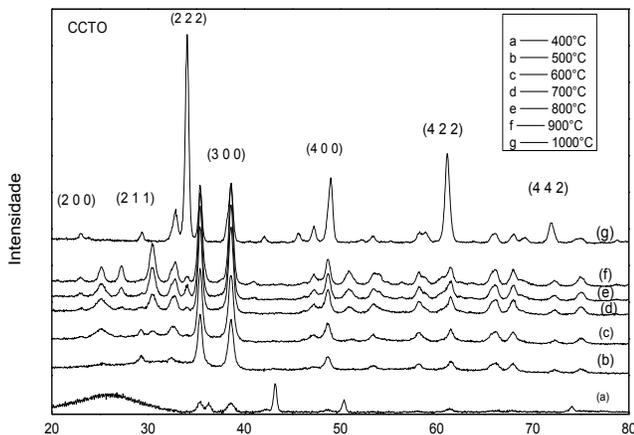


Figura 4: Difração de raio x (DRX) do CCTO calcinado de 400°C até 1000°C.

Pela difração de raio x pode ser visto que quando calcinado a 400°C, existe uma região próxima de 25° que esta atribuída a um pouco do carbono presente na amostra. Mas que a medida que é feito o aumento da temperatura de aquecimento, ele desaparece e da origem a picos de difração característicos do CCTO.

Fazendo a relação da organização estrutural com o *band gap*, cada uma das amostras calcinada nas diferentes temperaturas, tiveram o seu valor quantificado. Na Figura 5, é ilustrado o *band gap* da amostra de CCTO calcinada a 400°C por 2 horas. [11]

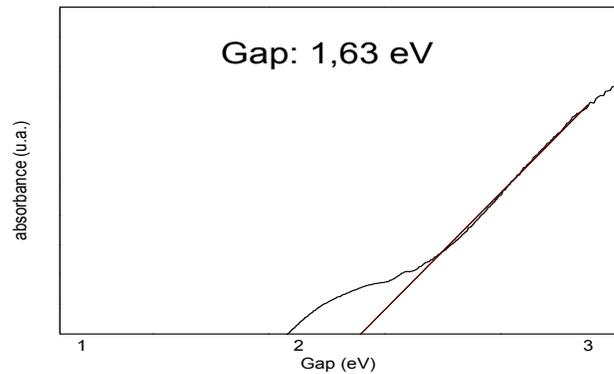


Figura 5: Valor do *band gap* da amostra calcinada a 400°C.

De acordo com a teoria proposta pela literatura, temperaturas de calcinação próximas de 400°C, tem-se uma estrutura iniciando sua cristalização, de certa forma ainda um pouco desorganizada, com muitas vacâncias de oxigênio, o que por sua vez favorece a interação entre os elétrons da banda de condução com a banda de valência, caracterizados pelos orbitais 4d do titânio com o 2p do oxigênio respectivamente. Quando aumenta a temperatura de calcinação pode ser visto um aumento do *band gap* [6][12].

Com a realização da calcinação, de forma crescente de temperatura, houve um aumento do valor do *band gap*. Como ilustrado na Figura 6, na qual foi realizada a caracterização espectroscópica de UV-Vis, para o chegar no valor do *band gap*, pode ser visto que a medida que foi feita a calcinação das amostras em temperaturas elevadas, houve um aumento no valor do *band gap*. A última amostra, que foi calcinada a 1000°C por 2 horas, apresentou um *band gap* com valores bem elevados quando comparados com a amostra inicial, que foi calcinada por 400°C por 2 horas [13].

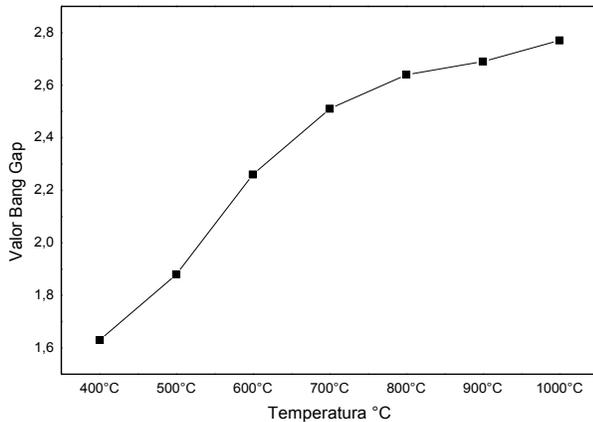


Figura 6: Relação entre o *band gap* e a temperatura de calcinação das amostras.

