

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO – FÍSICA

MARÍLIA BESSA BARROS FERREIRA

**ESTUDO DA ESTRUTURA CRISTALINA DOS SISTEMAS CERÂMICOS  
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - Cr E  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Nb POR MEIO DO MÉTODO  
DE RIETVELD-MEM COMBINADO COM A ANÁLISE AIM.**

PONTA GROSSA

2020

MARÍLIA BESSA BARROS FERREIRA

**ESTUDO DA ESTRUTURA CRISTALINA DOS SISTEMAS CERÂMICOS  
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Cr E  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -Nb POR MEIO DO MÉTODO  
DE RIETVELD-MEM COMBINADO COM A ANÁLISE AIM.**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de concentração em Física.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andressa Novatski.  
Coorientador: Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade.

PONTA GROSSA

2020

F383                      Ferreira, Marília Bessa Barros  
                                Estudo da estrutura cristalina dos sistemas cerâmicos  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - cr e  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -nb por meio do método de rietveld-mem  
combinado com a análise aim.  
                                / Marília Bessa Barros Ferreira. Ponta Grossa, 2020.  
                                75 f.

                                Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de Concentração: Física),  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

                                Orientadora: Profa. Dra. Andressa Novatski.  
                                Coorientador: Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade.

                                1. Ccto. 2. Dopantes. 3. Densidades eletrônicas. I. Novatski, Andressa. II.  
Andrade, André Vitor Chaves de. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Física. IV.T.

CDD: 530.1

## TERMO DE APROVAÇÃO

**MARÍLIA BESSA BARROS FERREIRA**

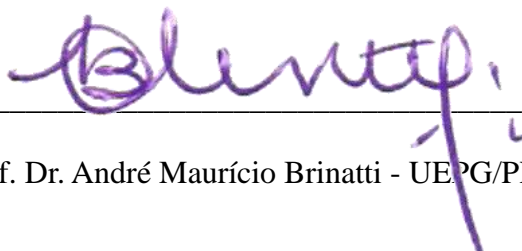
**“Estudo da Estrutura Cristalina dos Sistemas Cerâmicos  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-Cr}$  e  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}\text{-Nb}$  por meio do método de Rietveld-Mem combinado com a análise AIM”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção no grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências – Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientadora:



Profa. Dra. Andressa Novatski – UEPG/PR – Presidente



Prof. Dr. André Maurício Brinatti - UEPG/PR – Titular



Profa. Dra. Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa - UTFPR/PR – Titular

Ponta Grossa, 14 de abril de 2020.

*Dedico o presente trabalho ao meu eterno avô Jair Rodrigues de Barros, que nos deixou há pouco tempo, com todo o meu amor e gratidão. Também dedico ao meu namorado, Gabriel de Gois, que não mediu esforços para me dar apoio e sempre acreditou em mim.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à toda a minha família, em especial, à minha mãe, Ana Lúcia, ao meu pai, Amauri e aos meus irmãos Cássio, Murilo e Leonardo pelo incentivo, apoio, carinho, força e compreensão.

Ao meu orientador, Professor Doutor André Vitor Chaves de Andrade, por todas as oportunidades, pela excelente orientação, ajuda, incentivo e confiança.

À todo o grupo de pesquisa de química do estado sólido, em especial, à Letícia Almeida, Emerson Veiga, Lucas Kozlinskei, pela grande ajuda e orientação no desenvolvimento das sínteses e ao Professor Doutor Eder Carlos Ferreira de Souza, pela grande ajuda e orientação na realização das sínteses e das caracterizações das amostras.

Ao meu amigo, Marcos Vinicius, pela ajuda no desenvolvimento das sínteses.

Ao CLABMU, pela realização das caracterizações das amostras.

Ao SENAI de Ponta Grossa e à, Fernanda Taques, pela grande ajuda e orientação das caracterizações das amostras.

Em especial, ao meu namorado, Gabriel, pela enorme ajuda, carinho, apoio e conselhos que recebi.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela oportunidade e estrutura cedida para os estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)

## RESUMO

O titanato de cobre e cálcio, CCTO, cerâmica que apresenta estrutura perovskita do tipo  $ABO_3$ , vem sendo bastante estudado devido à sua elevada constante dielétrica, permitindo assim inúmeras aplicações como em supercapacitores para dispositivos microeletrônicos. Essa característica está diretamente relacionada com sua estrutura cristalina, tipos de átomos, interações atômicas. Existem diversos métodos de síntese para a obtenção de CCTO, em especial destaca-se o método utilizado neste trabalho de síntese de reação do estado sólido. O presente trabalho teve como objetivo o estudo da interferência dos dopantes cromo e nióbio na estrutura cristalina do CCTO, em especial nas interações eletrônicas que ocorrem entre os átomos pertencentes à esse sistema. Portanto, mapas de densidade eletrônica foram obtidos pelo método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X, combinado com o método da máxima entropia (Método de Rietveld-MEM). As interações eletrônicas foram analisadas por meio da teoria quântica dos átomos em moléculas (QTAIM). As análises de difração de raios X e de espectroscopia de raios X por energia dispersiva comprovaram a presença de uma única fase, a CCTO cúbica, de grupo espacial  $Im\bar{3}$ , com elevada cristalinidade. Verificou-se que a adição dos dopantes à estrutura do CCTO provocam, em geral, uma expansão nas dimensões das celas unitárias modificadas. As análises topológicas das densidades eletrônicas sugerem que os dopantes cromo e nióbio substituem o íon titânio na estrutura cristalina do CCTO. Além disso, a análise topológica das densidades eletrônicas, seus pontos críticos, vetores gradiente e contornos, permite observar que as interações eletrônicas entre os átomos são modificadas pela presença dos dopantes.

**Palavras-chaves:** CCTO, dopantes, densidades eletrônicas.

## ABSTRACT

The copper and calcium titanate, CCTO, ceramic that has a perovskite structure of type  $ABO_3$  has been extensively studied due to its high dielectric constant, thus allowing numerous applications as in supercapacitors for microelectronic devices. This characteristic is directly related to its crystalline structure, types of atoms, atomic interactions. There are several methods of synthesis for obtaining CCTO, in particular the method used in this work of synthesis of solid state reaction. The present work aimed to study the interference of the doping chromium and niobium in the crystalline structure of the CCTO, especially in the electronic interactions that occur between the atoms belonging to this system. Therefore, electronic density maps were obtained by the Rietveld method of refinement of crystalline structures from X-ray diffraction data, combined with the maximum entropy method (Rietveld-MEM method). Electronic interactions were analyzed using the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM). The X-ray diffraction and dispersive energy X-ray spectroscopy analyzes confirmed the presence of a single phase, the cubic CCTO, of space group  $Im\bar{3}$ , with high crystallinity. It was found that the addition of dopants to the structure of the CCTO generally causes an expansion in the dimensions of the modified unit cells. Topological analyzes of electronic densities suggest that the dopants chromium and niobium replace the titanium ion in the crystalline structure of the CCTO. In addition, the topological analysis of electronic densities, their critical points, gradient vectors and contours, allows us to observe that the electronic interactions between atoms are modified by the presence of dopants.

**Key-words:** CCTO, dopants, electronic densities.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo molecular simples para explicar a piezoelectricidade: A) molécula sem deformação, B) molécula sujeita a uma força e C) efeito de polarização na superfície do material. . . . .	18
Figura 2 – Efeito direto da piezoelectricidade. . . . .	19
Figura 3 – Efeito inverso da piezoelectricidade. . . . .	20
Figura 4 – Cella unitária tetragonal da perovskita $\text{CaTiO}_3$ não apresentando centro de simetria. Nota-se que os átomos não estão em escala por motivos de observação. . . . .	20
Figura 5 – Cella unitária cúbica simples da perovskita $\text{CaTiO}_3$ . . . . .	22
Figura 6 – Átomos constituintes da estrutura perovskita. . . . .	22
Figura 7 – Deslocamento iônico na transição da simetria cúbica para a tetragonal. . . . .	23
Figura 8 – Representação da cela unitária do CCTO. . . . .	24
Figura 9 – Região do átomo de titânio retirada de um mapa de densidade eletrônica obtido pela análise AIM de uma das amostras de CCTO. . . . .	38
Figura 10 – Região da interação química entre o átomo de titânio e oxigênio retirada de um mapa de densidade eletrônica obtido pela análise AIM de uma das amostras de CCTO. . . . .	39
Figura 11 – Função pseudo-Voigt para diferentes valores da fração lorentziana ( $\eta$ ). . . . .	44
Figura 12 – Micrografia realizada pela técnica FEG para a amostra de CCTO puro nas ampliações de A) 6.000, B) 12.000 e C) 20.000 vezes, da esquerda para a direita. . . . .	47
Figura 13 – Micrografias realizadas pela técnica FEG para as amostras 1) CCTO+Cr1, 2) CCTO+Cr2 e 3) CCTO+Cr3 nas ampliações de A) 2.000, B) 6.000 e C) 12.000 vezes, da esquerda para a direita e para a amostra 4) CCTO+Cr4 nas ampliações de A) 6.000, B) 12.000 e C) 20.000 vezes, da esquerda para a direita. . . . .	48
Figura 14 – Micrografia realizada pela técnica FEG para as amostras 1) CCTO+Nb1, 2) CCTO+Nb2, 3) CCTO+Nb3 e 4) CCTO+Nb4 nas ampliações de A) 2.000, B) 6.000 e C) 12.000 vezes, da esquerda para a direita. . . . .	49
Figura 15 – Hábito cristalino para estruturas cúbicas . . . . .	50
Figura 16 – Análise EDS para a amostra pura de CCTO. . . . .	51
Figura 17 – Análise EDS para as amostras A) CCTO+Cr1, B) CCTO+Cr2, C) CCTO+Cr3 e D) CCTO+Cr4. . . . .	51
Figura 18 – Análise EDS para as amostras A) CCTO+Nb1, B) CCTO+Nb2, C) CCTO+Nb3 e D) CCTO+Nb4. . . . .	52
Figura 19 – Gráfico de Rietveld para a amostra pura de CCTO. . . . .	54

Figura 20	–Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,025% percentagem molar de Cromo (CCTO+Cr1).	54
Figura 21	–Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,05% percentagem molar de Cromo (CCTO+Cr2).	55
Figura 22	–Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,075% percentagem molar de Cromo (CCTO+Cr3).	55
Figura 23	–Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,1% percentagem molar de Cromo (CCTO+Cr4).	56
Figura 24	–Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,025% percentagem molar de Nióbio (CCTO+Nb1).	56
Figura 25	–Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,05% percentagem molar de Nióbio (CCTO+Nb2).	57
Figura 26	–Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,075% percentagem molar de Nióbio (CCTO+Nb3).	57
Figura 27	–Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,1% percentagem molar de Nióbio (CCTO+Nb4).	58
Figura 28	–Parâmetro a e volume da cela unitária das amostras pura e dopadas com cromo.	60
Figura 29	–Parâmetro a e volume da cela unitária das amostras pura e dopadas com nióbio.	61
Figura 30	–Famílias de planos A)100 e B)110 da cela unitária do CCTO.	62
Figura 31	–Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra pura de CCTO.	63
Figura 32	–Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Cr1.	64
Figura 33	–Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Cr2.	65
Figura 34	–Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Cr3.	65
Figura 35	–Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Cr4.	66
Figura 36	–Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Nb1.	66
Figura 37	–Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Nb2.	67
Figura 38	–Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Nb3.	68
Figura 39	–Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Nb4.	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Índices da qualidade do refinamento. . . . .	59
Tabela 2 – Raios iônicos. . . . .	60
Tabela 3 – Parâmetros a e volumes da cela unitária das amostras de CCTO. . . .	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIM	Análise dos Átomos em Moléculas.
BCP	Ponto Crítico de Ligação.
BP	Caminho de Ligação.
BPs	Cainhos de Ligações.
CCC	Cúbica de Corpo Centrado.
CCP	Ponto Crítico <i>Cage</i> .
CCTO	Titanato de cálcio e cobre.
CCTO+Cr1	Amostra de CCTO dopada com 0,025% de cromo.
CCTO+Cr2	Amostra de CCTO dopada com 0,05% de cromo.
CCTO+Cr3	Amostra de CCTO dopada com 0,075% de cromo.
CCTO+Cr4	Amostra de CCTO dopada com 0,1% de cromo.
CCTO+Nb1	Amostra de CCTO dopada com 0,025% de nióbio.
CCTO+Nb2	Amostra de CCTO dopada com 0,05% de nióbio.
CCTO+Nb3	Amostra de CCTO dopada com 0,075% de nióbio.
CCTO+Nb4	Amostra de CCTO dopada com 0,1% de nióbio.
CCTO_puro	Amostra pura de CCTO.
CFC	Cúbica de Face Centrada.
CS	Cúbica Simples.
DRX	Difração de Raios X.
EDS	Análise Elementar por Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva.
FEG	Canhões de Elétrons por Emissão de Campo.
MEM	Método da Máxima Entropia.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo.
MMQ	Método dos Mínimos Quadrados.

MR	Método de Rietveld.
NCP	Ponto Crítico Nuclear.
NCPs	Pontos Críticos Nucleares.
PC	Ponto Crítico.
PCs	Pontos Críticos.
QTAIM	Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas.
RCP	Ponto Crítico <i>Ring</i> .
RES	Síntese por Reação de Estado Sólido.

# SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>13</b>
<b>1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> . . . . .	<b>16</b>
1.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS . . . . .	16
1.1.1 Materiais dielétricos . . . . .	16
1.1.2 Piezoeletricidade . . . . .	18
1.2 AS PEROVSKITAS . . . . .	21
1.2.1 A estrutura cristalina das perovskitas . . . . .	21
1.2.2 O Titanato de cobre e cálcio (CCTO) . . . . .	24
1.2.3 Obtenção de cerâmicas perovskitas . . . . .	25
<b>2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO</b> . . . . .	<b>27</b>
2.1 O MÉTODO DE RIETVELD (MR) . . . . .	27
2.2 O MÉTODO DA MÁXIMA ENTROPIA (MEM) . . . . .	30
2.3 A TEORIA DOS ÁTOMOS EM MOLÉCULAS (AIM) . . . . .	34
2.3.1 A topologia da densidade eletrônica . . . . .	34
2.3.2 Os pontos críticos (PCs) . . . . .	36
2.3.3 Analisando a topologia da densidade eletrônica (Análise AIM) . . . . .	37
<b>3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES</b> . . . . .	<b>40</b>
3.1 SÍNTESE . . . . .	40
3.2 CARACTERIZAÇÕES . . . . .	41
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG) . . . . .	41
3.2.2 Difratomia de raios X (DRX) . . . . .	41
3.2.3 Refinamento da estrutura cristalina . . . . .	41
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> . . . . .	<b>46</b>
4.1 SÍNTESES . . . . .	46
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EFEITO DE CAMPO (MEV/FEG) . . . . .	46
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E REFINAMENTO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS PELO MÉTODO DE RIETVELD (MR) . . . . .	53
4.4 A ANÁLISE DAS DENSIDADES ELETRÔNICAS- ANÁLISE AIM . . . . .	62
<b>5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</b> . . . . .	<b>70</b>
5.1 CONCLUSÃO . . . . .	70
5.2 TRABALHOS FUTUROS . . . . .	71
<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>72</b>

## INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos estão diretamente relacionados com o amplo desenvolvimento científico. Atualmente, esses avanços tem direcionado o desenvolvimento científico para o estudo e procura de materiais que exibam ótimas propriedades físicas, os quais são de grande interesse para diversos setores industriais em virtude da necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias (MARTINS, 2005).

Desde o início da revolução tecnológica do século XX até os dias de hoje ocorre o processo conhecido como miniaturização tecnológica (MARTINS, 2005). Esse processo baseia-se no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos que apresentem uma capacidade de armazenamento de informações ou energia cada vez maiores e em espaços físicos, dimensões cada vez menores. A microeletrônica é uma área da eletrônica voltada para a integração e para a miniaturização de dispositivos eletrônicos em geral (MACHADO, 2017). A microeletrônica desenvolve dispositivos com custo relativamente baixo e com potencial de uso universal, sendo assim é uma indústria vital para o desenvolvimento econômico de qualquer país. A partir da primeira década dos anos 2000, o Brasil realizou um grande investimento nessa área para a pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias de microeletrônica (MACHADO, 2017). Como exemplos de aplicações, temos sistemas de automação industrial, serviços bancários e comerciais e bens de consumo como eletrodomésticos e automóveis (MARTINS, 2005).

Os materiais cerâmicos são sólidos inorgânicos formados por elementos metálicos e não-metálicos ligados entre si por ligações iônicas e/ou covalentes (BOCHU et al., 1979). Esses materiais despertam bastante interesse tendo em vista suas vastas propriedades físicas e por possuírem diversas aplicações científicas e tecnológicas, como em capacitores, varistores, dispositivos emissores de luz (LED), circuitos eletrônicos, entre outras (BOCHU et al., 1979). Dentre muitos materiais com potencial para tais aplicações, pode-se destacar os materiais dielétricos.

Os materiais dielétricos são isolantes que apresentam uma elevada resistividade elétrica. Por apresentarem um alto valor para a constante dielétrica, são utilizados no controle e armazenamento de cargas elétricas quando sujeitos à ação de um campo elétrico externo (CALLISTER, 2002). Exibem em sua estrutura cristalina a separação entre cargas positivas e negativas em nível atômico, ou seja, uma estrutura de dipolo elétrico. Sendo assim, os materiais dielétricos são de grande importância no desenvolvimento tecnológico, devido ao fato de que altos valores para a constante dielétrica são fundamentais para aplicações na microeletrônica como, por exemplo, em supercapacitores (MACHADO, 2017).

Os supercapacitores são dispositivos eletrônicos formados por duas placas condutoras, eletrodos, as quais são separadas por um material dielétrico ou uma solução eletrolítica

(MUFTI et al., 2009). Possuem dimensões menores e atuam com uma eficiência igual ou até superior quando comparados com os capacitores comuns. Os supercapacitores têm ganhado destaque em relação às baterias, pois possuem uma estabilidade maior, maior ciclo de vida e maior densidade de potência, são capazes de carregar e descarregar a energia armazenada em um tempo menor (PALADINI et al., 2007). Portanto, são aplicados além de processos de geração de energia, também em veículos elétricos híbridos como, por exemplo, trens e ônibus, em que é necessário que uma grande quantidade de carga seja entregue de forma rápida para romper o estado de inércia e dar início ao movimento e também estão presentes como depósitos de energia temporária para frenagem regenerativa (MUFTI et al., 2009). A cerâmica dielétrica mais promissora para aplicação em supercapacitores é o titanato de cálcio e cobre, mais conhecido como CCTO.

O CCTO é uma cerâmica multifuncional a qual vem despertando um grande interesse na comunidade científica, principalmente devido ao valor elevado de sua constante dielétrica, na ordem de  $10^4$  permanecendo constante em um largo intervalo de temperatura sem que ocorra transição de fase (SALOMÃO, 2017). Possui estrutura cristalina perovskita do tipo  $ABO_3$ , com os elementos cálcio e cobre compartilhando o sítio A e o titânio ocupando o sítio B, com base em uma cela unitária cúbica de corpo centrado (CCC) pertencente à simetria de grupo espacial  $Im\bar{3}$ , com parâmetros de rede  $a = b = c = 7,391 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  e fórmula estrutural  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (SALOMÃO, 2017).

A resposta dielétrica do CCTO é fortemente ligada à sua estrutura cristalina, sendo assim a inserção de dopantes provocam alterações na estrutura cristalina do CCTO como, por exemplo, deslocamentos dos íons, distorções nos octaedros  $BO_3$ , alterações nos tipos de interações químicas entre os íons, alterações nos parâmetros de rede assim como uma possível transição de simetria (SALOMÃO, 2017). Essas mudanças causadas na estrutura cristalina devido à inserção de dopantes interferem significativamente nas propriedades elétricas do CCTO.

Portanto, o presente trabalho visa um estudo da estrutura cristalina de amostras de CCTO, pura e dopadas com diferentes concentrações de cromo e nióbio, as quais foram obtidas pelo método de síntese de reação do estado sólido. A inserção dos dopantes em diferentes concentrações podem causar alterações nas interações químicas entre os íons presentes na estrutura cristalina do CCTO, assim como formação de fases secundárias referentes aos respectivos dopantes. É considerável que os íons de cromo e nióbio estejam substituindo a região do titânio, sítio B, sendo assim provocam alterações nas interações químicas dos íons pertencentes aos octaedros  $BO_3$ . Devido à diferença dos valores de raio iônico entre os íons titânio, cromo e nióbio é esperada uma variação nas dimensões da cela unitária das amostras pura e dopadas. Também é considerável uma diversidade nos tamanhos dos grãos entre as amostras.

De um modo específico, o objetivo foi analisar a influência dos dopantes na es-



estrutura cristalina do CCTO por meio da análise topológica das densidades eletrônicas utilizando difração de raios X (DRX), refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld (MR) combinado com o método da máxima entropia (MEM) e com a teoria quântica dos átomos em moléculas (QTAIM).

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos. Primeiramente, é apresentada uma breve introdução com os assuntos mais importantes em relação ao trabalho realizado.

O capítulo 1 traz a fundamentação teórica, abordando os assuntos mais pertinentes para o trabalho.

O capítulo 2 traz uma explicação sobre o método de Rietveld, o método da máxima entropia e a teoria dos átomos em moléculas para o estudo das estruturas cristalinas.

O capítulo 3 descreve o procedimento experimental das sínteses e as caracterizações realizadas.

O capítulo 4 apresenta os resultados e suas respectivas discussões.

O capítulo 5 traz as conclusões referentes aos estudos realizados e possíveis trabalhos futuros.

# 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 1.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

### 1.1.1 Materiais dielétricos

Os materiais dielétricos não são bons condutores elétricos, devido ao fato de apresentarem uma resistividade elétrica elevada, ou seja, são isolantes. Esses materiais podem exibir uma estrutura de dipolo elétrico, separação entre as cargas positivas e negativas em nível atômico, sendo assim são polarizados mediante a aplicação de campos eletromagnéticos. A permissividade elétrica relativa ( $\epsilon_r$ ) e a permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) são propriedades dielétricas que caracterizam o comportamento de um material dielétrico submetido a um campo eletromagnético, descrevendo o grau de interação, ou absorção do campo eletromagnético nesse meio (CALLISTER, 2002).

Esses materiais são utilizados no controle e armazenamento de cargas e de energia elétrica, sendo aplicados em isolamento elétrico nas linhas de energia, em bases de interruptores, em bocais de lâmpadas e também em capacitores.

Os capacitores são componentes que armazenam energia elétrica quando são submetidos a uma diferença de potencial em seus terminais. Esse dispositivo absorve energia até ficar com a mesma tensão da fonte. Após a fonte ser retirada, o capacitor continua carregado, podendo assim alimentar o circuito com esta energia armazenada.

A capacitância (C) está relacionada com a quantidade de cargas armazenadas entre as placas do capacitor (Q), como mostra a equação 1:

$$C = \frac{Q}{V} \quad , \quad (1.1)$$

em que V é a voltagem aplicada sobre o capacitor. A unidade de capacitância é farad (F), ou coulomb divididos por volt (C/V) (CALLISTER, 2002).

