



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JOSEANE FREIRE PEREIRA

**Estudo das Propriedades Estruturais e Vibracionais do Titanato
de Cobalto dopado com Ni e Mg**

CAMPINA GRANDE - PB

2023

JOSEANE FREIRE PEREIRA

**Estudo das Propriedades Estruturais e Vibracionais do Titanato
de Cobalto dopado com Ni e Mg**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Campina Grande, pertencente à linha de pesquisa de Física da Matéria Condensada e área de concentração Física, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Renilton Correia da Costa

CAMPINA GRANDE - PB

2023

P436e

Pereira, Joseane Freire.

Estudo das Propriedades Estruturais e Vibracionais do Titanato de Cobalto dopado com Ni e Mg / Joseane Freire Pereira. – Campina Grande, 2023.

88 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação: Prof. Dr. Renilton Correia da Costa".

Referências.

1. Materiais cerâmicos. 2. Estrutura ilmenita. 3. Solução sólida. 4. Espectroscopia Raman. 5. Difração de raios X. 6. Refinamento Rietveld I. Costa, Renilton Correia da. II. Título.

CDU 553.494(043)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
POS-GRADUACAO EM FISICA
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

FOLHA DE ASSINATURA PARA TESES E DISSERTAÇÕES

JOSEANE FREIRE PEREIRA

Estudo das Propriedades Estruturais e Vibracionais do Titanato de Cobalto dopado com Ni e Mg

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 16/03/2023

Renilton Correia da Costa
Presidente da Comissão e Orientador

Kennedy Agra Leite
Examinador Interno

Thiago Andrade de Toledo
Examinador Externo



Documento assinado eletronicamente por **RENILTON CORREIA DA COSTA, PROFESSOR ORIENTADOR**, em 23/03/2023, às 21:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **KENNEDY LEITE AGRA, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 27/03/2023, às 16:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Andrade de Toledo, Usuário Externo**, em 29/03/2023, às 12:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **3205931** e o código CRC **4F069148**.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
POS-GRADUACAO EM FISICA
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM FÍSICA, REALIZADA EM 16 DE MARÇO DE 2023

Aos dezesseis dias do mês de março do ano de dois mil e vinte e três, reuniram-se em caráter de solenidade pública, os membros da comissão designada para avaliar **JOSEANE FREIRE PEREIRA** ao grau de Mestre em Física, área de concentração Física. Foram componentes da Banca Examinadora os especialistas: o professor **Renilton Correia da Costa** (Orientador) – Doutor em Física, o professor **Kennedy Agra Leite** – Doutor em Física, o professor **Thiago Andrade de Toledo** – Doutor em Física, sendo o primeiro e o segundo integrantes do corpo docente da Universidade Federal de Campina Grande e o terceiro, integrante do corpo docente da Universidade Federal do Mato Grosso. HORA DE INÍCIO: **14h00min** – LOCAL: **Sala Virtual**. Dando início aos trabalhos, o Presidente da Banca, professor **Renilton Correia da Costa**, após declarar os objetivos da reunião, apresentou o(a) candidato(a) **JOSEANE FREIRE PEREIRA**, a quem concedeu a palavra para que dissertasse oral e sucintamente sobre o tema apresentado, intitulado “**Estudo das Propriedades Estruturais e Vibracionais do Titanato de Cobalto dopado com Ni e Mg**”. Após discorrer o referido tema, o(a) candidato(a) foi arguido(a) pelos examinadores na forma regimental. Ato contínuo, passou a Comissão, em caráter secreto, a proceder a avaliação e julgamento do trabalho, concluindo por atribuir-lhe o conceito Aprovado. Face à aprovação, declarou o Presidente estar o(a) avaliado(a), legalmente habilitado(a) a receber o Grau de Mestre em Física, cabendo à Universidade Federal de Campina Grande, providências para a expedição do Diploma a que o(a) mesmo(a) faz jus. Nada mais havendo a tratar, foi lavrada a ata, que será submetida à aprovação da Comissão Examinadora. Campina Grande, 16 de março de 2023.

Renilton Correia da Costa
Presidente da Comissão e Orientador

Kennedy Agra Leite
Examinador Interno

Thiago Andrade de Toledo
Examinador Externo

Joseane Freire Pereira
Candidato(a)

Francisco de Assis de Brito
Coordenador do Programa

2 - APROVAÇÃO

2.1. Segue a presente Ata de Defesa de Tese de Mestrado do(a) candidato(a) **JOSEANE FREIRE PEREIRA**, assinada eletronicamente pela Comissão Examinadora acima identificada.

2.2. No caso de examinadores externos que não possuam credenciamento de usuário externo ativo no SEI, para igual assinatura eletrônica, os examinadores internos signatários certificam que os examinadores externos acima identificados participaram da defesa da tese e tomaram conhecimento do teor deste documento.



Documento assinado eletronicamente por **RENILTON CORREIA DA COSTA, PROFESSOR ORIENTADOR**, em 23/03/2023, às 21:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **KENNEDY LEITE AGRA, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 27/03/2023, às 16:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **JOSEANE FREIRE PEREIRA, Usuário Externo**, em 28/03/2023, às 14:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Andrade de Toledo, Usuário Externo**, em 29/03/2023, às 12:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **FRANCISCO DE ASSIS DE BRITO, COORDENADOR DE POS-GRADUACAO**, em 13/04/2023, às 15:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **3187638** e o código CRC **A3C175FB**.

*Dedico a realização deste trabalho a Deus, a Maria mãe de Deus, a minha mãe e ao meu pai,
por todo amor e proteção.*

Agradecimentos

A Deus, por sua proteção, amor e bênçãos. Pela força, perseverança, esperança e fé que me concedeu durante esta caminhada.

A Maria santíssima que sempre me acompanhou em todos os momentos durante este caminho.

A minha mãe e a meu pai, por todo amor, proteção e incentivo nos estudos. Por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Renilton Correia da Costa. Sou imensamente grata por toda a sua orientação, conselhos, paciência, ensinamentos e compreensão durante toda esta pesquisa. Muito obrigada mesmo professor, Deus te abençoe e a toda sua família.

Aos professores Dr. Kennedy Leite Agra e Dr. Thiago Andrade de Toledo, por todas as contribuições com este trabalho.

Ao Prof. Dr. João Rafael Lucio dos Santos, por toda sua disponibilização e seu apoio durante a aprovação deste projeto na FAPESQ PB.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física do qual fui aluna nos componentes curriculares ao longo do mestrado.

Aos amigos que fiz durante o período do mestrado, Isaiane, Erikarlos, Aline, Claudiély e Alcimar. E, aos amigos que me acompanharam desde o período da graduação Hermany, Nórton, Elisandra e Thiago.

Ao Grupo de Pesquisa em Espectroscopia Raman do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, pela colaboração na produção da síntese e na realização das medidas experimentais de espectroscopia Raman e de difração de raios X.

A Universidade Federal de Sergipe na pessoa do Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva e ao Prof. Dr. David Vieira Sampaio, Universidade Federal de Alagoas, por suas contribuições na produção das medidas experimentais de microscopia eletrônica de varredura.

A FAPESQ PB pelo financiamento desta pesquisa.

*“Acho que não se pode esperar que alguém surja
debaixo de você e salve a sua vida. Acho que temos de
salvar a nós mesmos.”*

Meredith Grey – Personagem da série Grey’s Anatomy

RESUMO

Neste trabalho há o interesse em compreender como o níquel (Ni^{2+}) e o magnésio (Mg^{2+}), interagem no composto $\text{A}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, em suas propriedades estruturais e vibracionais, após substituição atômica no titanato de cobalto (CoTiO_3). A síntese foi realizada pelo método de reação de estado sólido, em intervalos regulares de 0,1 nas concentrações $0,0 \leq x \leq 1,0$, sendo $\text{A} = \text{Ni}^{2+}$ ou Mg^{2+} . Os titanatos de cobalto, de Níquel (NiTiO_3) e de Magnésio (MgTiO_3) têm estrutura ilmenita, do tipo ABO_3 , no qual os substituintes provocam mudança nas características e propriedades das amostras, caso ocorra alguma substituição através dos cátions A e/ou B. Esses titanatos têm diversas aplicações, seja em novas tecnologias ou, até mesmo, na natureza, pois são utilizados em: capacitores, pigmentos, lubrificantes, sensores de gás, células fotovoltaicas, entre outros. Para caracterizar essas estruturas, utilizou-se duas técnicas experimentais, difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Foi observado que, para as amostras de referência, os padrões de difração de raios X e os espectros Raman, estão em concordância com os resultados encontrados na literatura. Porém, no MgTiO_3 temos uma pequena fração da fase MgTi_2O_5 . A Substituição catiônica do Co^{2+} por Ni^{2+} , no composto $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, mostrou pequenas alterações nos difratogramas, aparecendo alguns picos de baixa intensidade. Nas medidas de espectroscopia Raman desse mesmo sistema, foi possível ver que a substituição proporciona uma mudança sutil nas posições de alguns modos vibracionais. Em contrapartida, no sistema $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, foi verificada mudanças nos picos de difração em algumas concentrações. Nos espectros Raman do $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, observamos que nas concentrações 0,7 a 0,9 ocorreram maiores alterações no espectro, exibindo efeito de surgimento e deslocamentos de novos picos. Com relação à largura dos picos, foi observada uma desordem estrutural apenas no sistema com Mg^{2+} . Para as medidas de espectroscopia Raman com temperatura diferente da ambiente, a estrutura de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ sofreu um deslocamento na posição central de cada pico para menores números de onda e um alargamento nos modos vibracionais com a variação de temperatura. A substituição atômica nos sistemas $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ e $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ se mostrou muito interessante, apresentando a formação de uma solução sólida. Além disso, também foi investigado o comportamento da célula unitária desses compostos, sabendo que os raios iônicos do Ni^{2+} e do Mg^{2+} são próximos do número do raio do Co^{2+} e que o valor da massa atômica do Ni^{2+} é próximo do valor da massa do Co^{2+} . No entanto, para o Mg^{2+} a massa atômica é menos da metade do valor da massa do Co^{2+} . Os resultados indicaram um aumento da célula unitária em um sistema e a redução da célula unitária em outro sistema. Esperamos que, com a pesquisa empreendida, os compostos produzidos, $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ e $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, contribuam para novas aplicações tecnológicas resultando em materiais com bastante importância e que as suas características, tanto de síntese, quanto estruturais e vibracionais ajudem a elucidar diversos tipos de sistemas físicos e químicos.

Palavras-chave: Materiais cerâmicos. Estrutura ilmenita. Solução sólida. Espectroscopia Raman. Difração de raios X. Refinamento Rietveld.

