

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
ENGENHARIA MECÂNICA

LEANDRO DIOT BERTARELLI

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR REFINAMENTO RIETVELD DE
CERÂMICAS DE BaTiO_3 SUBSTITUIDAS POR ÍONS DE MANGANÊS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CORNÉLIO PROCÓPIO
2017

LEANDRO DIOT BERTARELLI

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR REFINAMENTO RIETVELD DE
CERÂMICAS DE BaTiO_3 SUBSTITUIDAS POR ÍONS DE MANGANÊS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina Física de materiais, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo

CORNÉLIO PROCÓPIO
2017



**Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Cornélio Procópio
Departamento Acadêmico de Mecânica
Curso de Engenharia Mecânica**



FOLHA DE APROVAÇÃO

Leandro Diot Bertarelli

Caracterização estrutural por Refinamento Rietveld de cerâmicas de BaTiO₃ substituídas por íons de manganês.

Trabalho de conclusão de curso apresentado às 13:50hs do dia 14/06/2017, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Mecânico no programa de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo

Prof. Dr. Joao Roberto Sartori Moreno

Prof. Dr. Rogério Akihide Ikegami

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus antes de tudo pela saúde e disposição que me deu durante esse curso.

Agradecer também aos meus pais, pela oportunidade que me proporcionaram de poder cursar engenharia, e apoio sólido na minha vida.

Agradeço especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo pela paciência e instrução.

Agradecer a toda a minha família que sempre me apoiaram de forma positiva.

Aos meus amigos que passaram esse período de faculdade ao meu lado.

Agradecemos aos professores de departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (DFI-UEM) pela disponibilização de seus laboratórios, e aos professores do departamento de Engenharia Mecânica e Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Cornélio Procópio pela disponibilização dos laboratórios para a maioria dos procedimentos.

RESUMO

BERTARELLI, Leandro Diot. **Caracterização estrutural por refinamento Rietveld de cerâmicas de BaTiO₃ substituídas por íons de manganês.** 2017. 47 f
Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação em Engenharia Mecânica.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, 2017.

No processamento de cerâmicas avançadas, tem aumentado o interesse no desenvolvimento de técnicas capazes de processar pós com características físico-químicas ótimas. Utilizando síntese de materiais por solução sólida, difratometria de raios – X, e refinamento Rietveld, é possível sintetizar um material com propriedades amplamente aplicáveis, uma vez que o Refinamento validar a sintetização feita, por meio da análise estrutural. No caso desse trabalho, o objeto do estudo será o BaTi_(1-x)Mn_xO₃ (Titanato de bário com íons substituídos por manganês), material utilizado na produção de sensores de temperatura, aquecedores autocontrolados, relé de partida em motores monofásicos, dentre outras. A partir da solução sólida obtida, é realizada a difratometria de raios – X (DR-X) para identificar as fases da amostra. Para que essa caracterização ocorra da forma mais correta possível, o refinamento Rietveld será utilizado. Além da identificação das fases, também fornece os parâmetros estruturais dos materiais obtidos.

Palavras-chave: Cerâmicas. Difratometria de raios – X. Refinamento Rietveld. Síntese.

ABSTRACT

BERTARELLI, Leandro Diot. **Structural characterization by Rietveld refinement method of manganese-doped Barium titanate.** 2017. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, 2017.

In the advanced ceramics processing, there has been a raise of interest on the development of techniques capable of processing high quality physical-chemical powders. Utilizing solid-solution materials synthesis, x-ray diffraction, and Rietveld refinement method, it is possible to synthesize a material with widely applicable properties, once the Refinement validate the synthesis , by means of structural analysis On this paper, the study subject will be $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (Barium titanate with substituted maganese ions), a material applied on production of termal sensors, self-controlled heaters, starting relays for single phase motors, among others. From the solid solution obtained, it is conducted a x-ray diffraction (X-RD) to identify phases of the sample. For this characterization occurs as correct as possible, the Rietveld refinement will be used. In addition to identifying the phases, also provides the structural parameters of the materials obtained

Keywords: Ceramics. X – ray Diffraction. Rietveld Refinement. Synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Arranjos atômicos de Bravais.....	14
Figura 2 – Representação da célula unitária de uma estrutura Perovskita cúbica ABX_3 centrada no íon B.....	19
Figura 3 – Representação poliedral da Perovskita simples com o cátion A no centro da célula unitária.....	20
Figura 4 – Planos refletindo raios – X.....	22
Figura 5 – Resultado de uma medida de difração com classificação dos picos.	23
Figura 6 – Difractometria de raios – X do $BaTiO_3$ em diferentes temperaturas de calcinação.....	28
Figura 7 – DRX do $BaTi_{(1-x)}Mn_xO_3$ com $x=0,01$ calcinado a $1200^\circ C$	31
Figura 8 – DRX do $BaTi_{(1-x)}Mn_xO_3$ com $x=0,03$ calcinado a $1200^\circ C$	32
Figura 9 – DRX do $BaTi_{(1-x)}Mn_xO_3$ com $x=0,05$ calcinado a $1200^\circ C$	33
Figura 10 – DRX do $BaTi_{(1-x)}Mn_xO_3$ com $x=0,1$ calcinado a $1200^\circ C$	34
Figura 11 – Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra de $BaTi_{(1-x)}Mn_xO_3$ com $x=0,01$ a $1200^\circ C$	35
Figura 12 – Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra de $BaTi_{(1-x)}Mn_xO_3$ com $x=0,03$ a $1200^\circ C$	36
Figura 13 – Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra de $BaTi_{(1-x)}Mn_xO_3$ com $x=0,05$ a $1200^\circ C$	36
Figura 14 – Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra de $BaTi_{(1-x)}Mn_xO_3$ com $x=0,1$ a $1200^\circ C$	37
Figura 15 – Parâmetro de Rede “a” – Simetria Tetragonal – Calcinado a $1200^\circ C$	39
Figura 16 – Parâmetro de Rede “c” – Simetria Tetragonal – Calcinado a $1200^\circ C$	39
Figura 17 – Parâmetro de Rede “a” – Simetria Hexagonal - Calcinado a $1200^\circ C$	40
Figura 18 – Parâmetro de Rede “c” – Simetria Hexagonal - Calcinado a $1200^\circ C$	40
Figura 19 – Gráfico da densidade relacionado com a porcentagem de Manganês para a fase Tetragonal.....	41
Figura 20 – Gráfico da densidade relacionado com a porcentagem de Manganês para a fase Hexagonal.....	41
Figura 21 – Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para duas diferentes regiões.....	42
Figura 22 – Representação da porcentagem de cada fase em relação com o Mn.....	43

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Lei de Bragg.....	22
Equação 2 – Função estrutura tetragonal.....	23
Equação 3 – Função estrutura hexagonal.....	23
Equação 4 – Equação da Base de perfil.....	25
Equação 5 – Função Pseudo-Voigt.....	25
Equação 6 – Função Lorentziana.....	26
Equação 7 – Função da largura a meia altura do pico H.....	26
Equação 8 – Equação de R_{wp}	26
Equação 9 – Equação de R_{exp}	26
Equação 10 – Equação de R_{Bragg}	26
Equação 11 – Equação estequiométrica do $BaCO_3$	27
Equação 12 – Equação estequiométrica do TiO_2	27
Equação 13 – Equação estequiométrica do MnO_2	27
Equação 14 – Soma dos Precursores.....	27
Equação 15 – Equação estequiométrica do $BaCO_3$ para 15g.....	27
Equação 16 – Equação estequiométrica do TiO_2 para 15g.....	27
Equação 17 – Equação estequiométrica do MnO_2 para 15g.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Geometria dos sistemas cristalinos.....	14
Tabela 2 – Sequência de parâmetros a serem refinados.....	30
Tabela 3 – Resultado final de cada amostra e carregado para iniciar a próxima amostra.....	37
Tabela 4 – Parâmetros de rede, densidade e volume para cada Grupo espacial de cada amostra.....	38
Tabela 5 – Porcentagem de fases em cada composição.....	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
1.1	OBJETIVOS.....	11
1.1.1	OBJETIVOS GERAIS.....	11
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
2	ASSUNTO INICIAL.....	13
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA.....	13
2.1.1	REDE DE BRAVAIS.....	14
2.1.2	TIPOS DE REDES DE BRAVAIS.....	15
2.2	SIMETRIAS.....	15
2.2.1	GRUPO DE SIMETRIAS.....	16
2.2.2	GRUPOS PONTUAIS.....	16
2.3	ESTRUTURAS CRISTALINAS MAIS COMUNS.....	17
2.4	ESTRUTURA PEROVSKITA.....	19
3	MÉTODOS E MATERIAIS.....	21
3.1	SÍNTESE POR REAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO.....	21
3.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X	22
3.3	MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD.....	24
3.3.1	REQUERIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	24
3.3.2	O MÉTODO MATEMÁTICO.....	25
3.4	SÍNTESE DAS AMOSTRAS.....	27
3.5	PROCESSO DE REFINAMENTO DE RIETVELD VIA FULLPROF SUITE TOOLBAR.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1	ANÁLISE DE FASES.....	31
4.2	RESULTADO DO REFINAMENTO.....	34
5	CONCLUSÃO.....	44
	REFERÊNCIAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

O método Rietveld, um dos vários métodos utilizados para caracterização estrutural, apresenta diversas vantagens, dentre elas, análises quantitativas e qualitativas de fases a partir de dados de difração de raios – X (DRX). (BORGES, 2013, p.56) Ele informa também sobre alguma variação no volume da célula unitária e posições atômicas que possam justificar qualquer diferença nas propriedades mecânicas. Ele propõe, por meio do método de mínimos quadrados, uma aproximação do difratograma de raios – X simulado com o real obtido experimentalmente. Para essa aproximação, são usadas varias funções de ajustes que ajudam a refinar dados estruturais das fases podendo assim, simular a estrutura de cada fase encontrada.

Amplamente utilizado na engenharia mecânica para caracterização de fases de aços-carbono, aços inoxidáveis, aços austenísticos, etc. Um exemplo disso, é o uso do método para caracterização do aço INOX austenístico, que é destinado para a fabricação de peças que exigem alta resistência à corrosão, tais como válvulas, tubos, recipientes, equipamentos hospitalares e farmacêuticos, peças para a indústria química, petrolífera, têxtil, de laticínios, frigorífica, de tintas, etc. (TSCHIPTSCHIN, PINEDO, 2010, p.1) .Também é indicado para a utilização em ambientes onde exista o ataque de substâncias corrosivas, tais como ácidos sulfúricos, ácidos sulfurosos, banhos clorados, soluções alcalinas, soluções salinas (devido a sua alta resistência à corrosão).

O setor de mineralogia também se utiliza bastante tanto da Difractometria de raios – X, quanto do refinamento. Análise de minérios é importante para o setor metalúrgico e siderúrgico, a fim de melhorar a composição de ligas de aços. (FRONZAGLIA, 1998).

Além da aplicação para aços, o refinamento é bastante utilizado no estudo de cerâmicas do tipo Perovskita, devido à variedade de disposições cristalográficas que originam inúmeras propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, mecânicas e termoelétricas. Entre essas cerâmicas, uma das mais estudadas, senão a mais estudada, o BaTiO₃ (GOMES, 2015).

O Titanato de bário é um dos vários compostos cuja fórmula geral é ABO₃. O primeiro arranjo atômico desse tipo foi encontrado no CaTiO₃, chamado titanato de cálcio. A célula unitária desse material podia ser representada por íons de cálcio nos

vértices do cubo, com átomos de titânio localizados no seu centro e íons de oxigênio centrados nas faces. E essa estrutura cúbica simples recebeu o nome de Perovskita. Posteriormente, foi descoberto que o CaTiO_3 tem estrutura ortorrômbica. (CARRIÓ, 1998) Com o avanço dos estudos, foi descoberto que materiais de estrutura Perovskita possuem estrutura cúbica simples em temperatura ambiente, mas que assumem sua melhor forma em temperaturas elevadas. O BaTiO_3 , por sua vez, em temperatura ambiente, tem a estrutura distorcida para um formato tetragonal, na qual surge uma grande polarização espontânea. Sua constante dielétrica atinge o valor máximo quando ele é aquecido a 1200°C que é a sua temperatura de Curie. Quando é aquecido a uma temperatura maior que essa, a célula unitária se torna cúbica e todos os íons assumem posições simétricas. Seu comportamento ferroelétrico deixa de existir, e sua constante dielétrica diminui ao longo da transição, tornando o BaTiO_3 paraelétrico. (GOTARDO, 2008)

Suas aplicações são variadas. Como material dielétrico para a construção de condensadores cerâmicos e como material piezoelétrico para a construção de microfones e outros transdutores. E o titanato de bário policristalino, é utilizado como material para construção de termistores. (MARQUES, 2006)

No processamento de cerâmicas avançadas, tem aumentado o interesse no desenvolvimento de técnicas capazes de processar pós com características físico-químicas ótimas. Um deles sendo o $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (Titanato de bário dopado com Manganês), largamente aplicado na indústria eletrônica. O componente pode ser encontrado na fabricação de sensores de temperatura, aquecedores autocontrolados, relés de partida em motores monofásicos, dentre outras. O manganês como um eficiente dopante acceptor, melhora tanto as propriedades elétricas quanto as propriedades da microestrutura. Em termístores, ele diminui o tamanho do grão e aumenta a resistividade elétrica perto da temperatura de Curie do BaTiO_3 .