Considerando como exemplo um capacitor de placas paralelas com vácuo entre as placas, a capacitância fica dada por:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad , \quad (1.2)$$

em que A refere-se à área das placas, l à distância entre elas e  $\epsilon_0$  à permissividade elétrica no vácuo ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ ) (GOMES, 2008).

Considerando um material dielétrico entre as placas, obtemos:

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad , \quad (1.3)$$

onde  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica do dielétrico (GOMES, 2008).

A permissividade elétrica relativa ( $\varepsilon_r$ ) ou *constante dielétrica* representa o aumento na capacidade de armazenamento de cargas pela inserção do material dielétrico entre as placas do capacitor e é dada por:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} . \quad (1.4)$$

A inserção do material dielétrico em um capacitor faz com que o mesmo possa ser submetido a um campo elétrico mais elevado, sem tornar-se condutor, devido à sua alta rigidez dielétrica (RIGONI et al., 2014).

Os elétrons presentes na estrutura dos materiais dielétricos estão fortemente ligados aos núcleos dos seus respectivos átomos, sendo assim esse material não possui elétrons livres. Quando um campo elétrico muito elevado é aplicado sobre um dielétrico, os elétrons presentes na banda de valência podem subitamente ser excitados para a banda de condução, resultando em uma corrente elevada através do material, transformando-o em um condutor (CALLISTER, 2002). Esse fenômeno é conhecido como ruptura do dielétrico. A rigidez dielétrica é a magnitude de um campo elétrico necessário para produzir uma ruptura. Quando esse valor é atingido o capacitor é danificado podendo ocorrer a fusão, queima, ou vaporização localizada do material dielétrico.

Outra vantagem na utilização desse tipo de material em um capacitor é que as placas condutoras podem ser colocadas bem próximas umas às outras, diminuindo assim a distância entre elas (1) e, conseqüentemente, aumentando a capacitância, ou seja, a quantidade de carga armazenada pelo capacitor (RIGONI et al., 2014).

O avanço na tecnologia demanda a fabricação de sistemas eletrônicos e seus respectivos componentes cada vez menores, tais como circuitos integrados aplicados em carros, computadores, celulares, setor de comunicação, etc, sendo assim apresentam menores custos e rendimento igual, ou superior aos sistemas de tamanho convencionais (CHU et al., 2006).

Devido à miniaturização tecnológica, microeletrônica, surge a necessidade do desenvolvimento de materiais dielétricos que apresentem volume reduzido e alta potência (CHU et al., 2006). Capacitores com materiais dielétricos que apresentam uma alta densidade energética podem ser fabricados com volume reduzido e, conseqüentemente, com baixo custo. Os supercapacitores possuem dimensões extremamente menores e apresentam uma eficiência igual, ou até superior à dos capacitores comuns (MUFTI et al., 2009). Apresentam diversas aplicações como em processos de geração de energia, veículos híbridos como trens e ônibus, entre outras. Além de seu tamanho reduzido e alta eficiência, possuem vantagens como maior estabilidade, maior ciclo de vida e são capazes de carregar e descarregar a energia armazenada em um tempo menor (PALADINI et al., 2007).

O estudo e desenvolvimento dos material sólidos de estruturas cristalinas eletrôni-

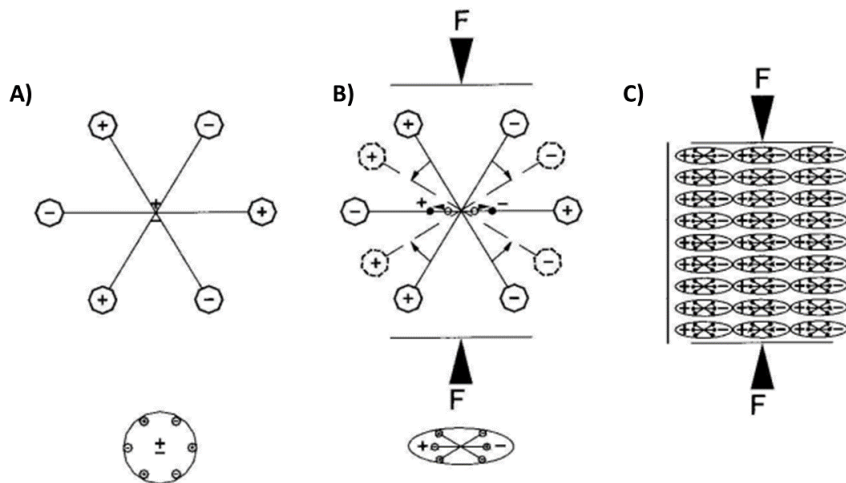
cas são de fundamental importância para o desenvolvimento e aplicações destes compostos na indústria eletrônica atual. A maioria dos materiais dielétricos utilizados em supercapacitores apresentam como característica a piezoelectricidade (GOMES, 2008).

### 1.1.2 Piezoelectricidade

A piezoelectricidade é a polarização elétrica produzida por deformação mecânica, sendo que a polarização é proporcional à deformação e apresenta sinal contrário. Tem origem do grego "piezein", pressionar, descrevendo uma relação entre características mecânicas como pressão, tensão, e elétricas (DATTA, 2014). Sendo assim, ocorre a transformação de energia mecânica em elétrica e vice-versa.

Um material piezoelectrico, ao ser tensionado, apresentará uma polarização elétrica ou uma mudança de polarização, caso o mesmo tenha uma polarização espontânea não nula. Considerando o exemplo do efeito piezoelectrico em uma molécula neutra, como mostra a figura 1.

Figura 1 – Modelo molecular simples para explicar a piezoelectricidade: A) molécula sem deformação, B) molécula sujeita a uma força e C) efeito de polarização na superfície do material.



Fonte: (COTTA, 2015).

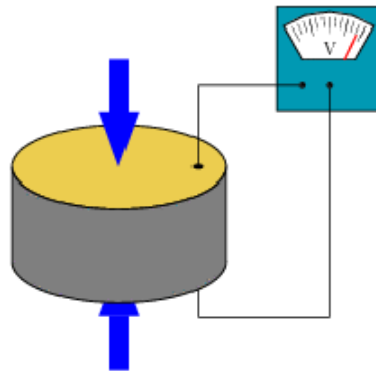
Importante ressaltar que os centros gravitacionais das cargas positivas e negativas, representados pela figura 1.A, coincidem, ou seja, os efeitos externos das cargas positivas e negativas são cancelados, resultando em uma molécula neutra. Ao exercer uma pressão sobre o material, sua estrutura sofre uma deformação, levando a uma separação dos centros gravitacionais de cargas positivas e negativas das moléculas, gerando assim pequenos

dipolos como mostra a figura 1.B (COTTA, 2015). As cargas internas do polo são mutuamente canceladas e a distribuição das cargas ligadas aparecem na superfície do material, 1.C, ou seja, o material está polarizado (COTTA, 2015). Essa polarização gera um campo elétrico e pode ser usada para transformar a energia mecânica, deformação do material, em energia elétrica.

Esse fenômeno pode ocorrer de duas maneiras, direta ou inversa:

- O efeito direto: ocorre quando a aplicação de um esforço mecânico no material causa uma modificação na polarização elétrica do mesmo, ou seja, uma diferença de potencial. A figura 2 mostra o funcionamento do efeito direto explicado anteriormente, em que a ação de um esforço mecânico causa uma modificação na sua polarização elétrica.

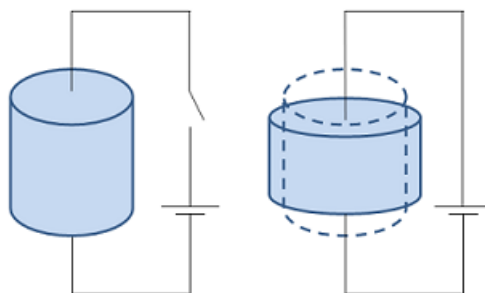
Figura 2 – Efeito direto da piezoelectricidade.



Fonte: (COTTA, 2015).

- O efeito inverso: ocorre quando a aplicação de um campo elétrico resulta em uma deformação do material. A figura 3 mostra o funcionamento do efeito inverso, em que pode-se constatar que ao fechar o circuito, o material sofre uma deformação devido à uma solicitação de caráter elétrico (DATTA, 2014). Quando um campo elétrico intenso é aplicado sobre o material vê-se que o mesmo apresenta também uma expansão de sua estrutura cristalina, exercendo uma pressão na direção contrária à corrente elétrica aplicada.

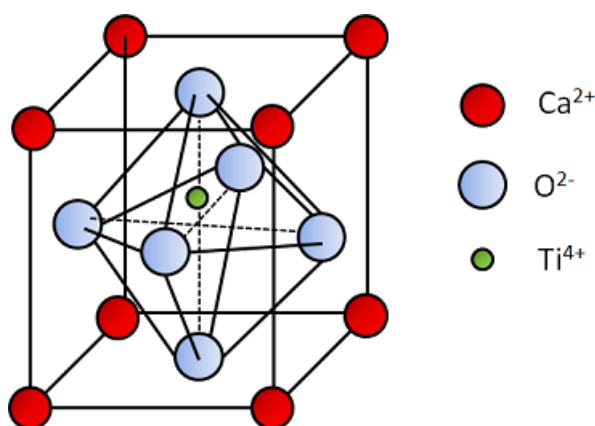
Figura 3 – Efeito inverso da piezoelectricidade.



Fonte: (FERNANDES; MARTENDAL, 2016).

A piezoelectricidade é uma característica encontrada em alguns tipos de materiais cristalinos. Esse fenômeno é originário da estrutura cristalina do material, o qual está relacionado à uma simetria não central, uma vez que essa propriedade física tem sua origem na anisotropia do cristal, ou seja, no fato da resposta do material a um estímulo externo não ser a mesma em todas as direções, e está presente em 20 das 32 classes de cristais (DATTA, 2014). Considerando como exemplo a transição de fase da simetria tetragonal da perovskita titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) para a simetria cúbica por meio da diminuição da temperatura crítica. A estrutura tetragonal da perovskita  $\text{CaTiO}_3$  apresenta uma simetria de cargas elétricas positivas que não coincide com a simetria de cargas elétricas negativas, dando origem a um dipolo elétrico, como mostra a figura 4 (COTTA, 2015).

Figura 4 – Cella unitária tetragonal da perivskita  $\text{CaTiO}_3$  não apresentando centro de simetria. Nota-se que os átomos não estão em escala por motivos de observação.



Fonte: (FERNANDES; MARTENDAL, 2016).

Observa-se que o íon de titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) não se encontra no centro da cela, isso faz com que surja uma não neutralidade elétrica, gerando uma polaridade, sendo assim a cela unitária comporta-se como um dipolo elétrico. Quando surge a aplicação de um esforço mecânico, ocorre uma alteração na posição dos íons de titânio, provocando uma mudança na intensidade da polarização do material, isso influencia na diferença de potencial medida

(efeito direto) (ZHU, 2010). Da mesma maneira, a aplicação de um campo elétrico também faz com que ocorra a alteração da posição do titânio, gerando uma distorção da cela unitária e uma mudança na dimensão do material (efeito inverso) (ZHU, 2010).

A piezoelectricidade é encontrada nas perovskitas, no quartzo e em cerâmicas à base de titanato de bário ou zirconato de chumbo. As cerâmicas piezoelétricas mais importantes apresentam estrutura perovskitas (TILLEY, 2016).

## 1.2 AS PEROVSKITAS

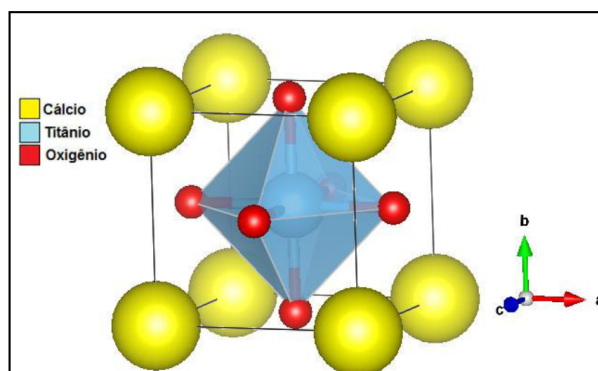
### 1.2.1 A estrutura cristalina das perovskitas

As perovskitas pertencem à uma classe de materiais que apresentam estrutura geral do tipo  $ABC_3$  (TILLEY, 2016). Esse tipo de material é estudado desde a descoberta do mineral  $CaTiO_3$ , titanato de cálcio, em 1839 por Gustav Rouse. Recebem esse nome em homenagem ao mineralogista russo Conde Lev Alexevich von Perovski (WOLFRAM; ELLIALTIUGLU, 2006).

Na estrutura geral das perovskitas,  $ABC_3$ , os átomos A e B são cátions metálicos de tamanhos diferentes e o átomo C é um ânion não metálico como, por exemplo, oxigênio, flúor, cloro, ou bromo (SCHMIDT et al., 2012). Nas perovskitas os íons do sítio B são coordenados por um octaedro de íons do sítio C. Os tipos de simetria de rede que a estrutura perovskita pode assumir são a cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica, ou monoclínica.

A figura 5 ilustra a cela unitária do titanato de cálcio, uma perovskita do tipo  $ABC_3$ , em que os átomos de cálcio ocupam a posição do cátion A, nos vértices do cubo, o titânio ocupa a posição do cátion B, no centro da cela e os átomos de oxigênio ocupam a posição do ânion C, formando um octaedro onde nos vértice encontram-se os oxigênios.

Figura 5 – Cella unitária cúbica simples da perovskita  $\text{CaTiO}_3$ .



Fonte: (RIGONI et al., 2014).

A figura 6 representa os possíveis átomos constituintes das perovskitas, os círculos ressaltam os átomos que podem ocupar o sítio A e os hexágonos ressaltam os que podem ocupar o sítio B (ISHIHARA, 2009).

Figura 6 – Átomos constituintes da estrutura perovskita.

1	IA											0						
2	I	IIA											III B	IV B	V B	VI B	VII B	0
3	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	IX	X	XI	XII	III B	IV B	V B	VI B	VII B	0		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Fonte: (RIGONI et al., 2014).

Devido à grande variedade dos compostos perovskitas, surgem diferentes estruturas cristalinas com dimensões proporcionais e diferentes arranjos conforme os átomos constituintes como, por exemplo, estrutura cúbica simples (CS), cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC), tetragonal, monoclinica, romboédrica, entre outras (RIGONI et al., 2014).

Uma subclasse da família das perovskitas são os compostos com fórmula química  $\text{ABO}_3$ , em que os ânions do sítio C são oxigênios. No caso de perovskitas com simetria de rede cúbica, o sítio A é formado por um cátion metálico exibindo um número de

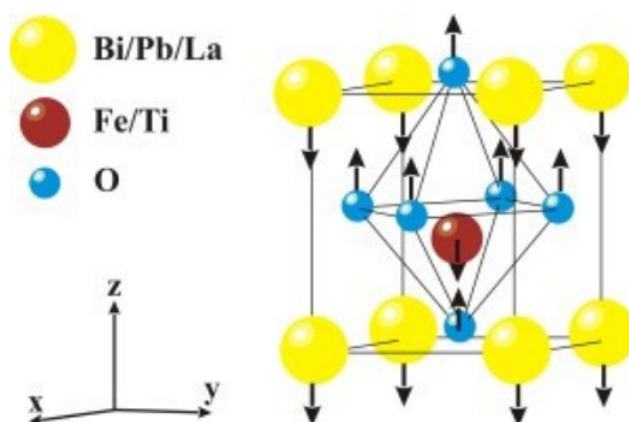


coordenação 12, podendo ser monovalente, bivalente, ou trivalente dependendo do átomo. Por outro lado, o sítio B encontra-se no centro da estrutura de oxigênios com número de coordenação 6, geralmente, sendo um metal de transição (TILLEY, 2016). A simetria de rede cúbica normalmente estabiliza-se em temperaturas mais altas quando comparada com as outras simetrias, as quais derivam da simetria cúbica através da diminuição da temperatura, por meio de pequenos deslocamentos de seus íons (SCHMIDT; SINCLAIR, 2014).

As perovskitas podem sofrer certas distorções envolvendo seus átomos para acomodarem-se em estados de menor energia (TILLEY, 2016). As duas mais importantes são:

- Deslocamentos iônicos: ocorrem quando os íons dos sítios A e B se deslocam para fora da sua posição de equilíbrio na cela unitária, por exemplo, a transição de simetria cúbica para tetragonal ocorre devido à uma ligeira mudança nas posições dos átomos, os cátions do sítio A e B se deslocam em uma dada direção enquanto os ânions do sítio C se deslocam em outra como mostra a figura 7 (FREITAS, 2011).
- Rotações ou inclinações dos octaedros "BO<sub>3</sub>": a existência de vários materiais diferentes, com diferentes íons e tamanhos, é devido à inclinação ou rotação da estrutura octaédrica de oxigênio no interior da cela unitária (FREITAS, 2011). Essa inclinação permite acomodar vários tipos de cátions metálicos com diferentes raios iônicos, por exemplo, as simetrias ortorrômbica, romboédrica e monoclinica são obtidas através da inclinação do octaedro de oxigênio presente no interior da cela unitária. Essa inclinação gera uma mudança na distância A-O e no número de coordenação do sítio A (TILLEY, 2016).

Figura 7 – Deslocamento iônico na transição da simetria cúbica para a tetragonal.



Fonte: (FREITAS, 2011).

Essas distorções e deslocamentos, as quais alteram a simetria de rede da perovskita, geralmente, ocorrem em função da temperatura.

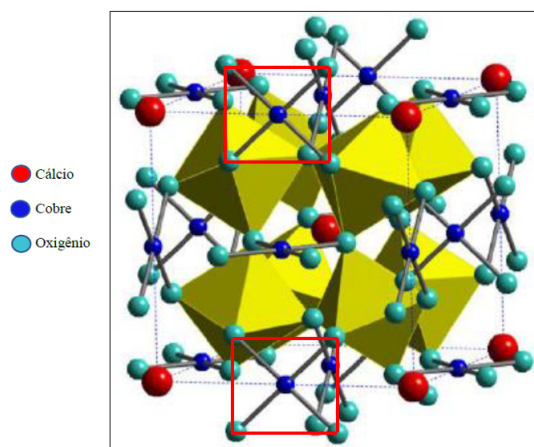
A estrutura perovskita pode ser considerada uma estrutura derivada da CS, em que os cátions A formam juntos uma rede CS. O cátion B ocupa o sítio octaédrico no arranjo CS e tem apenas oxigênios como vizinhos próximos (WOLFRAM; ELLIALTIOGLU, 2006). A família das perovskitas incluem vários titanatos utilizados em aplicações eletro cerâmicas como, por exemplo, o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), titanato de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ), titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ), titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), e também o titanato de cálcio de cobre ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) conhecido como CCTO.

### 1.2.2 O Titanato de cobre e cálcio (CCTO)

O titanato de cálcio de cobre (CCTO) é um composto que apresenta uma estrutura perovskita semelhante à do titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), mineral perovskita, com fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , em que o sítio C é ocupado por oxigênios. Em sua estrutura os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  compartilham o sítio A e o titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) ocupa o sítio B, coordenado por átomos de oxigênio e passando a adquirir a configuração  $\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4}\text{TiO}_3$ , ou  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (BOCHU et al., 1979).

O CCTO exibe uma estrutura cristalina CCC, pertencendo ao grupo espacial  $\text{Im}\bar{3}$  com parâmetro de rede de, aproximadamente, 7,391 Å, como mostra a figura 8 (SMITH et al., 2009). Os elementos cálcio e cobre que compartilham o sítio A são representados por esferas vermelhas e azuis, respectivamente, o titânio presente no sítio B encontra-se no centro dos octaedros de  $\text{TiO}_6$  representado em amarelo. Em verde encontram-se representados os átomos de oxigênio.

Figura 8 – Representação da cela unitária do CCTO.



Fonte: Adaptado de (SMITH et al., 2009).

A estrutura perovskita desse material é mais compacta em comparação com a usual, seu octaedro  $\text{TiO}_6$  apresenta uma leve inclinação para formar um arranjo quadrado planar em torno do íon de cobre, quadrados vermelhos representados na figura 8, possui a estrutura distorcida devido à incompatibilidade de tamanho dos cátions ocupantes do sítio A, sendo assim sua estrutura pode acomodar uma grande variedade de íons (SMITH et al., 2009). A cela unitária do CCTO apresenta oito octaedros distorcidos de  $\text{TiO}_6$  e também apresenta a interação quadrado planar entre o cobre e o oxigênio,  $\text{CuO}_4$ , com os quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices dos octaedros. Sua estrutura cristalina possui número de coordenação, número de átomos vizinhos ao elemento, 12 para o sítio A, ocupado pelos íons de cálcio e cobre, e 6 para o sítio B, ocupado pelo titânio.

O CCTO é um material altamente desordenado apresentando dipolos, os quais interagem entre si gerando assim propriedades piezoelétricas (KUMAR; AWASTHI, 2012). Alguns materiais cerâmicos, assim como o CCTO, apresentam alta permissividade dielétrica, sendo utilizados em capacitores de alta tensão (THOMAS et al., 2013).

Suas propriedades dielétricas fazem do CCTO um material bem visado para aplicações na tecnologia de miniaturização de dispositivos eletrônicos como em supercapacitores dielétricos, e dispositivos eletrônicos em automóveis e aviões. O CCTO não apresenta quaisquer transições de fase até  $300^\circ\text{C}$ , tornando-se assim um material promissor em aplicações de capacitores com elevada constante dielétrica (TARARAM et al., 2011).

### 1.2.3 Obtenção de cerâmicas perovskitas

São vários os métodos de síntese para a obtenção de cerâmicas perovskitas. Essas rotas de síntese podem ser divididas em métodos físicos e métodos químicos (CAMPOS, 2017). No método químico, os reagentes utilizados, normalmente, apresentam um custo mais elevado quando comparados aos reagentes utilizados no método físico, além de não serem passíveis de aplicações em larga escala (CAMPOS, 2017). Por sua vez, o método físico necessita de etapas pretendendo aumentar a reatividade entre os reagentes precursores tais como a moagem, secagem e desaglomeração com o intuito de não ocorrer formação de fases indesejadas no material pretendido. (LIMA; BERTRAN; THIM, 1998). O método físico utiliza reagente de custos baixos e sínteses de fácil execução.

O CCTO, por se tratar de uma cerâmica multifuncional possuindo várias propriedades satisfatórias para diversas aplicações tecnológicas, é um material sintetizado por diferentes mecanismos de síntese (CAMPOS, 2017). Dentre os métodos empregados encontram-se, o métodos dos precursores poliméricos, Sol-Gel, Coprecipitação, síntese hidrotermal por micro-ondas e o mecanismo de síntese de mistura de óxidos (SILVA et al., 2011). Durante o desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se o método de síntese de

estado sólido com o objetivo de obter amostras de CCTO.