ABSTRACT

In this work there is an interesting in understanding how nickel (Ni^{2+}) and magnesium (Mg^{2+}) interact in the compound $\text{A}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, in its structural and vibrational properties, after atomic substitution in cobalt titanate (CoTiO_3). The synthesis was performed by the solid-state reaction method, at regular intermissions of 0.1 at concentrations $0.0 \leq x \leq 1.0$, being $\text{A} = \text{Ni}^{2+}$ or Mg^{2+} . Cobalt, Nickel (NiTiO_3) and Magnesium (MgTiO_3) titanates have an ABO_3 ilmenite structure, in which the alternates cause a change in the characteristics and properties of the samples, in case of any substitution through the A and/or B cations, capacitors, pigments, lubricants, gas sensors, photovoltaic cells, among others. To characterize these structures, two experimental techniques were used, X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. It has been observed that, for the reference samples, the X-ray diffraction patterns and the Raman spectra are in agreement with the results found in the literature. Nonetheless, in MgTiO_3 we have a small fraction of the MgTi_2O_5 phase. The cationic replacement of Co^{2+} by Ni^{2+} , in the compound $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, showed small changes in the diffractograms, appearing some peaks of low intensity. In the Raman spectroscopy measurements of the same system, it was possible to see that the substitution provides a subtle change in the positions of some vibrational modes. On the other hand, in the $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ system, changes in diffraction peaks were observed at some concentrations. In the Raman spectra of $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, we observed that at concentrations 0.7 to 0.9 there were greater changes in the spectrum, exhibiting the effect of emergence and displacements of new peaks. Regarding the width of the peaks, a structural disorder was observed only in the system with Mg^{2+} . For Raman spectroscopy measurements with temperature different from the environment, the structure of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ underwent a shift in the central position of each peak to lower wavenumbers and a widening in vibrational modes with temperature variation. The atomic substitution in the $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ and $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ systems proved to be fascinating, presenting the formation of a solid solution. In addition, the behavior of the unit cell of these compounds was also investigated, knowing that the ionic radii of Ni^{2+} and Mg^{2+} are closer to the number of the radius of Co^{2+} and that the value of the atomic mass of Ni^{2+} is closer to the value of the mass of Co^{2+} . In spite of that, for Mg^{2+} the atomic mass is less than half the mass value of Co^{2+} . The results indicated an increase of the unit cell in one system and the reduction of the unit cell in another system. We hope that, with the research undertaken, the compounds produced, $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ and $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, will contribute to new technological applications resulting in materials with great importance and that their characteristics, both synthesis, structural and vibrational will help to elucidate various types of physical and chemical systems.

Keywords: Ceramic materials. Ilmenite structure. Solid solution. Raman spectroscopy. X-ray diffraction. Rietveld refinement.

Lista de ilustrações

Figura 1	-	Representação de um composto com característica da estrutura ilmenita.	21
Figura 2	-	Titanato de Cobalto [16].	22
Figura 3	-	Titanato de níquel - Figura adaptada de [17].	23
Figura 4	-	Titanato de Magnésio - Figura adaptada de [4]	24
Figura 5	-	Chandrasekhara Venkata Raman [21]	25
Figura 6	-	Representação dos espalhamentos da luz a partir do diagrama de Feynman, (a) Raman Stokes (b) Raman anti-Stokes [24].	26
Figura 7	-	Gráfico do titanato de chumbo à temperatura ambiente utilizando a técnica de espectroscopia Raman [17]	29
Figura 8	-	Wilhelm Conrad Röntgen [36].	31
Figura 9	-	Max Von Laue [37].	32
Figura 10	-	(a) William Henry Bragg (b) William Lawrence Bragg [39] e [40]	32
Figura 11	-	Espalhamento dos raios X em um cristal - Figura adaptada de [8].	33
Figura 12	-	Produção de raios X [42]	34
Figura 13	-	Gráfico do refinamento Rietveld para o titanato de chumbo.	37
Figura 14	-	Micrografia eletrônica de varredura do SrMoO ₄ (molibdato de estrôncio).	38
Figura 15	-	Moinho de alta energia [17]	40
Figura 16	-	Espectrômetro micro-Raman HR800 Evolution [17]	43
Figura 17	-	Forno da marca Linkan TS 1500 - Figura adaptada de [17]	44
Figura 18	-	Criostato com clico fechado a hélio - Figura adaptada de [17]	44
Figura 19	-	Difratogramas dos titanatos: NiTiO ₃ , MgTiO ₃ e CoTiO ₃	45
Figura 20	-	Medidas das concentrações x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 e 1,0 do composto Ni _x Co _{1-x} TiO ₃	47
Figura 21	-	Medidas das concentrações x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 e 1,0 do composto Mg _x Co _{1-x} TiO ₃	48
Figura 22	-	Refinamento Rietveld das três ilmenitas.	50
Figura 23	-	Refinamento Rietveld das concentrações x = 0,2; 0,5; 0,7 e 0,9 para o sistema Ni _x Co _{1-x} TiO ₃	51
Figura 24	-	Valores dos parâmetros de rede do Ni _x Co _{1-x} TiO ₃	53
Figura 25	-	Volume e Densidade para o Ni _x Co _{1-x} TiO ₃	54
Figura 26	-	Refinamento Rietveld das concentrações x = 0,2; 0,4; 0,6 e 0,7 para o sistema Mg _x Co _{1-x} TiO ₃	55
Figura 27	-	Parâmetros de rede para o Mg _x Co _{1-x} TiO ₃	57
Figura 28	-	Valores para o volume e a densidade do Mg _x Co _{1-x} TiO ₃	58
Figura 29	-	Valores dos parâmetros de rede a = b para Mg _x Co _{1-x} TiO ₃ e Ni _x Co _{1-x} TiO ₃	59
Figura 30	-	Medidas do parâmetro de rede c para os sistemas Mg _x Co _{1-x} TiO ₃ e Ni _x Co _{1-x} TiO ₃	60
Figura 31	-	Medidas de volume para os compostos Mg _x Co _{1-x} TiO ₃ e Ni _x Co _{1-x} TiO ₃	61

Figura 32 - Medidas de densidade para os compostos $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ e $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$.	61
Figura 33 - Espectros Raman dos titanatos de cobalto, níquel e magnésio	62
Figura 34 - (a) Espectros Raman do composto $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$, (b) pico analisado na região de 650 a 750 cm^{-1} (c) posições dos picos em função do aumento de níquel em relação ao cobalto	65
Figura 35 - Largura a meia altura (FWHM) de três modos de Vibração do $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$	66
Figura 36 - (a) Espectros Raman do composto $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$, (b) pico analisado na região de 650 a 750 cm^{-1} (c) posições dos picos em função do aumento de Mg em relação ao Co	67
Figura 37 - Largura a meia altura (FWHM) de cinco modos de Vibração do $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$	68
Figura 38 - Comparativo da Largura a meia altura (FWHM) de três modos vibracionais dos sistemas: $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$ e $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$	69
Figura 39 - Espectros Raman das amostras (CT; 0,3; 0,7 e NT) em função da temperatura.	71
Figura 40 - Comportamento da largura a meia altura (FWHM).	72
Figura 41 - Comportamento da posição do pico obtidos em função da temperatura para algumas amostras (NT; 0,7; 0,5; 0,3 e CT).	74
Figura 42 - Micrografias do $CoTiO_3$, $Ni_{0,1}Co_{0,9}TiO_3$ e $Ni_{0,2}Co_{0,8}TiO_3$	75
Figura 43 - Micrografias das amostras com $x = 0,4$ e $0,5$ de Níquel no $CoTiO_3$	76
Figura 44 - Micrografias das amostras com $x = 0,6$ e $0,8$ de Níquel no $CoTiO_3$	77

Lista de tabelas

Tabela 1	-	Óxidos dos elementos químicos	39
Tabela 2	-	Amostras de referência.	40
Tabela 3	-	Concentração do titanato de cobalto dopado com níquel	41
Tabela 4	-	Concentração do titanato de cobalto dopado com magnésio.	42
Tabela 5	-	Parâmetros de rede para o $MgTiO_3$, o $NiTiO_3$ e o $CoTiO_3$	49
Tabela 6	-	Parâmetros de rede obtidos para o sistema $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$	52
Tabela 7	-	Parâmetros de rede obtidos para o sistema $Co_xNi_{1-x}TiO_3$	54
Tabela 8	-	Parâmetros de rede obtidos para o sistema $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$	56
Tabela 9	-	Parâmetros de rede obtidos na literatura para o sistema MCT.	58
Tabela 10	-	Frequências para os titanatos de cobalto, níquel e magnésio.	64

Lista de abreviaturas e siglas

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Co	Cobalto
Mg	Magnésio
Ni	Níquel
MT	Titanato de magnésio
CT	Titanato de cobalto
NT	Titanato de níquel
NCT	Titanato de cobalto dopado com níquel
MCT	Titanato de cobalto dopado com magnésio
DRX	Difração de raios X
FWHM	Full Width at Half Maximum

Sumário

1	INTRODUÇÃO.	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.	21
2.1	Estrutura Cristalina da Ilmenita.	21
2.2	Titanato de Cobalto	22
2.3	Titanato de Níquel.	23
2.4	Titanato de Magnésio.	24
2.5	Um breve contexto histórico do espalhamento Raman	25
2.6	Espalhamento Raman	25
2.7	A interpretação semi-clássica da espectroscopia Raman.	27
2.8	Implicações da temperatura no espalhamento Raman.	30
2.9	Contexto histórico e produção de raios X.	31
2.10	Técnica de difração de raios X.	34
2.11	Refinamento Rietveld.	34
2.12	Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV.	37
3	METODOLOGIA	39
3.1	Síntese das amostras $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$ e $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$	39
3.2	Difração de raios X-DRX.	42
3.3	Espectroscopia Raman.	43
3.4	Microscopia eletrônica de varredura/transmissão (SEM/TEM)	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	Medidas de DRX.	45
4.2	Medidas de espectroscopia Raman	62
4.3	Medidas de MEV	74
5	CONCLUSÕES.	78
	REFERÊNCIAS.	81

1 Introdução

Os materiais cerâmicos são sólidos inorgânicos unidos por meio de ligações covalentes e iônicas. Os óxidos cerâmicos, como, por exemplo, o titanato de ferro (FeTiO_3), o titanato de níquel (NiTiO_3) e o titanato de Magnésio (MgTiO_3), são do tipo ilmenita, isto é, no momento em que metade dos cátions A são mudados por cátions do tipo B, temos a gênese de uma organização do tipo ABO_3 , mas também temos três composições como: A^{1+} e B^{5+} , A^{2+} e B^{2+} e as ilmenitas A^{2+} e B^{3+} [1].

Ilmenitas, perovskitas e outras são estruturas cristalinas de características ABO_3 , figura 1, das quais é possível mudar as formas dependendo de alterações nos cátions A e B, podendo originar na amostra dopada variações eletrônicas, estruturais e nos níveis de energia de ligação. Para uma amostra que possui um raio atômico menor, quando dopada com um material que apresenta um raio maior, espera-se um aumento no parâmetro de rede do material dopado, que é correspondente à quantidade de dopagem realizada no processo [2].

As ilmenitas MgTiO_3 , NiTiO_3 e CoTiO_3 são estudadas por vários pesquisadores, suas propriedades têm aspectos que possuem aplicações em diferentes segmentos como: pigmentos, radares, GPS, materiais fotoluminescentes, lubrificantes, de acordo com a literatura [3], [4], [5] e [6], respectivamente.

Este trabalho tem como objetivo estudar e/ou caracterizar por espectroscopia Raman e difração de raios X as propriedades estruturais e vibracionais de materiais cerâmicos com fórmula $\text{A}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($\text{A} = \text{Ni}^{2+}$, Mg^{2+}), sendo “x” a concentração que varia em intervalos regulares de 0,1 em 0,1.