Como mostrado pela difração de raio x (DRX) a medida que aumenta a temperatura calcinação, a amostra fica mais cristalina, mais organizada e com poucas vacâncias de oxigênio, que como descrito anteriormente, leva uma baixa interação entre a banda de condução com banda de valência. Quando comparado os resultados da difração de raio x (DRX) com os valores do *band gap* consegue ser visto uma relação, pois quando aumenta a temperatura, tem-se uma estrutura cristalina mais organizada, com um *band gap* maior, podendo ser inferido que a altas temperaturas tem-se poucas vacâncias de oxigênio, tendo um alto valor de *band gap* e uma estrutura mais cristalina. [13]

Para ilustrar melhor a organização estrutural quando as amostras foram calcinadas nas temperaturas de 400°C (menor) e 1000°C (maior) por 2 horas, foi feito uma microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em baixas temperaturas não existem estruturas organizadas, somente a união dos grãos como ilustrado na Figura 7.

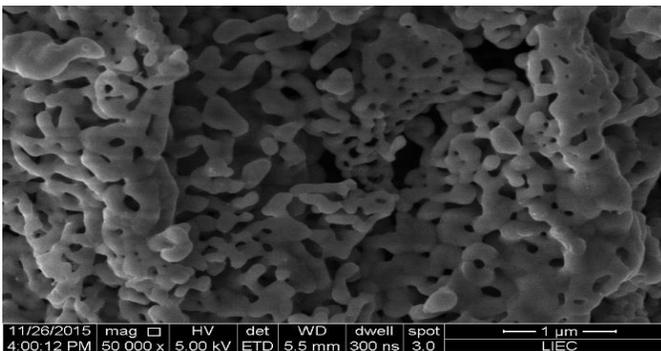


Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura da amostra calcinada a 400°C.

Na Figura 7 pode ser visto que na temperatura de 400°C, o CCTO tem somente a união dos grãos não formando nenhuma estrutura cristalina. Pois de acordo com a difração de raio x o titanato de cálcio e cobre ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) tem uma estrutura cúbica do tipo Im3, que é formada a altas temperaturas.

À medida que o material passou pela calcinação, iniciou a organização estrutural, aumentando o valor, do *band gap*. Pode ser visto que a 1000°C a estrutura apresenta picos de difração característicos e intenso como mostrado no raio x, indicando uma cristalinidade. Os valores do *band gap* se mostram elevados, indicando uma organização estrutural, com poucas vacâncias de oxigênio. Na Figura 8, pode ser visto que a 1000°C o CCTO apresenta estrutura organizada a médio e longo alcance, pois no MEV é visto a formação de estruturas geométricas mais organizadas [14].

Pode ser visto uma relação direta em todas as caracterizações, principalmente quando comparado o raio x com o UV-Vis. De certa forma fica difícil essa visualização da organização através do raio x e UV-Vis, porém na microscopia eletrônica de varredura fica bem evidente a organização estrutural das amostras calcinadas nas mais elevadas temperaturas. A 1000°C o *band gap* teve um valor de 2,77eV e os picos de difração de raio x dessas amostras se mostraram bem intensos, indicando uma fase cristalina pura. Na imagem do MEV das amostras calcinadas a 1000°C por 2 horas, pode ser visto algumas estruturas com um forma geométrica mais definida, quando comparado com o MEV das amostras aquecidas a 400°C por 2 horas.

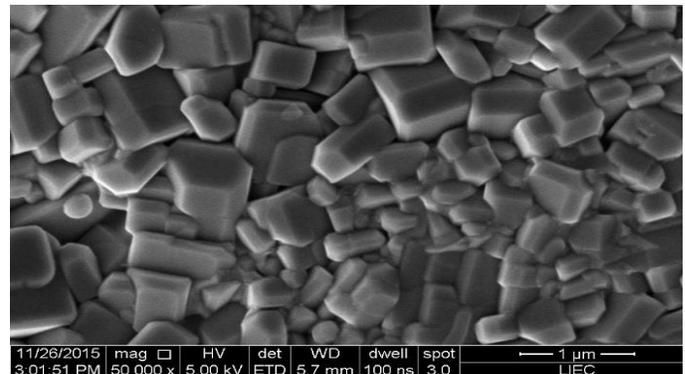


Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura da amostra calcinada a 1000°C.

