

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ESPECTRO VIBRACIONAL E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS TITANATOS DE LANTÂNIO $\text{LaTiO}_{3+\delta}$

Palavras-Chave: TITANATOS, MATERIAIS AVANÇADOS, DIFRAÇÃO DE RAIOS-X,
ESPECTROSCOPIA RAMAN

Autores:

NATÁLIA PINCELLI WESTIN

Prof. Dr. EDUARDO GRANADO MONTEIRO DA SILVA

Departamento de Eletrônica Quântica, IFGW, UNICAMP

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais é uma peça-chave na evolução dos dispositivos eletrônicos modernos. Em meio a este vasto campo de pesquisa, comportamentos inesperados desafiam as teorias mais tradicionais, criando novas visões sobre o que já foi descoberto. É neste cenário que se insere este trabalho, que pretende investigar compostos da forma $\text{LaTiO}_{3+\delta}$, onde $0 \leq \delta \leq 0,5$. Esta pequena alteração na quantidade de oxigênio pode gerar grandes mudanças na estrutura e comportamento observados no material

O caso mais almejado é aquele em que $\delta = 0$, ou seja, o nominal LaTiO_3 . A primeira tentativa de síntese reportada deste composto data de 1954^[1], e sua estrutura permaneceu discrepante entre vários estudos até meados dos anos 80^[2]. Mesmo em 2020^[3], comportamentos relativos ao material (como a origem de seu ordenamento orbital) ainda são fortemente debatidos.

Assim como este, muitos materiais no estado sólido são compostos por átomos que tendem a assumir uma configuração que minimize sua energia. A consequência desta tendência são arranjos geométricos e periódicos, como o ilustrado na figura ao lado. As características gerais dessas formações podem ser entendidas através da simples análise do que chamamos de célula unitária. São as simetrias (ou ausência delas) e dimensões nestas células que ditarão tanto os resultados das medidas de difração de raios-X (DRX) quanto na espectroscopia Raman.

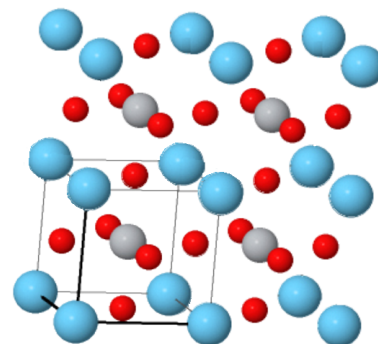
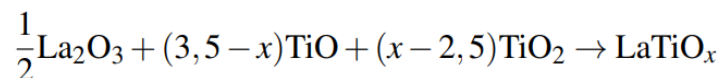


Figura 1: Exemplo de estrutura cristalina e célula unitária; neste caso, cúbica. (Fonte: ICSD, adaptado)

METODOLOGIA

A síntese do material é realizada através de uma reação em estado sólido, onde os reagentes iniciais em forma de pó são misturados e aquecidos. Sua forma é dada abaixo:



Devido à tendência de hidratação, o reagente La_2O_3 é pré-aquecido antes de ser acrescentado aos demais. Artigos que reportam sínteses do material sugerem que o procedimento ocorra a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [2],[4], mas já obtivemos resultados satisfatórios a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, como deve haver controle sobre a quantidade de oxigênio, é de extrema importância que o processo não tenha contato com o ar. Para isso, os reagentes foram selados em vácuo.

A estrutura do material formado é então obtida através da técnica de difração de raios-X. A geometria experimental utilizada foi a de Bragg-Brentano, e se encontra ilustrada de modo simplificado na Fig. 2. A primeira amostra foi medida em um difratômetro de bancada, Bruker D2, no próprio grupo, e as demais em um Bruker D8, disponível no Laboratório Multiusuários do IFGW (Lamult). Em ambos os casos a fonte de raios-X é um tubo com ânodo de cobre, com linha de emissão característica de $1,541\text{ \AA}$ / $8,047\text{ keV}$ ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$).

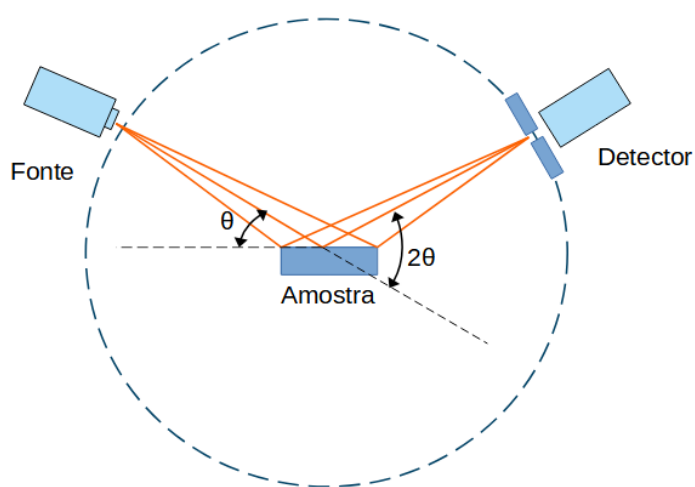


Figura 2: Esquemático da geometria experimental utilizada.