Como objetivos específicos, inicialmente, foi identificado as fases e estruturas cristalinas por difração de raios X (DRX) dos sistemas propostos $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ e $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, estudou-se o comportamento dos parâmetros de rede, obtidos pelo método de refinamento Rietveld, em seguida, realizou-se um estudo do efeito da substituição atômica, considerando os valores dos raios iônicos ($\text{Ni}^{2+} = 0,69 \text{ \AA}$, $\text{Co}^{2+} = 0,745 \text{ \AA}$, $\text{Mg}^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$) e das massas atômicas ($\text{Ni}^{2+} = 58,69 \text{ u}$, $\text{Co}^{2+} = 58,93 \text{ u}$, $\text{Mg}^{2+} = 24,30 \text{ u}$) desses materiais. Caracterizou-se esses sistemas em suas propriedades estruturais e vibracionais por espectroscopia Raman. Por fim, a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi observada apenas para as amostras do composto $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.

Para se obter os compostos $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ e $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, utilizamos o método de reação de estado sólido que consiste em misturar óxidos cerâmicos e depois submetê-los a altas

temperaturas. Essa é uma maneira bastante econômica e de fácil aplicação [7]. Essa forma de reação de estado sólido é método físico e, além desse procedimento, existem outros meios físicos, como, por exemplo: a deposição por laser pulsado, a epitaxia por feixe molecular entre outros. Na literatura, podemos encontrar os métodos químicos, como o método sol-gel, a síntese hidrotermal, o método de Pechini ou método dos precursores poliméricos e outros. Em suma, todos esses métodos citados objetivam melhor produção para as amostras [8].

A espectroscopia Raman é uma das principais técnicas que serão utilizadas nesta pesquisa, ela pode ser entendida através da seguinte forma: o modo vibracional de uma molécula pode variar quando recebe ou perde energia, isso acontece no momento que utiliza-se a espectroscopia Raman. Assim, verificou-se, através do equipamento, que ocorreu o espalhamento da radiação e, conseqüentemente, o modo vibracional da molécula da amostra mudou [9].

Levando em consideração os apontamentos acima, outra técnica utilizada no trabalho é a difração de raios X, que consiste em determinar quais componentes estão em um material, os raios lançados são dispersos pelos elétrons em suas posições dentro do cristal. Além disso, as estruturas cristalinas são como uma impressão digital, cada estrutura tem um certo padrão que pode ser observado em um difratograma, os resultados obtidos desse processo são confrontados e catalogados em bancos de informações pelos pesquisadores, assim os dados podem ser consultados por mais pesquisadores em qualquer parte do mundo, para que, assim, sejam estudadas as estruturas e analisadas por outros [10].

Através do refinamento Rietveld foram simulados padrões de difração teóricos que se assemelham aos experimentais, ele se fundamenta em usar o método dos mínimos quadrados ajustando quantitativamente os difratogramas teóricos e experimentais e, que estes se sobreponham entre si de melhor forma possível. O método de Rietveld é usado para refinar formações cristalinas das quais foram obtidas informações da fase, dos parâmetros de rede, dos parâmetros térmicos, entre outros [11]. Nesta pesquisa, foi calculado através do *software General Structure Analysis System-GSAS*.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é realizada através de elétrons emitidos por um canhão eletrônico sobre a superfície de uma amostra, em seguida, os dados são enviados para um detector e através de um monitor evidencia-se o resultado do experimento. Desse modo, por meio do MEV pode-se verificar substâncias presentes nos materiais mediante as figuras tridimensionais geradas, ele é utilizado nos diferentes campos da saúde, como a medicina, a odontologia, nos campos das ciências da natureza como a física, a química, no campo das ciências humanas ou a geologia e outros diferentes seguimentos [12].

O estudo desta pesquisa é organizado em cinco capítulos, o primeiro capítulo contém os principais caminhos norteadores para sua realização, como a justificativa e os objetivos que estão contidos na introdução. A fundamentação teórica ou segundo capítulo, explora os conteúdos chaves para o entendimento do trabalho, sendo eles: espectroscopia Raman, difração de raios X e estrutura ilmenita. No terceiro capítulo, evidenciou-se a metodologia, dispendo sobre o método de reação do estado sólido empregado para a produção das amostras em forma de pó, além da caracterização dos equipamentos, das técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios X. Para o quarto capítulo, mostrou-se os resultados e discussões dos dados produzidos e analisados durante a pesquisa, obtidos através das técnicas já citadas. Finalmente, para o quinto capítulo, foram apresentadas as conclusões a respeito dos resultados alcançados.

2 Fundamentação teórica

Neste capítulo será realizado uma breve revisão de conceitos fundamentais para a compreensão da pesquisa executada, portanto, abordou-se temas envolvidos neste trabalho, tais como: das amostras em questão, propriedades estruturais e vibracionais, difração de raios X, refinamento Rietveld e espectroscopia Raman. As técnicas de difração de raios X e espectroscopia Raman têm bastante ênfase no trabalho, pois elas mostram informações a respeito da estrutura e sobre a parte vibracional, respectivamente, da amostra estudada.

2.1 Estrutura cristalina da ilmenita

A estrutura ilmenita tem formação do tipo ABO_3 , possuindo configuração semelhante ao corundum, Al_2O_3 , além disso, ela é pertencente ao grupo R-3. Esse tipo de ordenamento estrutural de um óxido foi encontrado inicialmente em um lago chamado Ilmen, na Rússia, o $FeTiO_3$ foi a primeira estrutura desse tipo conhecida naquela época através dessa descoberta. A ilmenita pode ser encontrada na areia da praia, na superfície da lua e nas rochas da crosta terrestre, ela pode ser artificial ou natural, contendo características de alta dureza e de baixa intensidade quanto ao seu magnetismo [1]. A formação da estrutura ilmenita é apresentada na Figura 1.

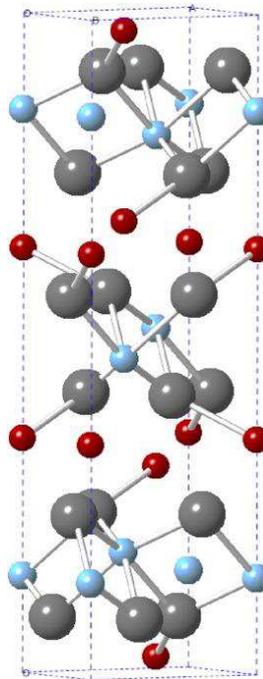


Figura 1 - Representação de um composto com característica da estrutura ilmenita.

Fonte: [13].

A estrutura ilmenita possibilita uma diversidade de aplicações, como: sensores de gás, fotocatalise, spintrônica, dispositivos óticos-eletrônicos e outros, as propriedades piroelétricas, dielétricas e entre outras, que foram encontradas nessa formação, permitem fazer esses tipos de utilização. Atualmente, desfrutou-se do conhecimento de vários outros materiais com a constituição dessa natureza, são: FeGeO_3 , CdSnO_3 , ZnSnO_3 , entre outros. [14].

No Brasil, dispomos de reservas de ilmenita nos estados do Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Bahia e na Paraíba, nas cidades de São José do Norte, Itabapoana e Guaxindiba, Guarapari e Aracruz, Prado e Cumuruxatiba, e Mataraca, respectivamente [15].

2.2 Titanato de Cobalto

O titanato de cobalto, CoTiO_3 , representado na Figura 2, com estrutura cristalina romboédrica, grupo espacial R-3, possui as seguintes características: banda gap 2,28 eV, parâmetros de rede: $a = 5,066 \text{ \AA}$, $b = 5,066 \text{ \AA}$, $c = 13,918 \text{ \AA}$ e os ângulos: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, para uma célula unitária. Ele é pertencente à estrutura do tipo ilmenita, pode-se encontrar, na família desse titanato, outras fases como o Co_2TiO_4 e o CoTi_2O_5 , porém esses outros compostos não têm a mesma natureza da estrutura ilmenita.

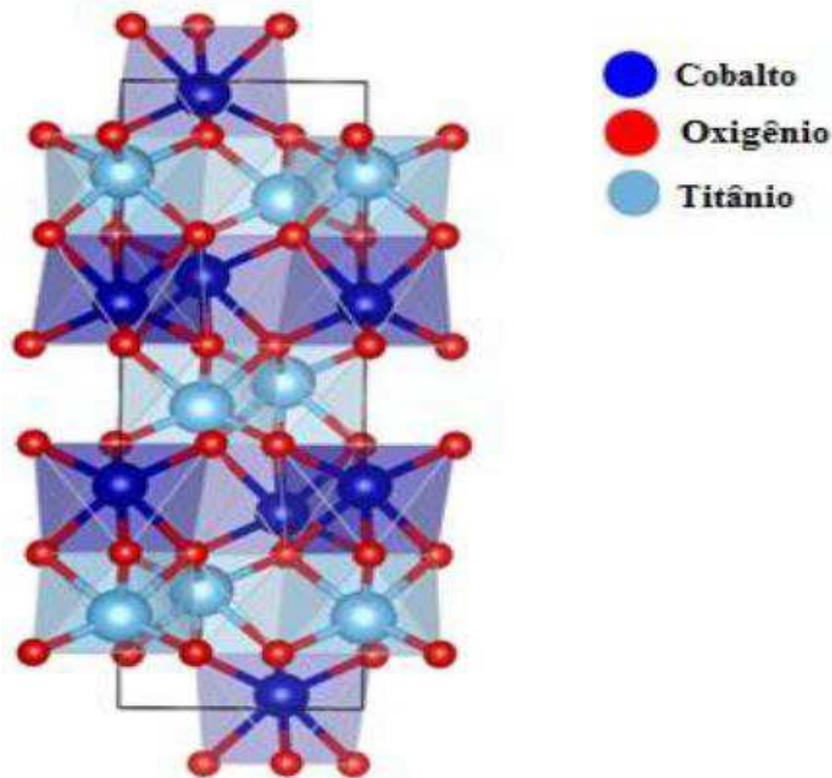


Figura 2 - Titanato de Cobalto. Fonte: [16].

O CoTiO_3 é um material semicondutor por exibir propriedades dielétricas em sua composição. Esse titanato vai estar presente nas seguintes aplicações: na produção de O_2 por meio de fotocatalise da água, em sensores de gás e umidade, no etanol, nas células fotovoltaicas e outros dispositivos [2].

2.3 Titanato de Níquel

O titanato de níquel, NiTiO_3 , Figura 3, é um material semicondutor com estrutura cristalina romboédrica, pertence ao grupo espacial R-3, com banda gap de 2,18 eV, parâmetros de rede: $a = 5,0282 \text{ \AA}$, $b = 5,0282 \text{ \AA}$, $c = 13,7512 \text{ \AA}$ e os ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Ele é um material inorgânico que pode se aplicar em pigmentos, sensores de gás, lubrificantes, entre outros [17].

Esse óxido cerâmico não é encontrado na natureza de forma espontânea, por isso necessita cada vez mais de pesquisas para a sua produção de forma artificial, sendo relatado por diferentes autores, com vários métodos para sua criação como: reação de estado sólido, precursor polimérico, sol-gel, Pechini e outros. Ainda, o NiTiO_3 dispõe de propriedades magnetorestritivas, fotorestritivas, dielétricas, piroelétricas, piezoelétricas e outras, para diferentes aplicações em vários produtos [18].