1.1 OBJETIVOS

Esse tópico pretende mostrar quais os objetivos que este estudo pretende obter.

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar e determinar as características estruturais do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ com o auxílio do DRX e do método de refinamento de Rietveld.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são obter amostras de BaTiO_3 com alto nível de pureza e amostras com substituição do Ti por Mn. Também é esperado a caracterização das fases em cada amostra. Com a caracterização, será realizado o refinamento Rietveld, e então inspecionadas as alterações das propriedades estruturais do material, como os parâmetros de rede, a densidade e a quantificação de fases.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo, serão tratados alguns assuntos que servirão de base para compreensão inicial do trabalho.

Primeiramente, será feita uma breve introdução sobre estrutura cristalina, e seus tipos de redes. Depois, será explanado a simetria das estruturas, os tipos de grupos pontuais e espaciais para caracterização de uma estrutura cristalina. Por fim, é comentado brevemente sobre os tipos de estruturas mais comuns, e uma ênfase para a estrutura do material estudado, a Perovskita.

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

A estrutura física dos materiais sólidos depende fundamentalmente do arranjo estrutural de seus átomos, íons ou moléculas. A grande maioria dos materiais utilizados na engenharia, exibem um arranjo geométrico de seus átomos bem definidos. Os átomos que compõem esse arranjo são conhecidos como célula unitária. Uma célula unitária é também definida como a menor porção do cristal que ainda conserva as propriedades originais do mesmo. Ao serem repetidos de forma periódica, nas três dimensões, e de longo alcance, são determinadas como estruturas cristalinas. Para possibilitar o estudo da estrutura interna dos materiais, é necessário a utilização de 7 arranjos atômicos básicos que representam todas as substâncias cristalinas conhecidas. (BRUM, 2015)

SISTEMAS	EIXOS	ÂNGULOS AXIAIS
CÚBICO	$a=b=c$	Todos os ângulos = 90°
TETRAGONAL	$a=b \neq c$	Todos os ângulos = 90°
ORTORRÔMBICO	$a \neq b \neq c$	Todos os ângulos = 90°
MONOCLÍNICO	$a \neq b \neq c$	2 ângulos = 90° e 1 ângulo $\neq 90^\circ$
TRICLÍNICO	$a \neq b \neq c$	Todos ângulos diferentes e nenhum igual a 90°
HEXAGONAL	$a_1=a_2=a_3 \neq c$	3 ângulos = 90° e 1 ângulo = 120°
ROMBOÉDRICO	$a=b=c$	Todos os ângulos iguais, mas diferentes de 90°

Tabela 1 :Geometria dos sistemas cristalino.

Fonte: (CARAM, p.18)

2.1.1 REDE DE BRAVAIS

Estes arranjos definem 7 sistemas cristalinos. Partindo desses sistemas, A.J. Bravais derivou 14 células unitárias, que permitem descrever qualquer estrutura cristalina possível.

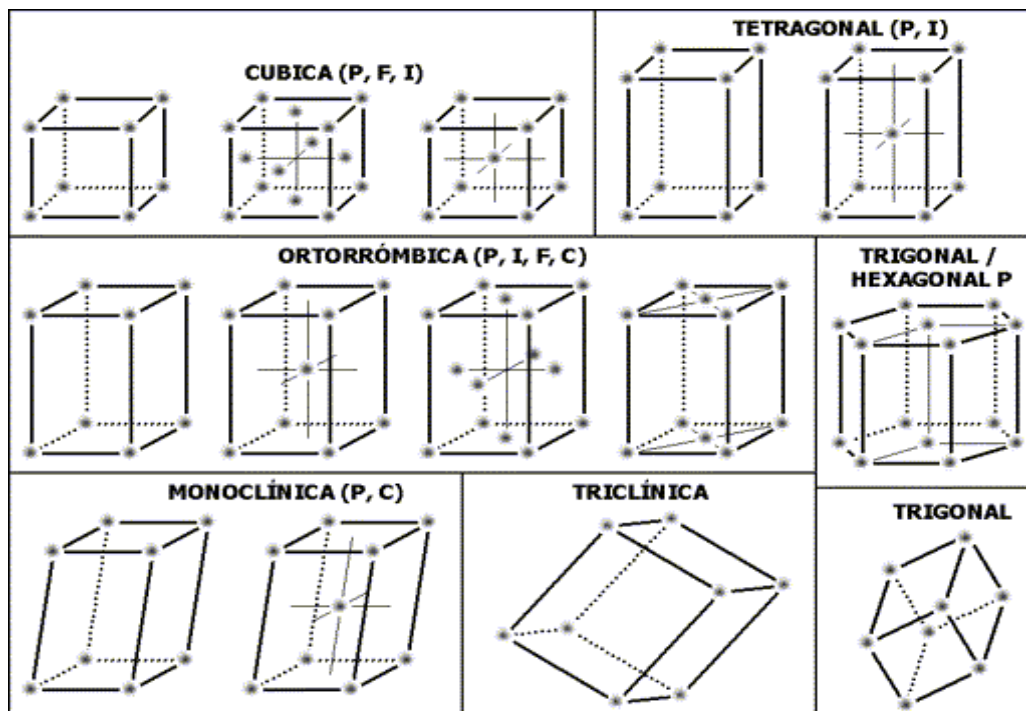


Figura 1: Arranjos atômicos de Bravais.

Fonte: (CARAM, p.2)

Possuem duas definições:

- (a) Uma rede de Bravais é um conjunto infinito de pontos discretos com um arranjo e orientação que aparece exatamente a mesma, independente dos pontos pelo qual a rede é observada.
- (b) Uma rede (tridimensional) de Bravais consiste em todos os pontos com vetores de posição \vec{R} ,

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (1)$$

onde, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são quaisquer três vetores, não todos no mesmo plano e n_1, n_2 e n_3 assume quaisquer valores inteiros.

2.1.2 TIPOS DE REDES DE BRAVAIS

Rede quadrada: invariante sob reflexão nos eixos x e y e para rotação de 90° (rotação de multiplicidade-4).

Rede retangular: é a rede quadrada quando comprimida em uma das direções. Ela perde a simetria de rotação de 90° mas mantém simetria para rotação de 180° (rotação de multiplicidade-2).

Rede retangular centrada: é obtida comprimindo a rede hexagonal; a simetria por rotação de 60° se perde.

Rede oblíqua: rede obtida com qualquer outra escolha de vetores unitários sem nenhuma simetria especial. Ela mantém a simetria por inversão $\vec{r} = -\vec{r}$.

Redes com base: Compõem a maior parte das redes cristalinas que existem na natureza. Para construí-las, começamos com uma rede de Bravais e nos pontos da rede introduzimos uma base (conjunto de átomos, por exemplo), que não possui invariância por rotação espacial.

2.2 SIMETRIAS

Um dos aspectos mais estudados e interessantes da estrutura cristalina é a simetria do sistema.

Na caracterização de uma rede de Bravais, todas as operações rígidas que levam a rede a ela mesma são especificadas. Ao falar sobre operações rígidas, compreende-se que sejam todas as operações que preservam a distância entre os pontos da rede.

Qualquer operação de simetria nas redes de Bravais podem ser compostas por uma operação de translação mais uma operação rígida que mantém ao menos um ponto fixo.

2.2.1 GRUPO DE SIMETRIA

O grupo de simetria de uma rede de Bravais contém os seguintes tipos de operações:

- Translações em vetores da rede de Bravais
- Operações que deixam um ponto fixo
- Operações construídas combinando sucessivamente as duas anteriores.

As operações pontuais pode ser:

- Reflexão em um plano

$$(x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$$

- Inversão

$$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$$

- Rotações em torno de um eixo
- Combinação entre uma rotação e uma inversão.

2.2.2 GRUPOS PONTUAIS

Qualquer cristal pode ser descrito por uma combinação particular dos elementos de simetria pontuais. Para que isso seja validado, algumas condições precisam ser satisfeitas:

- Se duas operações de simetria são aplicadas sucessivamente, o resultado deve ser elemento de simetria do grupo: $A \otimes E = C$;

- Três (ou mais) operações de simetria sucessivas devem ser associativas:
 $(A \otimes B) \otimes C = A \otimes (B \otimes C)$;
- Existe um elemento de identidade E, correspondendo a nenhuma operação ou a uma rotação de 360°: $A \otimes E = A$;
- Para cada elemento de simetria A existe um elemento de simetria inverso, A^{-1} , tal que: $A \otimes A^{-1} = E$.

Esse grupo de condições definem um grupo.

Grupo Pontual: Podemos classificar as redes de Bravais utilizando as operações de simetria que mantêm um ponto fixo e assumindo que os outros têm simetria esférica. São sete sistemas:

Cúbica (3), tetragonal (2), ortorrômbica (4), monoclinico (2), triclínico (1), trigonal (1), e hexagonal (1).

Grupo Espacial: Ao associar o grupo pontual com operações de translação, obtemos 14 grupos espaciais.

2.3 ESTRUTURAS CRISTALINAS MAIS COMUNS

A seguir, será apresentada as redes mais comuns de se encontrar na natureza:

Rede cúbica simples: Essa é a estrutura mais simples. Pode ser descrita pelos vetores primitivos \vec{x}, \vec{y} e \vec{z} . Somente o elemento polônio se cristaliza nessa estrutura. O motivo, pode ser pelo fato de ela deixar muitas lacunas e os átomos tenderem ao maior empacotamento possível. Ela é a base para a construção de outras estruturas mais comuns.

Rede cúbica de face centrada: A construção dessa rede se dá colocando um átomo em cada canto do cubo, e um átomo em cada face. O conjunto de vetores primitivos da rede com parâmetros de rede a são:

$$\frac{a}{2}(1,1,0), \frac{a}{2}(1,0,1), \frac{a}{2}(0,1,1)$$

em que a é definido pela distância entre os cantos adjacentes do cubo.

Vários elementos cristalizam-se nessa estrutura. Entre eles, os metais nobres, Cu, Ag, Au, metais de transição, Ni, Pd, Pt e sólidos de gases inertes, Ne, Ar, Kr, Xe.

Rede cúbica de corpo centrado: Essa se forma quando colocado um átomo em cada vértice e mais um átomo no centro do cubo. Os vetores primitivos para uma rede com parâmetro a é

$$\frac{a}{2}(1,1,-1), \frac{a}{2}(-1,1,1), \frac{a}{2}(1,-1,1)$$

da mesma forma que a rede cúbica de face centrada, o parâmetro a é definido pela distância entre os vértices mais próximos do cubo.

Alguns dos elementos que se cristalizam nessa estrutura são alcalinos Na, K, Rb, Li, Cs, os metais ferromagnéticos Cr, Fe, e os metais de transição Nb, V, Ta, Mo, W.

Rede hexagonal: Essa estrutura tem como vetores primitivos

$$(a, 0, 0), \left(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2}, 0\right), (0, 0, c)$$

Nenhum elemento cristaliza nessa estrutura. Sua utilidade vem do fato de ela ser a base para a rede hexagonal compacta.

Rede hexagonal compacta: Esta é a estrutura mais comum entre os elementos. É composta do empilhamento de redes hexagonais compactas bidimensionais. Neste caso, a camada seguinte, a uma distância $c/2$, é empilhada nos interstícios das redes triangulares. Note-se que há seis desses interstícios, mas apenas três deles são utilizados. A camada seguinte é obtida superpondo diretamente com a primeira, a uma distância c . E assim sucessivamente. Para a construção, são utilizados os vetores primitivos da rede hexagonal e acrescenta-se os vetores da base:

$$(0,0,0), \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{c}{2}\right)$$

Não existe nenhuma relação entre a e c . Porém, ao se adotar, os átomos assumirão tal posicionamento que se o raio for expandido para $a/2$, se formará uma estrutura perfeitamente compacta. Alguns dos elementos que se cristalizam nessa estrutura são os metais de transição Re, Zn, Cd, Zr, Y.