A análise de dados, por sua vez, é realizada computacionalmente via método de Rietveld. Este consiste na modificação de parâmetros da amostra (distâncias atômicas, por exemplo), ambiente (como temperatura) e equipamento, de modo a obter um conjunto que resulte em um padrão teórico próximo ao medido. O software usado para isso foi o GSAS-II [5].

Por fim, medidas de magnetização permitem determinar o valor de δ através de comparações com a bibliografia, dada a sua forte dependência. Estas medidas são realizadas através de um susceptômetro SQUID, mantendo um campo magnético constante e variando a temperatura. As medidas em Raman ainda não foram iniciadas, mas seu entendimento teórico já foi adiantado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira parte deste trabalho consistiu em uma revisão bibliográfica acerca dos métodos de síntese já utilizados para este composto e similares. Com isso, o passo seguinte é adaptar os métodos com êxito aos equipamentos disponíveis no laboratório. Ao todo, três tentativas de

obtenção foram realizadas, e o período de suspensão das atividades presenciais levou a maiores estudos envolvendo as técnicas experimentais utilizadas, particularmente a difração de raios-X.

As duas primeiras tentativas práticas não fizeram uso de atmosfera controlada e do reagente TiO, objetivando apenas testes e a obtenção da forma mais oxidada do composto, o LaTiO_{3.5}. Na primeira o resultado foi distinto do esperado, pois um erro na estequiometria dos reagentes levou à formação de um outro composto, o La₄Ti₉O₂₄. Estudado devido a características óticas [6] e dielétricas [7], sua estrutura mais complexa foi resolvida apenas em 1995, com o uso de radiação síncroton [8]. Com base nos dados daquele estudo, um refinamento foi realizado, cujo gráfico se encontra na Fig. 3. Além da fase já mencionada, também há uma parcela de TiO₂, um dos reagentes utilizados.

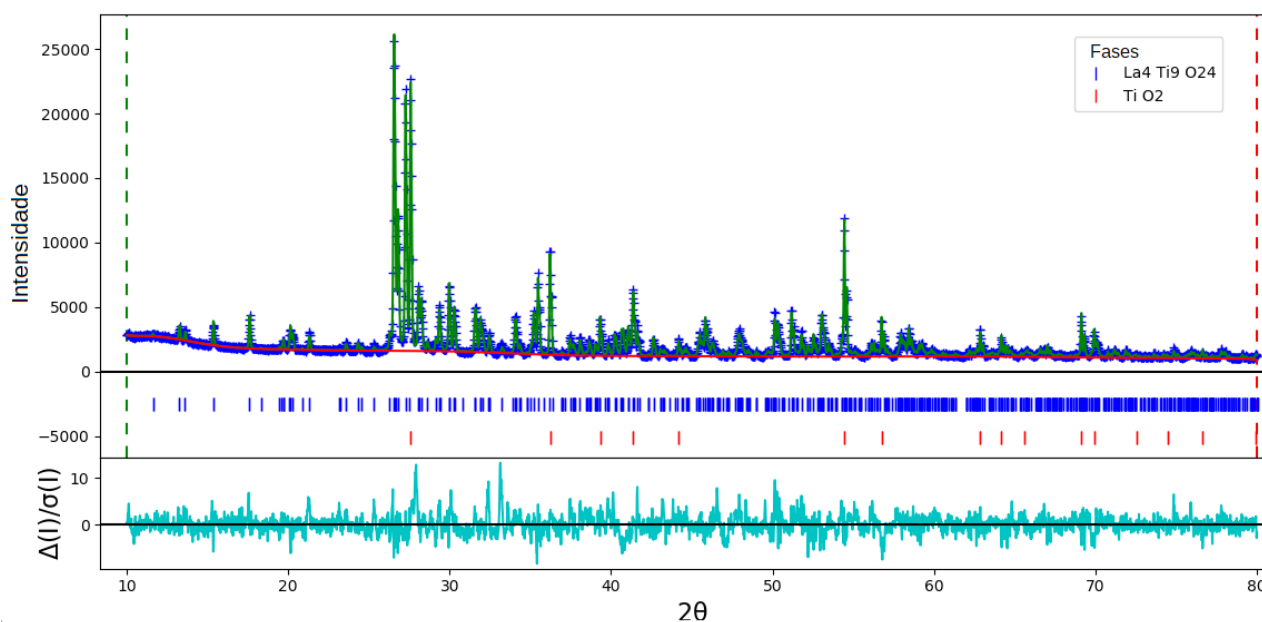


Figura 3: Refinamento Rietveld com os resultados da primeira amostra. As cruces azuis representam os dados medidos, a linha verde, a função calculada; os traços mostram as posições dos picos de cada uma das fases e, abaixo, em azul, a diferença entre o medido e calculado.