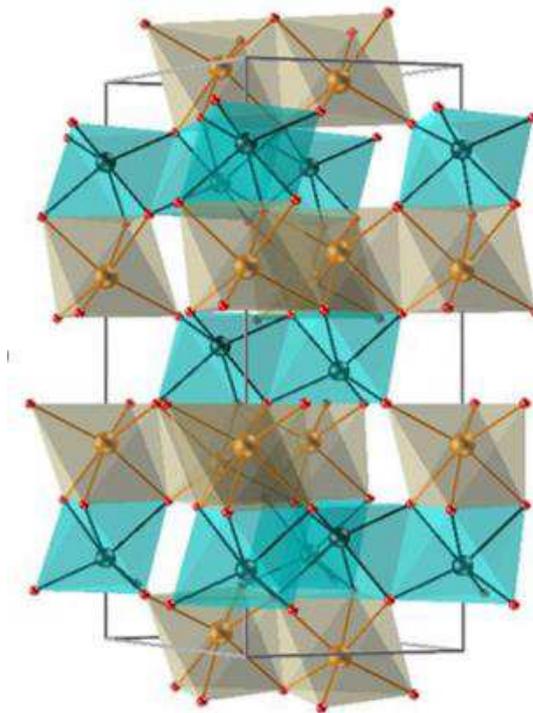


Figura 3 - Titanato de níquel - Figura adaptada de [17].

2.4 Titanato de Magnésio

O titanato de Magnésio (MgTiO_3) é um material semiconductor com estrutura ilmenita e banda gap de 3,7 eV, possui grupo espacial R-3, célula unitária romboédrica, parâmetros de rede: $a = 5,055 \text{ \AA}$, $b = 5,055 \text{ \AA}$, $c = 13,899 \text{ \AA}$, ângulos: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [5]. O MgTiO_3 pode ser utilizado na forma de pó e/ou filmes finos, sendo empregados em dispositivos, degradação de efluente têxtil, materiais fotoluminescentes, filtros, GPS, ressonadores, capacitores e outros [1,5].

Em sistemas, a base de MgTiO_3 , representado na Figura 4, pode apresentar outras fases, dependendo das proporções quantitativas dos óxidos iniciais, sendo possível aparecer três compostos intermediários, consistindo no dititanato de magnésio (MgTi_2O_5 , armalcolita), o ortotitanato de magnésio (Mg_2TiO_4 , quandilita) e metatitanato de magnésio (MgTiO_3 , geikielita) que se caracterizam pela alta capacidade refratária [19].

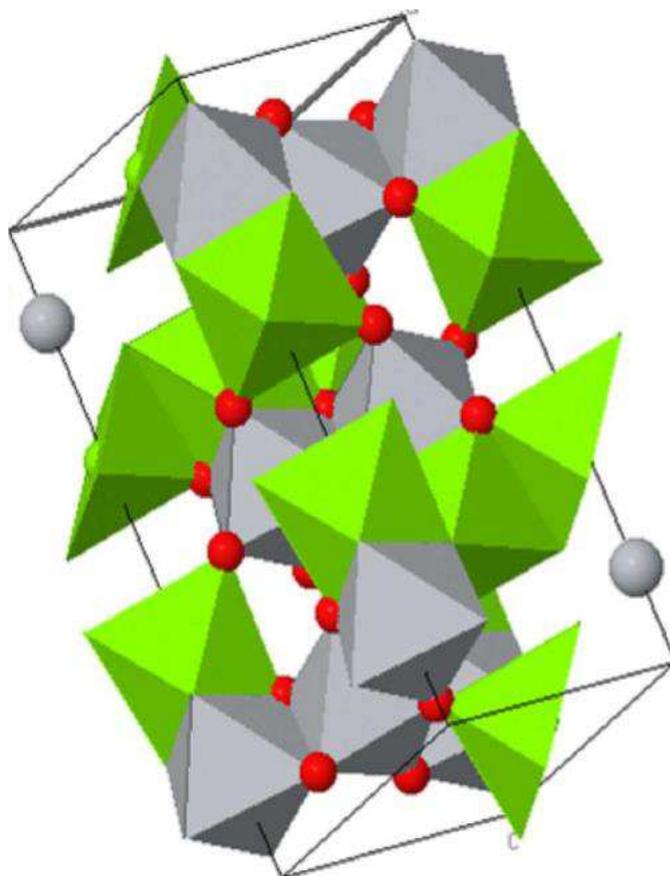


Figura 4 - Titanato de Magnésio - Figura adaptada de [4].

2.5 Um breve contexto histórico do Espalhamento Raman

O espalhamento inelástico de radiação, que comumente é conhecido como espalhamento Raman ou efeito Raman, só foi previsto de forma teórica por Adolf Smekal em 1923 e, posteriormente, verificado experimentalmente pelo cientista indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, Figura 5, sendo o fenômeno físico descrito através da interação da radiação eletromagnética com a matéria.

Raman, já conhecia o efeito descrito por Arthur Holly Compton, o espalhamento Compton ou efeito Compton, levando o cientista indiano a pensar se poderia ocorrer um fenômeno de maneira semelhante para a faixa visível do espectro eletromagnético. Para a verificação experimental do espalhamento, ele utilizou a luz do sol e um espectroscópio de bolso para obter os seus dados, técnica que, atualmente, se modernizou de maneira significativamente [20].



Figura 5 - Chandrasekhara Venkata Raman. Fonte: [21].

2.6 Espalhamento Raman

O espalhamento ou espectroscopia Raman trata-se, em geral, de um método não destrutivo, no qual não precisa de uma preparação extraordinária da amostra antes da realização do experimento e apresenta dados em menor tempo de acordo com o espectrômetro usado. Portanto, nesse método ocorre o espalhamento da luz em um material, resultando do fenômeno

um fóton com energia diferente ao do fóton incidente, é através desse procedimento que obtém-se o espectro de energia no qual é possível estudar a estrutura e os níveis energéticos do material [17] e [22].

Quando um fóton é espalhado com a mesma quantidade de energia que um fóton incidente, tem-se o espalhamento elástico da luz, o qual é chamado de espalhamento Rayleigh. Um outro tipo de espalhamento é o espalhamento inelástico da luz, que pode ser obtido ao final do processo um fóton com energia diferente comparado ao fóton incidente, para esse caso há o espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes. No espalhamento Raman Stokes, alcança-se no final do fenômeno físico um fóton espalhado com menor quantidade de energia que o fóton incidido na amostra, no entanto, para o espalhamento anti-Stokes conta-se com um fóton espalhado com maior energia que o fóton incidente [8] e [20].

Na Figura 6, é mostrado o processo de espalhamento, representado no diagrama de Feynman para os espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes do ponto de vista da mecânica quântica. No gráfico (a), o Raman Stokes apresenta, ao final do processo, um fóton espalhado possuindo um decréscimo na sua energia comparando ao fóton incidente. Assim, quando há um fóton com ω_i existindo interação elétron-radiação com o material, será criado, conseqüentemente, um par elétron-buraco, gerando através da interação elétron-fônon, um fônon com $\omega_{\text{fônon}}$, no qual esse par elétron-buraco tem a interação elétron-radiação, emitindo um fóton com a quantidade de energia sendo inferior. Para o espalhamento inelástico Raman anti-Stokes no gráfico (b), observa-se que o processo é análogo ao anterior, entretanto quando interage o par elétron-buraco com a rede um fônon, há a possibilidade de absorção, depois o par elétron-buraco volta a combinar manifestando um fóton com uma quantidade de energia superior ao fóton incidente [23].

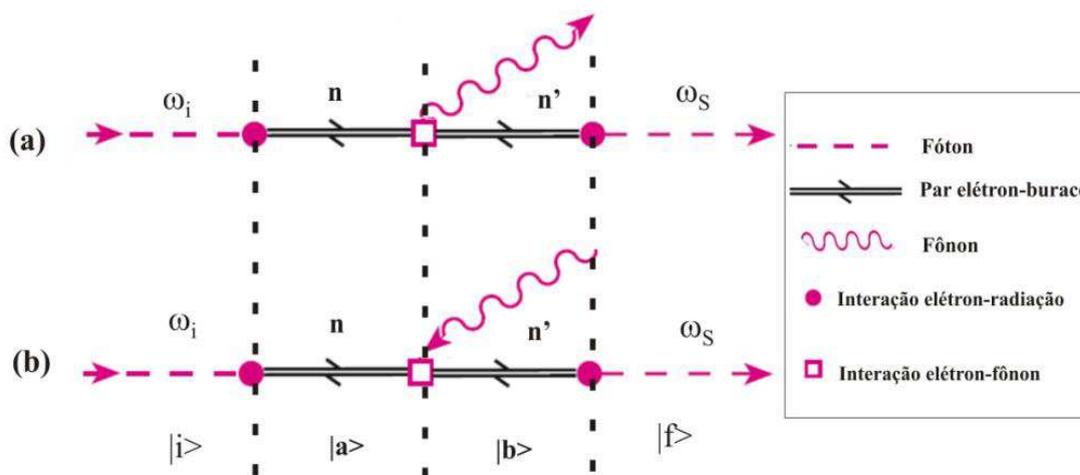


Figura 6 - Representação dos espalhamentos da luz a partir do diagrama de Feynman, (a) Raman Stokes (b) Raman anti-Stokes. Fonte: [24].

A técnica da espectroscopia Raman é bastante empregada em estudos de sistemas orgânicos e inorgânicos [17], [25] e [26]. Evidencia-se a técnica nesses sistemas com as seguintes aplicações: biológicas, biomédicas, ciência forense, drogas ilícitas, bioanálises, diagnósticos, indústria farmacêutica, identificar minerais, determinar compostos orgânicos [26], arqueologia, nanotecnologia, moléculas e sistemas moleculares [27]. Recentemente, no ano de 2021, a técnica está sendo aplicada em alguns trabalhos como a identificação de olivinas em meteoritos [28], óxido de grafeno para uso em capacitor eletroquímico [29], biofilmes multiespécies [30] e outros.

2.7 A interpretação semi-clássica da espectroscopia Raman

Para se obter o espectro Raman é preciso que o feixe de luz de único comprimento de onda incida no material escolhido, assim, quando o campo elétrico do feixe interage com a amostra, dentro dela verifica-se uma polarização elétrica de maneira induzida [27].

Este fenômeno pode ser descrito matematicamente da seguinte forma:

$$\vec{P}(t) = \vec{\alpha}(t) \vec{E}_0 \cos(w_0 t) \quad (1)$$

Portanto, o momento de dipolo elétrico vai ser proporcional ao campo elétrico incidente, no qual temos que $\vec{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade eletrônica na amostra, ele é representado na forma matricial por:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2)$$

Os elementos da matriz da polarizabilidade representam a quantidade que a nuvem eletrônica do átomo pode se distorcer quando o campo elétrico está por perto.

Agora, será expandido o tensor $\vec{\alpha}$ em série de Taylor em função de $q_k(t)$, chamada de coordenada normal de vibração atômica, para o caso de uma aproximação harmônica.