Todos esses resultados experimentais confirmam o que a literatura propõe, ou seja, os valores correspondentes do *band gap* estão associados à presença de níveis intermediários de energia dentro do *band gap* dos materiais [15][16][17].

Esses níveis de energia são dependentes do grau de ordem e desordem na sua rede cristalina. As baixas temperaturas de calcinação (400°C) leva a existência de fases intermediárias como óxido de cobre (CuO) e dióxido de titânio (TiO_2). Essas fases intermediárias reduzem o valor do *band gap*, portanto, o aumento na organização estrutural leva a uma redução dos níveis intermediários de energia, e conseqüentemente aumento do valor do *band gap*, que está relacionada a outros fatores tais como presença das fases intermediárias, defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, distorções nas ligações, ângulos e diedros, defeitos intrínsecos superficiais ou interfaces dentre outros), que apresentam capacidade de promover a formação de estados intermediários

de energia dentro do *band gap* resultando em uma diminuição do valor [18][19].

Todos esses fatores, como a formação de fases intermediárias e vacâncias de oxigênio estão relacionadas com a temperatura de calcinação, que acaba por gerar uma redução do *band gap*. Essas proposições estão de acordo com os resultados experimentais obtidos [20][21].

Conclusão

Pelos resultados da difração de raio x, pode ser visto que as amostras calcinadas a 400°C por 2 horas, apresentam uma estrutura inicialmente desorganizada, como mostrado pelo raio x, que não pode ser visto padrão de difração, o que possibilita a presença de clusters [TiO₆-TiO₅.V_o**] e o [TiO₆-TiO₆]. Por apresentarem possivelmente uma vacância de oxigênio, facilitam as transições eletrônicas entre a banda de condução (BC) e valência (BV). Essa facilidade nas transições entre as bandas pode ser vista nos valores do *band gap*, na qual as amostras calcinadas a 400°C por 2 horas apresentam uma estrutura desorganizada a longo alcance, como mostrado pelo raio x, resultando em baixos valores do *band gap*. Seguindo o mesmo raciocínio e relacionando a organização estrutural com o *band gap*, pode ser visto que a altas temperaturas de calcinação (1000°C), o titanato apresentou uma organização estrutural como visto na difração de raio x, verificando essa mesma organização na microscopia eletrônica de varredura, onde pode ser visto formas geométricas mais definidas. Relacionando essa organização estrutural com o *band gap* pode ser visto que houve um aumento do valor, indicando que houve uma organização estrutural, reduzindo a presença das vacâncias de oxigênio [TiO₆-TiO₅.V_o**].

Com base em todos os experimentos e relatos propostos pela literatura, pode ser verificado que existe uma relação entre a cristalinidade e o *band gap*.