A síntese pelo método físico de mistura de óxidos, ou síntese de estado sólido é uma técnica onde a reação entre os precursores ocorre através do processo de moagem dos pós seguido de tratamento térmico. Neste tipo de método a reação ocorre por meio da difusão dos pós precursores através do fornecimento de calor (LIMA; BERTRAN; THIM, 1998). Dentre suas principais vantagens, esse tipo de síntese se destaca por sua simplicidade na execução, possibilidade de aplicação em larga escala e o baixo custo dos reagentes utilizados quando comparada aos utilizados em alguns métodos químicos (CARMO, 2011) (KHARE et al., 2016).

## 2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Três métodos de grande relevância para o estudo e análises de estrutura cristalina de materiais foram utilizados no desenvolvimento desse trabalho: o Método de Rietveld (MR), que permite simultaneamente a realização do refinamento da cela unitária, refinamento da estrutura cristalina, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial, o Método da Máxima Entropia (MEM), o qual vem sendo aplicado para a determinação da densidade eletrônica a partir de dados de difração de raios X e nêutrons baseada na análise de Rietveld e a Análise AIM, a qual parte da teoria dos átomos em moléculas permitindo localizar os átomos presentes na estrutura, as interações atômicas, os pontos críticos e o cálculo do gradiente das densidades eletrônicas a partir de resultados experimentais obtidos por meio da difração de raios X e cálculos a partir das densidades eletrônicas obtidas pelo método da máxima entropia, possibilitando assim um resultado mais preciso com relação à estrutura cristalina.

### 2.1 O MÉTODO DE RIETVELD (MR)

O MR foi desenvolvido por Hugo Rietveld. Em 1989 houve a publicação de um livro intitulado *The Rietveld Method*, resultado de um workshop sobre o método de Rietveld, na Holanda (RIETVELD, 2010).

Este livro conta a história do desenvolvimento do método. Durante o seu doutorado, Hugo Rietveld utilizou a difração de raios X (DRX) e de nêutrons por monocristais para determinar e refinar estruturas cristalinas. Após o doutorado, juntou-se a um grupo que trabalhava na construção de um difratômetro de nêutrons para policristais, com o objetivo de analisar materiais de interesse tecnológico (RIETVELD, 2010).

O MR surgiu como uma alternativa ao refinamento da estrutura cristalina com dados de difração por policristais. Hugo Rietveld adaptou seu modelo estrutural incluindo vários tipos de parâmetros, como os referente à estrutura cristalina, de perfil de reflexões, parâmetros globais e de intensidade (SANTOS, 2009).

Em poucas palavras, é um método de refinamento de estruturas cristalinas, utilizando dados de DRX ou nêutrons, por pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura, aproxime-se o melhor possível do difratograma observado. O difratograma observado baseia-se nos padrões de difração obtidos pela DRX, os quais são constituídos por reflexões, ou picos de difração, que encontram-se em posições angulares  $2\theta$ . A altura, largura e posições dessas reflexões são utilizadas para determinar a estrutura do material. Os valores obtidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real, ou a mais próxima possível. Pode

ser considerado um método iterativo por envolver o refinamento de compostos cristalinos através da comparação de outros modelos pré-estabelecidos para conhecer a provável estrutura presente (RIETVELD, 1969).

O MR emprega um algoritmo baseado no método dos mínimos quadrados (MMQ) para o refinamento da estrutura cristalina. Para cada um dos  $n$  pontos do difratograma é calculada uma intensidade  $y_{ci}$ , a qual é comparada com a observada  $y_{oi}$ . Variações nos parâmetros podem causar variações tanto na forma, quanto na intensidade dos picos. A intensidade calculada é definida pela equação 1 (RIETVELD, 1969),

$$y_{ci} = S_R \sum_P S_P A_P \left[ \sum_K |F|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) A_S L_K P_K \right]_P + y_{bi} \quad . \quad (2.1)$$

Temos que,

- $S_R$ : função para modelar os efeitos de rugosidade superficial;
- $S_P$ : fator de escala para a fase P, a análise quantitativa de fases depende desse parâmetro;
- $A_P$ : fator de absorção;
- $F_K$ : fator estrutura;
- $\Phi$ : função de perfil que aproxima os efeitos das características instrumentais e da própria amostra;
- $A_S$ : função de assimetria de perfil;
- $L_K$ : contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;
- $P_K$ : função de orientação preferencial;
- $y_{bi}$ : contribuição da radiação de fundo.

O fator de estrutura ( $F_K$ ) é a função de onda dos raios X "refletido" pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal. O módulo de  $F_K$  resulta na razão entre a amplitude da radiação espalhada pela cela unitária e a radiação espalhada por um único elétron no plano (hkl). É definido pela equação 2 (RIETVELD, 1969),

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^n n_j f_j \sum_r \exp [2\pi i (hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad , \quad (2.2)$$

em que

$$f_j = f_{j0} \exp \left[ -B_j (\sin \theta / \lambda)^2 \right] \quad (2.3)$$

é o fator de espalhamento,  $B_j$  é o deslocamento do átomo  $j$  e  $f_{j0}$  é o fator de espalhamento para o átomo em repouso, o qual é definido pela equação 4 (SANTOS, 2009),

$$f_{j0} = \sum_s a_{js} \exp(-b_{js} \sin^2 \theta / \lambda) + c_j + df' + idf'' \quad , \quad (2.4)$$

onde  $a_{js}$ ,  $b_{js}$  e  $c_j$  são os coeficientes para a correção do fator de espalhamento do átomo  $j$ ,  $df'$  e  $idf''$  são as partes real e imaginária para a correção devido ao espalhamento anômalo. Esses coeficientes dependem da energia da radiação.

O fator de estrutura também pode ser escrito da seguinte forma (RIETVELD, 1969):

$$F_h = A_h + iB_h \quad , \quad (2.5)$$

$$|F_h| = \sqrt{A_h^2 + B_h^2} \quad , \quad (2.6)$$

em que

$$A_h = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \cos [2\pi(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad (2.7)$$

e

$$B_h = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \sin [2\pi(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad , \quad (2.8)$$

sendo  $\sum_j$  a somatória sobre todos os átomos da unidade assimétrica e  $\sum_r$  a somatória sobre todas as  $M$  posições equivalentes gerais. Nas equações 7 e 8,  $(x_{jr}, y_{jr}, z_{jr})$  são as coordenadas fracionárias do átomo  $j$  na  $r^a$  posição equivalente e  $(hkl)$  são os índices de Miller da reflexão  $h$ .

O MR consiste em variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada atinja um valor mínimo, ou seja, os parâmetros serão refinados através do métodos dos mínimos quadrados. A quantidade a ser minimizada é determinada pela função minimização, definida pela equação 9 (RIETVELD, 2010),

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad , \quad (2.9)$$

em que  $w_j = 1/y_o$  é o peso atribuído e  $y_o$  é a intensidade observada. Esta soma estende-se para todos os pontos do difratograma. Para obter o mínimo da função minimização  $M$ , realiza-se a derivada da mesma com relação a cada parâmetro e considera igual a zero, ou seja,

$$\frac{\partial M}{\partial p_j} = 0 \quad . \quad (2.10)$$

Uma equação é criada para cada parâmetro refinado, surgindo um sistema de  $m$  equações e  $m$  parâmetros. Deste sistema resultam novos valores para os parâmetros do conjunto  $\mathbf{P}$ . Esse novo conjunto de parâmetros é utilizado como conjunto inicial para um novo ciclo de refinamentos. Sendo assim, de ciclo em ciclo, os parâmetros são refinados até que a

convergência seja obtida, ou seja, até que os parâmetros não variem mais e a função de minimização atinja o valor mínimo, resultando no fim do refinamento.

Esta convergência é analisada através de alguns índices, os quais são calculados ao final de cada ciclo do refinamento. São eles o R ponderado (Rwp), "goodness of fit" (S) e Rexp (RIETVELD, 1969).

O R ponderado, Rwp, é definido segundo a equação 11 (RIETVELD, 2010),

$$Rwp = 100 \left[ \frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_{cj})^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.11)$$

em que o numerador é a própria função de minimização. Se o índice Rwp está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido, pois M está atingindo um valor mínimo.

O Rexp é o valor estatisticamente esperado para o Rwp e é definido pela equação 12 (RIETVELD, 2010),

$$Rexp = 100 \left[ \frac{(N - P)}{\sum_j (y_{oj})^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.12)$$

sendo N o número de pontos sendo utilizados no refinamento e P o número de parâmetros refinados.

O S, ou *goodness of fit* é definido pela equação 13,

$$S = \frac{Rwp}{Rexp}. \quad (2.13)$$

Como Rexp é o valor estatisticamente esperado para Rwp, o valor de S deve estar próximo de 1.0 ao final do refinamento, significando que um bom resultado foi alcançado, pois Rwp já atingiu o limite esperado para aqueles dados de difração em questão.

Estes três índices apresentados acima fornecem o resultado referente à qualidade do refinamento com relação ao perfil do difratograma. A qualidade do refinamento com relação à estrutura (tipo de átomo, posição atômica e deslocamento atômico) é fornecida pela equação 14 (RIETVELD, 2010),

$$RF^2 = 100 \left[ \frac{\sum |F_o^2 - SF_c^2|}{\sum |F_o^2|} \right]. \quad (2.14)$$

$RF^2$  é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos, as quais estão relacionadas com a estrutura cristalina (SANTOS, 2009).

## 2.2 O MÉTODO DA MÁXIMA ENTROPIA (MEM)

O MEM é uma técnica da informação e teoria estatística, apresenta aplicação em estudos científicos nos quais os dados experimentais podem ser expressos com a transformada de Fourier de grandezas físicas. A formação de imagens da DRX não é diferente



da formação em outros ramos da óptica, obedecendo às mesmas equações. A inexistência de lentes para feixes de raios X torna necessário a utilização de métodos computacionais para obter a imagem através da transformada de Fourier do padrão de difração. O MEM é a estimativa de um modelo partindo de uma quantidade limitada de dados utilizando informações fornecidas pela maximização da entropia consistente com quantidades físicas observáveis (LEVINE; TRIBUS, 1979).

O MEM teve início em um trabalho no qual foi desenvolvido um método de reconstrução de imagens de mapas celestes utilizando dados experimentais radioastronômicos incompletos e com ruídos. Foi Collins, em 1982, quem estendeu o método para o ramo da cristalografia, o qual assume o nome de Método da Máxima Entropia após aplicações bem sucedidas no estudo de densidades eletrônicas de diferentes materiais cristalinos (LEVINE; TRIBUS, 1979).

O formalismo de Collins: A entropia  $S$  de uma configuração  $\{\rho'(\vec{r}_i)\}$  de densidades eletrônicas normalizadas é definida para uma cela unitária dividida em  $N_p$  pixels de igual tamanho, como mostra a equação 15 (COLLINS, 1982),

$$S(\{\rho'(\vec{r}_i)\}) = - \sum_i^{N_p} \rho'(\vec{r}_i) \ln \left[ \frac{\rho'(\vec{r}_i)}{\tau'(\vec{r}_i)} \right] \quad , \quad (2.15)$$

em que  $r_i$  é a posição do pixel  $i$  em coordenadas cristalinas fracionárias (x,y,z), ou seja,

$$\vec{r}_i = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad , \quad (2.16)$$

em que a,b e c são a dimensão da cela unitária. Temos que  $\{\tau'(\vec{r}_i)\}$  é a configuração inicial de densidade eletrônica normalizada da cela unitária (LEVINE; TRIBUS, 1979),

$$\tau'(\vec{r}_i) = \frac{\tau(\vec{r}_i)}{\sum_i^{N_p} \tau(\vec{r}_i)} \quad . \quad (2.17)$$

A normalização para a configuração  $\{\rho'(\vec{r}_i)\}$  é dada pela equação 18 (LEVINE; TRIBUS, 1979),

$$\rho'(\vec{r}_i) = \frac{\rho(\vec{r}_i)}{\sum_i^{N_p} \rho(\vec{r}_i)} \quad , \quad (2.18)$$

em que a condição de normalização é definida por:

$$\sum_i^{N_p} \rho'(\vec{r}_i) = 1 \quad . \quad (2.19)$$

A maximização da entropia está sujeita a uma condição adicional, exigindo a concordância entre as grandezas experimentais, dados extraídos do DRX, e as mesmas calculadas utilizando a configuração de densidade. Essa condição adicional é definida pela equação 20 (COLLINS, 1982),

$$C = \sum_k^N \frac{|F_{calc}(\vec{K}) - F_{obs}(\vec{K})|^2}{\sigma(\vec{K})^2} = N \quad , \quad (2.20)$$

em que N refere-se à quantidade de dados experimentais. Essas grandezas são definidas através do módulo dos fatores de estrutura  $F_{obs}(\vec{K})$ , com desvio padrão  $\sigma(\vec{K})$  e são observados para os vetores no espaço recíproco  $\vec{K}$ , definido segundo a equação 21 (KITTEL, 1996),

$$\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad . \quad (2.21)$$

A rede no espaço recíproco relaciona-se com a rede tridimensional no espaço real, a qual descreve a estrutura do cristal, através das relações 22, 23 e 24 (KITTEL, 1996),

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad , \quad (2.22)$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \quad , \quad (2.23)$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \quad , \quad (2.24)$$

em que V é o volume da célula unitária,  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  são os vetores da rede real e  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  e  $\vec{c}^*$  são os vetores da rede recíproca (KITTEL, 1996). Sendo assim, temos

$$\vec{K} \cdot \vec{r}_i = hk + ky + lz \quad , \quad (2.25)$$

levando em conta as relações 26 e 27 (KITTEL, 1996),

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1 \quad , \quad (2.26)$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{a} \cdot \vec{c}^* = \vec{b} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = \vec{c} \cdot \vec{a}^* = \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0 \quad . \quad (2.27)$$

A grandeza complexa fator de estrutura  $F_{obs}(\vec{K})$  é calculada teoricamente através de uma transformada de Fourier das densidades eletrônicas  $\rho'(\vec{r}_i)$  da cela unitária, em que o fator de estrutura é definido no espaço recíproco e as densidades eletrônicas no espaço real (KITTEL, 1996),

$$F_{calc}(\vec{K}) = q \sum_i^{N_p} \rho'(\vec{r}_i) \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}_i) \quad , \quad (2.28)$$

em que q refere-se ao número de elétrons na cela unitária. O fator de estrutura definido pela equação 28 representa a amplitude do espalhamento elástico dos raios X ao longo de toda a densidade eletrônica da cela unitária do cristal (KITTEL, 1996).

A maximização da entropia é desenvolvida por meio do método dos multiplicadores de Lagrange (COLLINS, 1982):

$$Q(\{\rho'(\vec{r}_i)\}, \lambda) = S(\{\rho'(\vec{r}_i)\}) - \frac{\lambda}{2} C(\{\rho'(\vec{r}_i)\}) \quad , \quad (2.29)$$

$$Q(\{\rho'(\vec{r}_i)\}, \lambda) = - \sum_i^{N_p} \rho'(\vec{r}_i) \ln \left[ \frac{\rho'(\vec{r}_i)}{\tau'(\vec{r}_i)} \right] - \frac{\lambda}{2} \sum_k^N \frac{|F_{calc}(\vec{K}) - F_{obs}(\vec{K})|^2}{\sigma(\vec{K})^2} \quad , \quad (2.30)$$

em que  $\lambda$  refere-se ao multiplicador de Lagrange. Segundo Collins, a existência de um máximo de  $Q$  para cada densidade  $\rho(\vec{r}_i)$  ocorre segundo as relações 31, 32, 33 e 34 (LEVINE; TRIBUS, 1979),

$$\vec{\nabla}_p Q = \vec{\nabla}_p(S) - \frac{\lambda}{2} \vec{\nabla}_p(C) = 0 \quad , \quad (2.31)$$

$$\vec{\nabla}_p(S) = \frac{\lambda}{2} \vec{\nabla}_p(C) \quad , \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \rho(\vec{r}_i)} = \frac{\lambda}{2} \frac{\partial C}{\partial \rho(\vec{r}_i)} \quad , \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \rho(\vec{r}_i)} = 0 \quad . \quad (2.34)$$

Obtendo a equação 35,

$$\rho(\vec{r}_i) = \exp \left[ \ln \tau(\vec{r}_i) - \frac{\lambda}{2} \frac{\partial C}{\partial \rho(\vec{r}_i)} \right] \quad , \quad (2.35)$$

em que a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r}_i)$  é definida pixel a pixel da cela unitária (LEVINE; TRIBUS, 1979).

Collins considerou uma aproximação, como mostra a equação 36 (COLLINS, 1982),

$$\frac{\partial C}{\partial \rho(\vec{r}_i)} \approx \left( \frac{\partial C}{\partial \rho(\vec{r}_i)} \right)_{\rho(\vec{r}_i)=\tau(\vec{r}_i)} = \frac{\partial C}{\partial \tau(\vec{r}_i)} \quad . \quad (2.36)$$

Essa aproximação é considerada com o objetivo de obter uma expressão iterativa para as mudanças da configuração inicial de densidades eletrônicas com relação à configuração do máximo da função  $Q$ . Leva-se em conta as seguintes considerações (LEVINE; TRIBUS, 1979):

$$\left| F_{calc}(\vec{K}) - F_{obs}(\vec{K}) \right|^2 = \left[ F_{calc}(\vec{K}) - F_{obs}(\vec{K}) \right] \left[ F_{calc}(\vec{K}) - F_{obs}(\vec{K}) \right]^* \quad , \quad (2.37)$$

em que

$$F_{calc}(\vec{K}) \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}_i) = F_{calc}(\vec{K})^* \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}_i) \quad , \quad (2.38)$$

$$F_{obs}(\vec{K}) \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}_i) = F_{obs}(\vec{K})^* \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}_i) \quad . \quad (2.39)$$

Utiliza-se a regra do produto para a derivação ( $uv = u'v + uv'$ ), obtendo assim a equação 40 (COLLINS, 1982),

$$\rho(\vec{r}_i) = \exp \left\{ \ln \tau(\vec{r}_i) + q\lambda \sum_k^N \left[ \frac{F_{obs}(\vec{K}) - F_{calc}(\vec{K}, \{\tau(\vec{r}_i)\})}{\sigma(\vec{K})^2} \right] \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}_i) \right\} \quad . \quad (2.40)$$

O MEM inicia-se tomando a configuração  $\{\tau(\vec{r}_i)\}$  de densidades eletrônicas como ponto de partida para o cálculo dos  $N$  fatores de estrutura  $F_{calc}(\vec{K}, \{\tau(\vec{r}_i)\})$  possibilitando o cálculo de  $C(\{\tau(\vec{r}_i)\})$ . Cada densidade eletrônica  $\tau(\vec{r}_i)$  é modificada pixel a pixel de acordo com a equação 40. A nova configuração  $\{\rho'(\vec{r}_i)\}$  é utilizada para calcular novos

valores de  $F_{calc}(\vec{K}, \{\rho'(\vec{r}_i)\})$  e, conseqüentemente, de  $C(\{\rho'(\vec{r}_i)\})$ . Os valores para as duas configurações de densidades eletrônicas são comparados e se  $C$  tenha sofrido uma redução em direção a  $N$ , incrementa-se o multiplicador de Langrange( $\lambda$ ) e aplica-se novamente a equação 40. Em seguida realiza a comparação, se  $C$  não sofreu redução, ocorre uma diminuição no valor do multiplicador de Lagrange recuperando a configuração não modificada e repete-se o procedimento. A convergência do método é determinada quando a condição  $C=N$  é satisfeita.

### 2.3 A TEORIA DOS ÁTOMOS EM MOLÉCULAS (AIM)

Os avanços tecnológicos têm sido de extrema importância, principalmente para o desenvolvimento de computadores com uma capacidade de processamento maior. Devido à esses avanços, cálculos como o DFT, "Density Functional Theory", têm sido um procedimento mais comum (MATTA; GILLESPIE, 2002). A partir desses cálculos, o equilíbrio geométrico, a energia e a função de onda de uma molécula podem ser determinados. Por meio dos cálculos da densidade de cargas determinam-se as propriedades da molécula. Contudo, a densidade eletrônica, usualmente, não é calculada ou discutida, devido ao fato de que não se sabe muito bem sobre as informações que podem ser obtidas em relação à ligação química e à geometria. Por outro lado, a distribuição da densidade eletrônica de uma molécula ou cristal pode ser observada por meio da difração de raios X (MATTA; GILLESPIE, 2002).

A análise AIM parte da teoria quântica dos átomos em moléculas (QTAIM) desenvolvida por Richard F.W. Bader. Essa análise, baseia-se diretamente na densidade eletrônica e interpreta essa densidade para fornecer informações como ligações químicas, geometria, átomos presentes em uma molécula ou cristal (BADER, 1985). A densidade eletrônica a ser analisada pode ser obtida tanto experimentalmente, quanto teoricamente por meio de cálculos eletrônicos da estrutura.

A teoria topológica de Bader permite obter informações quantitativas da estrutura cristalina por meio da análise da densidade eletrônica. Essa teoria toma como base a mecânica quântica e descreve as principais características da densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , em termos do campo de vetores gradiente da densidade,  $\nabla\rho(\vec{r})$ , posições de pontos críticos,  $\vec{r}_c$ , e curvatura da densidade eletrônica em cada ponto  $\vec{r}$  (MATTA; GILLESPIE, 2002).

#### 2.3.1 A topologia da densidade eletrônica

A topologia da densidade eletrônica é dominada por forças atrativas do núcleo, revelada por sua principal característica topológica, um máximo local na posição de cada

núcleo (BADER, 1985). A distribuição da densidade eletrônica é devida à localização do átomo em uma região do espaço cujos limites são determinados pelo equilíbrio de forças que núcleos vizinhos exercem sobre os elétrons (BECKE, 2007).

Um ponto crítico (PC) presente na densidade eletrônica é definido como um ponto no espaço no qual a primeira derivada da densidade é nula, como mostra a equação 41 (BECKE, 2007),

$$\nabla\rho = \frac{d\rho}{dx}\mathbf{i} + \frac{d\rho}{dy}\mathbf{j} + \frac{d\rho}{dz}\mathbf{k} \longrightarrow \{= \vec{0}, \neq \vec{0}\} \quad , \quad (2.41)$$

em que a derivada da densidade eletrônica é nula em um ponto crítico ou no infinito e diferente de zero para os outros pontos.

É possível diferenciar um mínimo local, um máximo local ou pontos de sela considerando derivadas segunda (BADER, 1985). Existem nove derivadas segunda da densidade eletrônica, as quais podem ser arranjadas em uma matriz hessiana. Quando calculada em um ponto crítico localizado em  $r_c$ , posição do ponto crítico, obtemos (BECKE, 2007):

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial xy} & \frac{\partial^2\rho}{\partial xz} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial yx} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial yz} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial zx} & \frac{\partial^2\rho}{\partial zy} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad . \quad (2.42)$$

A matriz Hessiana, matriz obtida acima, pode ser diagonalizada por ser simétrica e real (BECKE, 2007). Em sua forma diagonalizada fornece três autovalores  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ , com  $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ , os quais indicam a curvatura da densidade eletrônica ao longo dos principais eixos de curvatura no ponto  $\vec{r}$ , como mostra a equação 43 (BECKE, 2007),

$$D(r_{cp}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial z'^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad . \quad (2.43)$$

O traço da matriz hessiana da densidade é conhecido com o laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ , ou seja, é a soma dos termos da diagonal principal da hessiana diagonalizada. O laplaciano é dado pela equação 44 (BADER, 1985),

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = \nabla \cdot \nabla\rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad . \quad (2.44)$$

### 2.3.2 Os pontos críticos (PCs)

Referente aos PCs, esses são definidos de acordo com seu *rank* ( $\omega$ ) e sua *signature* ( $\sigma$ ),  $(\omega, \sigma)$ . O *rank* é o número de autovalores diferentes de zero, ou seja, são as curvaturas da densidade eletrônica no ponto crítico diferentes de zero, já a *signature* é a soma algébrica dos sinais dos autovalores, ou seja, soma algébrica dos sinais das curvaturas (BECKE, 2007). Cada uma das três curvaturas contribuem com  $\pm 1$ , dependendo se é uma curvatura positiva ou negativa (BECKE, 2007).