Considerando a expansão para pequenas oscilações, tem-se:

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \dots \quad (3)$$

Serão substituídas a Equação (3) na Equação (1):

$$\vec{P}(t) = \left[(\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \dots \right] \vec{E}_0 \cos(w_0 t) \quad (4)$$

Multiplicando o campo elétrico na expansão da polarizabilidade, tem-se:

$$\vec{P}(t) = (\alpha_{ij})_0 \vec{E}_0 \cos (w_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \vec{E}_0 \cos (w_0 t) + \dots \quad (5)$$

Sendo:

$$q_k(t) = q_k^0 \cos (w_k t) \quad (6)$$

O termo w_k na equação é a frequência vibracional. Logo, obtém-se o seguinte:

$$\vec{P}(t) = (\alpha_{ij})_0 \vec{E}_0 \cos (w_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 \vec{E}_0 \cos (w_0 t) \cos (w_k t) + \dots \quad (7)$$

Entretanto, serão desprezados os termos de maior ordem na equação anterior, então, tem-se:

$$\vec{P}(t) = (\alpha_{ij})_0 \vec{E}_0 \cos (w_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 \vec{E}_0 \cos (w_0 t) \cos (w_k t) \quad (8)$$

Finalmente, usando a relação trigonométrica descrita da forma:

$$\cos (a) \cos (b) = \frac{1}{2} [\cos (a + b) + \cos (a - b)] \quad (9)$$

Será encontrado o momento de dipolo induzido, dado por:

$$\vec{P}(t) = (\alpha_{ij})_0 \vec{E}_0 \cos (w_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 \vec{E}_0 \{ \cos [(w_0 + w_k)t] + \cos [(w_0 - w_k)t] \} \quad (10)$$

Na Equação (10), tem-se que o primeiro termo da direita, $(\alpha_{ij})_0 \vec{E}_0 \cos (w_0 t)$, representa o espalhamento Rayleigh, para o segundo termo da direita apresenta-se matematicamente o espalhamento Raman, com $\cos [(w_0 + w_k)t]$ para o Raman anti-Stokes caracterizando a destruição de um fônon e o $\cos [(w_0 - w_k)t]$ sendo o Raman Stokes que descreve a geração de um fônon. Portanto, para que se verifique o espalhamento Raman é fundamental que $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0$, ou seja, que pelo menos um elemento da polarizabilidade seja diferente de zero [17] e [27].

Concluindo, a teoria clássica para o fenômeno Raman não descreve com muita precisão o que acontece experimentalmente em alguns casos. É possível observar tal afirmação através do gráfico abaixo, Figura 7, no qual os picos para o Raman Stokes são mais intensos que os picos do Raman anti-Stokes, mas essa diferenciação nos picos não deveria ocorrer, pois não existe nada que altere o espalhamento, todavia, o que se pode interpretar com o modelo clássico é que há linhas de frequência diferentes da radiação incidente na parte direita e esquerda do gráfico [20].

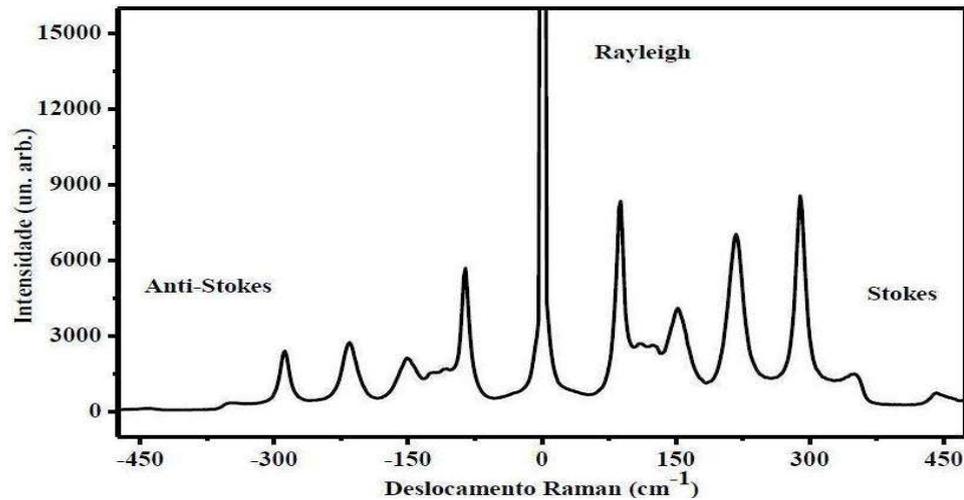


Figura 7 - Gráfico do titanato de chumbo a temperatura ambiente utilizando a técnica de espectroscopia Raman. Fonte: [17].

Para melhor representar o fenômeno, recorreremos à caracterização que a mecânica quântica faz do espalhamento Raman anti-Stokes e Stokes, os quais são descritos a partir da eliminação e da geração de um fônon, respectivamente. Portanto, utilizando da estatística de Bose-Einstein, vamos calcular a probabilidade de acontecerem, sendo o número médio de fótons dado da seguinte forma [31]:

$$n = \frac{1}{e^{E_q/k_B T} - 1} \quad (11)$$

Em que T é a temperatura, k_B é a constante de Boltzmann e $E_q = n\hbar\omega_0$ é a energia dos fônons ou fótons. Posteriormente, chegaremos na forma da equação abaixo após alguns procedimentos algébricos, através da equação (12) podemos concluir que os picos em relação ao Raman anti-Stokes diminuem na forma de uma exponencial em comparação ao Raman Stokes [32].

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left(\frac{W_0 + W_m}{W_0 - W_m}\right)^4 e^{\left(\frac{-\hbar W_0}{k_B T}\right)} \quad (12)$$

Sendo: \hbar é a constante de Planck, I_{Stokes} é a magnitude dos picos para o espalhamento Raman Stokes, $I_{\text{anti-Stokes}}$ é a magnitude dos picos para o espalhamento Raman anti-Stokes, W_m e W_0 são as frequências de vibração e da radiação eletromagnética incidente, respectivamente.

Assim, na Figura 7, concluímos que as baixas magnitudes apresentadas para o gráfico do Raman anti-Stokes são devidas ao estado excitado, no qual há a probabilidade de descobrir um fônon, pois a expectativa antes no estado fundamental era maior onde tínhamos muito mais

fônons que esse estado excitado, no qual tem menos fônons. Portanto, com auxílio de menores temperaturas, temos a diminuição do anti-Stokes visto que n da Equação (11) minimiza com a temperatura mais baixa [17].

2.8 Implicações da temperatura no espalhamento Raman

Os efeitos que são encontrados no espalhamento Raman em função da temperatura também podem ser verificados em outros tipos de fenômenos analisados pelos pesquisadores, como, por exemplo, absorção de infravermelho por fônons e espalhamento de nêutrons, o desempenho que se torna compartilhado entre eles é a ampliação das linhas devido ao acréscimo de temperatura. Além disso, evidencia-se a locomoção das linhas em caminho de pequenas frequências [33].

Conforme Costa [17], para demonstrar as implicações que a temperatura impõe no espectro Raman, pode-se fazer uso do modelo de Klemens, aplicando a seguinte equação:

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right]. \quad (13)$$

Esta representa como a largura a meia altura de um pico se comporta variando em função da temperatura no gráfico. Onde $x = \frac{\hbar\Omega_0}{2k_B T}$ e $\Gamma(0)$ significa a largura de linha na temperatura de zero Kelvin, na qual Balkanski considera o $\Gamma(0) = 1,40 \text{ cm}^{-1}$.

Na Equação (14), tem-se como a posição do pico se comporta em relação à temperatura no gráfico,

$$\Omega(T) = \Omega_0(T=0) + \Delta\Omega(T) \quad (14)$$

sendo $\Delta\Omega(T)$ dado por:

$$\Delta\Omega(T) = C \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right]. \quad (15)$$

e $\Omega_0(T=0)$ caracteriza a frequência harmônica.

No entanto, Balkanski [34] considerou essas equações com algumas alterações estabelecendo a influência de quatro fônons no modelo, pois o antigo estava com divergências na posição e na largura, então diferente do modelo passado que considerava apenas três fônons, logo, dessa forma, há as seguintes correções nas equações anteriores,

$$\Gamma(T) = A \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + 1 + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (16)$$

e

$$\Delta\Omega (T) = C \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + D \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + 1 + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right]. \quad (17)$$

Os termos A, B, C, D e $y = \frac{\hbar\Omega_0}{3k_B T}$ são constantes, Balkanski [34] em sua literatura estudou medições no espectro do silício onde suas temperaturas variavam entre 5 e 1400 K e as constantes se configuraram nos seguintes valores: A = 1,295 cm⁻¹, B = 0,105 cm⁻¹, C = - 2,96 cm⁻¹ e D = - 0,174 cm⁻¹.

2.9 Contexto histórico e produção de raios X

A descoberta dos raios X, em 1895, se deve ao físico Wilhelm Conrad Röntgen, Figura 8, ele identificou que, ao se trabalhar com raios catódicos dentro de tubos de Crookes, os raios lançados de seu material estavam causando luminosidade em uma tela que estava afastada constituída de platinocianeto de bário. Então, depois que Röntgen compreendeu que os raios estavam sendo produzidos pelos tubos de Crookes, como não conhecia as características fundamentais deles o denominou de raios X, pois eram uma incógnita ao pesquisador. Além disso, ele observou que os raios têm a capacidade de passar através de diferentes materiais [35].

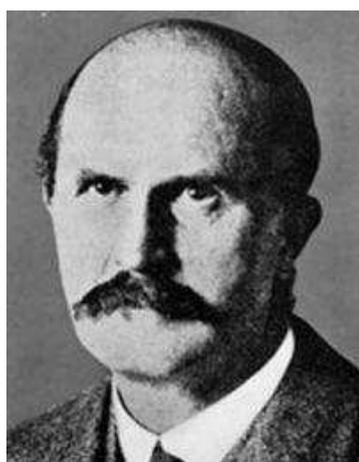


Figura 8 - Wilhelm Conrad Röntgen. Fonte: [36].

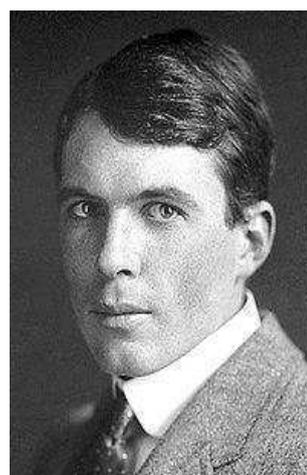


Figura 9 - Max Von Laue. Fonte: [37].

Passado um tempo, o físico alemão Max Von Laue, Figura 9, realizou um experimento que envolveu um cristal sendo atingido por raios X, pois se eles possuísem características ondulatórias seriam obtidos resultados com padrões ondulatórios já conhecidos pelos pesquisadores. Assim, é importante destacar que, naquela época, não se conhecia a natureza dos raios X, eles eram desconhecidos para os cientistas da comunidade científica, não se sabia definitivamente se tinham características ondulatórias ou corpusculares, foi através desse experimento que os raios X se mostraram ter resultados ondulatórios. Por fim, posteriormente, esse conhecimento gerado possibilitou a aplicação dos raios X no ramo da cristalografia [38].



(a)



(b)

Figura 10 - (a) William Henry Bragg (b) William Lawrence Bragg. Fonte: [39] e [40].