Rede do diamante: Também uma das redes mais comuns. É construída a partir de uma rede cúbica de face centrada com uma segunda intercalada e deslocada

$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ a partir da original. Os elementos que se cristalizam nessa estrutura são em maioria semicondutores do grupo IV: C, Ge, Si. (BRUM, 2015)

2.4 ESTRUTURA PEROVSKITA

Compostos que possuem fórmula química similar a ABX_3 (A e B são cátions e X um ânion) são chamados de Perovskita simples. O primeiro composto a ser estudado foi o $CaTiO_3$ (titanato de cálcio), que possui estrutura cúbica de faces centradas. A maioria das Perovskitas são óxidos (ABO_3) ou fluoretos (ABF_3). Entretanto, os óxidos se destacam por possuírem propriedades como ferroeletricidade, supercondutividade, efeito magnetorresistência colossal, condutores iônicos entre outras. Os fluoretos são estudados por possuírem propriedades ópticas, ferroelétricas e antiferromagnéticas. Existem também, Perovskitas cloretos ($ABCl_3$), sulfetos (ABS_3), hifratos (ABH_3), oxinitratos ($LaWO_{0,6}N_{2,4}$) e brometos ($ABBr_3$).

Segue abaixo dois exemplos:

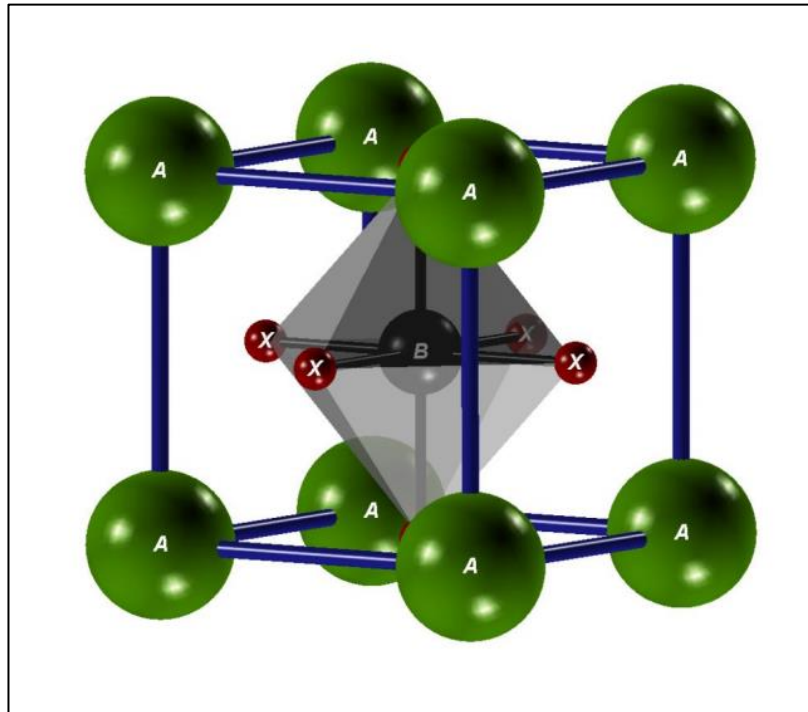


Figura 2: Representação da célula unitária de uma estrutura Perovskita cúbica ABX_3 centrada no íon B.

Fonte: (GOMES, p.22)

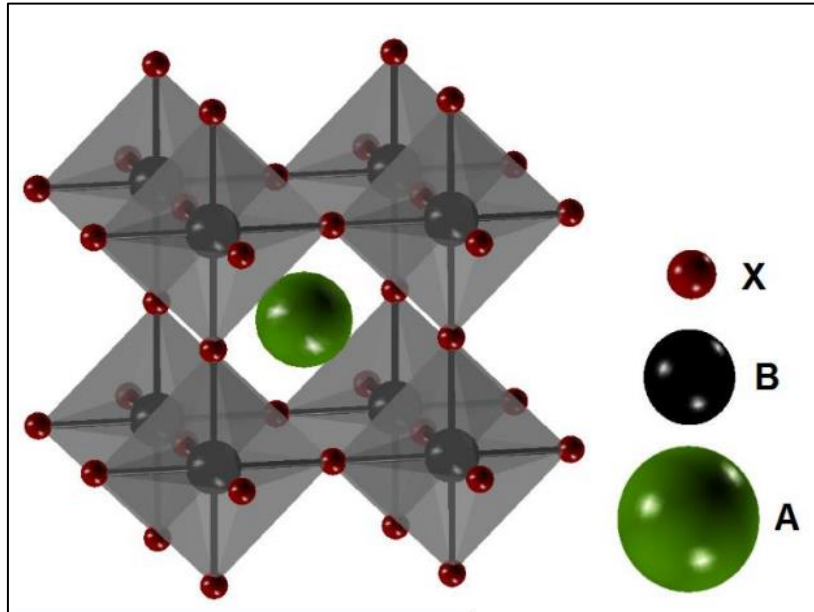


Figura 3: Representação polidradal da Perovskita simples com o cátion A no centro da célula unitária.

Fonte: (GOMES, p.22)

3. MÉTODOS E MATERIAIS

Nessa seção será exposto os conceitos da síntese por reação no estado sólido, difratometria de raios – X, o método de refinamento Rietveld, e também os precursores, produtos e cálculos para sintetização do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

3.1 SÍNTESE POR REAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO

O processo escolhido para este trabalho, foi o processo de reação de estado sólido. Esta síntese consiste na reação entre óxidos e/ou carbonatos através da moagem e tratamento térmico em altas temperaturas. O método possui desvantagens como fases indesejadas, baixa homogeneidade e risco de contaminação durante o processo, mas é largamente utilizado devido ao baixo custo de material de partida, facilidade para fazer em grandes quantidades. (DIAS, 2017)

O processo é bastante simples. Consiste em 3 etapas:

- Mistura e moagem;

A mistura é feita em um recipiente de plástico. Primeiramente se adiciona os precursores, e então, é adicionado água/álcool junto com as esferas de moagem. Após tampado e vedado, o recipiente é colocado dentro de um moinho, e submetido a moagem pelo tempo requisitado de acordo com o material.

- Secagem;

A secagem deve ser feita em uma estufa para evitar qualquer reação de origem térmica que possa vir a ocorrer. Porém, de forma controlada, pode ser feita em fornos micro-ondas sem maiores consequências. Após seco, é feita a calcinação.

- Calcinação.

A calcinação consiste em um tratamento térmico que causa uma reação fisicoquímica. Feito na temperatura adequada, gera o material desejado.

3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X

A técnica de difratometria é muito utilizada no estudo de matérias com estrutura cristalina. Ela funciona basicamente pela difração de ondas eletromagnéticas. Obtendo a partir do registro dessa difração, informações da estrutura cristalina do material.

Devido a essa periodicidade nas estruturas, ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da mesma ordem que os parâmetros de rede podem ser difratados ao serem incididos na rede como diz a lei de Bragg, dada por:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{quando } n=1,2,3\dots \quad (1)$$

Em que θ é o ângulo incidente, d o espaçamento interplanar, e λ o comprimento de onda. (CULLITY, 1978). É válido destacar que sempre que a diferença de caminho for igual a um múltiplo inteiro de λ , haverá interferência construtiva. Essa é a definição da Lei de Bragg. A figura 4 mostra um exemplo de uma difração:

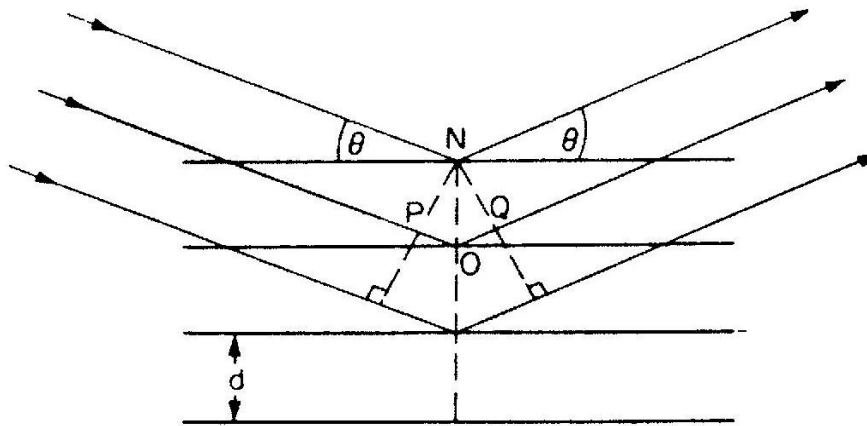


Figura 4: Planos refletindo raios – X.

Fonte: (Grande, 2006)

As direções em que o raio x sofre difração são determinadas pela simetria da estrutura cristalina. Quando a lei de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos, acontecem os picos de alta intensidade. Esses picos são classificados de acordo com o arranjo atômico encontrado dentro do sistema. (PADILHA, 2000). Abaixo um exemplo:

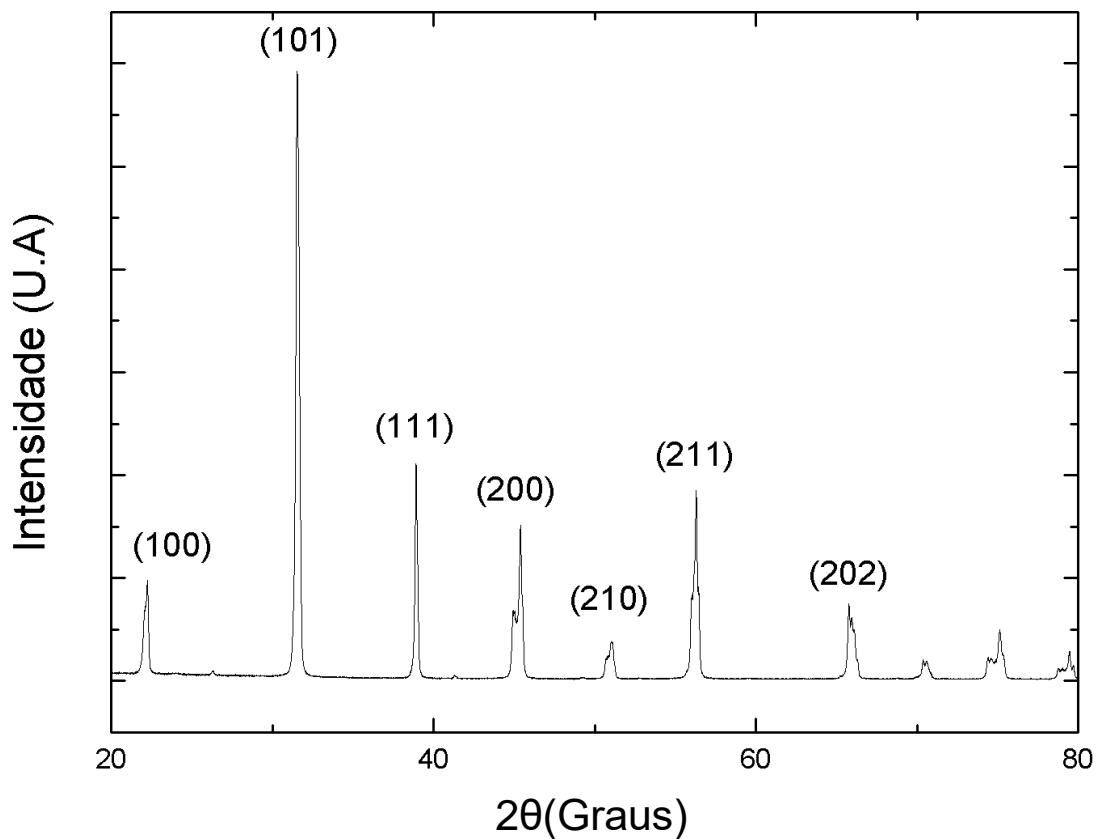


Figura 5: Resultado de uma medida de difração com classificação dos picos.

Fonte: Autoria própria.

Para que ocorra a difração, é preciso a casualidade entre o d , o θ e λ . Os métodos experimentais usados na análise de estruturas cristalinas já foram projetados para que essa condição seja satisfeita. (PADILHA, 2000)

Com o difratograma, se obtém várias informações a respeito da estrutura cristalina do material, como por exemplo, os parâmetros de rede. No objeto e estudo, as duas estruturas aplicadas foram a estrutura tetragonal e a estrutura hexagonal, portanto suas respectivas funções são:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

Em que h , k e l são os índices de Miller, e a , b e c , são os parâmetros de rede. Esses serão futuramente usados para o refinamento e para a classificação estrutural (DIAS, 2017).

3.3 MÉTODO DE REFINAMENTO RIETVELD

O método de Refinamento Rietveld, consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma encontrado em laboratório, procurando amenizar as diferenças entre o teórico e o experimental, utilizando do método matemático dos mínimos quadrados.

O MR define as equações que calcularão as intensidades e formas dos picos da curva teórica.