Existem quatro tipos de PCs estáveis com  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \neq 0$  (BADER, 1985):

- (3, -3): -1, -1 e -1, apresenta três curvaturas negativas, sendo assim é um máximo local;
- (3, -1): -1, -1 e +1, apresenta duas curvaturas negativas, sendo assim é um máximo em duas direções e mínimo em uma direção;
- (3, +1): +1, +1 e -1, apresenta duas curvaturas positivas, sendo assim é um mínimo em duas direções e um máximo em uma direção;
- (3, +3): +1, +1 e +1, apresenta três curvaturas positivas, sendo assim é um mínimo local.

Cada tipo de PC descrito acima é identificado como um elemento da estrutura química segundo a teoria QTAIM (BADER, 1985):

- (3, -3): Ponto crítico nuclear (NCP), onde encontra-se uma posição nuclear;
- (3, -1): Ponto crítico de ligação (BCP), onde encontra-se um tipo de ligação química;
- (3, +1): Ponto crítico *ring* (RCP), encontra-se num centro de um aromático de átomos conectados;
- (3, +3): Ponto crítico *cage* (CCP), encontra-se num centro de um aglomerado de átomos conectados.

Um RCP sempre será encontrado no interior de um aromático de átomos ligados quimicamente. Quando vários aromáticos são conectados de uma maneira que envolve um espaço intersticial, um CCP surge nesse espaço envolvido (BECKE, 2007).

### 2.3.3 Analisando a topologia da densidade eletrônica (Análise AIM)

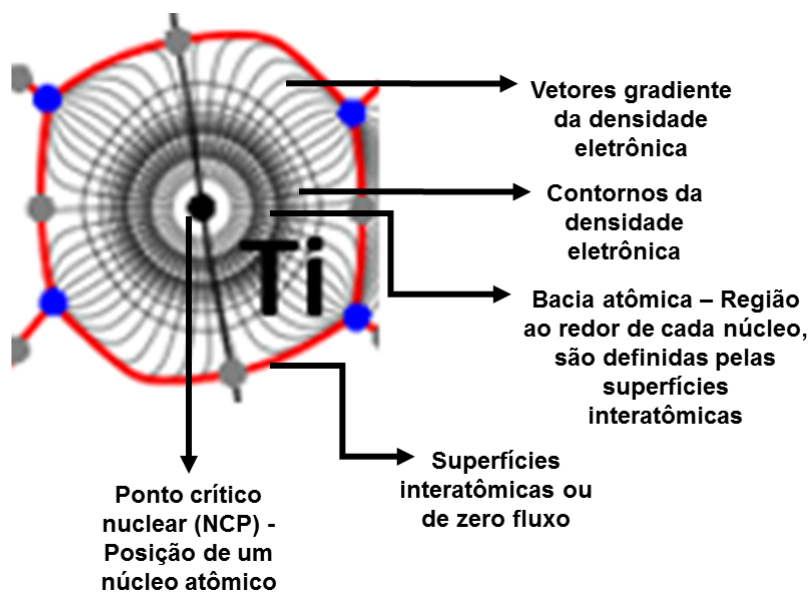
A topologia da densidade eletrônica é analisada através da identificação dos PCs presentes com o intuito de verificar os átomos e tipos de interações químicas na molécula ou cristal em questão. Esses PCs são determinados a partir do cálculo do vetor gradiente da densidade eletrônica, em que o conjunto de todos esses vetores constituem o campo de vetor gradiente da densidade eletrônica molecular (MATTA; GILLESPIE, 2002).

Em um mapa de densidade eletrônica, em um plano particular, esses vetores gradiente indicam a direção de aumento da densidade, iniciando-se no infinito até a um máximo ou a um pico em cada núcleo (TSIRELSON et al., 2000). Os vetores gradiente são sempre ortogonais, formam  $90^\circ$ , aos contornos de densidade eletrônica e nunca se cruzam. O conjunto de vetores gradiente que terminam em um núcleo definem uma região discreta do espaço ao redor de cada núcleo chamada de bacia atômica (TSIRELSON et al., 2000). Essas bacias definem os átomos existentes na molécula.

As superfícies interatômicas podem ser encontradas por meio do caminho do vetor gradiente da densidade eletrônica (IVANOV et al., 1998). Existem dois conjuntos de caminho único, um que começa no infinito e termina em um ponto de mínimo da densidade eletrônica entre os núcleos, e outro que começa em um ponto de mínimo e termina em um núcleo (TSIRELSON et al., 2007). O conjunto completo de vetores gradiente que terminam em um mínimo de densidade eletrônica constituem a superfície entre os átomos, superfície interatômica, ou superfície de zero fluxo, devido ao fato de que nenhum vetor gradiente cruza essa superfície (TSIRELSON, 2002). As superfícies interatômicas, ou de zero fluxo, dividem a molécula em átomos separados não sobrepostos, essa região é conhecida como bacia atômica.

A figura 9 ressalta a bacia atômica, as superfícies interatômicas, o NCP e os vetores gradiente das densidades eletrônicas presentes em uma região retirada de um mapa de densidade eletrônica obtido pela análise AIM.

Figura 9 – Região do átomo de titânio retirada de um mapa de densidade eletrônica obtido pela análise AIM de uma das amostras de CCTO.



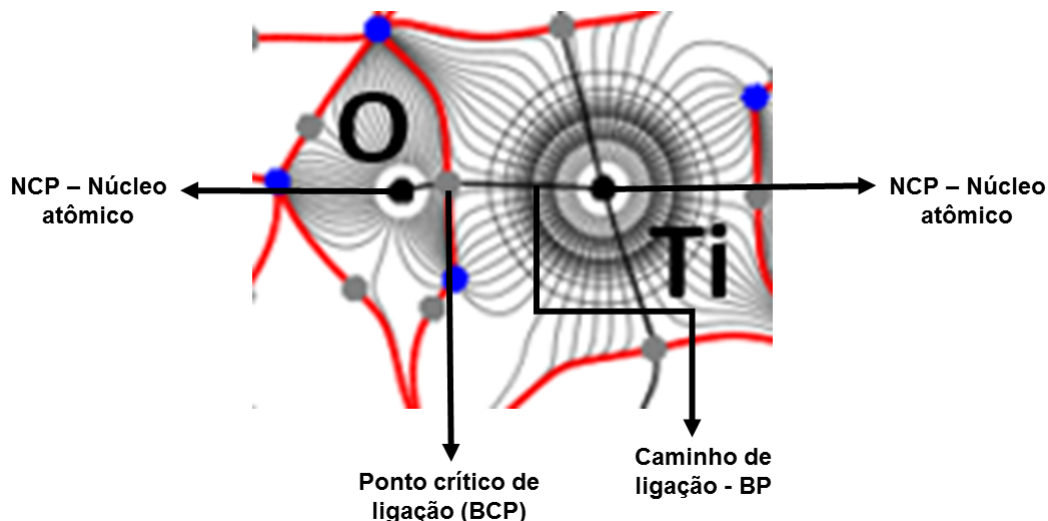
Fonte: A autora.

No caso em que dois vetores gradiente que começam no mesmo BCP e terminam cada um em um núcleo diferente, esses traçam um caminho de ligação (BP) entre os dois átomos em questão (TSIRELSON, 2002). Os BPs são encontrados entre cada par de átomos em uma molécula, os quais são considerados estarem ligados entre si, e não entre átomos que não estão ligados (TSIRELSON et al., 2007). A existência de um BP entre os núcleos de dois átomos que compartilham uma superfície interatômica, constituem uma definição clara e rigorosa de uma ligação química entre dois átomos de acordo com a teoria AIM (IVANOV et al., 1998).

A figura 10 ressalta a existência de um BCP e um BP entre os átomos de oxigênio e titânio, caracterizando uma ligação química entre eles.



Figura 10 – Região da interação química entre o átomo de titânio e oxigênio retirada de um mapa de densidade eletrônica obtido pela análise AIM de uma das amostras de CCTO.



Fonte: A autora.

Em relação ao laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho(\vec{r})$ ), sua distribuição espacial caracteriza a concentração e a depleção dos elétrons em cada ponto de um sistema. O sinal do laplaciano no BCP,  $\nabla^2\rho(\vec{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ , depende da relação entre as principais curvaturas da densidade eletrônica na posição do ponto crítico,  $\vec{r}_c$ , e reflete o caráter de interações atômicas (MATTA; GILLESPIE, 2002). Se os elétrons estão localmente concentrados no BCP, então a densidade eletrônica é compartilhada por ambos os núcleos, típico para ligações covalente, caracterizando um laplaciano negativo da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho(\vec{r}_b) < 0$ ) (TSIRELSON et al., 2000). Por outro lado, se a curvatura positiva domina no BCP, os elétrons são concentrados separadamente em cada bacia atômica, isso ocorre para interações de camada fechada, tais como ligações iônicas e de hidrogênio, assim como as interações de Van der Waals, caracterizando um laplaciano positivo da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho(\vec{r}_b) > 0$ ) (TSIRELSON et al., 2000).

Características topológicas da densidade eletrônica como o campo de vetor gradiente, as posições e características dos pontos críticos e o laplaciano da densidade eletrônica, refletem as forças responsáveis pelas ligações em moléculas e cristais.

### 3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES

#### 3.1 SÍNTESE

O método de síntese utilizado para a obtenção de amostras de CCTO foi o método cerâmico de reação do estado sólido (RES) por se tratar de um método de simples execução e de baixo custo. O método RES consiste na reação dos sólidos precursores, como um dos objetivos deste trabalho foi obter amostras de CCTO pura e dopada com nióbio e cromo, os reagentes precursores utilizados foram o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), o óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), dióxido de titânio na fase anatase ( $\text{TiO}_2$ ), o precursor de nióbio foi o óxido de nióbio V ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e o precursor de cromo foi o óxido de cromo III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

As proporções estequiométricas utilizadas para a obtenção das amostras foram calculadas de acordo com as composições do material desejado. Considerou-se  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  para a amostra pura e  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$  para as amostras dopadas, no caso da dopagem com nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), temos que  $\text{M} = \text{Nb}$  é o dopante e  $x = 0,025\%, 0,05\%, 0,075\%, 0,1\%$  é a porcentagem molar de nióbio, para o caso da dopagem com cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), temos que  $\text{M} = \text{Cr}$  é o dopante e  $x = 0,025\%, 0,05\%, 0,075\%, 0,1\%$  é a porcentagem molar de cromo. A massa molar de CCTO calculada foi de  $614,184 \text{ g mol}^{-1}$ .

Os pós precursores foram pesados em proporções desejadas para se obter amostras com 5 gramas de CCTO. Utilizou-se uma balança analítica com precisão de até  $1 \times 10^{-5} \text{ g}$ . Após a pesagem, os pós precursores foram adicionados em um frasco plástico juntamente com álcool isopropílico e bolas de zircônia onde sofreram moagem por um período de 24 horas. A presença do álcool e das esferas tem como objetivo melhorar o processo de moagem (RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

Após o processo de moagem, o material foi levado para secagem em uma estufa a  $100^\circ\text{C}$  por um período de 2 horas. Em seguida, o pó foi desaglomerado utilizando um almofariz e peneirado em malha 200, com abertura de  $75 \mu\text{m}$ . O pó obtido foi submetido à calcinação por um período de 12 horas a  $1000^\circ\text{C}$  em um cadinho de platina, em que a taxa de aumento da temperatura foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  partindo da temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$ . Após a calcinação o material foi novamente desaglomerado e peneirado.

Todo esse processo foi repetido para a obtenção de todas amostras, resultando em uma amostra pura de CCTO (CCTO\_puro), quatro amostras dopadas com concentrações diferentes de nióbio, a CCTO dopada com  $0,025\%$  de Nb (CCTO+Nb1), dopada com  $0,05\%$  de Nb (CCTO+Nb2), dopada com  $0,075\%$  de Nb (CCTO+Nb3), dopada com  $0,1\%$  de Nb (CCTO+Nb4), e mais quatro amostras dopadas com concentrações diferentes de cromo, a dopada com  $0,025\%$  de Cr (CCTO+Cr1), dopada com  $0,05\%$  de Cr (CCTO+Cr2), dopada com  $0,075\%$  de Cr (CCTO+Cr3) e a dopada com  $0,1\%$  de Cr

(CCTO+Cr<sub>4</sub>).

## 3.2 CARACTERIZAÇÕES

As amostras obtidas foram caracterizadas utilizando equipamentos pertencentes ao Laboratório Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (CLABMU-UEPG) e ao SENAI de Ponta Grossa. As caracterizações realizadas foram a microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG) e a DRX. Foi realizado o refinamento da estrutura cristalina pelo MR de todas as amostras utilizando o software Rietan-Venus, para o cálculo das densidades eletrônicas foi utilizado o software Dysnomia e através dos resultados obtidos foi realizada a análise AIM para o estudo dos mapas de densidade eletrônica com o software AIM-UC.

### 3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV/FEG)

O preparo das amostras ocorreu pela metalização dos pós aderidos a fita condutora de carbono. As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN MIRA3 LM nos aumentos de 2000, 6000, 12000, 20000, 25000 vezes de ampliação. Foram realizados análises de mapas elementares com acessório acoplado de espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS).

### 3.2.2 Difratometria de raios X (DRX)

As análises de raios X foram realizadas em um difratômetro da marca PANalytical, modelo Empyrean Series 2X-ray diffraction system, de geometria Bragg-Brentano, com tubo de cobre operando a 40 kV e 30 mA. Os dados foram coletados em modo de varredura contínuo com velocidade de 0,05°/s, passo de 0,01° e intervalo de 5,00° a 120,00° em  $2\theta$ .

### 3.2.3 Refinamento da estrutura cristalina

Os refinamentos das estruturas cristalinas pelo MR foram realizados através do programa Rietan-Venus, apresentando resultados completamente integrados ao uso do programa Dysnomia, o qual realiza o cálculo de densidades eletrônicas pelo MEM. As análises dos mapas de densidade eletrônica obtidos são feitas pelo software AIM-UC, o qual realiza cálculos partindo da teoria QTAIM desenvolvida por Bader.

**Rietan-Venus:** Desenvolvido por Fujio Izumi, é um programa utilizado para a realização de refinamentos estruturais pelo MR. É escrito na linguagem de programação Fortran-90 (IZUMA; MOMMA, 2007).

Uma vantagem deste programa é sua cooperação com um sistema de visualização 3D, VESTA, o qual torna possível uma rápida avaliação dos resultados obtidos pelo MR. Também pode-se citar a estabilidade, a convergência automática para um mínimo, a velocidade do refinamento e a simplicidade para o manuseio do programa (IZUMA; MOMMA, 2007).

As funções utilizadas pelo programa partem da equação 1 apresentada no capítulo 3 para a intensidade calculada:

$$yci = S_R \sum_P S_P A_P [\sum_K |F|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) A_S L_K P_K]_P + ybi.$$

Fator de rugosidade superficial ( $S_R$ ): é calculado através da equação 1 (IZUMI, 2015),

$$S_R(\theta) = (1 - r_s) \left[ 1 - t \left( \theta_i - \frac{\pi}{2} \right) \right] + r_s \left[ 1 - p \exp(-q) + p \exp \left( \frac{-q}{\sin(\theta_i)} \right) \right] , \quad (3.1)$$

em que p, q, r<sub>s</sub> e t são os parâmetros de rugosidade superficial, os quais são refinados pelo métodos dos mínimos quadrados.

Fator de escala ( $S_p$ ): é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos do padrão de difração teórico e do experimental. Sua determinação é importante para a análise quantitativa de fases (IZUMI, 2015).

Fator Absorção ( $A_p$ ): é calculado através da equação 2 (IZUMI, 2015),

$$A(\theta_i) = \frac{1}{2\mu} , \quad (3.2)$$

em que  $\mu$  é o coeficiente de atenuação linear.

Fator de Estrutura ( $|F|^2$ ): foi definido anteriormente, no capítulo 3, é calculado através da equação 2 do capítulo 3.

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^n n_j f_j \sum_r \exp [2\pi i (hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})].$$

Função de perfil de reflexão ( $\Phi$ ):

- Função Voigt: é utilizada para obter a forma dos picos de difração de raios X. É uma convolução de uma função gaussiana, definida pela equação 3 (IZUMI, 2015),

$$G = \sqrt{\frac{C_0}{\pi H_h^2}} \exp \left( \frac{C_0 (2 \Delta \theta_{ih})^2}{H_h^2} \right) , \quad (3.3)$$

em que  $C_0$  é uma constante de normalização ( $C_0 = 4 \ln 2$ ),  $H_h$  é a largura total à meia altura do pico  $h=(hkl)$  e  $2 \Delta \theta_{ih}$  é a distância em graus ( $2\theta$ ) da posição do pico

de Bragg até o  $i$ -ésimo ponto onde a intensidade está sendo calculada, e uma função Lorentziana, definida pela equação 4 (IZUMI, 2015),

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_h} \left( 1 + \frac{C_1 (2 \Delta \theta_{ih})^2}{H_h^2} \right)^{-1} , \quad (3.4)$$

em que  $C_1$  é uma constante de normalização ( $C_1 = 4$ ),  $H_h$  é a largura total à meia altura do pico  $h=(hkl)$  e  $2 \Delta \theta_{ih}$  é a distância em graus ( $2\theta$ ) da posição do pico de Bragg até o  $i$ -ésimo ponto onde a intensidade está sendo calculada.

- Função Pseudo-Voigt (PV): é uma aproximação analítica da função Voigt. Confere a estabilidade de refinamento e permite identificar uma provável presença de uma distribuição bimodal de tamanho do cristalito quando  $\eta > 1$  (IZUMI, 2015).

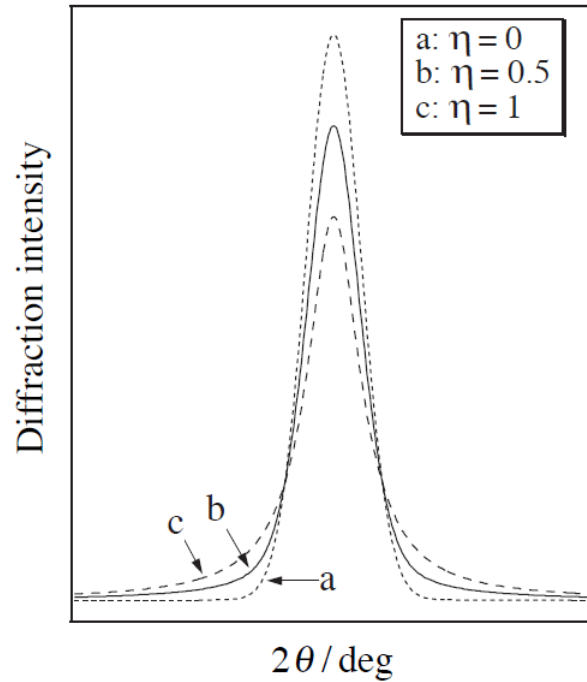
$$PV = \eta L + (1 - \eta)G \quad , \quad (3.5)$$

em que  $L$  é a função Lorentziana,  $G$  é a função Gaussiana e  $\eta$  é a fração lorentziana, definida pela equação 6,

$$\eta = NA + NB * 2\theta \quad , \quad (3.6)$$

em que  $NA$  e  $NB$  são parâmetros refináveis. A figura 11 mostra como é a função pseudo-Voigt para diferentes valores da fração lorentziana ( $\eta$ ). Em a temos  $\eta = 0$ , caracterizando uma função gaussiana, em b temos uma pseudo-Voigt  $\eta = 0,5$  e em c temos  $\eta = 1$ , caracterizando uma função lorentziana (IZUMA; MOMMA, 2007).

Figura 11 – Função pseudo-Voigt para diferentes valores da fração lorentziana ( $\eta$ ).



Fonte: (IZUMI, 2015).

As larguras dos picos são modeladas no refinamento como uma função da  $\tan \theta$  e relaciona a largura à meia altura ( $H$ ), a qual está relacionada com o tamanho de cristalino e microdeformações da estrutura cristalina, com ângulo  $\theta$  de difração, como mostra a equação 7 (IZUMI, 2015),

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad , \quad (3.7)$$

em que  $U, V$  e  $W$  são parâmetros refináveis.

Função de assimetria de perfil ( $A_s$ ): esta função é definida pela equação 8 (IZUMI, 2015),

$$A_s(\Delta 2\theta_{ik}) = 1 - A \cot \theta_k \Delta 2\theta_{ik} / |\Delta 2\theta_{ik}| \quad . \quad (3.8)$$

Fator de Lorentz, polarização e multiplicidade ( $L_k$ ): O fator de Lorentz é definido pela equação 9 (IZUMI, 2015),

$$F_L = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad , \quad (3.9)$$

o qual surge da divergência dos raios X, podendo ser agrupado ao fator de polarização, definido pela equação 10 (IZUMI, 2015),

$$F_p = 1 + \frac{\cos^2 2\theta}{2} \quad , \quad (3.10)$$

a qual representa a intensidade da onda espalhada por um único elétron. Todos estes fatores descrevem a intensidade das reflexões que ocorrem em ângulos intermediários. O

fator multiplicidade é a proporção relativa de planos contribuintes para a reflexão (p) (IZUMI, 2015):

$$L_k = p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) . \quad (3.11)$$

Função de orientação preferencial ( $P_k$ ): Surge quando os cristais da amostra tendem a estarem mais orientados em uma direção do que em outras. A orientação preferencial altera as intensidades relativas das reflexões de certos planos hkl. Essas distorções são modeladas pela equação 12 (IZUMI, 2015),

$$P_k = \left[ G_1^2 \cos^2 \alpha + \left( \frac{1}{G_1} \right) \sin^2 \alpha \right]^{-3/2} , \quad (3.12)$$

em que  $G_1$  é um parâmetro refinável.

Intensidade da radiação de fundo (*background*,  $y_{bi}$ ): Os parâmetros do background ( $b_j, j = 0 - 11$ ) são refinados pelo método dos mínimos quadrados. É definido pela equação 13 (IZUMI, 2015),

$$yb(2\theta_i) = \sum_{j=0}^{11} b_j F_j(q_i) , \quad (3.13)$$

essa equação trata de uma soma finita dos polinômios de Legendre  $F_j(q_k)$ , em que  $q_i$  e  $F_j(q_i)$  são definidos pelas equações 14 e 15, respectivamente,

$$q_i = \frac{2\theta_i - \theta_{max} - \theta_{min}}{\theta_{max} - \theta_{min}} , \quad (3.14)$$

$$F_j(q_i) = \left( \frac{2j-1}{j} \right) q_i F_{j-1}(q_i) - \left( \frac{j-1}{j} \right) F_{j-2}(q_i) , \quad (3.15)$$

em que  $\theta_{max}$  refere-se ao máximo de  $2\theta$  e  $\theta_{min}$  ao mínimo de  $2\theta$ .