Como podemos estudar o cristal através dos raios X, então ele é denominado de difração de raios X. Os físicos que demonstraram matematicamente essa possibilidade foram William

Henry Bragg e William Lawrence Bragg, representados na Figura 10, pai e filho, os quais, por meio da Equação (18) demonstram a capacidade dos raios X se espalharem em consequência das camadas dos átomos que estão organizados regularmente no interior de um material. Finalmente, eles determinaram o espaçamento entre os átomos mediante o padrão de manchas claras formadas e a análise da equação [41].

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (18)$$

A figura 11 descreve a equação (18) fisicamente como ocorre o processo, para que os raios X que foram espalhados pela primeira camada de átomos interajam construtivamente com os raios X da segunda camada do cristal, é necessário que a diferença de caminhos ópticos ($2d_{hkl} \sin \theta$) seja um múltiplo inteiro ($n = 1, 2, 3, \dots$) do comprimento de onda (λ) [8].

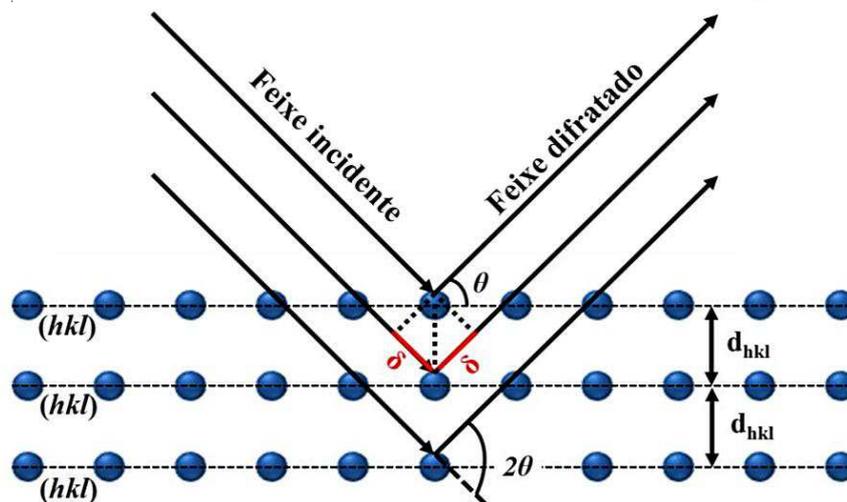


Figura 11 – Espalhamento dos raios X em um cristal - Figura adaptada de [8].

Agora, considerar-se-á como são produzidos os raios X, eles advêm da ejeção dos elétrons que partem do cátodo para o ânodo em um tubo de vácuo, ou seja, dentro desse tubo eles estão sendo atirados constantemente de uma região para outra. No entanto, esse experimento apresenta um menor grau de rendimento, pois a energia que é conduzida pelos elétrons em sua grande parte é dissipada na forma de calor. Além disso, tem-se uma ionização nas camadas que estão no interior dos átomos que constituem o ânodo, e o feixe emitido no cátodo tem um retardo na sua aceleração quando os elétrons chegam à região do ânodo, ao penetrá-lo [41]. Na figura 12, observa-se como é constituído o experimento para a produção de raios X, assim, tem-se o seguinte:

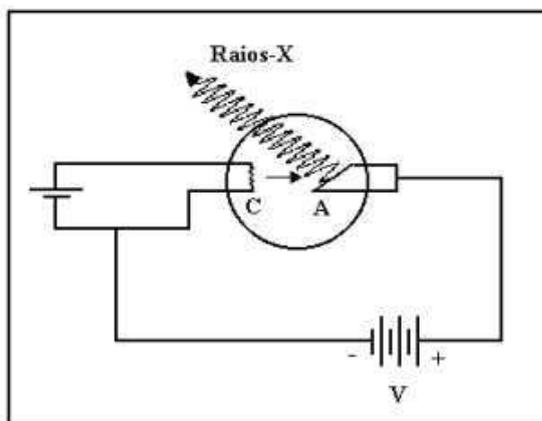


Figura 12 - Produção de raios X. Fonte: [42].

2.10 Técnica de difração de raios X

Materiais com microestruturas da ordem de 1 \AA , podem ser estudados através da técnica de difração de raios X, a qual é empregada na caracterização de estruturas das amostras [43]. Na difração de raios X, obtemos padrões de interferência destrutiva e construtiva, isso é possível porque o feixe tem praticamente o mesmo valor do comprimento do espaço que fica entre os átomos da rede cristalina do sólido [44].

Segundo Lima [45], observando os dados formados através da difração é possível obter o reconhecimento das fases do material, o parâmetro de rede e a geometria da célula unitária do cristal. Pode-se aplicar a técnica em diferentes setores, como, por exemplo, na indústria aeronáutica e espacial, na indústria automobilística, exploração e produção de petróleo, na mineração industrial e exploração de depósitos, na medicina, na indústria farmacêutica, polímeros, tintas e pigmentos [38].

2.11 Refinamento Rietveld

O físico Hugo M. Rietveld de nacionalidade holandesa, em 1969, desenvolveu um procedimento que mais tarde ganharia o nome de método de refinamento Rietveld em sua homenagem. Entretanto, o método só adquiriu evidência quando Young publicou um livro que chamava “The Rietveld Method”, em um “workshop” que celebrava vinte anos do método. Portanto, a partir de resultados da difração de raios X/nêutrons, o método Rietveld analisa estruturas dos sólidos realizando o refinamento [46].

O refinamento Rietveld reproduz o padrão de difração por inteiro, pode-se comparar a um padrão de difração experimental, uma vez que considera todos os picos individuais da estrutura cristalina, realiza uma aproximação entre o valor obtido e o valor calculado pelo método dos mínimos quadrados, sendo necessário para aplicação da metodologia o conhecimento sobre o grupo espacial, as fases e a célula unitária do material escolhido [47].

Conforme Freitas [48], o refinamento compreende magnitudes calculadas e magnitudes experimentais de ponto a ponto e, matematicamente o método é representado pela seguinte equação,

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2. \quad (19)$$

Onde S_y é conhecida como função residual, W_i representa o fator de peso da distribuição no i -ésimo passo, y_i é a intensidade experimental e y_{ci} é a intensidade calculada.

Em que

$$W_i = \frac{1}{y_i}. \quad (20)$$

Nas literaturas, pode-se encontrar também a equação (21) escrita na forma:

$$S_y = \sum_i \frac{(y_i - y_{ci})^2}{y_i}. \quad (21)$$

Na medida em que a intensidade calculada é apresentada da seguinte maneira [8],

$$y_{ci} = S \sum_K L_K |F|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}. \quad (22)$$

No qual K simboliza os índices de Miller (hkl) na equação, S corresponde ao fator de escala, L_K os fatores de Lorentz, F o fator de estrutura, $\phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ representa a função perfil da reflexão, P_K função orientação preferencial, A função que conserta a assimetria dos picos de difração e y_{bi} é a magnitude do “background” para o i -ésimo passo.

F_K compreende importantes informações para o método, como: composição do material, deslocamento atômico e posições dos átomos, apresentando a equação abaixo:

$$F_K = \sum_j N_j F_j T_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (23)$$

Onde N_j descreve o preenchimento do sítio que se localiza os átomos, F_j expressa o fator de espalhamento atômico, T_j significa o fator de deslocamento atômico, h , k e l são os índices de Miller, x_j , y_j e z_j são as posições atômicas e j está sendo um índice que evidencia o j -ésimo átomo.

Segundo Freitas [48], é possível listar cinco fatores estatísticos importantes que são chamados também de fatores de confiança para um bom refinamento, são eles:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i W_i (y_i)^2}} \quad (24)$$

e

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{n-p}{\sum_i W_i (y_i)^2}} \quad (25)$$

Sendo R_{wp} o fator de peso padrão e o R_{exp} o fator esperado, no qual p o número de parâmetros ajustados e o n significa o número de passos experimentais.

Conforme Cunha [8], o indicador qualidade do ajuste, S , é a seguinte equação:

$$S = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (26)$$

Para os fatores que auxiliam no “background” segundo [14], há:

$$R_{pb} = \frac{\sum_i (|y_i - y_{ci}| \cdot |y_i - y_{bi}|) / y_i}{\sum_i |y_i - y_{bi}|} \quad (27)$$

e

$$wR_{pb} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i [(y_i - y_{ci})(y_i - y_{bi}) / y_i]^2}{\sum_i W_i (y_i - y_{bi})^2}} \quad (28)$$

O método de refinamento Rietveld é um modelo matemático, no qual tem-se muitos cálculos necessitando de programas computacionais para melhor resolvê-los, sendo importante frisar que esse método não é um software. Portanto, é preciso citar alguns programas que ajudam no procedimento do refinamento, como: o DBWS, o GSAS, o HighScore Plus, o Topas, o FullProf, dentre outros. Esses são softwares de diferentes nacionalidades que ajudam os pesquisadores que utilizam o método em seus trabalhos e, entre esses programas, os mais usados no mundo acadêmico são os três últimos citados. Finalmente, para o gráfico gerado no software, observa-se que o principal objetivo é que a curva calculada produzida coincida o máximo possível com o gráfico experimental e, que o resíduo seja uma linha reta [46].

Na Figura 13, demonstra-se um difratograma no qual foi utilizado o método Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas, a curva representada na cor preta é o experimental, em vermelho o teórico e em azul a linha de diferença.

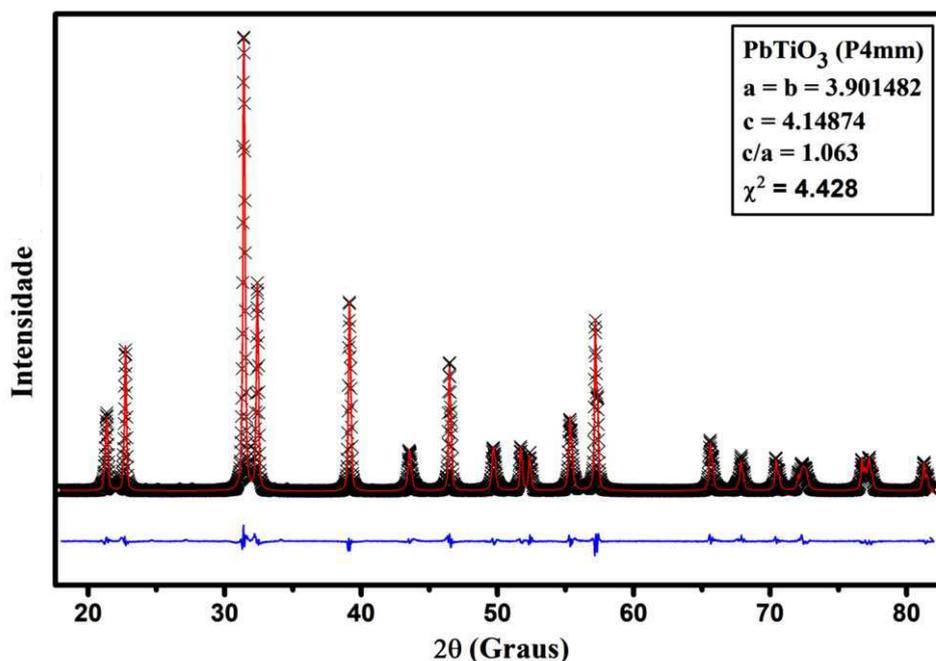


Figura 13 - Gráfico do refinamento Rietveld para o titanato de chumbo.