Por meio de iterações, os parâmetros informados são refinados aos poucos, ajustando assim, à curva teórica.

Esse ajuste pode ser dividido em duas categorias. A primeira, é o refinamento estrutural, também conhecido como refinamento Rietveld. Ele leva em consideração toda a estrutura cristalina do componente estudado. Para se realizar o refinamento, devemos partir de informações de um modelo cristalino (posições atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial) que aproximem das dimensões da estrutura real, pois o padrão de difração calculado, é gerado com base neste modelo.

A segunda categoria, é a de ajuste das posições dos picos difratados, conhecida também por indexação das reflexões de Bragg (IRB). Para realização do mesmo, só é necessário saber os parâmetros de rede e o grupo espacial do composto, suficientes para a indexação dos picos do difratograma. A maior vantagem de utilizar o método de Rietveld para o refinamento de estruturas cristalinas se dá devido a facilidade de se obter informações simultâneas a respeito do material, principalmente quando se trata de materiais mais complexos ou ligas policristalinas.

Uma das funções mais usadas devido aos resultados que ela gera, é a função pseudo-voigt, Ela é a combinação linear das funções gaussianas e lorentzianas.

3.3.1 REQUERIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para realizar o refinamento de Rietveld, três condições devem ser cumpridas:

- O intervalo angular de contagem deve ser grande (ex: $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), para que o método tenha a precisão na determinação dos fatores de temperatura envolvidos;

- O passo angular deve ser pequeno (ex: entre $0,01^\circ$ e $0,02^\circ$), proporcionando boa definição de perfil dos picos difratados e boa definição na determinação de parâmetros que dependem de posição e forma dos picos do difratograma;
- A amostra deve estar bem pulverizada para amenizar o efeito de randomização e orientação preferencial.

3.3.2 O MODELO MATEMÁTICO

Cada reflexão possui um determinado perfil que varia com a posição, altura, largura, forma e área do pico. O método pretende ajustar todos esses parâmetros. Eles se baseiam na equação:

$$y_{ci} = \phi_{ci} S J_h L_{ph} |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (4)$$

Em que, para cada ponto do difratograma, é calculado:

- Uma intensidade y_{ci} que é comparada com a intensidade observada;
- A rugosidade superficial ϕ_{ci} calculada no ponto i ;
- O fator de escala S ;
- O fator de estrutura J_h ;
- Os valores da função de perfil G_{hi} e de assimetria a_{hi} ;
- A função de correção de orientações P_h ;
- A radiação de fundo (background) y_{bi} .

O G_{hi} é uma função que tem por finalidade ajustar os picos dos difratogramas experimentais e teóricos. Como dito anteriormente, a função geralmente utilizada é a pseudo-Voigt, que associa uma função Gaussiana e uma função Lorentziana, resultando num melhor ajuste.

$$pV = \eta L + (1 - \eta) G \quad (5)$$

As variáveis L e G são, respectivamente, as funções de Lorentz e de Gauss.

A variável η remete à fração Lorentziana que é dada por:

$$\eta = NA + NB * 2\theta \quad (6)$$

Em que NA e NB são parâmetros ajustáveis com valores positivos para descrever satisfatoriamente o aumento da característica Lorentziana na forma do pico para altos ângulos de espalhamento.

O ajuste dos picos utiliza também uma função da largura a meia altura do pico H descrita através dos parâmetros refináveis U,V e W:

$$H = (Utg^2\theta + Vtg\theta + W)^2 \quad (7)$$

Com as equações apresentadas, o método de Rietveld altera os parâmetros refináveis de modo a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre intensidades calculadas e observada atinjam um valor mínimo. Esse ajuste progressivo é feito a partir da análise dos parâmetros R_{wp} , R_{exp} , e R_{bragg} . O parâmetro R_{wp} , é analisado para verificar a convergência do processo de refinamento da estrutura sendo expresso da seguinte forma:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left(\frac{\sum_j w_i (y_{oi} - y_j)^2}{\sum_j w_j (y_{oj})^2} \right) \quad (8)$$

O valor esperado a ser obtido é representado pela expressão:

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{(N-P)}{\sum_j w_j (y_{oj})^2} \right]^{1/2} \quad (9)$$

O número de pontos P utilizados durante o refinamento e o número N de parâmetros refinados também são levados em consideração nessa última relação.

Como a intensidade integrada mostra a contribuição ao espalhamento da estrutura cristalina, o parâmetro $R_{Bragg}(\%)$ é analisado para avaliar a qualidade do modelo refinado associado à estrutura cristalina.

$$R_{Bragg} = 100 \left[\frac{(\sum |I_o - I_c|)}{(\sum I_o)} \right] \quad (10)$$

Em que I_o e I_c representam as intensidades observadas e calculadas, respectivamente.

3.4 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

Para a síntese do titanato de bário com substituição por íons de manganês, foi utilizado os precursores, $BaCO_3$ (Carbonato de bário), TiO_2 (Óxido de Titânio) e MnO_2 (Óxido de Manganês). Após realizado os cálculos estequiométricos, obteve-se massas de cada um dos materiais para sintetizar 15g de $BaTi_{(1-x)}Mn_xO_3$. Partiu-se das massas atômicas:

$$BaCO_3 = 137,327 + 12,011 + (3 * 15,999) = 197,335g \quad (11)$$

$$TiO_2 = 47,867 + (2 * 15,999) = 79,865g \quad (12)$$

$$MnO_2 = 54,938 + (2 * 15,999) = 86,936g \quad (13)$$

$$BaCO_3 + TiO_2 + MnO_2 = 364,136g \quad (14)$$

Então calculada a proporção de cada precursor para 15g:

$$BaCO_3 = (15g * 197,335g)/364,136g \quad (15)$$

$$BaCO_3 = 8,1289g$$

$$TiO_2 = (15g * 79,865g)/364,136g \quad (16)$$

$$TiO_2 = 3,2899g$$

$$MnO_2 = (15g * 86,936g)/364,136g \quad (17)$$

$$MnO_2 = 3,5811g$$

Com as proporções prontas, os materiais foram pesados com uma balança de precisão ($\pm 0,0001$), misturados de acordo com os cálculos estequiométricos e depositados em um recipiente com as esferas de zircônia de 10mm de diâmetro, e submetido a moagem no moinho SL 34 durante 24 horas. Ao término, esse material é retirado do recipiente com auxílio de água deionizada e levado para secagem em forno micro-ondas por aproximadamente 30 minutos com objetivo de secar toda água deionizada. Após esse processo, o material é depositado em um cadinho e tratado termicamente (processo chamado de calcinação).

Para que a calcinação seja bem feita, é necessário encontrar a temperatura ótima para a amostra. Então, previamente à calcinação do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$, foram sintetizadas amostras de BaTiO_3 nas temperaturas de 950°C , 1000°C , 1100°C , 1150°C e 1200°C . O difratograma abaixo indica as diferenças nas fases geradas para cada amostra calcinada em temperaturas diferentes:

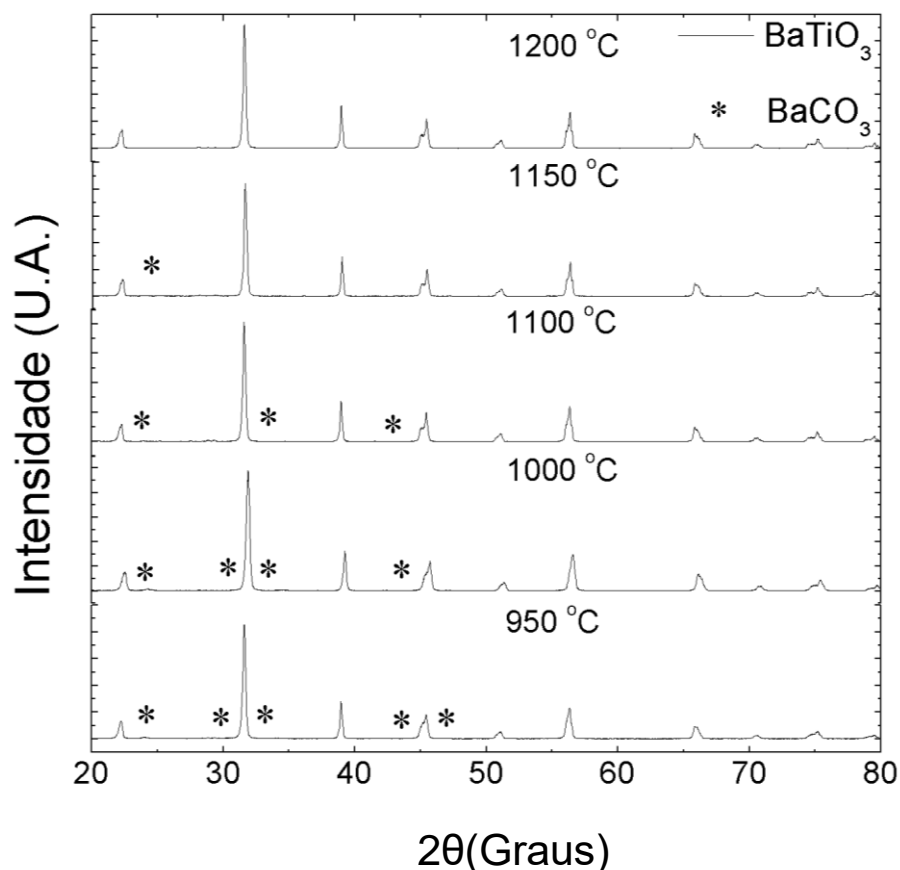


Figura 6: Difratomia de raios – X do BaTiO_3 em diferentes temperaturas de calcinação.

Fonte: Autoria Própria

Como visto na imagem acima, nas menores temperaturas, são encontrados resquícios de BaCO_3 indicados pelos asteriscos. Já nas temperaturas mais altas, essas impurezas não são encontradas com facilidade necessitando provavelmente de uma análise mais minuciosa. Por meio desse experimento, foi concluído que a temperatura ideal para calcinação das amostras é de 1200°C . Nessa temperatura, a calcinação elimina por completo as fases de BaCO_3 , resultando em um material mais puro.

Com a informação da temperatura de calcinação, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico durante 1 hora, gerando assim, o $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Cada amostra preparada, teve a concentração de Mn definida ($x= 0.01, 0.03, 0.05$ e 0.1). Com os cálculos estequiométricos refeitos para cada x , o processo acima descrito foi repetido para cada uma das amostras.

Ao término do procedimento, cada amostra foi submetida à difratometria de raios-X. Os dados foram obtidos por meio de um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-7000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. A tensão no tubo foi de 40kV , a corrente de 30mA e o modo de varredura utilizado foi *Fixed Time*, com intervalo de 10° a 100° , passo de $0,01$ e tempo de 8 segundos. Com os difratogramas, é feita a identificação das fases.

Com auxílio das fichas do banco de dados internacional JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies), o atual ICDD (International Centre for Diffraction Data), a identificação das fases foi feita comparando os picos dos difratogramas com picos do banco de dados. A posição dos picos (ângulo θ , ou distância interplanar após cálculo pela Lei de Bragg) de determinado mineral não deveria mudar, mas na prática pode haver pequenos desvios, principalmente pela variação na sua composição.

3.5 PROCESSO DE REFINAMENTO RIETVELD VIA *FULLPROF SUITE TOOLBAR*.

Primeiramente, é preciso preparar esses difratogramas para que possam ser usados no software *Fullprof Suite Toolbar*. A conversão do difratograma resulta em um arquivo no formato *.dat*. Após o setup do software, um arquivo *.pqr* é gerado e o refinamento será iniciado. Para atingir resultados melhores, existem estratégias a serem adotadas no refinamento. Para o caso estudado, foi adotada a seguinte estratégia:

Sequência.	Parâmetros.
1 ^o	Fator de escala, 2 θ zero
2 ^o	Coeficientes de background.
3 ^o	Parâmetros de rede.
4 ^o	W
5 ^o	η_0 (shape1)
6 ^o	V e U
7 ^o	X
8 ^o	Posições atômicas dos átomos pesados.
9 ^o	Posições atômicas dos átomos leves
10 ^o	Ocupação de sitio.

Tabela 2: Sequência de parâmetros a serem refinados.

Fonte: Casa Grande (2007, p.40)

Essa sequência foi realizada primeiramente com a amostra que possui a menor porcentagem de Manganês. Ao completa-la, se utiliza o próximo difratograma com menor porcentagem de Mn. Uma vez que esse processo é repetido até a última amostra, o refinamento está concluído.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, serão apresentados a identificação das fases encontradas, os resultados do refinamento Rietveld, e mostrar a alteração dos parâmetros de rede devido à substituição do íon Ti por Mn.