**Dysnomia:** Desenvolvido por Koichi Momma e Fujio Izumi. Todo o cálculo referente ao MEM apresentado no capítulo 3 é realizado por este programa, o qual faz parte de um sistema de visualização 3D Venus. É escrito na linguagem de programação C++ (MOMMA; IZUMI, 2013).

O programa Dysnomia oferece maior velocidade requerendo menos memória em cálculos, tornando-se adequado para computadores pessoais.

**AIM-UC:** Software desenvolvido por David Vega e Daniel Almeida, é escrito na linguagem de programação C/C++. Este programa gera gráficos relacionados à teoria dos átomos em moléculas (AIM) desenvolvida por Bader. Calcula os PCs da densidade eletrônica gerando mapas de contorno, laplaciano, gráficos da densidade eletrônica, campo de vetor gradiente (VEGA; ALMEIDA, 2014). Todo o cálculo referente à análise AIM apresentado no capítulo 3 é desenvolvido por este programa.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 SÍNTESES

O processo cerâmico de síntese RES resultou em um total de nove amostras. Uma amostra pura de CCTO, CCTO\_puro, quatro amostras dopadas com nióbio em diferentes concentrações, a CCTO+Nb1 dopada com 0,025% de Nb, a CCTO+Nb2 dopada com 0,05% de Nb, a CCTO+Nb3 dopada com 0,075% de Nb e a CCTO+Nb4 dopada com 0,1% de Nb, e mais quatro amostras dopadas com cromo em diferentes concentrações, a CCTO+Cr1 dopada com 0,025% de Cr, a CCTO+Cr2 dopada com 0,05% de Cr, a CCTO+Cr3 dopada com 0,75% de Cr e a CCTO+Cr4 dopada com 0,1% de Cr.

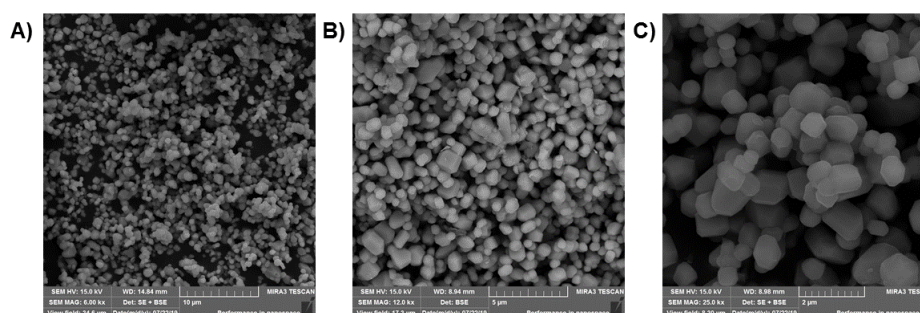
### 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EFEITO DE CAMPO (MEV/FEG)

Visando um estudo comparativo entre as amostras de CCTO, foi realizada a análise da morfologia e do tamanho médio das partículas presentes nessas amostras por meio dos resultados da análise do MEV/FEG. Também foi realizada a análise elementar por espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS) com o objetivo de verificar as composições das amostras.

As figuras 12, 13 e 14 mostram as micrografias feitas nas amostras pura e dopadas. As micrografias da figura 12 foram feitas nas ampliações de A) 6.000, B) 12.000 e C) 20.000 vezes, da esquerda para a direita. As micrografias das figuras 13.1, 13.2 e 13.3, foram feitas nas ampliações de A) 2.000, B) 6.000 e C) 12.000 vezes, da esquerda para a direita e da figura 13.4 foram feitas nas ampliações de de A) 6.000, B) 12.000 e C) 20.000 vezes, da esquerda para a direita. As micrografias das figuras 14.1, 14.2, 14.3 e 14.4 foram feitas nas ampliações de A) 2.000, B) 6.000 e C) 12.000 vezes, da esquerda para a direita.



Figura 12 – Micrografia realizada pela técnica FEG para a amostra de CCTO puro nas ampliações de A) 6.000, B) 12.000 e C) 20.000 vezes, da esquerda para a direita.



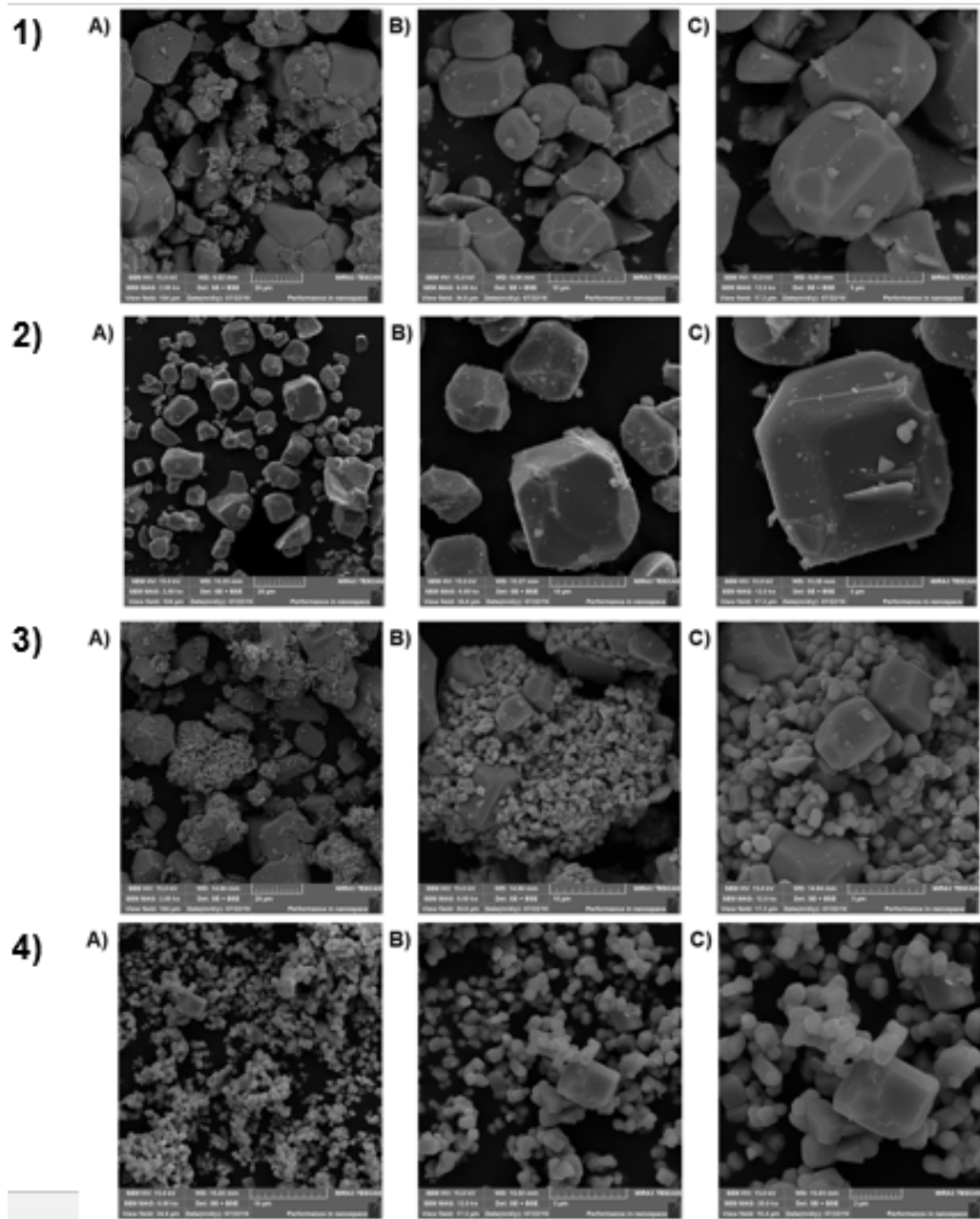
Fonte: A autora.

A amostra pura apresentou grãos menores quando comparada com as dopadas com diferentes concentrações de cromo e nióbio.

É possível notar por meio das micrografias que o tamanho dos grãos aumentam para as amostras CCTO+Cr1, CCTO+Cr2, CCTO+Cr3 e CCTO+Cr4 como mostra a figura 13. Surgem mais aglomerados de partículas no caso das amostras CCTO+Cr3 e CCTO+Cr4, figuras 13.3 e 13.4, respectivamente.

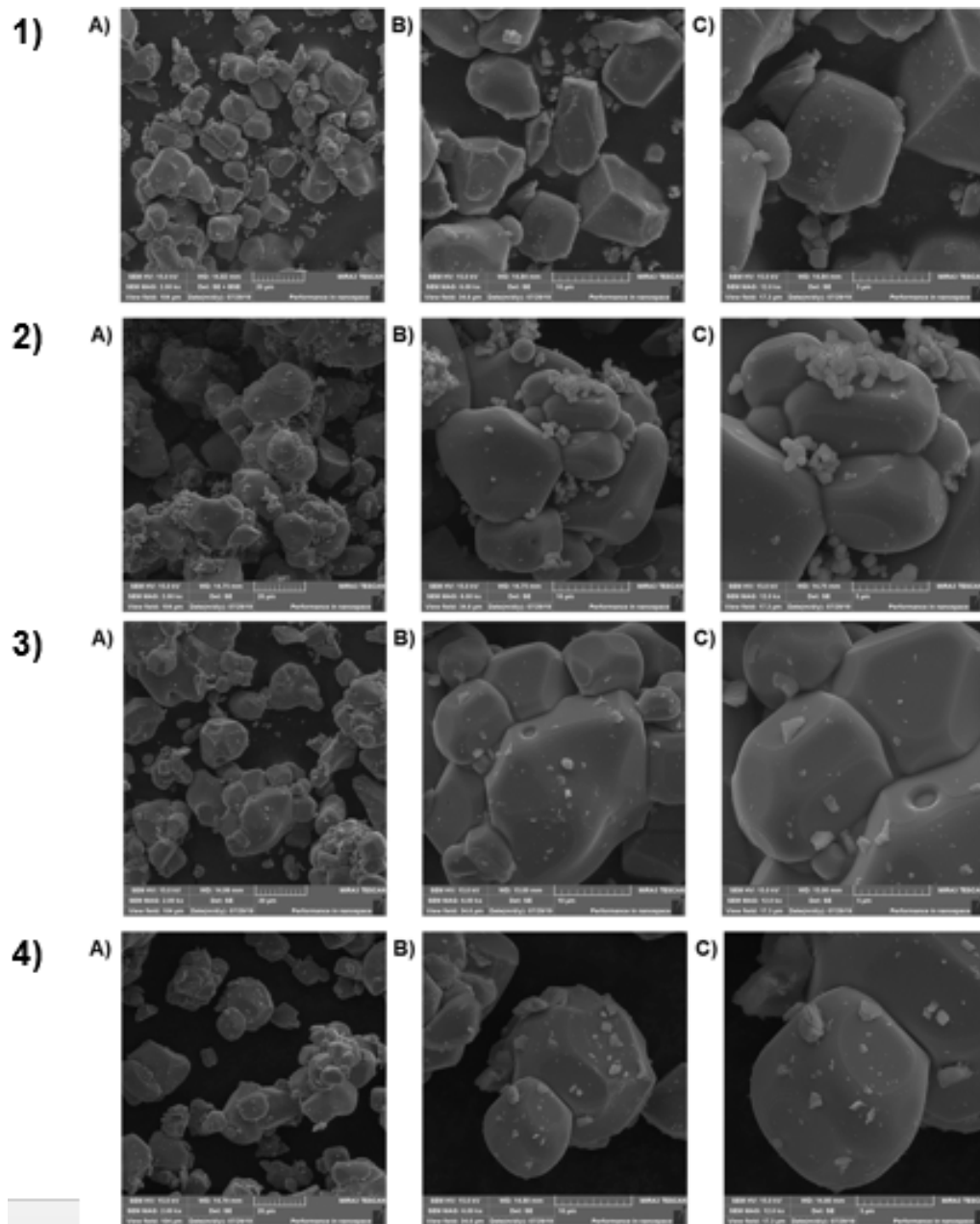
As amostras CCTO+Nb1, CCTO+Nb2, CCTO+Nb3 e CCTO+Nb4, figuras 14.1, 14.2, 14.3 e 14.4, respectivamente, apresentam um aumento no tamanho dos grãos quando comparadas com as amostras dopadas com cromo e com a amostra pura. Também é possível notar a formação de aglomerados de partículas para as amostras dopadas com nióbio.

Figura 13 – Micrografias realizadas pela técnica FEG para as amostras 1) CCTO+Cr1, 2) CCTO+Cr2 e 3) CCTO+Cr3 nas ampliações de A) 2.000, B) 6.000 e C) 12.000 vezes, da esquerda para a direita e para a amostra 4) CCTO+Cr4 nas ampliações de A) 6.000, B) 12.000 e C) 20.000 vezes, da esquerda para a direita.



Fonte: A autora.

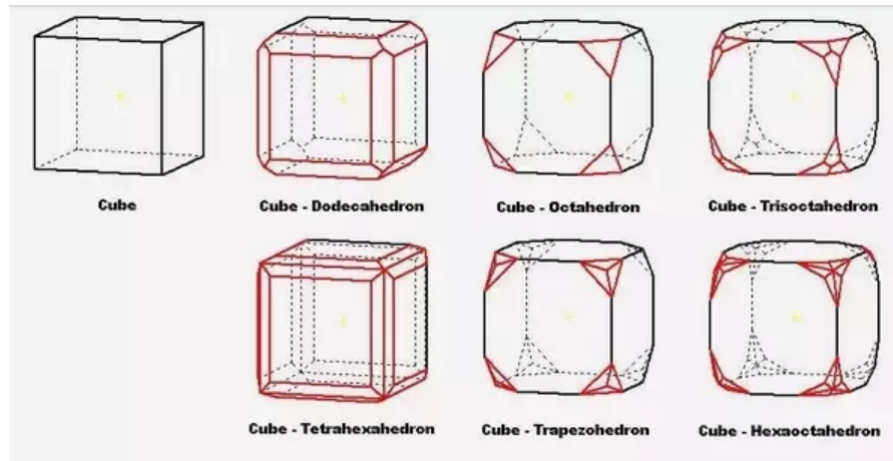
Figura 14 – Micrografia realizada pela técnica FEG para as amostras 1) CCTO+Nb1, 2) CCTO+Nb2, 3) CCTO+Nb3 e 4) CCTO+Nb4 nas ampliações de A) 2.000, B) 6.000 e C) 12.000 vezes, da esquerda para a direita.



Fonte: A autora.

A morfologia adquirida pelos grãos é do tipo cúbica, mas como mostra a figura 15 existem diversos tipos de hábitos cristalinos cúbicos que o material em questão pode assumir.

Figura 15 – Hábito cristalino para estruturas cúbicas



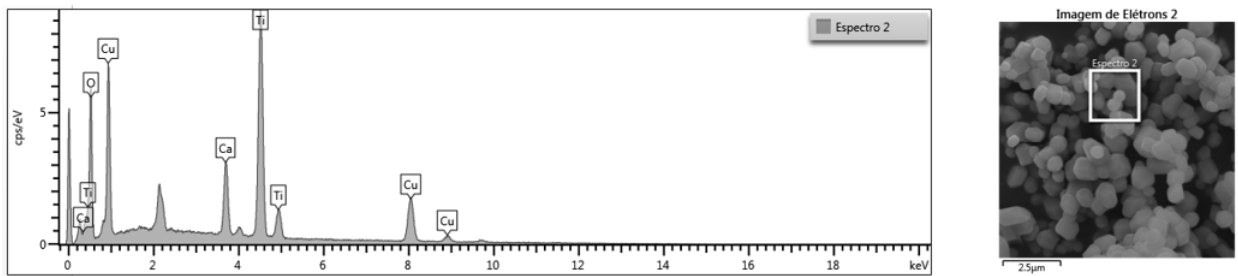
Fonte: Referência (PAQUETTE, 1991).

Segundo a figura 15, o tipo de hábito cristalino adquirido pelos grãos é o cúbico-dodecaedro, segundo hábito da esquerda para a direita. Essa morfologia está visível em todas as micrografias. A figura 14.1, com ampliação de 12.000 vezes, apresenta um grão com hábito cristalino perfeitamente cúbico, isso ocorre devido ao fato de que o CCTO apresenta uma estrutura cristalina cúbica, sendo assim pode assumir qualquer um dos hábitos cristalinos apresentados acima. Através do FEG pode-se afirmar que não observam-se grandes alterações na morfologia dos grãos com a adição dos dopantes à estrutura do CCTO.

Com isso, pode-se concluir que a inserção dos dopantes na estrutura cristalina do CCTO, tanto do cromo quanto do nióbio, causam um aumento no tamanho dos grãos gerando aglomerados de partículas para algumas amostras.

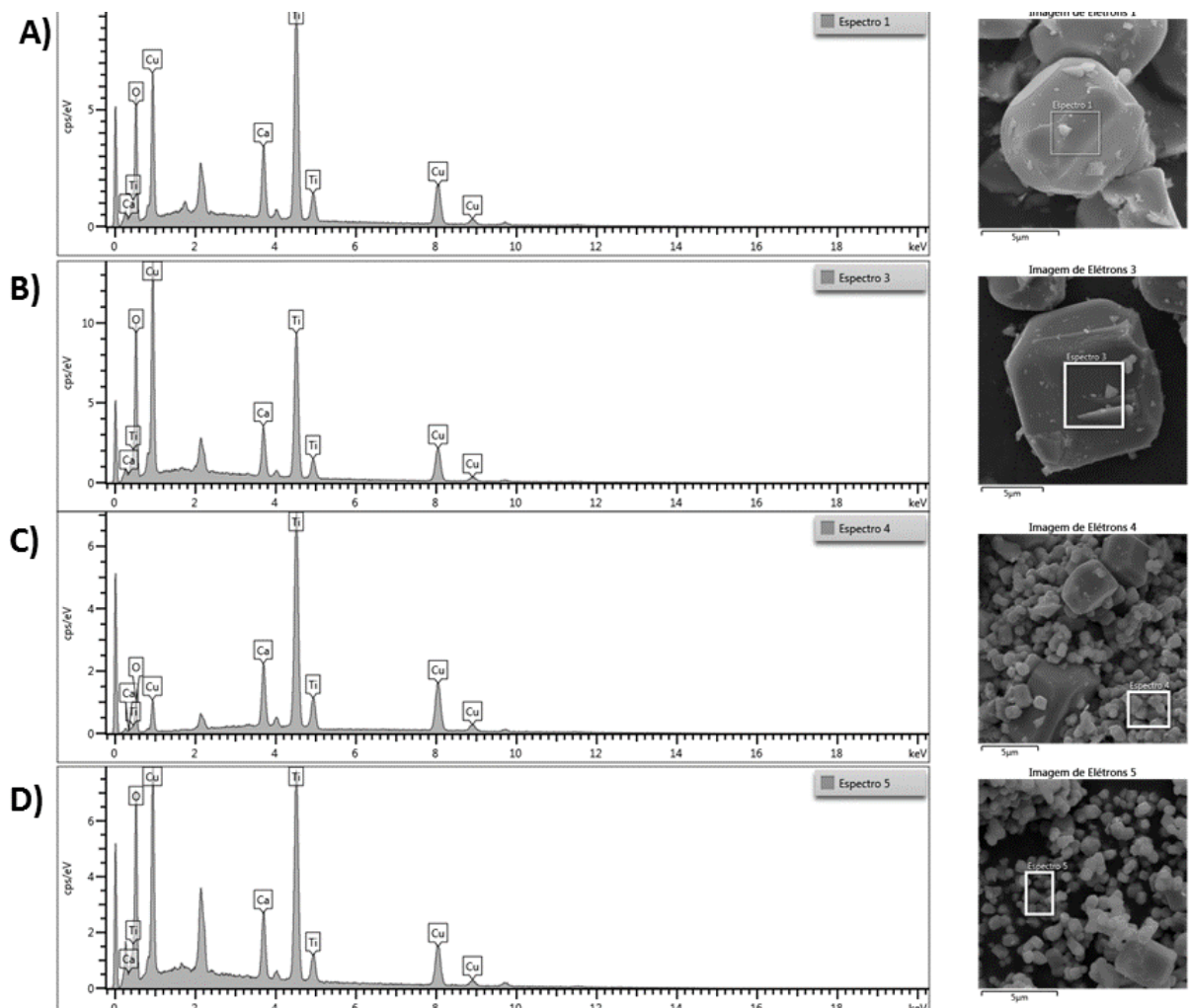
A análise de EDS pode ser visualizada nas figuras 16, 17 e 18 referente às amostras CCTO puro, CCTO dopado com diferentes concentrações de cromo e CCTO dopado com diferentes concentrações de nióbio, respectivamente.

Figura 16 – Análise EDS para a amostra pura de CCTO.



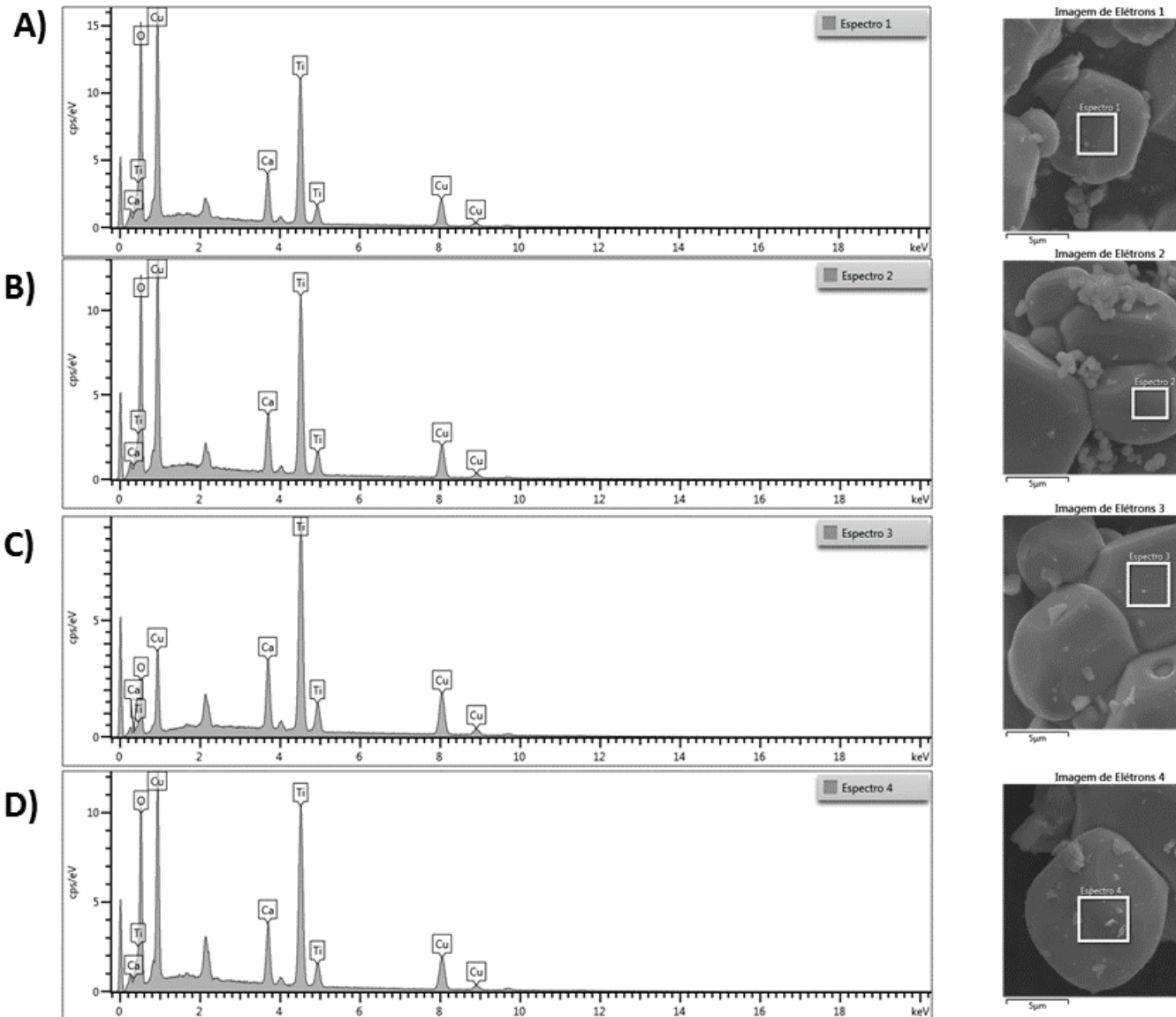
Fonte: A autora.