Fonte: [20].

2.12 Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV

Para conhecer a estrutura cristalina profundamente, necessita-se de técnicas experimentais que demonstrem minuciosamente o que está presente no interior do material estudado, utilizando métodos, como, por exemplo, difração de raios X, difração de elétrons, espectroscopia e outros. Desse modo, para registrar forma, quantidade, de um sólido cristalino podemos dispor de um conjunto de técnicas a exemplo da microscopia eletrônica de varredura, da microscopia eletrônica de transmissão, da microscopia de campo iônico e de outros procedimentos [49].

Assim, cada tipo de microscopia haverá vantagem em determinada pesquisa, a microscopia eletrônica de varredura-MEV permite estudar de melhor forma regiões irregulares na amostra, uma vez que contém ótima profundidade de foco. A microscopia eletrônica de transmissão-MET apresenta verificação de fases internas e imperfeições dos sólidos. Para a microscopia de campo iônico-MCI, a técnica possui ótima resolução em pesquisas de aglomerados de átomos de soluto, deformações puntiformes e entre outros. Entretanto, a microscopia óptica-MO proporciona uma investigação de regiões em curto período, resultando em economia de tempo para o pesquisador [49].

A técnica de MEV, nesse sentido, funciona da seguinte maneira: elétrons são ejetados de uma fonte, com ajuda de uma ddp acelerando-os, depois vão ser conduzidos ao material estudado com auxílio de um campo magnético direcionando-os. O resultado desse experimento será uma imagem que foi analisada no monitor do computador como a da figura 14, dessa forma vendo o que está presente no material, pois a imagem se originou ao mesmo tempo que o feixe de elétrons foi percorrendo as regiões na amostra. Finalmente, na imagem, obteve-se pontos claros e escuros demonstrando a magnitude do sinal registrado pelo aparelho [50].

No equipamento, a formação da imagem ocorre por causa dos elétrons retroespalhados e secundários. A partir dos elétrons dessa forma são obtidas áreas da imagem com tonalidades evidenciando a cor branca e demonstrando que, nesse local, há elementos químicos pesados. Eles envolvem muita energia e têm origem quando elétrons se chocam elasticamente com os átomos do material. Os elétrons secundários projetam de forma autêntica o que está explícito na amostra e apresentam menor energia, eles são gerados dos elétrons que se encontram nas camadas exteriores dos átomos [51].

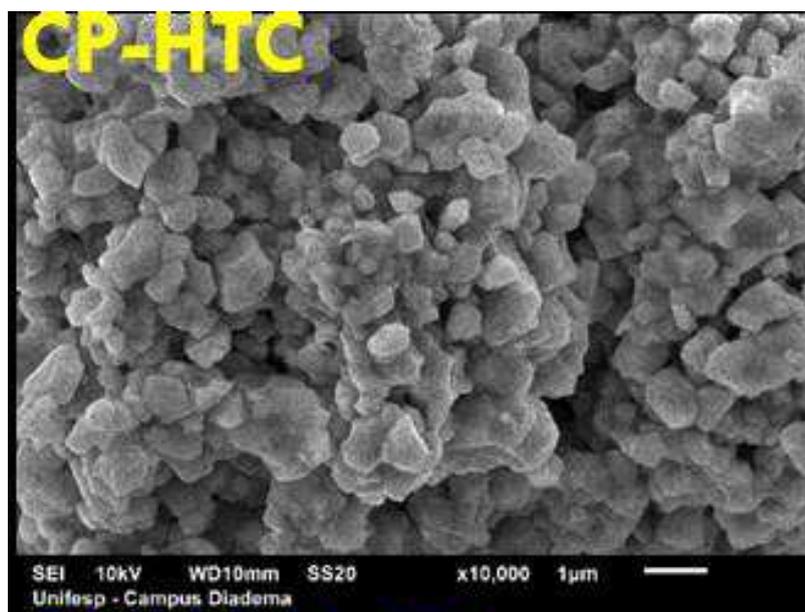


Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura do SrMoO₄ (molibdato de estrôncio).

Fonte: [12].

3 Metodologia

No presente capítulo, serão descritos de maneira breve os procedimentos usados para adquirir os compostos estudados neste trabalho. Toda produção de amostras, $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ e $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, e medidas experimentais de difração de raios X e de espectroscopia Raman foram realizadas com a colaboração do Grupo de Pesquisa em Espectroscopia Raman no Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), que dispôs da utilização do laboratório de síntese e caracterização de materiais cerâmicos, nos quais houve a preparação, as medidas, o estudo e a caracterização dos compostos após substituição atômica.

3.1 Síntese das amostras $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ e $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$

Para a produção das amostras estudadas neste trabalho, utilizou-se o método de reação de estado sólido a partir dos reagentes, óxidos precursores: de cobalto (CoO), de níquel (NiO), de magnésio (MgO) e de titânio (TiO_2), nas proporções desejadas, da Sigma-Aldrich com grau de pureza ~ 99%. O método de reação de estado sólido é reproduzido através de materiais de baixo custo, com reagentes que são formados de óxidos ou carbonatos. Esse método é realizado neste trabalho por meio de moinho vibratório de alta energia, com um motor de potência igual a 120 W e rotação de 1720 rpm, produzindo uma força centrípeta de 1300 N. Dentre outros materiais usados para a síntese, utilizou-se também de estufas, potes de teflon, bolinhas de zircônia e etc.

Foi obtido, inicialmente, a síntese das amostras de referência, ilmenitas de CoTiO_3 , de NiTiO_3 e de MgTiO_3 , com temperaturas de síntese de 950°C para CoTiO_3 e 1100°C para as amostras de NiTiO_3 e de MgTiO_3 , usando uma balança analítica de precisão, na qual foram pesados os óxidos cerâmicos, com as seguintes massas atômicas, Ni = 58,69 u, Co = 58,93 u, Mg = 24,30 u, Ti = 47,86 u e O = 16 u, resultando nos seguintes óxidos na tabela 1:

Tabela 1 – Óxidos dos elementos químicos. Fonte: Autoria própria.

NiO (g)	CoO (g)	MgO (g)	TiO ₂ (g)
74,69	74,93	40,30	79,86

Dividindo por cem (necessitamos de pouca amostra) vamos ter: NiO ~ 0,75 g, CoO ~ 0,75 g, MgO ~ 0,40 g e TiO₂ ~ 0,80 g. Para amostra de referência (amostra pura), na tabela 2, temos:

Tabela 2 – Amostras de referência. Fonte: Autoria própria.

$(CoO + TiO_2) / 100$ (g)	$(NiO + TiO_2) / 100$ (g)	$(MgO + TiO_2) / 100$ (g)	$(Ti + O_2) / 100$ (g)
1,55	1,55	1,20	0,80

Depois foram colocados os óxidos dentro de um jarro com água deionizada (ou água) com esferas de zircônia, diâmetro de 2 mm, totalizando um volume útil de ~ 20 ml. Contudo, é preciso enfatizar que esses óxidos, usados como reagentes, estavam na forma de pó para se realizar a pesquisa, as esferas de zircônia ficaram submersas na água deionizada e o jarro tem formato redondo com 5 cm de diâmetro e 7 cm de altura. Em seguida, o jarro foi posto em um moinho vibratório de alta energia durante 1h, Figura 15, com o objetivo de homogeneizar e de diminuir o tamanho das partículas das amostras, resultando deste processo um líquido que foi recolhido para uma placa petri e, logo após, posto para secar em uma estufa durante 3h em uma temperatura de 373 K, igual a 100 °C.



Figura 15 - Moinho de alta energia. Fonte: [17].

Em seguida, foi aplicado novamente o mesmo procedimento experimental para a produção das amostras com $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$ e $1,0$, ver tabela 3 e 4, recorrendo à equação de reação para geração da síntese, sendo $A = Ni$ ou Mg .



Assim, posteriormente, na etapa de secagem na estufa, as amostras foram colocadas em um recipiente, cadinho de alumina, no qual foi carregado para o forno onde ficou durante 1 h, com o objetivo de tratar termicamente o material para que adquirisse a composição da fase almejada e ter a geração da reação química. Após esse processo, foram realizadas as medidas de espectroscopia Raman e de difração de raios X.

Para se calcular o valor da temperatura de síntese na amostra utilizou-se a lei de Vegard, que se define através da média ponderada [52], apresentada abaixo:

$$T = AT_A + BT_B \quad (30)$$

A equação (30) apresenta matematicamente o resultado do envolvimento da temperatura de síntese com as concentrações das amostras vinculadas [1]. Portanto, através das tabelas 3 e 4, observa-se as temperaturas de síntese e suas concentrações de acordo com as amostras empregadas. Foram calculadas a temperatura com a lei de Vegard e as concentrações com a Equação (29). Logo, na Equação (30), o termo T_A se refere às temperaturas de síntese do $T_{MgTiO_3} = 1100 \text{ °C}$ e $T_{NiTiO_3} = 1100 \text{ °C}$ e o termo T_B à temperatura do $T_{CoTiO_3} = 950 \text{ °C}$, Além disso, o termo “A” se refere às concentrações do titanato de magnésio e níquel (respectivamente) e o termo “B” ao titanato de cobalto.

Tabela 3 - Concentração do titanato de cobalto dopado com níquel. Fonte: Autoria própria.

$Ni_xCo_{1-x}TiO_3$	NiO (g)	CoO (g)	TiO ₂ (g)	$T = AT_A + BT_B$ (°C)
x = 1,0	0,75	0,00	0,79	1100
x = 0,9	0,67	0,07	0,79	1085
x = 0,8	0,60	0,15	0,79	1070
x = 0,7	0,52	0,22	0,79	1055
x = 0,6	0,45	0,30	0,79	1040
x = 0,5	0,37	0,37	0,79	1025
x = 0,4	0,30	0,45	0,79	1010
x = 0,3	0,22	0,52	0,79	995
x = 0,2	0,15	0,60	0,79	980
x = 0,1	0,07	0,67	0,79	965
x = 0,0	0,00	0,75	0,79	950

Tabela 4 - Concentração do titanato de cobalto dopado com magnésio. Fonte: Autoria própria.

$Mg_xCo_{1-x}TiO_3$	MgO (g)	CoO (g)	TiO ₂ (g)	T = AT _A +BT _B (°C)
x = 1,0	0,40	0,00	0,79	1100
x = 0,9	0,36	0,07	0,79	1085
x = 0,8	0,32	0,15	0,79	1070
x = 0,7	0,28	0,22	0,79	1055
x = 0,6	0,24	0,30	0,79	1040
x = 0,5	0,20	0,37	0,79	1025
x = 0,4	0,16	0,45	0,79	1010
x = 0,3	0,12	0,52	0,79	995
x = 0,2	0,08	0,60	0,79	980
x = 0,1	0,04	0,67	0,79	965
x = 0,0	0,00	0,75	0,79	950

3.2 Difração de raios X-DRX

A difração de raios X é bastante utilizada para estudar estruturas de materiais, visto que proporciona dados a respeito dos planos dos cristais, devido a direções determinadas dentro do sólido que são mostradas mediante picos de difração nos difratogramas [53]. A presente pesquisa foi realizada em parceria com a DF/UFSCar, as amostras na forma de pó foram medidas com um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6100, em temperatura ambiente, fonte 40 kV, corrente elétrica de 30 mA, velocidade de 0,5°/minuto, com passo de 0,02°, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Inicialmente, os compostos foram colocados em uma lâmina de vidro e depois encaminhados para o difratômetro, com o objetivo de obter os difratogramas de raios X para serem analisados posteriormente. Aplicou-se o método de refinamento de Rietveld nos resultados coletados por meio da difração e, as fases dos compostos foram indexadas usando as fichas cristalográficas do Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Center for Diffraction Data-JCPDS-ICDD.