4.1 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES

Por meio da difração de raio – X e do refinamento Rietveld realizados nas amostras calcinadas de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$, foi possível fazer uma análise das fases existentes e também a verificação de pureza para cada caso. A identificação das fases foi feita com base na comparação dos DRX's extraídos, com os DRX's do banco de dados mencionados anteriormente:

O gráfico abaixo refere-se ao DRX da amostra com $x=0,01$:

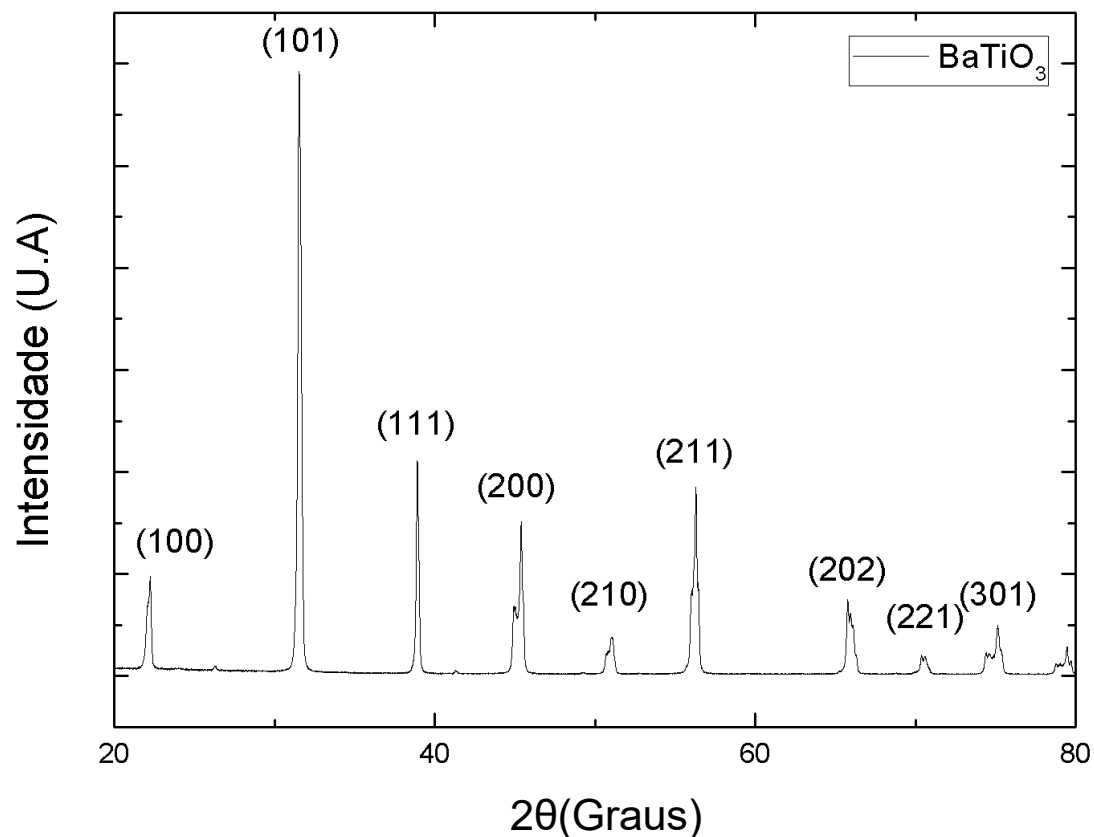


Figura 7: DRX do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ com $x=0,01$ calcinado a 1200°C

Fonte: Autoria Própria

Com a análise de fases, foi possível constatar que a amostra é composta pela fase tetragonal. Não foi identificada nenhuma impureza com impacto significativo nessa amostra. As fichas utilizadas para essa simetria foram 75-0462, 05-0626, 82-1175.

A figura abaixo apresenta a análise de fases do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ com $x=0,03$. A linha principal representa a fase tetragonal enquanto que os asteriscos indicam aonde as fases hexagonais aparecem:

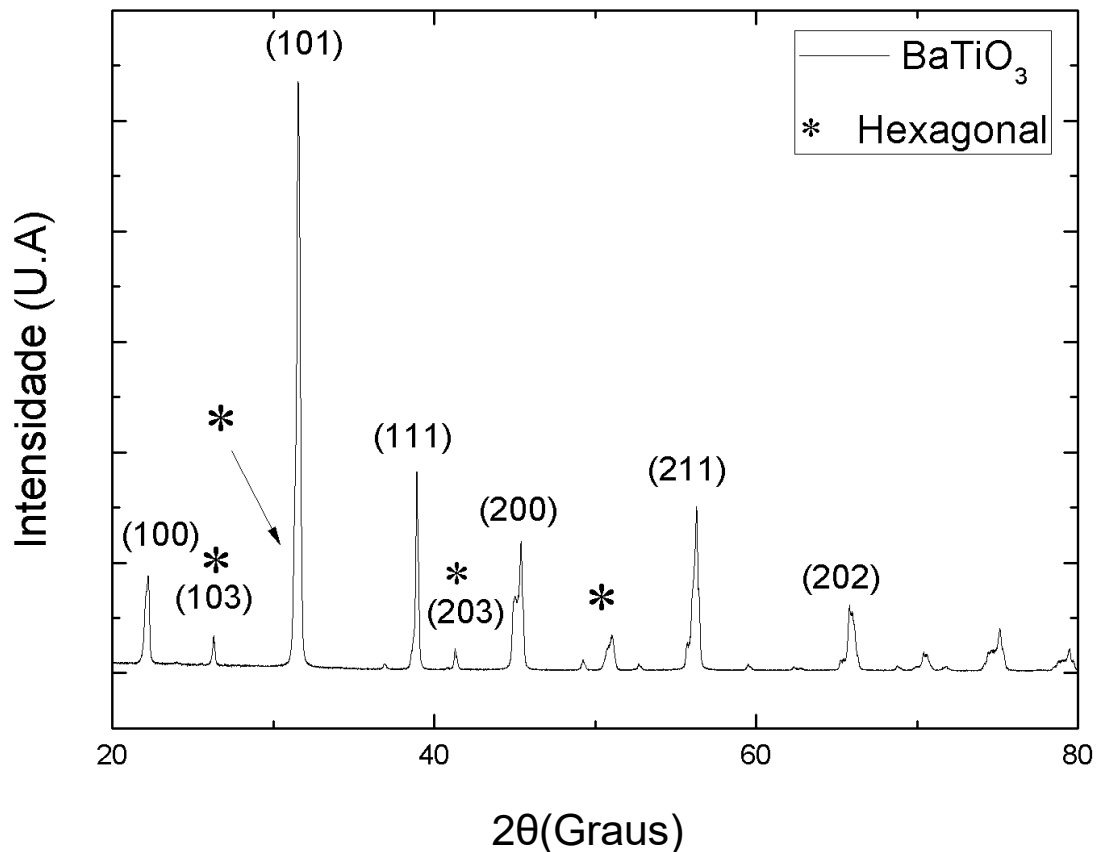


Figura 8: DRX do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ com $x=0,03$ calcinado a 1200°C

Fonte: Autoria própria

Nesse DRX já é possível identificar mais picos que possuem fases hexagonais. A tetragonal ainda é mais vista. Porém pequenos picos de fases hexagonais são encontrados nas laterais dos maiores picos e praticamente em todos os picos menores. As fichas utilizadas foram 75-0462 e 82-1175.

Para a amostra $x=0,05$, a figura 8 informa sobre cada fase predominante em cada pico:

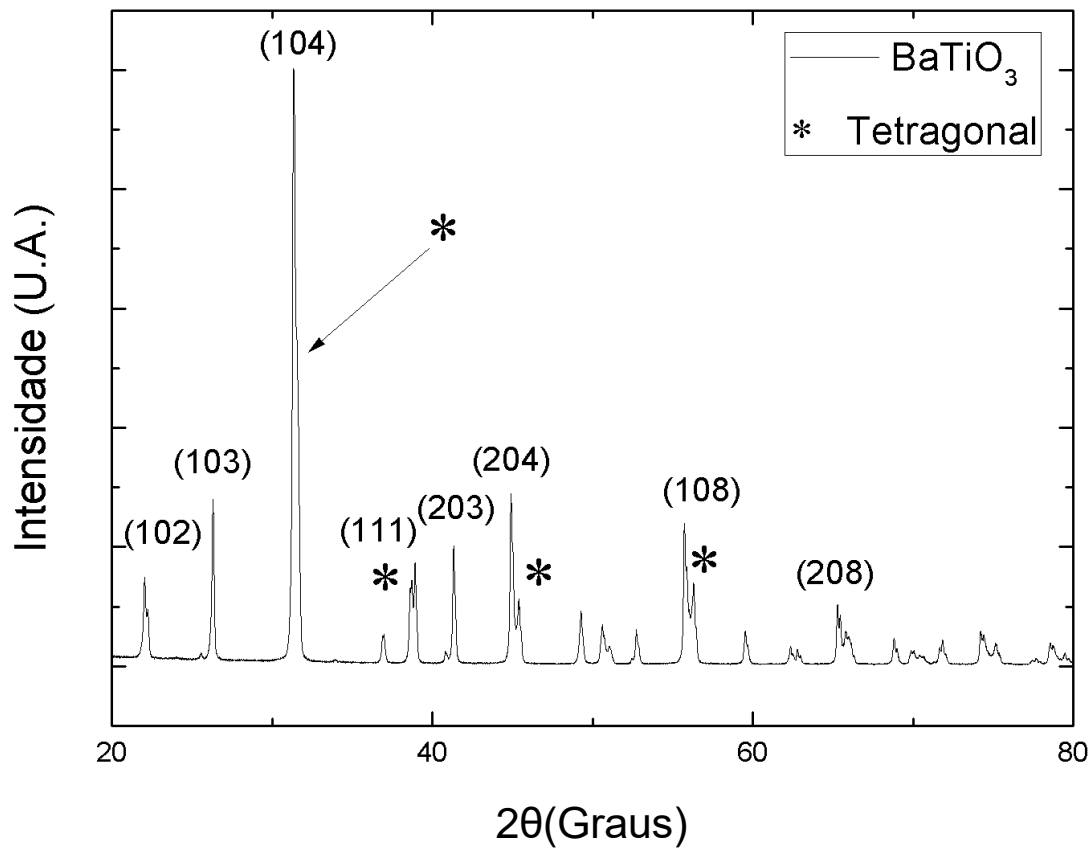


Figura 9: DRX do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ com $x=0,05$ calcinado a 1200°C

Fonte: Autoria própria

Nessa amostra já foi identificada maior formação da fase hexagonal, passando a predominar nos picos. As bases tetragonais, mesmo em menor quantidade, ainda aparecem nas bases dos picos hexagonais. As Fichas utilizadas foram 82-1175 e 05-0626.

Na amostra com $x=0,1$ já não se encontra mais a fase tetragonal. Porém, fora encontrado BaCO_3 ao longo de todo o DRX em formas de pequenos picos, apresentados na figura abaixo:

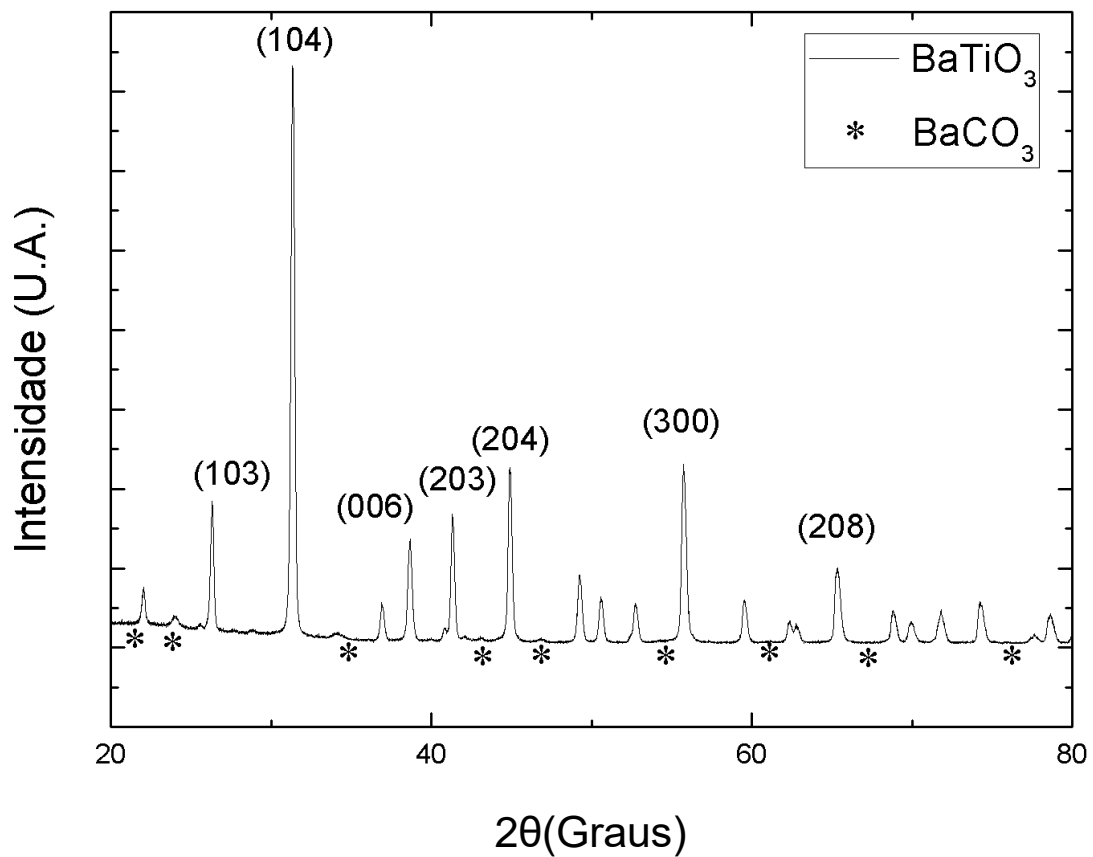


Figura 10: DRX do $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ com $x=0,1$ calcinado a 1200°C

Fonte: Autoria Própria

As fichas utilizadas foram 82-1175, 34-0129 e 44-1487.