Figura 17 – Análise EDS para as amostras A) CCTO+Cr1, B) CCTO+Cr2, C) CCTO+Cr3 e D) CCTO+Cr4.



Fonte: A autora.

Figura 18 – Análise EDS para as amostras A) CCTO+Nb1, B) CCTO+Nb2, C) CCTO+Nb3 e D) CCTO+Nb4.



Fonte: A autora.

Analisando os espectros de EDS obtidos, pode-se concluir que todas as amostras apresentaram elementos referente à formação do titanato de cálcio e cobre, CCTO, cálcio (Ca), cobre (Cu), titânio (Ti) e oxigênio (O), sendo assim os reagentes utilizados na execução de todas as sínteses formaram e desenvolveram cristais de CCTO. Nota-se que para as amostras dopadas não surgem picos referentes aos dopantes nos espectros de EDS, devido ao fato de que as concentrações molares de cromo e nióbio utilizadas foram extremamente baixas.

É importante ressaltar que os resultados obtidos pela espectroscopia de EDS não podem ser comprovados utilizando apenas dessa análise, pois esta não é realizada pontualmente nos cristais e sim em apenas uma região do material em questão.

#### 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E REFINAMENTO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS PELO MÉTODO DE RIETVELD (MR)

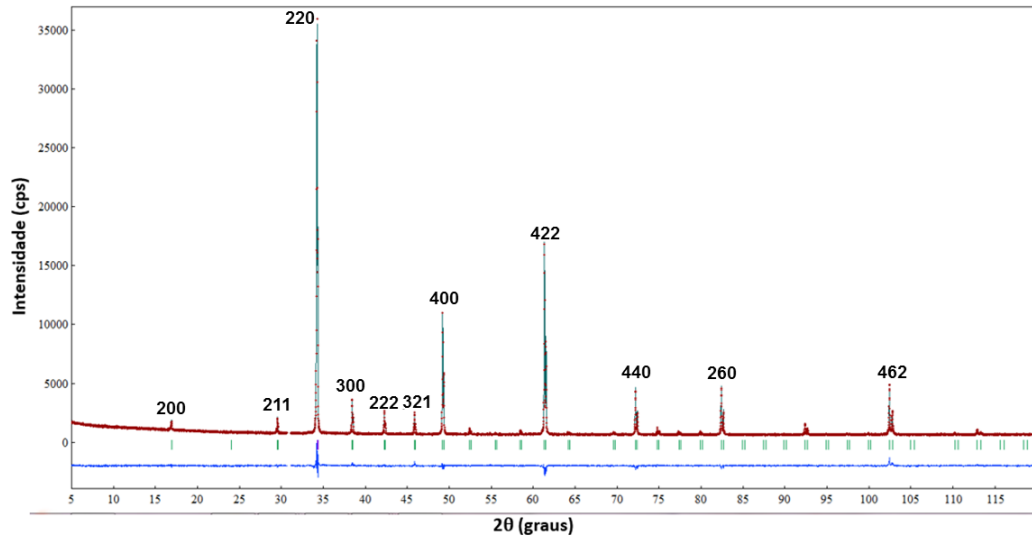
A análise de DRX resultou na obtenção de difratogramas, os quais foram utilizados para a realização do cálculo da estrutura cristalina por meio do MR.

Os gráficos de Rietvel apresentados a seguir foram obtidos pelo software Rietan-Venus. Os pontos em vermelho referem-se ao difratograma observado, dados coletados pela DRX, é o dado experimental, a curva preta refere-se ao difratograma calculado por meio do MR, em que é aplicado todo o cálculo visto na seção 3.1 do capítulo 3. A curva em azul indica a diferença entre o difratograma observado e o calculado pelo MR, no caso dessa curva apresentar um pico para cima, significa que nessa região o difratograma observado está maior em relação ao calculado, no caso de apresentar um pico para baixo ocorre o contrário, indicando que o calculado está maior em relação ao observado. A existência de um pico para cima ou para baixo nessa curva diferença significa que as posições atômicas, tipos de átomos, distâncias interatômicas estão diferentes entre a estrutura cristalina da amostra analisada e o modelo teórico. Caso essa diferença seja significativa, a função de perfil não está se ajustando corretamente aos dados experimentais, sendo necessária a correção do modelo teórico. Os traços verticais em verde referem-se aos ângulos de Bragg em que as reflexões ocorrem, sendo assim indicam a quantidade de fases presentes nas amostras. É importante ressaltar que em alguns gráficos de Rietveld de algumas amostras surgem linhas verticais na cor roxa. Isso significa que naquela reflexão em específico foi realizado um ajuste por meio dos parâmetros primários de perfil (PPP's), é uma ferramenta do software Rietan-Venus que permite refinar um pico que não apresentou um bom ajuste pelo MR.

As figuras 19 a 27 referem-se aos gráficos de Rietveld calculados através do software Rietan-Venus pelo MR para todas as amostras de CCTO, pura e dopadas com cromo e nióbio. Todas as reflexões de Bragg nos gráficos de rietveld estão indicadas pelas

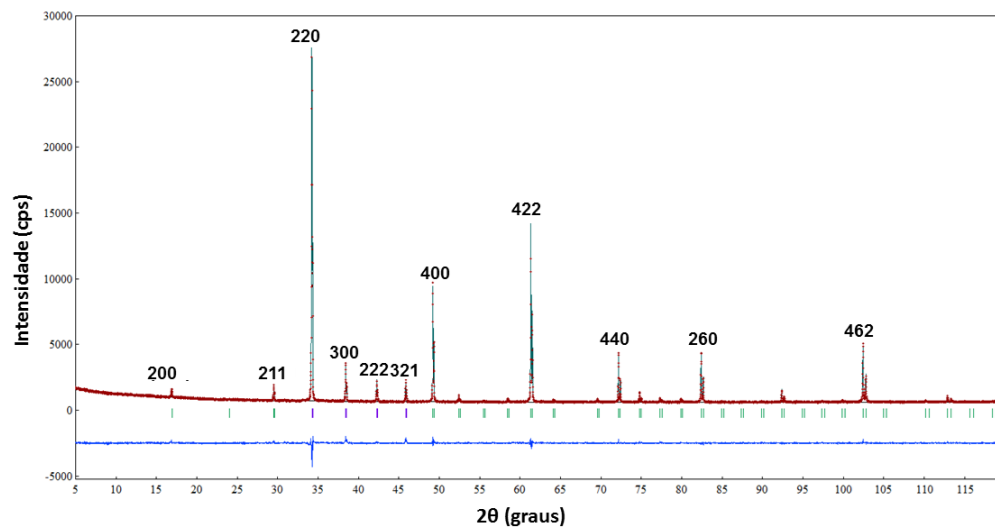
respectivas famílias de planos cristalográficos em que ocorrem.

Figura 19 – Gráfico de Rietveld para a amostra pura de CCTO.



Fonte: A autora.

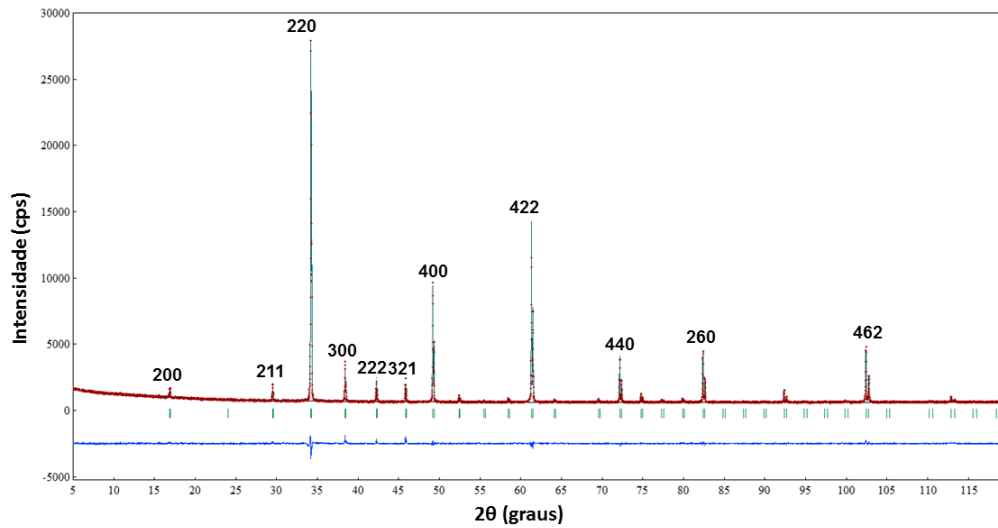
Figura 20 – Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,025% percentagem molar de Cromo (CCTO+Cr1).



Fonte: A autora.

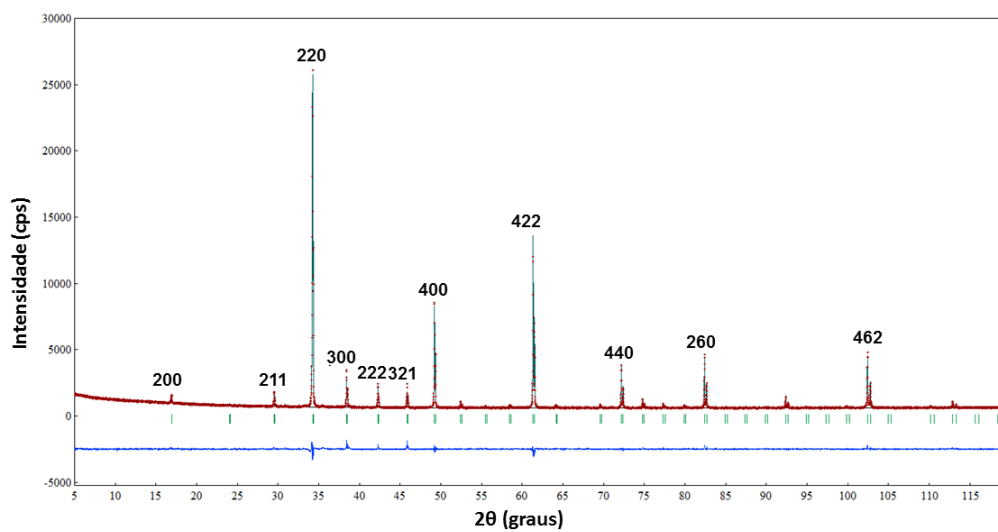


Figura 21 – Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,05% percentagem molar de Cromo (CCTO+Cr<sup>2+</sup>).



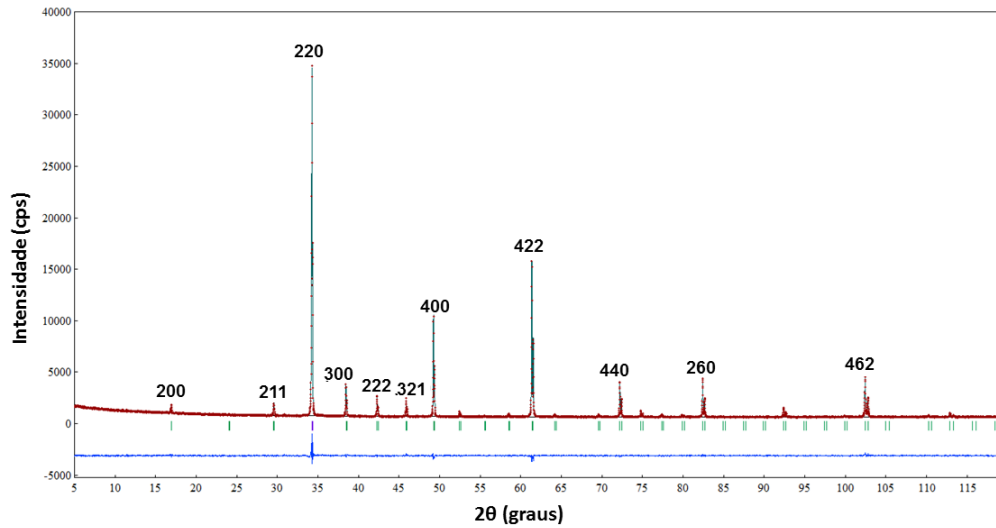
Fonte: A autora.

Figura 22 – Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,075% percentagem molar de Cromo (CCTO+Cr<sup>3+</sup>).



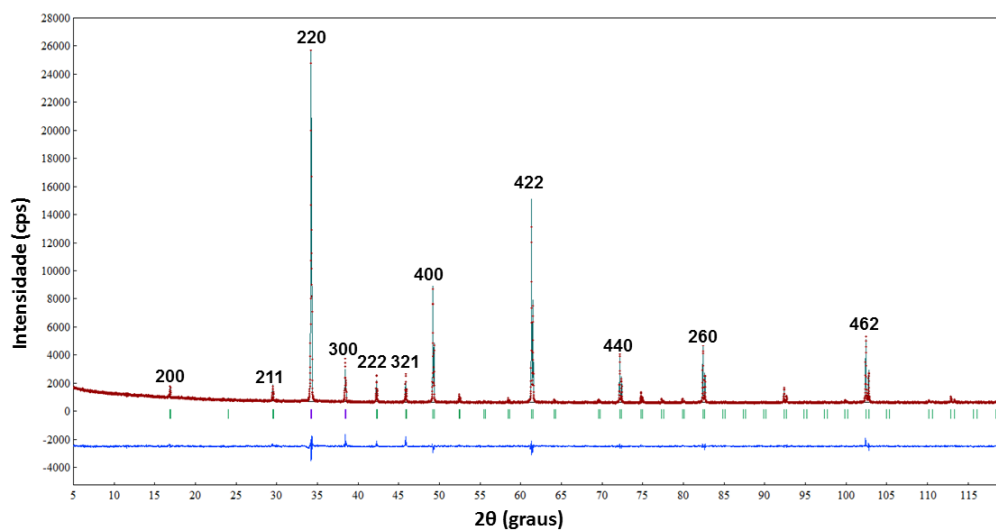
Fonte: A autora.

Figura 23 – Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,1% percentagem molar de Cromo (CCTO+Cr4).



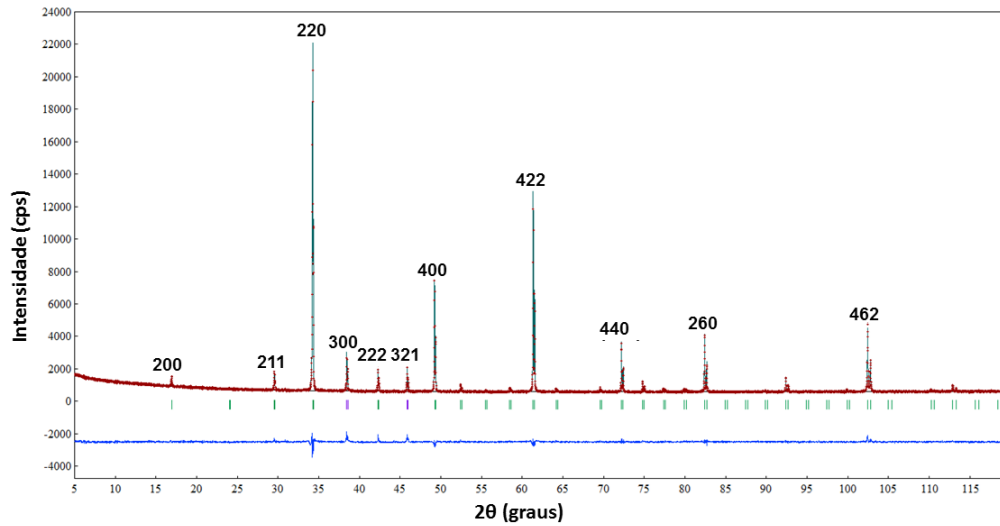
Fonte: A autora.

Figura 24 – Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,025% percentagem molar de Nióbio (CCTO+Nb1).



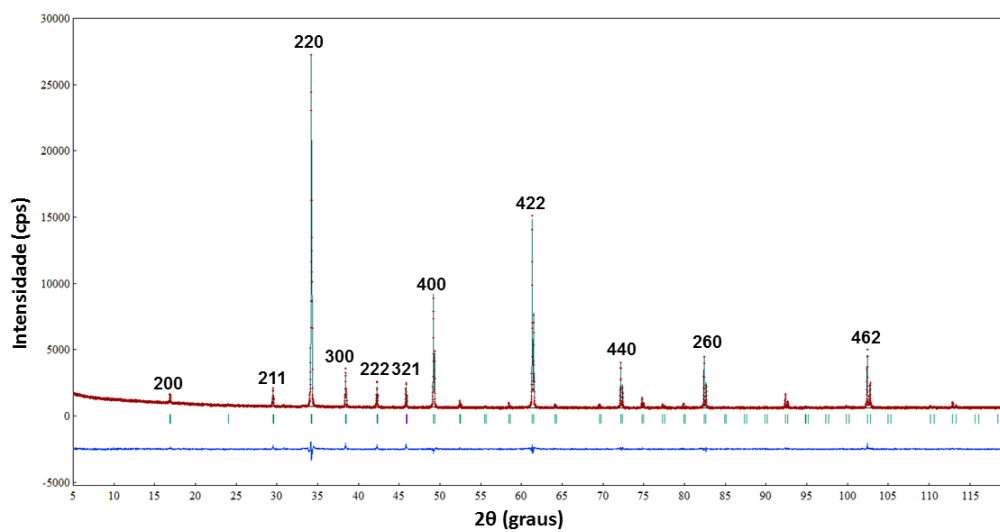
Fonte: A autora.

Figura 25 – Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,05% percentagem molar de Nióbio (CCTO+Nb<sub>2</sub>).



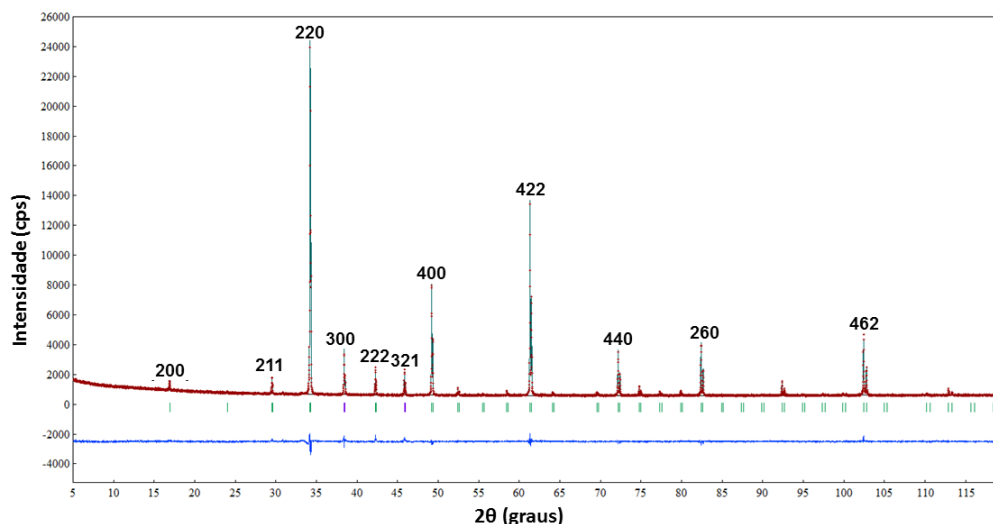
Fonte: A autora.

Figura 26 – Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,075% percentagem molar de Nióbio (CCTO+Nb<sub>3</sub>).



Fonte: A autora.

Figura 27 – Gráfico de Rietveld para a amostra dopada com 0,1% percentagem molar de Nióbio (CCTO+Nb4).



Fonte: A autora.

Por meio da análise dos gráficos de Rietveld pode-se concluir que todas as amostras apresentaram a formação da fase cristalina referente ao titanato de cobre e cálcio, CCTO, com picos característicos e suas respectivas famílias de planos cristalográficos. Não ocorreu formação de fases secundárias em nenhuma amostra, acarretando em uma estrutura cristalina de fase única. Outro fator importante refere-se à cristalinidade das amostras, picos bem definidos caracterizam um material bastante cristino, fato observado em todos os difratogramas obtidos, sendo assim as amostras de CCTO são bem cristalinas (SANTOS, 2009). Esses resultados foram comprovados pela análise das micrografias do FEG e pela espectroscopia de EDS, em que não foram encontradas fases secundárias e foram observadas partículas na ordem de  $\mu\text{m}$  ( $10^{-6}\text{m}$ ).

A tabela 1 exibe os indicadores estatísticos referentes ao refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld. Como foi discutido anteriormente, os índices  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  e  $S$  referem-se à qualidade do refinamento com relação ao perfil do difratograma (RIETVELD, 2010). Já o índice  $RF^2$  refere-se à qualidade do refinamento com relação à estrutura cristalina do material em questão. Lembrando que o valor de  $S$  deve ser o mais próximo possível de 1, indicando assim a correlação dos dados obtidos com os ajustes matemáticos (RIETVELD, 2010).

Tabela 1 – Índices da qualidade do refinamento.