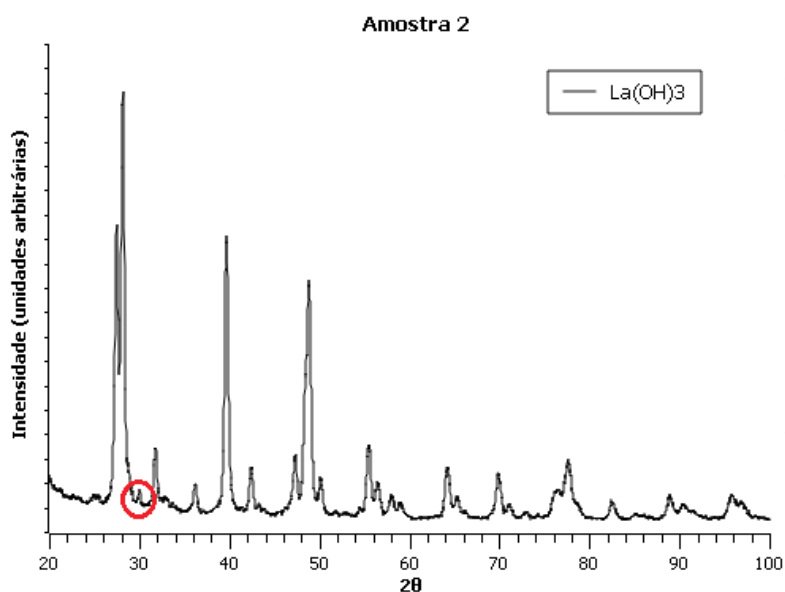


Figura 4: Medida de DRX da segunda amostra.

A segunda tentativa foi realizada abaixo da temperatura usual (1100 °C ao invés de 1200 °C). Com isso, as medidas de DRX apontaram uma formação ínfima da fase esperada, cujo maior pico se encontra circulado em vermelho na Fig. 4. A maior parcela do produto final foi La(OH)₃, confirmando a propensão à formação deste hidróxido. Este resultado também está de acordo com a bibliografia, de onde a temperatura mínima sugerida para uma boa formação do LaTiO_{3.5} é de 1200 °C [9].

A terceira e última tentativa fez uso do processo de selagem a vácuo. Por causa deste, não foi possível alcançar a temperatura prevista na literatura, uma vez que para este procedimento é utilizado quartzo, que pode fundir durante o processo. Ainda assim, o composto se formou com êxito, e sem a existência de fases extras^[4] que deveriam surgir caso a oxigenação fosse superior a $\delta = 0,20$. A confirmação foi realizada com a medida de DRX mostrada na Fig. 5.