4.2 RESULTADOS DO REFINAMENTO

O método de Rietveld trás várias vantagens. Dentre elas, a destacada para esse trabalho é a facilidade de se extrair dados sobre a estrutura do material. Na figura 13, é mostrado o DRX da amostra com $x=0,01$, junto com o refinamento:

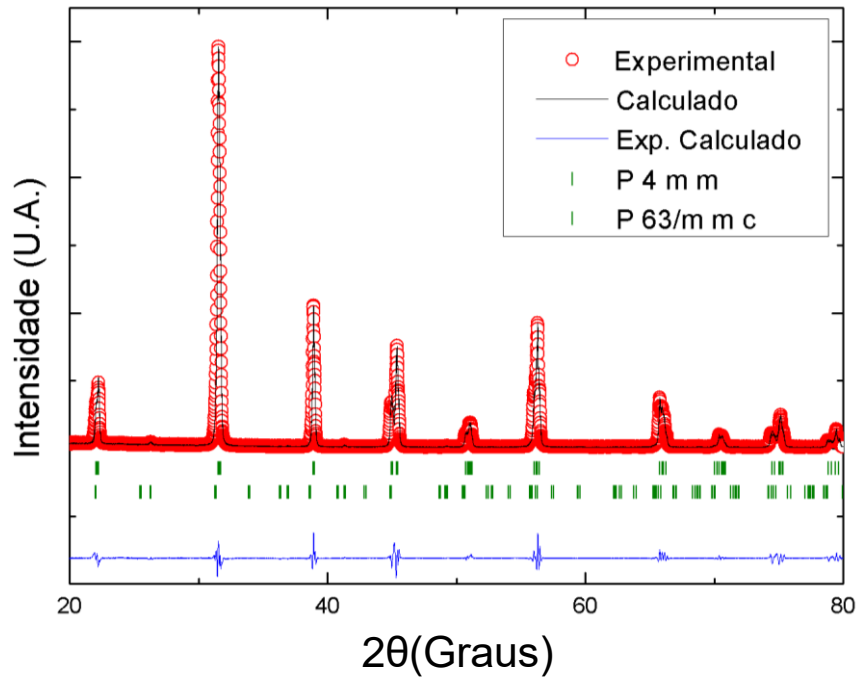


Figura 11: Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ com $x=0,01$ a 1200°C .

Fonte: Autoria Própria

Para o início do refinamento, foram adotadas estruturas previamente estudadas tetragonal e hexagonal. Como pode ser visto na figura acima, o modelo estrutural foi satisfeito, e os valores de R_{wp} , R_{exp} , e χ^2 foram satisfatórios para continuar o refinamento com as outras amostras.

Da mesma forma, a figura 11 mostra que o refinamento satisfaz o difratograma. E é possível notar a formação de novos picos, como visto próximo dos $2\theta=25^\circ$ e $2\theta=42^\circ$.

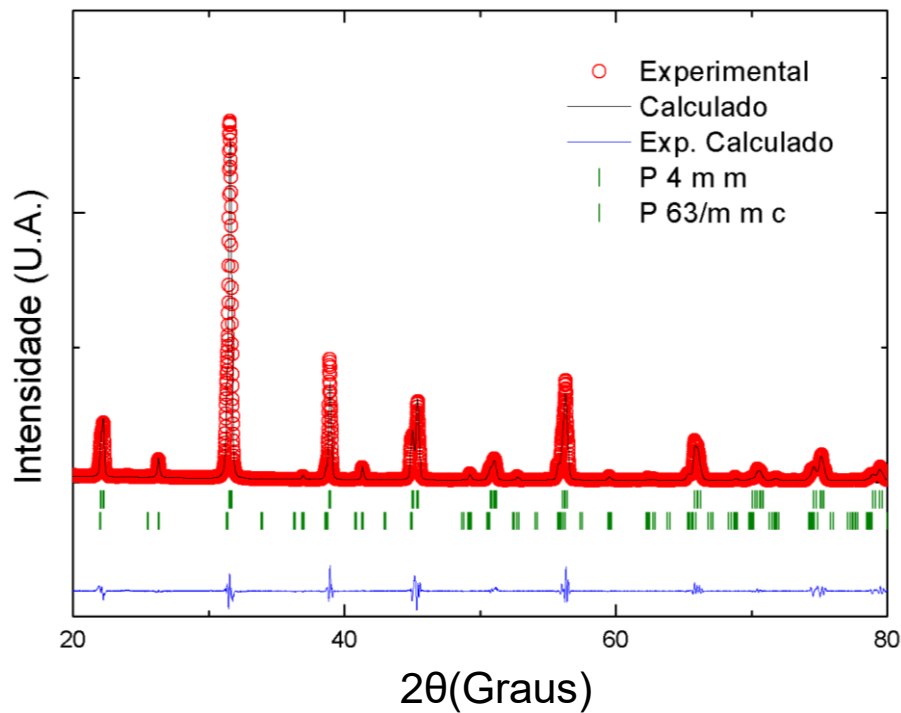


Figura 12: Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ com $x=0,03$ a 1200°C .

Fonte: Autoria Própria

Para a amostra com $x=0,05$ é visível o crescimento dos picos intermediários. Essa etapa do refinamento teve várias complicações e variações dos parâmetros bastante restritas. Por esse motivo, ao encontrar o primeiro valor aceitável de R_{exp} , o refinamento teve continuidade na próxima amostra.

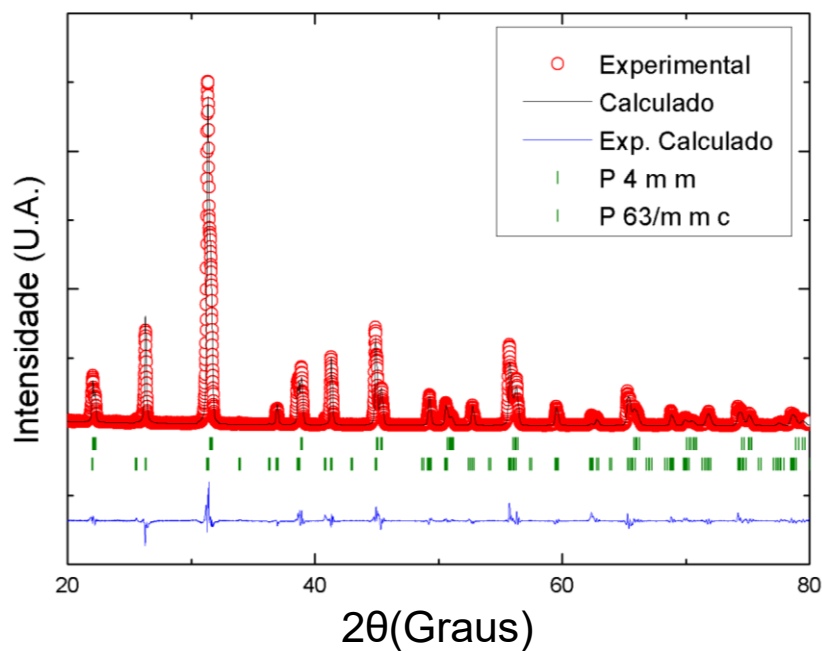


Figura 13: Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ com $x=0,05$ a 1200°C .

Fonte: Autoria Própria

A última amostra refinada, com $x=0,1$ teve menos formação de novos picos. Ainda assim, é possível identificar algumas fases de BaCO_3 como o pico encontrado aproximadamente em $2\theta=23^\circ$. Os valores do refinamento foram satisfatórios e encontra-se predominantemente a estrutura hexagonal.

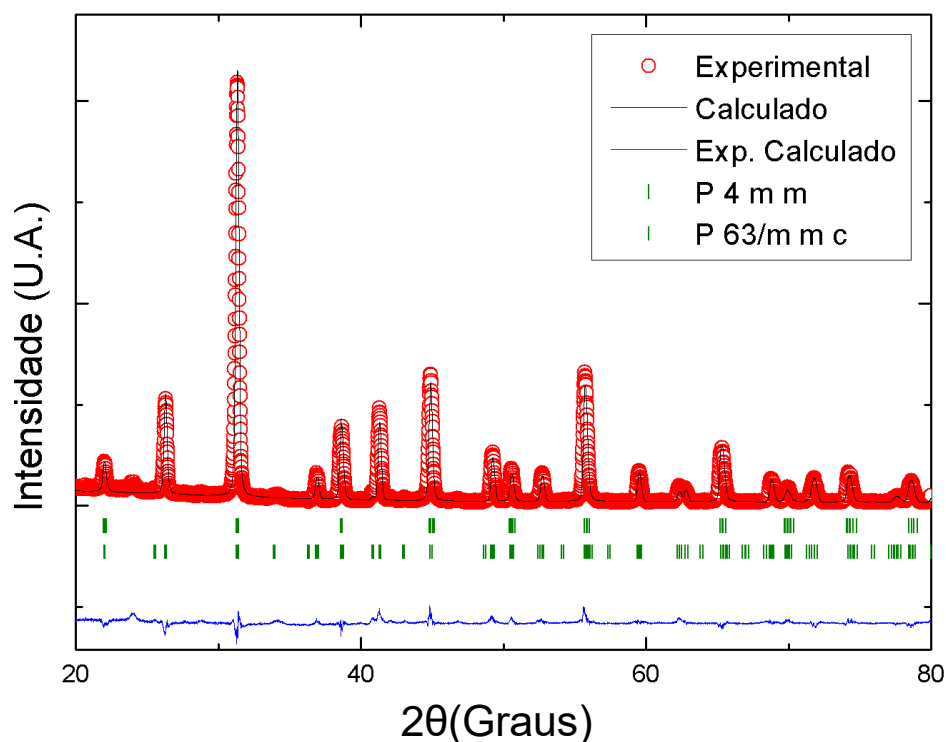


Figura 14: Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para a amostra de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ com $x=0,1$ a 1200°C .

Fonte: Autoria Própria

O processo de refinamento de Rietveld é um processo iterativo e incremental. É necessário sempre carregar os melhores valores para o próximo processo iterativo. Como foram trabalhadas 4 amostras, os resultados para os R_{wp} , R_{exp} , e χ^2 estão disponibilizados na tabela abaixo:

Tabela 3 – Resultado final de cada amostra e carregado para iniciar a próxima amostra.

	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
Amostra pura	18,3	9,08	4,07
Amostra x=0,01	14,9	6,04	6,09
Amostra x=0,03	13,9	6,15	5,09
Amostra x=0,05	19,3	5,79	11,2
Amostra x=0,1	19,7	7,65	6,65

Fontes: Autoria Própria

Também foi extraído informações como os parâmetros de rede, densidade e volumes apresentados na tabela abaixo:

Amostra	Grupo Espacial	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Densidade (g/cm ³)
Pura	P 4 m m	3,9941	3,9941	4,0259	6,089
0,01(1%)	P 4 m m	3,995362	3,995362	4,028215	6,123
	P63/m m c	5,711418	5,711418	13,974548	4,305
0,03(3%)	P 4 m m	3,996168	3,996168	4,025208	6,146
	P63/m m c	5,711795	5,711795	13,957843	4,543
0,05(5%)	P 4 m m	3,995104	3,995104	4,025830	6,127
	P63/m m c	5,710485	5,710485	13,943986	5,041
0,1(10%)	P63/m m c	5,713559	5,713559	13,947940	5,381

Tabela 4 – Parâmetros de rede, densidade e volume para cada Grupo espacial de cada amostra.