Amostras	Rwp (%)	Rexp (%)	S	RF <sup>2</sup> (%)
CCTO_puro	3,96	3,39	1,17	9,76
CCTO+Cr1	3,84	3,52	1,09	10,45
CCTO+Cr2	3,78	3,53	1,07	7,58
CCTO+Cr3	4,00	3,57	1,12	8,33
CCTO+Cr4	3,50	3,39	1,04	6,74
CCTO+Nb1	4,02	3,54	1,14	7,76
CCTO+Nb2	4,23	3,64	1,16	6,79
CCTO+Nb3	3,92	3,55	1,10	4,92
CCTO+Nb4	3,89	3,62	1,08	6,71

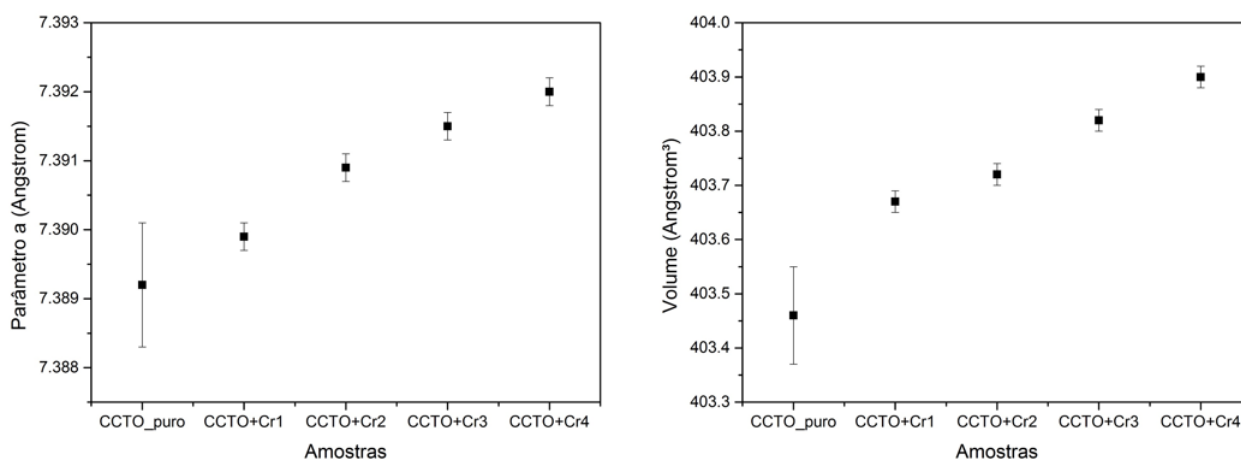
Fonte: A autora.

Segundo a tabela 1, os valores obtidos para S ou *goodness of fit* são, em média,  $S = 1,11 \pm 0,04$ . Esses valores estão bem próximos de 1, demonstrando uma ótima qualidade no ajuste com relação ao perfil do difratograma. Algumas amostras apresentaram valores mais altos de S, isso ocorre devido ao fato de que quanto mais cristalina a amostra, mas estreitos são os picos, dificultando o cálculo de ajuste do perfil do difratograma pelo software.

Referente ao índice RF<sup>2</sup>, o qual avalia a qualidade do refinamento com relação à estrutura cristalina, esse apresentou valores em média de  $RF^2 = (8 \pm 2)\%$ . Novamente, algumas amostras apresentaram valores maiores de RF<sup>2</sup>, isso indica que a estrutura proposta inicialmente para o cálculo de Rietveld apresenta certas modificações a serem consideradas. Os valores obtidos de RF<sup>2</sup> não foram elevados. Durante o refinamento, esses valores foram diminuindo a cada ciclo até atingirem a convergência. Sendo assim, as amostras apresentaram uma ótima qualidade do refinamento da estrutura cristalina.

Após finalizado o refinamento de Rietveld, é possível obter valores relacionados aos parâmetros de rede. As figuras 28 a 29 mostram a comparação do tamanho do parâmetro de rede entre as amostras pura e dopadas com cromo, figura 28, e entre a pura e as dopadas com nióbio, 29.

Figura 28 – Parâmetro  $a$  e volume da cela unitária das amostras pura e dopadas com cromo.



Fonte: A autora.

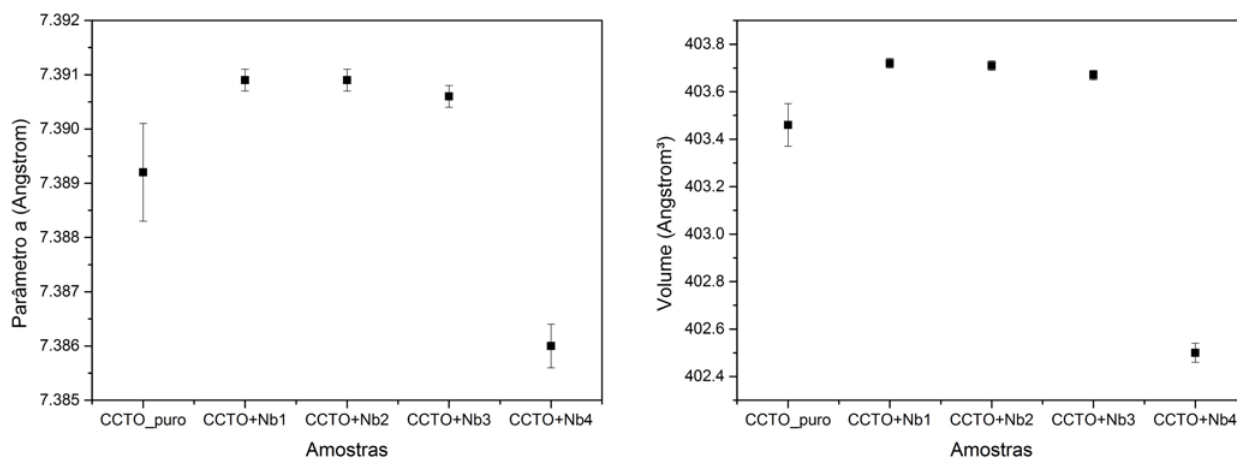
Analisando a figura 28, percebe-se a existência de uma relação linear entre o aumento na concentração de cromo inserida na estrutura do CCTO com o aumento do parâmetro  $a$ . Quanto maior a concentração molar de cromo, maior é o parâmetro de rede  $a$ , conseqüentemente, maior é o volume da cela unitária. Sendo assim, é possível concluir que a inserção de cromo na estrutura cristalina do CCTO, causa uma expansão em sua cela unitária. Isso ocorre devido ao fato de que o íon cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ) apresenta um raio iônico maior quando comparado com o íon de titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ), como mostra a tabela 2 (SHANNON; PREWITT, 1970). Ou seja, o cromo está substituindo o sítio do titânio na estrutura do CCTO, sítio B, o qual é coordenado por 6 átomos de oxigênios, causando uma expansão na rede. Quanto maior a quantidade de cromo, maior será essa expansão.

Tabela 2 – Raios iônicos.

Átomo	Carga	Nº de coordenação	Raio iônico (Å)
Ti	4+	6	0,605
Cr	3+	6	0,615
Nb	5+	6	0,640

Fonte: Referência (SHANNON; PREWITT, 1970).

Figura 29 – Parâmetro  $a$  e volume da cela unitária das amostras pura e dopadas com nióbio.



Fonte: A autora.

Com relação à figura 29, percebe-se que não existe um comportamento linear entre o aumento na concentração de nióbio com o aumento no parâmetro de rede, fato que era esperado acontecer, pois o íon nióbio ( $\text{Nb}^{5+}$ ) apresenta um raio iônico maior do que do titânio e do cromo, como mostra a tabela 2 (SHANNON; PREWITT, 1970). O parâmetro de rede aumenta para a primeira dopagem (CCTO+Nb1), permanece constante e em seguida passa a decrescer, sendo que a amostra com maior concentração de nióbio (CCTO+Nb4) apresenta o menor valor para o parâmetro de rede. O comportamento observado nas amostras dopadas com nióbio é não linear, diferente do que observou-se nas amostras dopadas com cromo. A causa desse tipo de comportamento pode estar relacionada com vários fatores, como as alterações nas interações químicas, no comprimento das ligações, na região em que ocorre a substituição, entre outras, todas causadas pelo nióbio ao ser inserindo na estrutura cristalina do CCTO, afetando diretamente os parâmetros de rede e, conseqüentemente, o volume da cela unitária. Sendo assim, conclui-se que a inserção de diferentes quantidades de nióbio causa uma variação no tamanho da cela unitária do CCTO, porém não é possível definir uma relação direta com o aumento da quantidade de dopante, apenas que diferentes concentrações acarretam em variações nas dimensões da cela unitária.

A tabela 3 exibe os valores referentes aos parâmetros de rede e ao volume das amostras juntos de seus respectivos desvios padrão.

Tabela 3 – Parâmetros a e volumes da cela unitária das amostras de CCTO.

Amostras	Parâmetro a (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
CCTO_puro	$7,3892 \pm 0,0009$	$403,46 \pm 0,09$
CCTO+Cr1	$7,3899 \pm 0,0002$	$403,67 \pm 0,02$
CCTO+Cr2	$7,3909 \pm 0,0002$	$403,72 \pm 0,02$
CCTO+Cr3	$7,3915 \pm 0,0002$	$403,82 \pm 0,02$
CCTO+Cr4	$7,3920 \pm 0,0002$	$403,90 \pm 0,02$
CCTO+Nb1	$7,3909 \pm 0,0002$	$403,72 \pm 0,02$
CCTO+Nb2	$7,3909 \pm 0,0002$	$403,72 \pm 0,02$
CCTO+Nb3	$7,3906 \pm 0,0002$	$403,67 \pm 0,02$
CCTO+Nb4	$7,386 \pm 0,004$	$402,5 \pm 0,4$

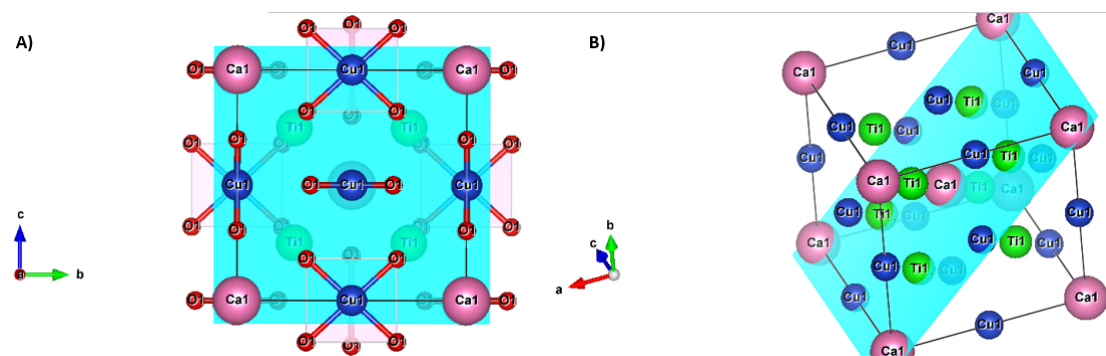
Fonte: A autora.

#### 4.4 A ANÁLISE DAS DENSIDADES ELETRÔNICAS- ANÁLISE AIM

Após o refinamento pelo método de Rietveld, é realizado o cálculo das densidades eletrônicas por meio dos resultados obtidos utilizando o MEM, calculado pelo software Dynomia. O estudo topológico das densidades eletrônicas foram realizados mediante a análise AIM utilizando o software AIM-UC, tornando possível o estudo dos PCs críticos, átomos presentes, interações atômicas, entre outras (TSIRELSON et al., 2007).

As famílias de planos analisadas foram o plano da face 100, o qual contém os átomos de cobre e oxigênio realizando a interação quadrado-planar e o plano 110, o qual passa pela diagonal de uma das faces do cubo contendo apenas os cátions da estrutura, cálcio, cobre e titânio. Esses planos estão ilustrados na figura 30, a qual foi gerada pelo programa VESTA a partir da estrutura cristalina da amostra pura de CCTO obtida por meio do refinamento de Rietveld.

Figura 30 – Famílias de planos A)100 e B)110 da cela unitária do CCTO.



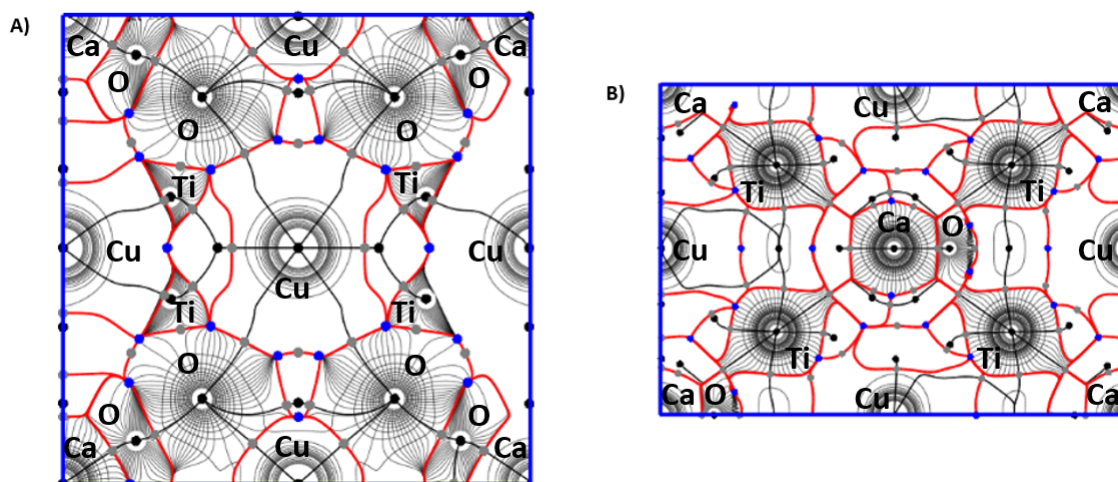
Fonte: A autora.



Através do estudo das figuras 31 a 39 obtidas pela análise AIM, temos que as curvas em cinza representam os contornos da densidade eletrônica, assim como as linhas em cinza representam os vetores gradiente da mesma. Os pontos em preto indicam um ponto de máximo de densidade, NCP (3,-3), denotando a presença de um núcleo atômico. Os pontos em cinza indicam um ponto de sela, BCP (3,-1), e os pontos em azul são pontos de mínimo de densidade eletrônica (TSIRELSON, 2002). As linhas em preto representam um BP, onde existem dois vetores gradiente começando em um ponto cinza (BCP) e terminando cada um em um núcleo, pontos pretos, de átomos diferentes (TSIRELSON, 2002). Os BPs caracterizam a existência de uma ligação química entre os átomos. As linhas em vermelho representam as bacias atômicas, as quais definem a existência dos átomos nas moléculas (MATTA; GILLESPIE, 2002).

As figuras 31 a 39 foram geradas pelo software AIM-UC com o intuito de realizar a análise AIM das famílias de planos 100 e 110.

Figura 31 – Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra pura de CCTO.



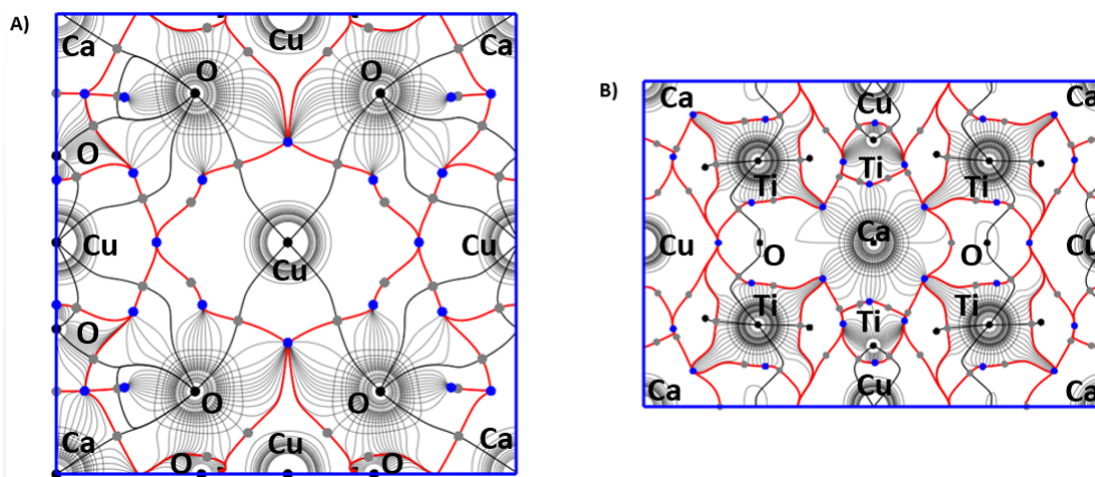
Fonte: A autora.

Analisando a figura 31.A, nota-se a existência de um BP e de um BCP entre os átomos de cobre, presentes no centro das arestas superior e inferior, e os de oxigênio. Isso comprova a existência da interação quadrado-planar entre o cobre e o oxigênio na estrutura cristalina do CCTO. Também é possível observar vetores gradiente de densidade eletrônica, bacias atômicas e NCPs referentes aos quatro átomos de titânios, localizados próximos aos oxigênios do plano em questão. O átomo de titânio não encontra-se exatamente no plano 100, sua densidade eletrônica é detectada devido à sua proximidade e às interações realizadas com os átomos de sua vizinhança. O mesmo ocorre com os átomos de oxigênio próximos aos de cálcio, estes átomos também não estão localizados no plano.

Com relação à figura 31.B nota-se a presença de todos os cátions pertencentes ao plano 110, os átomos de cálcio, cobre e titânio. É importante ressaltar o aparecimento de

vetores gradiente de densidade eletrônica, bacias atômicas e NCPs referentes aos átomos de oxigênio próximos aos de cálcio, localizados no centro e em um dos vértices do plano. Os oxigênios não estão exatamente no plano em questão, mas são detectados também devido à proximidade e interações.

Figura 32 – Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Cr1.

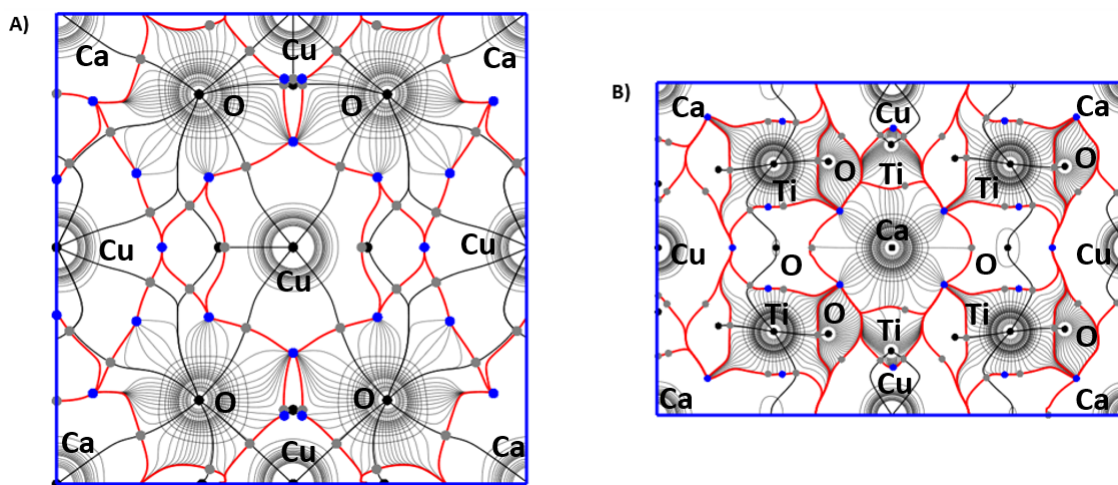


Fonte: A autora.

Com relação à figura 32.A observa-se que os vetores gradiente da densidade eletrônica assim como as bacias atômicas e os NCPs referentes aos átomos de titânio não são mais detectadas no plano 100. Isso ocorre devido à inserção do dopante na estrutura do CCTO. O cromo está substituindo o sítio do titânio provocando alterações na região. O mesmo ocorre com os átomos de oxigênio, sendo que alguns também não são mais detectados e outros passam a ser. O titânio encontra-se no centro de um octaedro rodeado por oxigênios, com os quais realiza interações químicas. A inserção do dopante na região, além de causar alterações no sítio do titânio, também altera as interações dos átomos de oxigênio, sendo assim certas densidades eletrônicas são detectadas no plano e outras não. É importante ressaltar que não observa-se mais a existência de um BP entre os átomos de cobre e oxigênio, ou seja, o dopante está provocando alterações na estrutura cristalina do CCTO causando também o desaparecimento da interação quadrado-planar entre o cobre e o oxigênio.

Referente à figura 32.B observa-se o surgimento de vetores gradiente de densidade eletrônica, bacias atômicas e NCPs para os átomos de titânio, presentes acima e abaixo do átomo central de cálcio. Isso também ocorre devido à dopagem, na qual o dopante cromo substitui o sítio do titânio causando alterações na estrutura. Novamente ocorre o desaparecimento de densidades eletrônicas referentes aos átomos de oxigênio e a detecção de outras, isso tudo é devido às alterações causadas pela dopagem por cromo.

Figura 33 – Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Cr2.

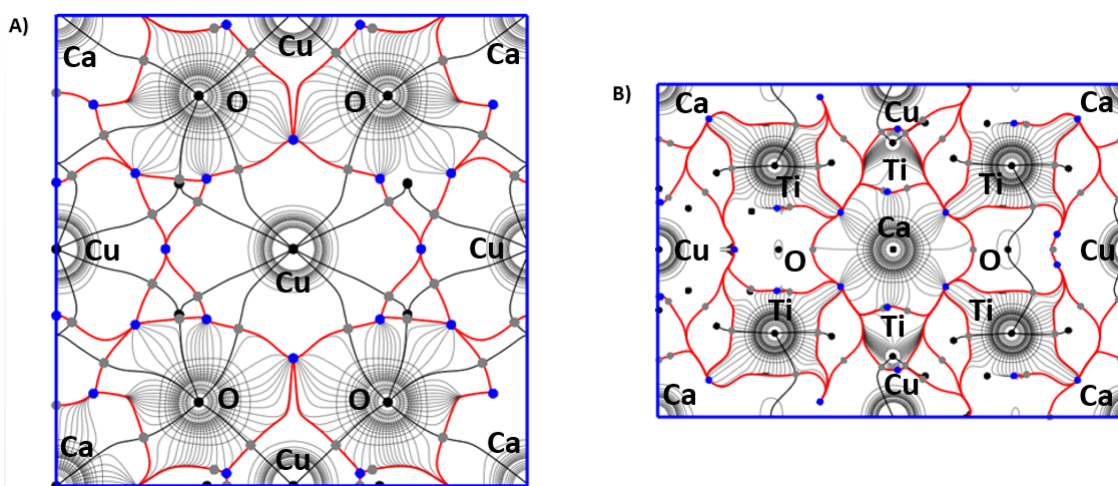


Fonte: A autora.

Na figura 33.A nota-se a presença da interação quadrado-planar entre os átomos de cobre e oxigênio novamente. A densidade eletrônica referente ao titânio continua sem ser detectada no plano 100.

No caso da figura 33.B as densidades eletrônicas dos titânios que não pertencem ao plano 110 continuam sendo detectadas. Nesse caso surgem vetores gradiente, bacias atômicas e NCPs referentes aos oxigênios, os quais interagem diretamente com o titânio.

Figura 34 – Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Cr3.