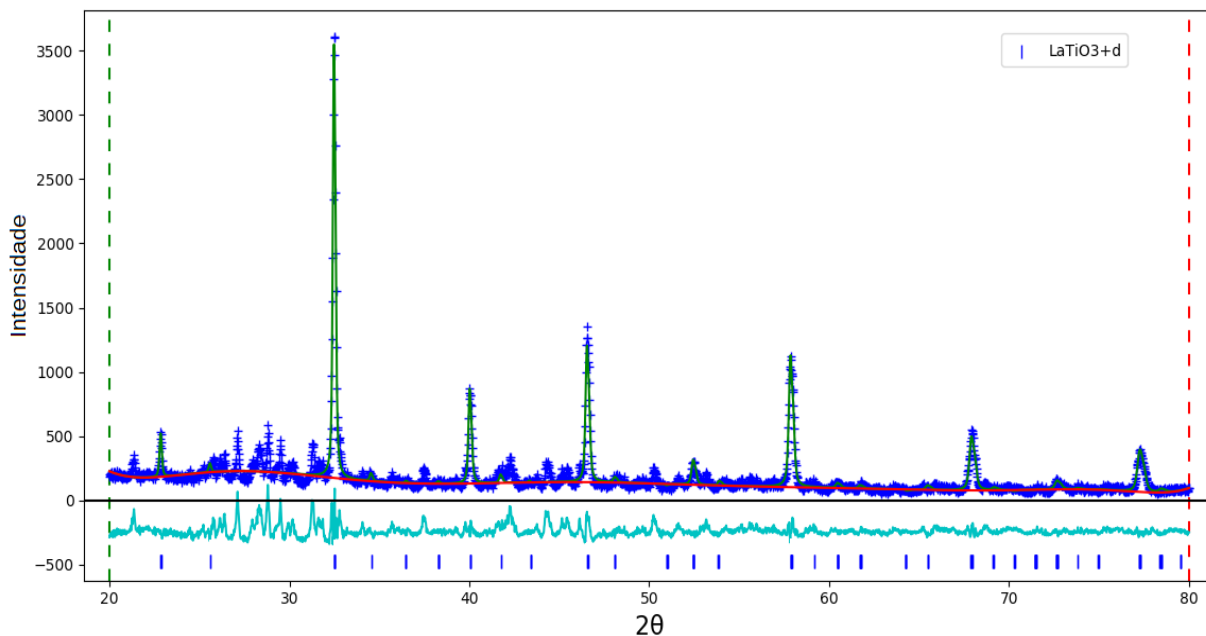


Figura 5: Refinamento da terceira amostra, com uma fase de LaTiO_3 .

A estrutura é classificada como uma perovskita ortorrômbica, cujas dimensões da célula unitária obtidas foram $a = 5,52521(2) \text{ \AA}$, $b = 5,5187(6) \text{ \AA}$ e $c = 7,8144(4) \text{ \AA}$. Em contraste com o refinamento anterior, onde a distinção entre os dados medidos e calculados é cerca de 100 vezes menor que as intensidades medidas, há aqui uma diferença notável, em particular no entorno de $2\theta = 30^\circ$. Isso pode indicar possível contaminação ou apenas uma reflexão pelo porta-amostra durante a medida. A não formação de outras fases já observadas para $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ e a medida de magnetização realizada sugerem um excesso de oxigênio no intervalo $0,08 \leq \delta \leq 0,20$.

CONCLUSÕES

Este trabalho consistiu em uma revisão bibliográfica focada nos métodos experimentais e análises de dados relacionadas à técnica de difração de raios-X. Esta ferramenta foi primordial nas identificações dos primeiros compostos obtidos nas tentativas de síntese, permitindo o entendimento dos processos ocorridos e aprimoramento das técnicas utilizadas.

Com as tentativas de síntese, foi possível em primeiro lugar confirmar a importância do aquecimento prévio do reagente La_2O_3 , e com temperaturas abaixo das sugeridas na bibliografia. Da mesma forma, o composto $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ foi acidentalmente obtido com tempo inferior ao utilizado em sua produção proposital. Por fim, a última tentativa, realizada com mais tempo e menor temperatura que o usual, promete bons resultados. Desse modo, o caminho para a obtenção do

composto em nosso grupo se encontra bem delimitado, prosseguindo para que seja possível em breve tentar diminuir o acréscimo δ no oxigênio e eventualmente encontrar formas de modificá-lo.

AGRADECIMENTOS

Este projeto teve o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo 2020/06701-4.

Além disso, contou com a preciosa colaboração do doutorando Rodolfo Tartaglia e do técnico Fernando Mattos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] KESTIGIAN, Michael e WARD, Roland, The Preparation of Lanthanum Titanium Oxide, LaTiO₃. **J. Am. Chem. Soc.** v. 76, p. 6027, 1954
- [2] MACLEAN, David. *et al*, Crystal Structures and Crystal Chemistry of the RETiO₃ Perovskites: RE= La, Nd, Sm, Gd, Yr". **J. of Solid State Chem.** v. 30, p. 35–44, 1979
- [3] ZHANG *et al*, Origin of orbital ordering in YTiO₃ and LaTiO₃, **Physical Review B**, v.102, 2020
- [4] LICHTENBERG F. *et al*, Phase diagram of LaTiO_x: from 2D layered ferroelectric insulator to 3D weak ferromagnetic semiconductor". **Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter** v. 82, p. 211–214, 1991
- [5] B. H. TOBY e R. B. VON DREELE, **J. Appl. Cryst.** v. 46, p. 544-549, 2013
- [6] INOUE, H. *et al*, Effect of substituting Al₂O₃ and ZrO₂ on thermal and optical properties of high refractive index La₂O₃-TiO₂ glass system prepared by containerless processing, **Optical Materials**, v.33, p. 1853-1857, 2011
- [7] LIU e LIN, Effects of glass additions on microstructure and microwave dielectric properties of La₄Ti₉O₂₄ ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, v. 92, p. 98-103, 2005
- [8] RUSSELL *et al*, The structure of La₄Ti₉O₂₄ from synchrotron X-ray powder diffraction. **J. of Phys. and Chem. of Solids** v. 56, p. 1297–1303, 1995
- [9] KIM, H. *et al*, Formation of La₂Ti₂O₇ Crystals from Amorphous La₂O₃-TiO₂ Powders Synthesized by the Polymerized Complex Method, **Korean J. Chem. Eng.**, v. 21, p. 970-975, 2004