Fonte: Autoria própria

Os parâmetros de rede “a” e “c” foram organizados em gráficos para se observar com mais facilidade a alteração de seus tamanhos. A partir da figura 15 e da figura 16 mostram uma leve queda no parâmetro “a” e um leve aumento no valor do parâmetro “c”. Isso se dá, devido aos alongamentos do parâmetro “c”. As simetrias tetragonais deixam de existir restando apenas as simetrias hexagonais. É importante ressaltar que a amostra x=0,1 não está nas figuras acima pois ela não possui a fase tetragonal como mencionado antes.

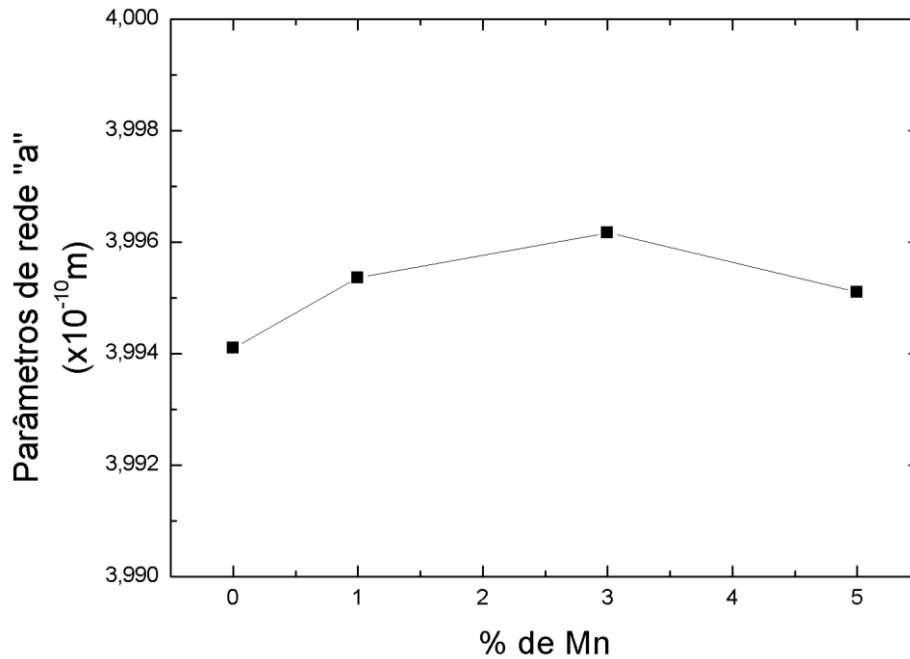


Figura 15: Parâmetro de Rede "a" – Simetria Tetragonal - Calcinado a 1200°C.

Fonte: Autoria Própria

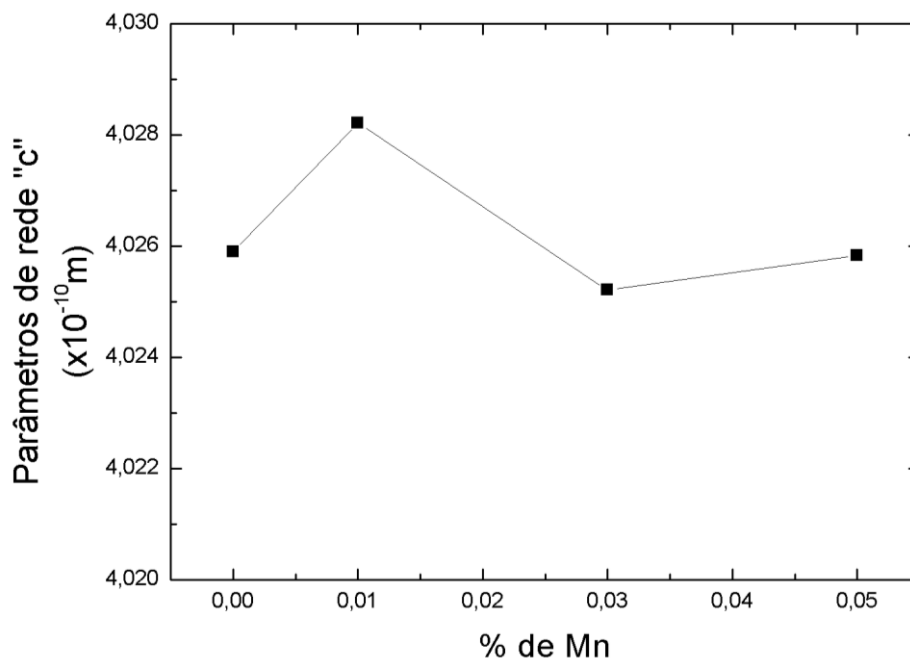


Figura 16: Parâmetro de Rede "c" – Simetria Tetragonal - Calcinado a 1200°C.

Fonte: Autoria Própria

Em sequência, as figuras 16 e 17 mostram a alteração dos parâmetros de rede "a" e "c" na fase hexagonal. Nesse segundo caso, o parâmetro de rede "a" aumentou, enquanto que o parâmetro de rede "c" diminuiu. Isto se dá devido a

substituição de Mn no sítio ocupado pelo Ti. O alongamento das células acontece por consequência dessa ocupação.

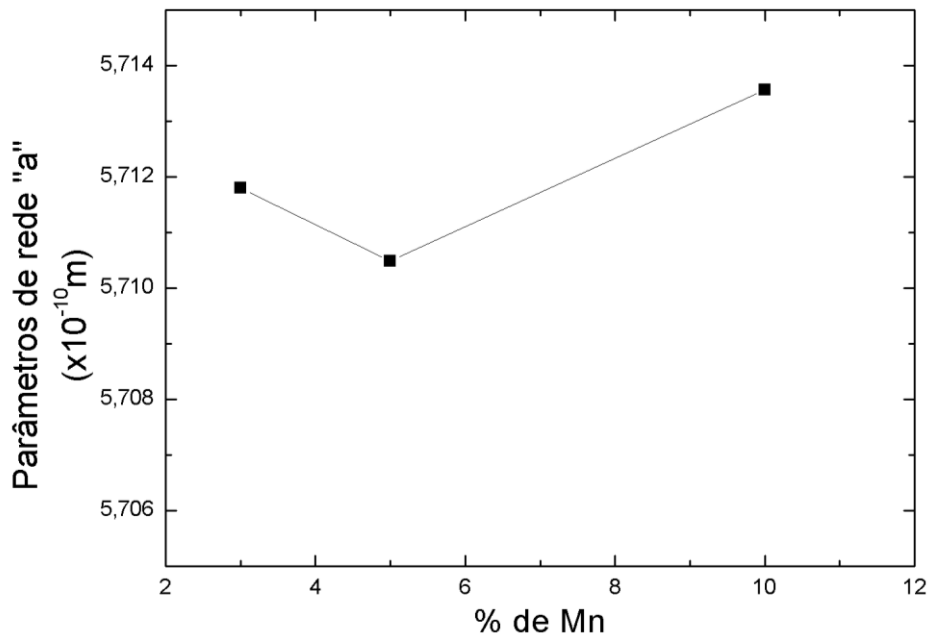


Figura 17: Parâmetro de Rede "a" – Simetria Hexagonal - Calcinado a 1200°C.

Fonte: Autoria Própria

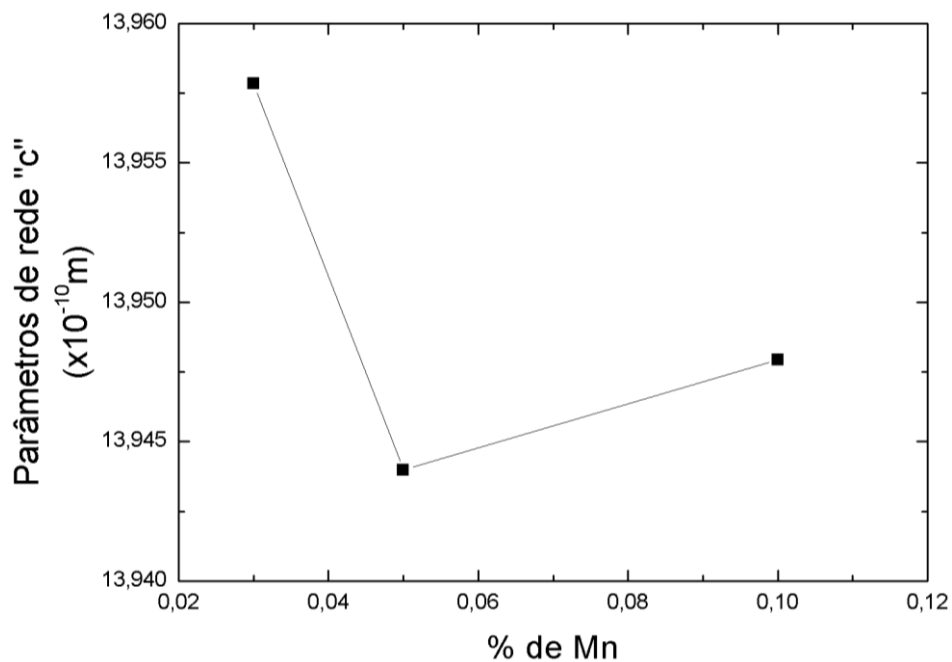


Figura 18: Parâmetro de Rede "c" – Simetria Hexagonal - Calcinado a 1200°C.

Fonte: Autoria Própria

A densidade teórica dos os pós de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ foi obtida também, e demonstrada nas figuras 18 e 19 relacionando cada densidade com a porcentagem de Mn:

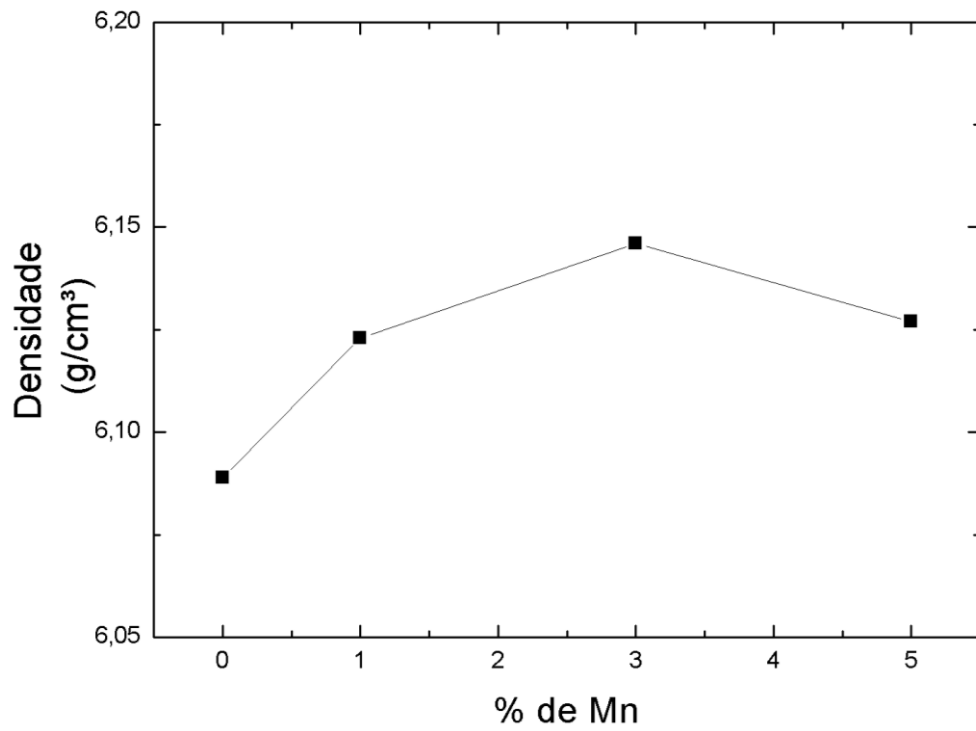


Figura 19: Gráfico da densidade relacionado com a porcentagem de Manganês para a fase Tetragonal.