Referências

- [1] Bochu, B., Deschizeaux, M. N., Joubert, J. C., Collomb, A., Chenavas, J., & Marezio, M. (1979). Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérowskites isotopes de [CaCu₃](Mn₄) O₁₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 29(2), 291-298.
- [2] Polliotto, V., Albanese, E., Livraghi, S., Pacchioni, G., & Giamello, E. (2017). The photoactive nitrogen impurity in nitrogen-doped zirconium titanate (N-ZrTiO₄): a combined electron paramagnetic resonance and density functional theory study. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), 13062-13071.
- [3] Kouassi, S. S., Sagou, J. P. S., Autret-Lambert, C., Didry, S., & Lethiecq, M. (2017). Dielectrics Properties and Temperature Dependence of Electron Spin Resonance of Doped Molybdenum CCTO. *Advances in Materials*, 6(5), 57.
- [4] Pandirengan, T., Arumugam, M., Durairaj, M., & Kannan, G. (2016). Phase Investigation and Multi Objective Optimization of Dielectric Behaviour of Bismuth Titanate-Calcium Copper Titanate Nanocomposites Using Grey Relational Grade Analysis. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 69(10), 1819-1832.
- [5] Mao, J., Zhou, T., Zheng, Y., Gao, H., Liu, H., & Guo, Z. (2018). Two-dimensional nanostructures for sodium-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A*.
- [6] Sun, Q., Gu, Q., Zhu, K., Jin, R., Liu, J., Wang, J., & Qiu, J. (2017). Crystalline Structure, Defect Chemistry and Room Temperature Colossal Permittivity of Nd-doped Barium Titanate. *Scientific Reports*, 7, 42274.
- [7] M. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor. (1967) U.S. Pat. nº 3 330 697.
- [8] D.L. Wood, J. Tauc, "Weak absorption tails in amorphous semi- conductors", *Physical Review B*, 5, (1972) 3144-3151.
- [9] Chi, Q., Sun, J., Zhang, C., Liu, G., Lin, J., Wang, Y., ... & Lei, Q. (2014). Enhanced dielectric performance of amorphous calcium copper titanate/polyimide hybrid film. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(1), 172-177.
- [10] Catalano, M. R., Cucinotta, G., Schilirò, E., Mannini, M., Caneschi, A., Lo Nigro, R., ... & Malandrino, G. (2015). Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) Synthesis of Heteroepitaxial Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ Films: Effects of Processing Conditions on Structural/Morphological and Functional Properties. *ChemistryOpen*, 4(4), 523-532.
- [11] Turky, A. O., Rashad, M. M., Zaki, Z. I., Ibrahim, I. A., & Bechelany, M. (2015). Tuning the optical and dielectric properties of calcium copper titanate Ca_xCu_{3-x}Ti₄O₁₂ nanopowders. *RSC Advances*, 5(24), 18767-18772.
- [12] Rodriguez, E. F., Xia, F., Chen, D., Hollenkamp, A. F., & Caruso, R. A. (2016). N-doped Li₄Ti₅O₁₂ nanoflakes derived from 2D protonated titanate for high performing anodes in lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(20), 7772-7780.
- [13] Zhou, Z. X., Wang, L. N., Li, Z. Y., He, S. G., & Ma, T. M. (2016). Oxidation of SO₂ to SO₃ by cerium oxide cluster cations Ce₂O₄⁺ and Ce₃O₆⁺. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(22), 3843-3848.
- [14] Suzuki, M., Tsuchiya, T., & Akedo, J. (2017). Effect of starting powder morphology on film texture for bismuth layer-structured ferroelectrics prepared by aerosol deposition method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(6S1), 06GH02.
- [15] Sczancoski, J. C., Li, M. S., Mastelaro, V. R., Longo, E., & Cavalcanti, L. S. (2017). Morphology Powders Synthesized and Optical by the Properties Coprecipitation of SrWO₄ and Polymeric Precursor

- Methods. Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application, 131.
- [16] Lei, M., Ye, C. X., Ding, S. S., Bi, K., Xiao, H., Sun, Z. B., ... & Wang, Y. G. (2015). Controllable route to barium molybdate crystal and their photoluminescence. *Journal of Alloys and Compounds*, 639, 102-105.
- [17] Linaburg, M. R., McClure, E. T., Majher, J. D., & Woodward, P. M. (2017). Cs_{1-x}Rb_xPbCl₃ and Cs_{1-x}Rb_xPbBr₃ Solid Solutions: Understanding Octahedral Tilting in Lead Halide Perovskites. *Chemistry of Materials*, 29(8), 3507-3514.
- [18] Zhang, Z., Denis, S., Lebert, B. W., Bertran, F., Le Fèvre, P., Taleb-Ibrahimi, A., ... & Baptiste, B. (2017). Superconductivity, pseudo-gap, and stripe correlations in high-Tc cuprates. *Physica B: Condensed Matter*.
- [19] Zhu, H., Liu, A., Liu, G., & Shan, F. (2017). Electrospun p-type CuO nanofibers for low-voltage field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 111(14), 143501.
- [20] Ohwaki, T., Saeki, S., Aoki, K., & Morikawa, T. (2015). Evaluation of photocatalytic activities and characteristics of Cu-or Fe-modified nitrogen-doped titanium dioxides for applications in environmental purification. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(1S), 01AA05.
- [21] Jokanović, V., Čolović, B., Nenadović, M., Trajkovska Petkoska, A., Mitrić, M., Jokanović, B., & Nasov, I. (2016). Ultra-high and near-zero refractive indices of magnetron sputtered thin-film metamaterials based on Ti_xO_y. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016.