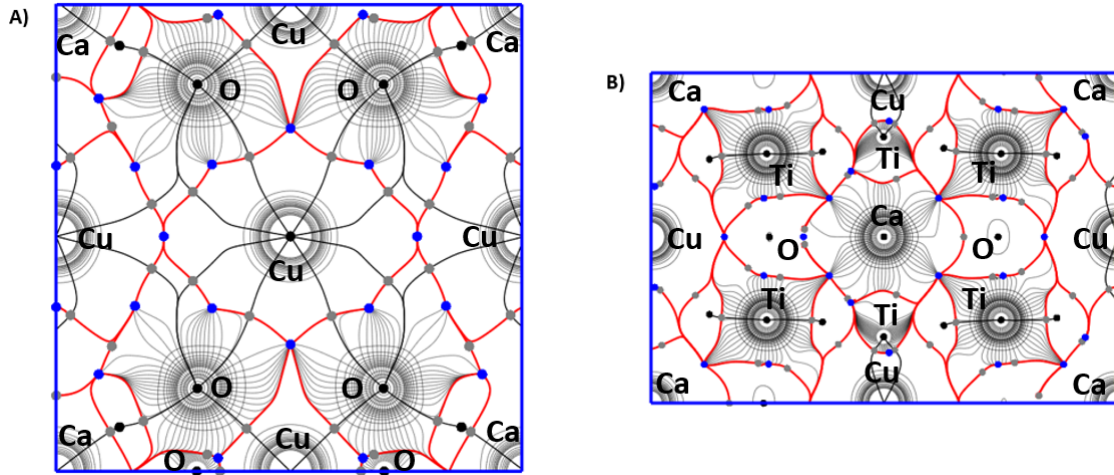


Fonte: A autora.

Analisando as figuras 34.A e 34.B observa-se que as densidade eletrônicas referentes aos titânios continuam sem ser detectadas no plano 100 e sendo detectadas no plano 110. Também é possível observar a existência da interação quadrado-planar entre o cobre e o

oxigênio no plano 100.

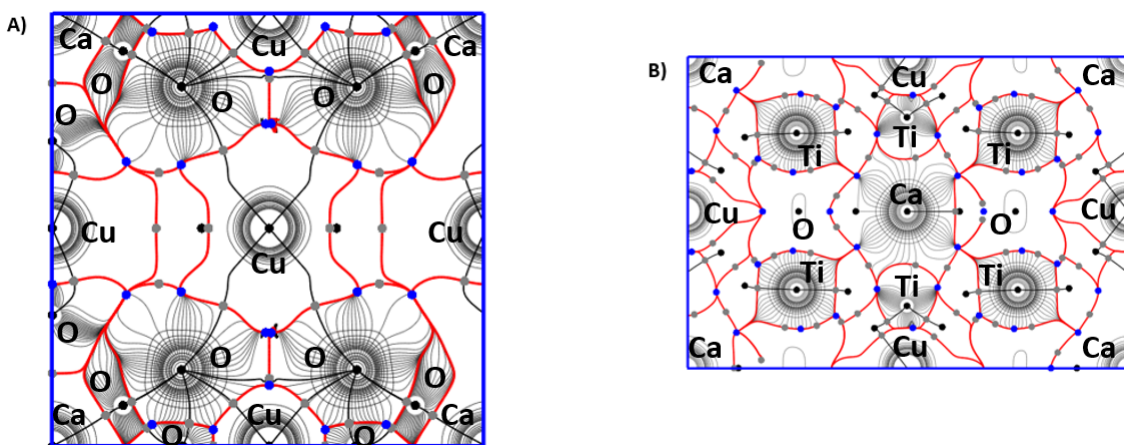
Figura 35 – Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Cr4.



Fonte: A autora.

No caso das figuras 35.A e 35.B o mesmo comportamento da amostra anterior é observado. A diferença é a presença de vetores gradiente de densidade eletrônica, bacias atômicas e NCPs referentes aos átomos de oxigênio, os quais encontram-se na aresta inferior. Comprovando que a variação na concentração de cromo inserida na estrutura cristalina do CCTO também causa alterações nas densidades eletrônicas e nas interações.

Figura 36 – Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Nb1.

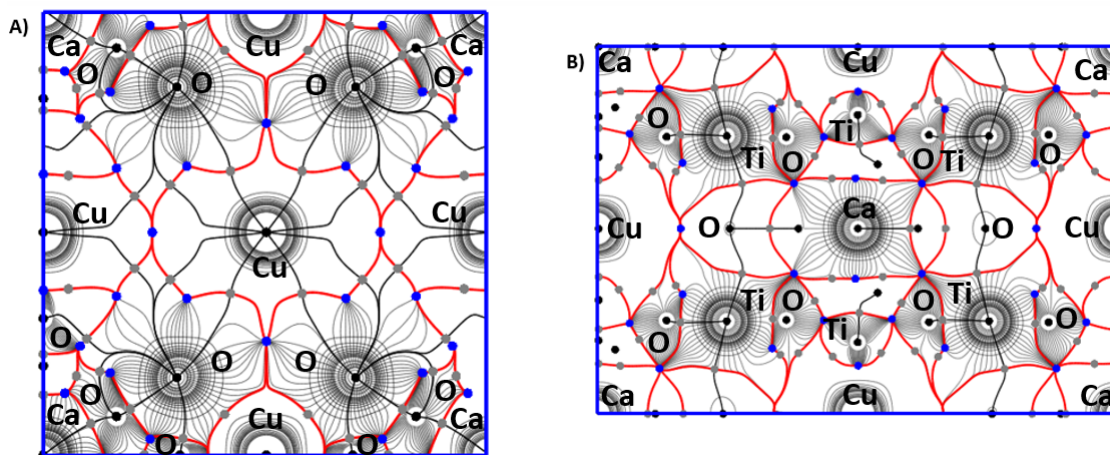


Fonte: A autora.

De acordo com a figura 36.A, a dopagem com nióbio também faz com que as densidades eletrônicas e PCs referentes ao titânio não sejam mais detectados no plano 100. Nota-se o surgimento de NCPs, bacias atômicas e vetores gradiente para átomos de

oxigênio que não localizam-se no plano em questão. Também ocorre a interação quadrado-planar entre o cobre e o oxigênio para essa amostra. A figura 36.B mostra a detecção das densidades eletrônicas dos átomos de titânio que não estão localizados no plano 110. Isso comprova que a dopagem com nióbio também está ocorrendo no sítio do titânio, causando alterações nas interações da região.

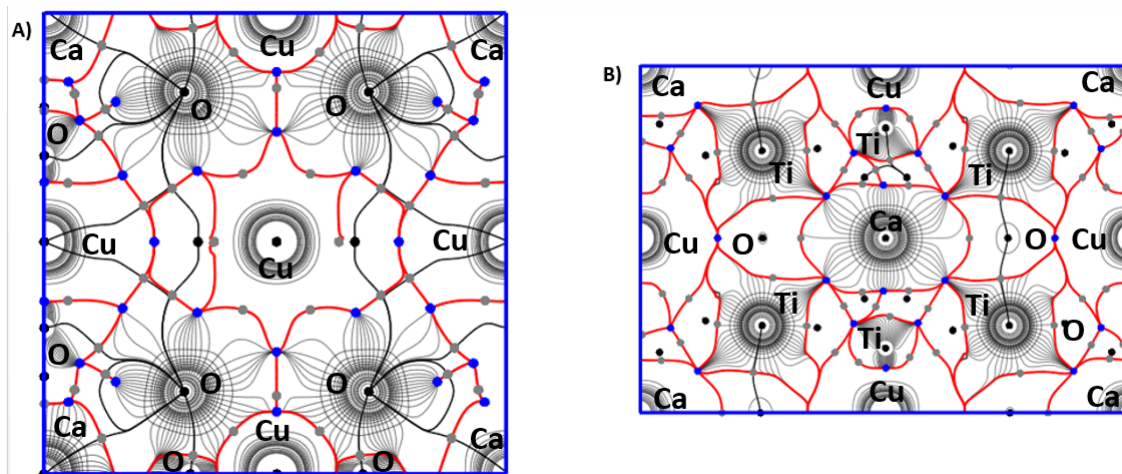
Figura 37 – Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+ $\text{Nb}_2$ .



Fonte: A autora.

Analisando a figura 37.A não é possível observar o BP entre os átomos de cobre e oxigênio, sendo assim a interação quadrado-planar não ocorre nesse caso. As densidades eletrônicas referentes ao titânio continuam sem ser detectadas no plano 100. A figura 37.B apresenta vetores de densidade eletrônica, bacias atômicas e NCPs referentes aos átomos de oxigênio, os quais encontram-se ao redor dos átomos de titânio pertencentes ao plano 110. Também nota-se a presença da densidade eletrônica do titânio não pertencente ao plano em questão.

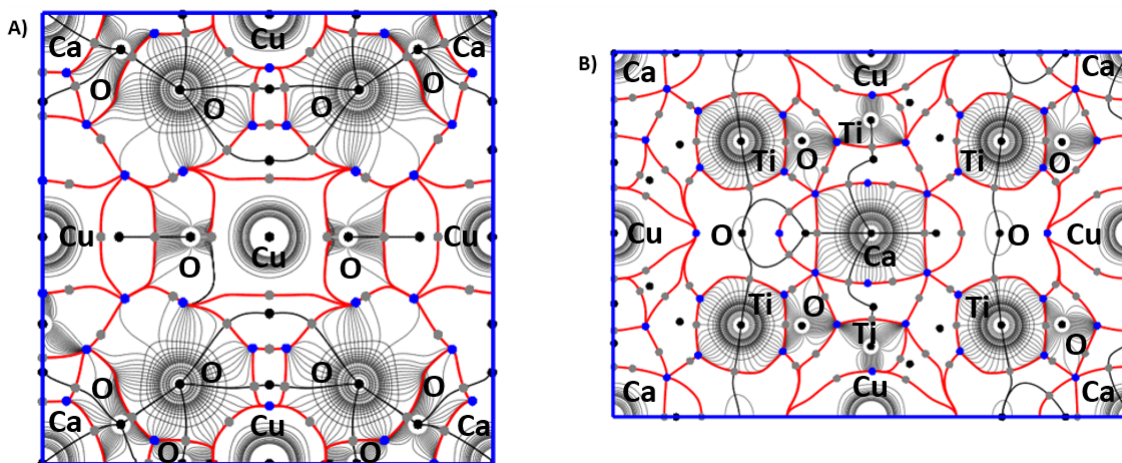
Figura 38 – Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Nb3.



Fonte: A autora.

A figura 38.A apresenta o mesmo comportamento da amostra anterior, a diferença encontra-se nas densidade eletrônicas dos oxigênio. Algumas são detectadas pelo plano 100 e outras não. Já a figura 38.B não apresenta as densidade eletrônicas referentes aos oxigênio, as quais foram detectadas na amostra anterior através do plano 110.

Figura 39 – Análise AIM das famílias de planos A)100 e B)110 para a amostra CCTO+Nb4.



Fonte: A autora.

As figuras 39.A e 39.B não apresentaram grandes alterações nas interações quando comparada com a amostra anterior. A maior diferença são os vetores gradiente, bacias atômicas e NCPs bem evidentes referentes aos átomos de oxigênios, os quais encontram-se ao redor do átomo central de cobre no plano 100. Nota-se que não existem os BPs entre esses oxigênios e o átomo de cobre, evidenciando a não existência da interação quadrado-planar entre eles. No caso do plano 110, voltam a surgir vetores gradiente, bacias atômicas

e NCPs referentes à alguns átomos de oxigênio.

Os resultados referentes à análise AIM comprovaram que a inserção dos dopantes cromo e nióbio na estrutura cristalina do CCTO ocorre no sítio do titânio. A substituição do titânio por cromo e nióbio em diferentes concentrações causa alteração nas interações entre os átomos da cela unitária. Em algumas amostras ocasionou o desaparecimento da interação quadrado-planar entre o cobre e o oxigênio e o surgimento de densidades eletrônicas referentes aos átomos de oxigênio e titânio não pertencentes aos planos analisados. É importante ressaltar que todas as amostras dopadas apresentaram grande alteração nas densidades eletrônicas e interações referentes aos átomos de titânio e oxigênio. Sendo assim, pode-se concluir que as dopagens realizadas com diferentes concentrações interferem diferentemente nas interações químicas entre os íons cobre e oxigênio e entre os íons titânio e oxigênio, assim como nas densidades eletrônicas dos átomos presentes na cela unitária das amostras.

## 5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo o estudo das estruturas cristalinas de amostras de CCTO, pura e dopadas com diferentes concentrações de cromo e nióbio (0,025%, 0,05%, 0,075% e 0,1%), as quais foram obtidas através do método de síntese RES, utilizando diferentes técnicas de caracterização.

A técnica FEG comprovou a formação de partículas e aglomerados de partículas de forma cúbica para todas as amostras, a morfologia adquirida pelos grão foi, majoritariamente, de hábito cristalino cúbica-dodecaedro, concluindo a não ocorrência de grandes alterações na morfologia dos grãos com a adição dos dopantes à estrutura do CCTO tanto para as amostras dopadas com cromo quanto para as dopadas com nióbio. A grande variação foi com relação ao tamanho dos grãos, comprovando que a inserção dos dopantes na estrutura do CCTO causa um aumento no tamanho dos grãos e gera o surgimento de aglomerados de partículas para algumas amostras. Sendo assim, ocorre uma diversidade nos tamanhos dos grãos observados pelas micrografias entre as amostras pura e dopadas. As análises de EDS comprovaram a composição elementar das amostras de CCTO, apresentando os principais íons constituintes, cálcio, cobre, titânio e oxigênio para a amostra pura e para as amostras dopadas com cromo e nióbio. Não foi observado nos espectros de EDS o surgimento de picos referentes à outros elementos químicos que não pertencem à formação de CCTO, impurezas.

A DRX demonstrou a formação de um composto de fase única com alta cristalinidade para todas as amostras de CCTO, comprovando a não formação de fases secundárias. Os picos característicos apresentados nos difratogramas correspondem à formação do titanato de cobre e cálcio. Esses resultados corroboram com os obtidos pela análise de EDS, em que os espectros de EDS apresentaram os íons constituintes do CCTO, sem o surgimento de impurezas.

O refinamento pelo MR possibilitou a avaliação da provável estrutura das amostras sintetizadas. A partir dos indicadores estatísticos percebeu-se que os modelos apresentaram pouca discrepância com resultados significantes, acarretando em uma ótima qualidade no refinamento do perfil e da estrutura cristalina. Com relação a análise dos parâmetros de rede e do volume pode-se concluir que a inserção de cromo na estrutura cristalina do CCTO causa uma expansão na cela unitária e a inserção de diferentes quantidades de nióbio causa uma variação no tamanho da cela, porém não foi possível definir uma relação direta com o aumento da concentração de dopante nesse caso. A causa desse comportamento ainda não está muito clara, podendo ocorrer devido às alterações provocadas pelo



íon nióbio na estrutura cristalina do CCTO como, por exemplo, nas interações químicas entre o átomo de titânio e oxigênio, ou alterações na região em que a substituição está ocorrendo.

Por meio da análise AIM das densidades eletrônicas pode-se comprovar que os átomos de cromo e nióbio substituem o sítio do titânio na estrutura cristalina do CCTO. Também foi comprovado a presença dos átomos de cálcio, cobre e oxigênio do plano 100 e dos cátions cálcio, cobre e titânio no plano 110 em todas as amostras. A inserção dos dopantes cromo e nióbio na estrutura cristalina do CCTO causa alterações nas interações químicas realizadas na cela unitária, em algumas amostras provocou alteração nas ligações entre o cobre e oxigênio, ocorrendo o desaparecimento da interação quadrado-planar entre eles. Todas as amostras dopadas apresentaram grande alteração nas interações químicas e nas densidades eletrônicas referentes aos átomos de titânio e oxigênio.

## 5.2 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o pastilhamento e a sinterização das amostras de CCTO pura e dopadas;
- Realizar os mesmos estudos estruturais para os materiais em forma de pastilhas sinterizadas;
- Fazer medidas elétricas;
- Realizar um estudo comparativo entre as estruturas cristalinas das amostras e suas respectivas propriedades elétricas.

## REFERÊNCIAS

- BADER, R. F. Atoms in molecules. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 18, n. 1, p. 9–15, 1985.
- BECKE, A. *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.
- BOCHU, B. et al. Synthesis and characterization of series of isotype perovskite titanates of (cacu<sub>3</sub>)(mn<sub>4</sub>) o<sub>12</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, ACADEMIC PRESS INC JNL-COMP SUBSCRIPTIONS 525 B ST, STE 1900, SAN DIEGO, CA . . . , v. 29, n. 2, p. 291–298, 1979.
- CALLISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução, 5<sup>a</sup> edição. *Rio de Janeiro: LTC*, 2002.
- CAMPOS, F. M. d. O. Síntese e caracterização do titanato de cálcio e cobre modificado com cobalto e cromo para aplicação em dispositivos não ôhmicos. 2017.
- CARMO, J. R. d. *Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2011.
- CHU, B. et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 313, n. 5785, p. 334–336, 2006.
- COLLINS, D. Electron density images from imperfect data by iterative entropy maximization. *Nature*, v. 293, p. 49–51, 1982.
- COTTA, G. Piezoelectricidade. 2015. Disponível em: <[https://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530\\_F590\\_F690\\_F809\\_F895/F809/F809\\_sem1\\_2007/GeovannaL\\_Cotta\\_RF1-.pdf](https://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F809/F809_sem1_2007/GeovannaL_Cotta_RF1-.pdf)>.
- DATTA, S. Piezoelectric materials: Crystal orientation and poling direction. *COMSOL Blog*, 2014.
- FERNANDES, V. K.; MARTENDAL, C. P. Engenheiro de materiais. 2016. Disponível em: <<http://engenheirodemateriais.com.br/2016/03/09/cristais-piezoeletricos/>>.
- FREITAS, V. Estrutura perovskita. 2011. Disponível em: <<https://sites.unicentro.br/wp/gfama/estruturas-perovskita/>>.
- GOMES, D. d. M. Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica na borracha natural. 2008.
- ISHIHARA, T. *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2009.
- IVANOV, Y. V. et al. Multipole analysis of the electron density in topaz using x-ray diffraction data. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, International Union of Crystallography, v. 54, n. 6, p. 774–781, 1998.

- IZUMA, F.; MOMMA, K. Three-dimensional visualization in powder diffraction. *Solid State Phenom*, v. 130, p. 15–20, 2007.
- IZUMI, F. *Multi-Purpose Pattern-Fitting system RIETAN-FP*. [S.l.: s.n.], 2015.
- KHARE, A. et al. Effect of sintering duration on the dielectric properties of 0.9 batio<sub>3</sub>–0.1 cacu<sub>3</sub>ti<sub>4</sub>o<sub>12</sub> nanocomposite synthesized by solid state route. *Microelectronic Engineering*, Elsevier, v. 164, p. 1–6, 2016.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley and sons, 1996.
- KUMAR, J.; AWASTHI, A. Fractional power-law spectral response of cacu<sub>3</sub>ti<sub>4</sub>o<sub>12</sub> dielectric: Many-body effects. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 101, n. 6, p. 062908, 2012.
- LEVINE; TRIBUS. The maximum entropy formalism. *MIT press*, v. 1, p. 15–118, 1979.
- LIMA, P. T. d.; BERTRAN, C. A.; THIM, G. P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 21, n. 5, p. 608–613, 1998.
- MACHADO, G. Microeletrônica. 2017. Disponível em: <<https://www.cetene.gov.br/index.php/area-de-atuacao/microeletronica/>>.
- MARTINS, J. L. Os limites da miniaturização. 2005. Disponível em: <<https://www-publico.pt/2005/12/11/jornal/os-limites-da-miniaturizacao-53241>>.
- MATTA, C.; GILLESPIE, R. Understanding and interpreting molecular electron density distributions. *Journal of Chemical Education*, ACS Publications, v. 79, n. 9, p. 1141, 2002.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. *A program for MEM analysis from X-Ray and Neutron diffraction data*. [S.l.: s.n.], 2013.
- MUFTI, M. ud din et al. Super-capacitor based energy storage system for improved load frequency control. *Electric Power Systems Research*, Elsevier, v. 79, n. 1, p. 226–233, 2009.
- PALADINI, V. et al. Super-capacitors fuel-cell hybrid electric vehicle optimization and control strategy development. *Energy conversion and management*, Elsevier, v. 48, n. 11, p. 3001–3008, 2007.
- PAQUETTE, J. What is meant by habit of crystal? 1991. Disponível em: <<https://www.quora.com/What-is-meant-by-habit-of-crystal>>.
- RIBEIRO, M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 2, p. 7–11, 2001.
- RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Applied Crystallography*, v. 2, p. 65–71, 1969.
- RIETVELD, H. The rietveld method: a retrospection. *Zeitschrift fur Kristallographie Crystalline Materials*, v. 225, p. 545–547, 2010.

- RIGONI, J. F. et al. Síntese e caracterização de perovskitas sem e com dopagem de nb2o5. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2014.
- SALOMÃO, P. E. A. Influência da cristalinidade no band gap de cerâmicas avançadas a base de titanatos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 12, n. 3, 2017.
- SANTOS, C. de O. P. *Aplicações do Método de Rietveld*. [S.l.: s.n.], 2009.
- SCHMIDT, R.; SINCLAIR, D. C. Cacu3ti4o12 (ccto) ceramics for capacitor applications. *arXiv preprint arXiv:1402.1621*, 2014.
- SCHMIDT, R. et al. Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (iblc) structure in cacu3ti4o12 (ccto) ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 32, n. 12, p. 3313–3323, 2012.
- SHANNON, R. t.; PREWITT, C. Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, International Union of Crystallography, v. 26, n. 7, p. 1046–1048, 1970.
- SILVA, J. et al. Bifeo3: a review on synthesis, doping and crystal structure. *Integrated Ferroelectrics*, v. 126, n. 1, p. 47–59, 2011.
- SMITH, A. E. et al. An anion substitution route to low loss colossal dielectric cacu3ti4o12. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 182, n. 2, p. 409–411, 2009.
- TARARAM, R. et al. Nanoscale electromechanical properties of cacu3ti4o12 ceramics. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 110, n. 5, p. 052019, 2011.
- THOMAS, P. et al. Dielectric properties of poly (vinylidene fluoride)/cacu3ti4o12 nanocrystal composite thick films. *arXiv preprint arXiv:1301.4056*, 2013.
- TILLEY, R. J. *Perovskites: structure-property relationships*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016.
- TSIRELSON, V. et al. Electron density of knif3: analysis of the atomic interactions. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, International Union of Crystallography, v. 56, n. 2, p. 197–203, 2000.
- TSIRELSON, V. G. The mapping of electronic energy distributions using experimental electron density. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, International Union of Crystallography, v. 58, n. 4, p. 632–639, 2002.
- TSIRELSON, V. G. et al. Determination of covalent bond orders and atomic valence indices using topological features of the experimental electron density. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, International Union of Crystallography, v. 63, n. 1, p. 142–150, 2007.
- VEGA, D.; ALMEIDA, D. Aim-uc: An application for qtaim analysis. *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*, IOS Press, v. 14, n. 1-3, p. 131–136, 2014.
- WOLFRAM, T.; ELLIALTIUGLU, S. *Electronic and optical properties of d-band perovskites*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.

ZHU, X. Piezoelectric ceramic materials processing, properties, characterisation. *Nova science publishers*, 2010.