Fonte: Autoria própria

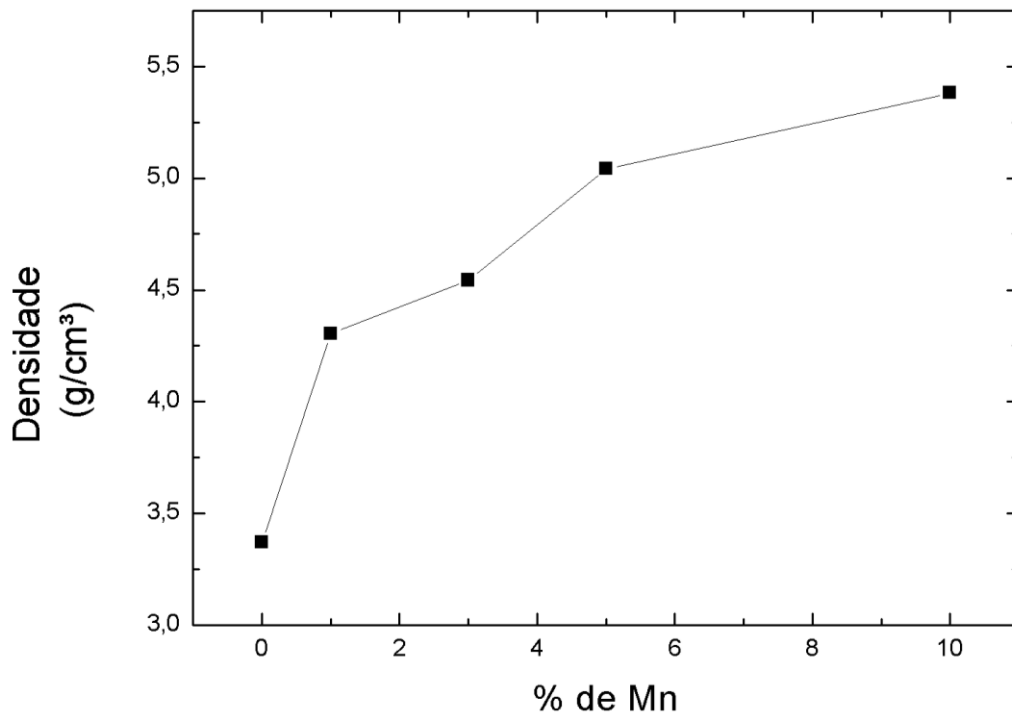


Figura 20: Gráfico da densidade relacionado com a porcentagem de Manganês para a fase Hexagonal.

Fonte: Autoria própria

A figura 21 mostra duas regiões, a primeira entre $2\theta=24^\circ$ e $2\theta=28^\circ$, e a segunda entre $2\theta=36^\circ$ e $2\theta=42^\circ$. Em ambos os casos é notável a formação de novas fases conforme a concentração de Mn aumenta. Porém, na última amostra analisada ($x=0,1$), os picos dão uma amenizada e assumem estrutura hexagonal em sua maioria.

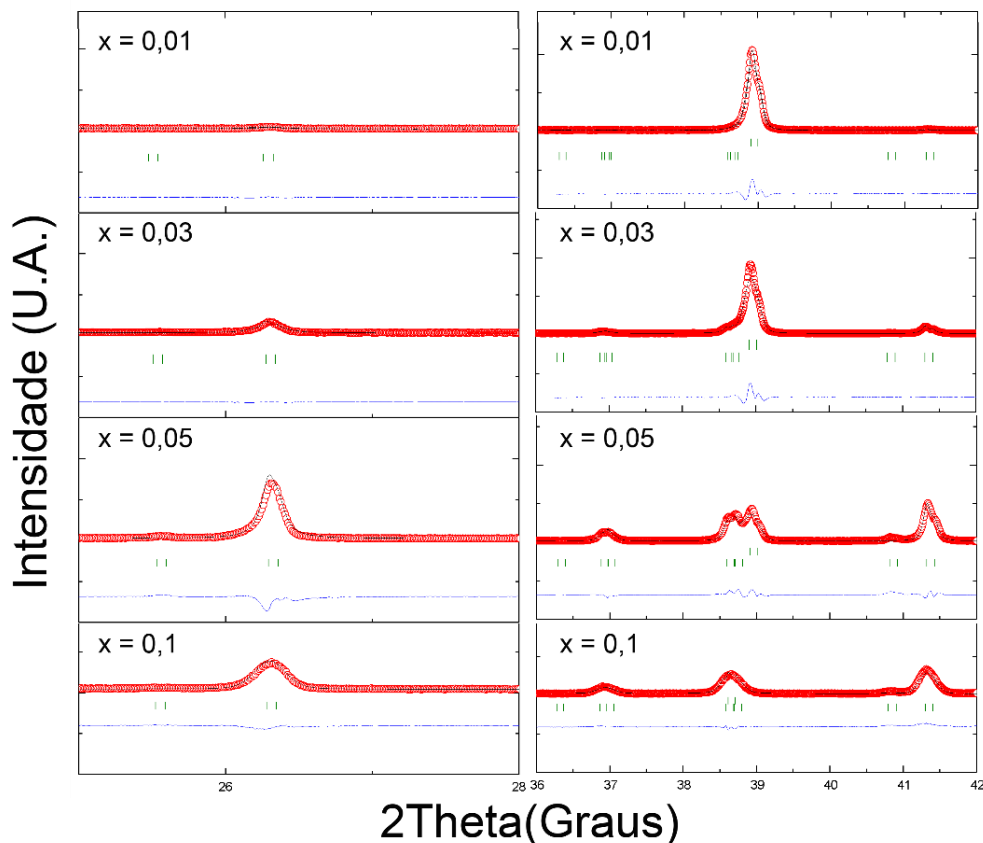


Figura 21: Dados de difração de raio – X e resultados do refinamento estrutural Rietveld para duas diferentes regiões.

Fonte: Autoria própria

Pelo arquivo de extensão *.out* gerado pelo software *Fullprof*, é possível identificar a porcentagem de fase tetragonal e hexagonal. Esses valores foram dipostos na tabela 5:

Amostra	% de fase Tetragonal	% de fase Hexagonal
0	90,1	9,9
0,01	93,48	6,52
0,03	78,81	21,19
0,05	30,88	69,12
0,1	12,43	87,57

Tabela 5 – Porcentagem de fases em cada composição.

Fonte: Autoria própria

A partir da figura 22, é visível a inversão de fases provocada pela adição do Mn no material.

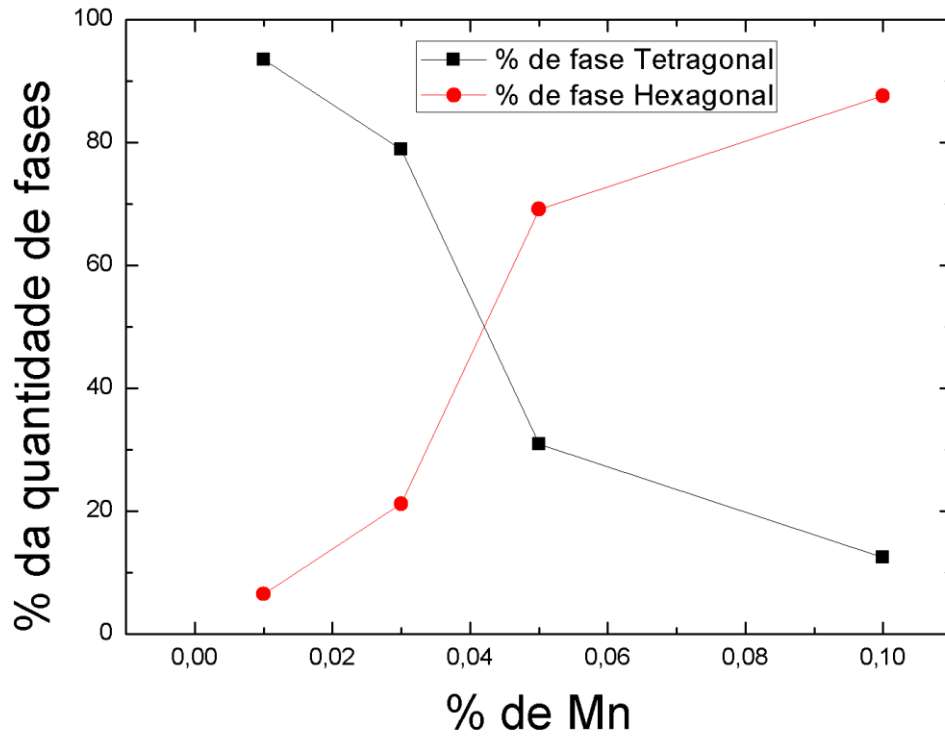


Figura 22: Representação da porcentagem de cada fase em relação com o Mn.

Fonte: Autoria Própria

5 - CONCLUSÃO

A síntese por soluções sólidas, é um método relativamente simples capaz de produzir um material de alta pureza. Porém, é de extrema importância que o procedimento seja seguido com cautela, para que não haja sobras de precursores na solução final.

Por meio dos difratogramas, pôde-se constatar um alongamento das células que incentivam a mudança da simetria tetragonal para hexagonal. Nas amostras estudadas é possível visualizar a transição das simetrias. Na amostra com $x=0,01$ encontra-se basicamente só fases tetragonais. Já na amostra $x=0,03$, vemos a predominância da simetria tetragonal acompanhada de picos adjuntos hexagonais nas bases. Na amostra em que $x=0,05$ é visível o crescimento da fase hexagonal. As estruturas de simetria tetragonal tomam o plano secundário e passam a aparecer nas bases dos picos. Por fim, na amostra com $x=0,1$ é observada a fase hexagonal constituída do BaTiO_3 e pequenas distorções tratadas como impurezas composta de BaCO_3 . A aparição dele no DRX confirma que uma parcela do precursor não foi sintetizada. A quantificação de cada fase presente em cada amostra, reforça os resultados obtidos pela análise de fases. Pois conforme aumenta a dosagem de Mn, a porcentagem de fases tetragonais diminui. Para concentrações acima de 0,01 (1%), a simetria hexagonal predomina. (RANI, 2005)

Os parâmetros de rede, encontrados pós-refinamento, indicam a transição e a formação da estrutura hexagonal a partir da tetragonal. Observa-se o processo inverso ocorrendo para os parâmetros "a" e "c" em ambas as fases. Conforme a concentração de Mn aumenta, um alongamento das células influencia a transformação da simetria tetragonal para a hexagonal. A inserção dos íons de Mn, no BaTiO_3 tetragonal, causam uma desordem nas estruturas dos cristais. E a concentração variada dos íons Mn^{+3} e Mn^{+4} , em ambas as fases, são responsáveis pela alteração nos parâmetros de rede.

6 - REFERÊNCIAS

BORGES, F. C. N. **CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE AÇOS AUSTENÍTICOS USANDO O MÉTODO DE RIETVELD**. Ponta Grossa: UEPG, 2013. Disponível em <<http://www.revistas2.uepg.br/index.php/exatas>>.

BRUM, J. A. **Física do estado sólido. Cap.2: Estruturas Cristalinas**. Campinas:IFI/UNICAMP, 2015. Disponível em: <<http://sites.ifi.unicamp.br/brum/ensino/f888/>>.

CALLISTER, Jr. W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Abordagem Integrada**, 4ª edição, Rio de Janeiro: Editora GEN, 2014.

CARAM, R. **Estrutura e Propriedades dos materiais**. Campinas:FEM/UNICAMP, 2006. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~caram/ensino.htm>>.

CARRIÓ, J. A. G. **Análise estrutural de materiais cerâmicos com estrutura Perovskita**. Tese de Doutorado em física aplicada. Instituto de física de São Carlos, 1998.

CERCONI, Claudinei. **Caracterização térmica e estrutural de Pós e filmes finos de BaTiO₃ sintetizados via método Pechini**. 80 f. Dissertação de Mestrado em Química Aplicada – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2012.

CULLITY, B.C. *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

DIAS, Larissa G. **PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DO SISTEMA BaTi_(1-x)Mn_xO₃**. 60f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, 2017.

FRONZAGLIA, G. C. **O MÉTODO DE RIETVELD PARA QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**. São Paulo, 1998

GOMES, A. M. C. **DEFEITOS PONTUAIS EM MANGANITAS COM ESTRUTURA PEROVSKITA DUPLA**. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física. UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, São Luís, 2015.

GOTARDO, R. A. M. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA MAGNETOELÉTRICO (x)BiFeO₃-(1-x)BaTiO₃**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ, Maringá, Março, 2008.

GOTARDO, R. A. M. **Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ, Maringá, Novembro, 2011.

GRANDE, Helder L. C., **Curso Introdutório ao método Rietveld**. Maringá: UEM, 2007.

MARQUES, S. M. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE BÁRIO DOPADO COM NEODÍMIO**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ. Teresina, 2006.

PADILHA, Angelo F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e propriedades**. 1 ed. Curitiba: Hemus livraria, distribuidora e editora S.A., 2000.

PEREIRA, Renato A., **Síntese e Caracterização de Titanato de Bário Hidrotérmico dopado com Lantânio e Manganês**. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Ouro Preto. 2004.

RANI, Alka. KOLTE, Jayant. GOPALAN, Prakash. **Phase formation, microstructure, electrical and magnetic properties of Mn substituted barium titanate**. Ceramics International. 2015

TSCHIPTSCHIN, A. P. PINEDO, C. E. **Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L Grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura**. Revista Escola de Minas (REM), Ouro preto, 2010.