3.3 Espectroscopia Raman

Para que o fenômeno do espalhamento Raman aconteça é necessário que a luz, ao atingir um componente da substância, seja observada a interação dela com a nuvem eletrônica do material, resultando em um estímulo que move os elétrons para um estado virtual de energia. Assim, a técnica de espectroscopia Raman é utilizada para investigar os modos vibracionais do componente por intermédio do fenômeno gerado no experimento utilizado [54].

As medidas de Raman, foram realizadas pelo grupo espectroscopia Raman no DF/UFSCar, em um espectrômetro micro-Raman HR800 Evolution da Horiba Jobin-Yvon, Figura 16, conectado a um detector de área tipo CCD resfriado por pastilhas Peltier, com 600 ou 1800 ranhuras/mm de grades de difração. Foi usado um laser Nd-YAG com comprimento de onda igual a 532 nm para a produção dos espectros, também foi usado um forno da marca Linkan TS 1500, representado na Figura 17, para a medição dos compostos em maiores temperaturas, refrigerado a água e com fluxo de nitrogênio seco, iniciando com a temperatura de 300 K. Para realização das medidas de baixa temperaturas entre 10 K e 290 K, usou-se um criostato (Janis CCS-350S) de ciclo encerrado a hélio, apresentado na Figura 18.



Figura 16 - Espectrômetro micro-Raman HR800 Evolution. Fonte: [17].



Figura 17 - Forno da marca Linkan TS 1500 - Figura adaptada de [17].



Figura 18 - Criostato com clipe fechado a hélio - Figura adaptada de [17].

3.4 Microscopia eletrônica de varredura/transmissão (SEM/TEM)

A microscopia eletrônica de varredura é um método aplicado no estudo da microestrutura do material, através disso, verifica-se as partículas enquanto a sua composição e o tamanho, este em escalas muito pequenas, inclusive, também é possível observar e analisar sua estrutura e sua formação [8].

Esta parte da pesquisa realizou-se no Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS, Campus de São Cristóvão, Universidade Federal de Sergipe, usando um microscópio modelo Scanning Electron Microscope, SEM-LV (JSM6510LV).

4 Resultados e Discussões

No presente capítulo, serão apresentados os resultados e discussões com relação às técnicas de difração de raios X e de espectroscopia Raman dos sistemas propostos $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ e $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, que foram estudados nas seguintes concentrações de 0,0 até 1,0 em intervalos regulares de 0,1. Por difração de raios X, foi possível estudar a estrutura de cada sistema, determinar os parâmetros de rede e o volume da célula unitária, através do refinamento Rietveld. Por espectroscopia Raman foi possível estudar o comportamento estrutural e vibracional destes dois compostos (temperatura ambiente) e com temperatura ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$). As Medidas de microscopia eletrônica de varredura foram apenas para o sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.

4.1 Medidas de DRX

A figura 19 ilustra as medidas de difração de raios X de cada amostra de referência, titanato de cobalto, titanato de magnésio e titanato de níquel, com a representação dos planos cristalográficos, que permite a identificação de estruturas, fases e grupo espacial de acordo com a literatura.

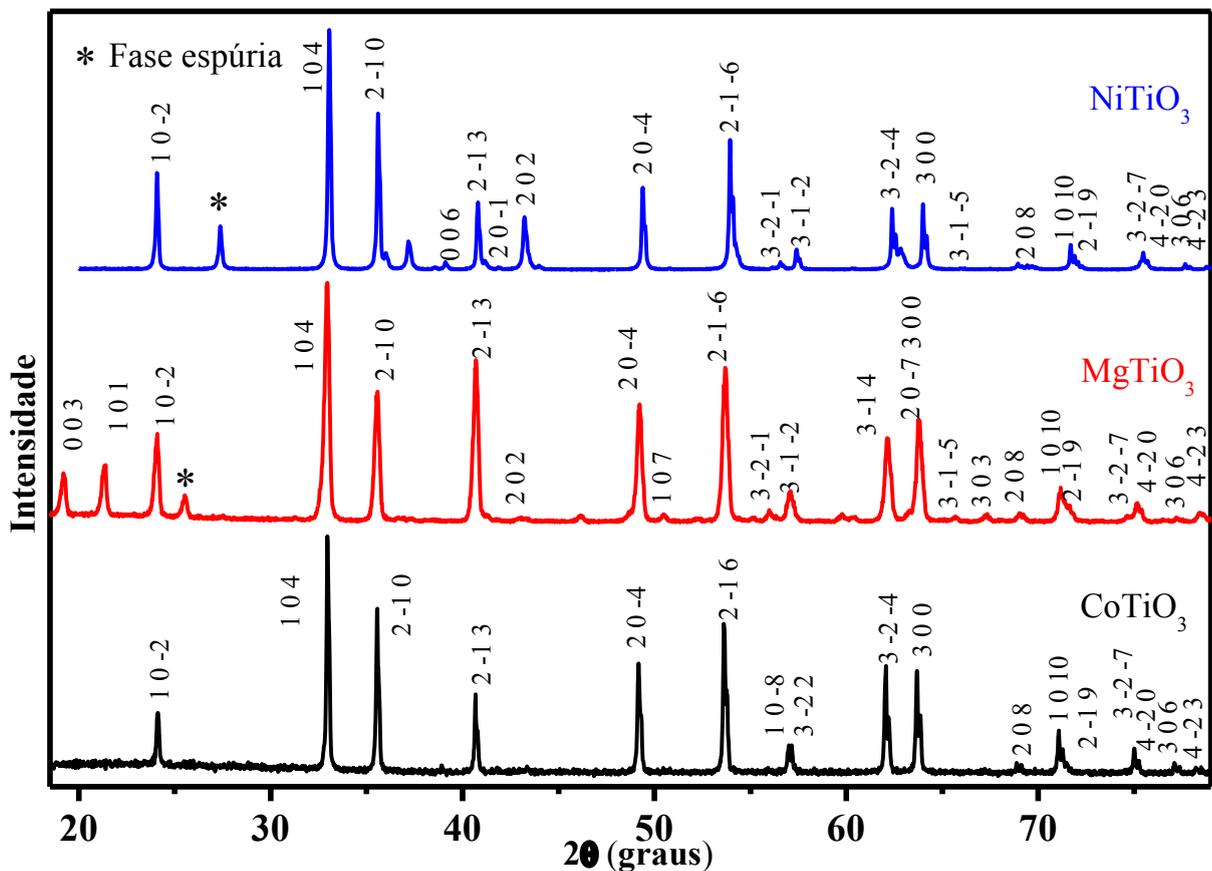


Figura 19 - Difratoogramas dos titanatos: NiTiO_3 , MgTiO_3 e CoTiO_3 . Fonte: Autoria própria.

Foi observado que os picos de difração do titanato de cobalto da Figura 19 em confronto com a referência [55], possuem uma boa concordância entre os resultados, a biografia referida exibe em seu DRX não somente o CoTiO_3 , mas também o rutilo, inclusive, os autores observaram que as fases CoO ou Co_3O_4 não se formaram na composição. Porém, ao relacionar o titanato de cobalto obtido com os difratogramas da referência [56], os picos de difração que mais se aproximaram com os nossos são os da temperatura de 800°C , a nossa temperatura de síntese foi de 950°C . Também foi observado nessa literatura, dois picos da fase Co_2TiO_4 simultâneo ao CoTiO_3 , no qual foi usado o método sol-gel [56]. Por fim, comparando nossos dados de CoTiO_3 com a referência [57], observou-se que não ocorreu o surgimento de outras fases nos padrões de difração das duas amostras, os métodos utilizados foram igualmente eficientes.

O método de reação de estado sólido se mostrou mais adequado para atingir a fase completa da composição, sendo considerado que a temperatura de síntese no método sol-gel é menor em comparação ao método de reação de estado sólido, que fez encontrar a fase pura do CoTiO_3 quando utilizou o método de reação de estado sólido.

Ainda na figura 19, há 21 picos de difração para a nossa amostra do NiTiO_3 , quando se verificou os resultados obtidos com os da literatura [57], que possui 23 picos de difração, foi perceptível algumas diferenças entre os dois difratogramas. Esse mesmo fato, aparecimento de outra fase (espúria), já foi observado em outros trabalhos na literatura, nos quais foi utilizado o mesmo método de síntese, reação no estado sólido. Sendo que, esses dois picos de baixa intensidade, foram atribuídos a resquícios de TiO_2 e NiO [17]. É preciso mencionar que na referência [57], os pesquisadores conseguiram a fase completa através do método de micro-ondas, devido à temperatura de síntese deles ser menor que a nossa. Sabe-se que, em altas temperaturas, é possível observar picos de TiO_2 , devido à mudança de fase de anatase (TiO_2) para rutilo (TiO_2).

Analisando a figura 19 para a composição do MgTiO_3 , identificamos 24 planos cristalográficos que surgiram no difratograma, os dados têm uma boa concordância entre si, no entanto, há o aparecimento da fase do MgTi_2O_5 [58]. Comparando com a literatura [57], há uma conformidade entre seus dados e os nossos, porém a referência obteve melhor a fase completa do composto MgTiO_3 , ainda, a temperatura de síntese por eles usada foi de 1350°C que se aproximou de certa maneira da nossa de 1100°C .

Os picos de difração à temperatura de 1250°C da biografia [59], método de micro-ondas, se assemelham com o nosso padrão de difração do MgTiO_3 a temperatura de 1100°C , neste trabalho também foi observado uma pequena formação da fase espúria, MgTi_2O_5 .

Verificando o nosso padrão de difração para o titanato de magnésio com o da biografia [3], é possível perceber que a literatura escolhida apresenta mais fases em simultâneo ao MgTiO_3 que o nosso resultado, além da fase MgTi_2O_5 existe o dióxido de titânio (TiO_2) na amostra a 1000°C . Por fim, na referência [1] a fase MgTi_2O_5 não aparece neste trabalho, como retratada na nossa em pequena quantidade, isso pode ser devido ao método de Pechini empregado pela pesquisadora.

A seguir, serão apresentados os padrões de difração de raios X das substituições de Ni (figura 20) e Mg (figura 21) no titanato de cobalto nas concentrações de 0,0 até 1,0 com x variando sempre de 0,1 em 0,1. Todas amostras foram analisadas através do *software Crystallographica Search Match* [60], utilizados respectivamente, para realizar a identificação das fichas cristalográficas dos materiais de partida, titanato de níquel (NiTiO_3), titanato de cobalto (CoTiO_3) e titanato de magnésio (MgTiO_3).

Pode-se observar na Figura 20 uma boa evolução dos difratogramas de raios X para todas as composições do sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.

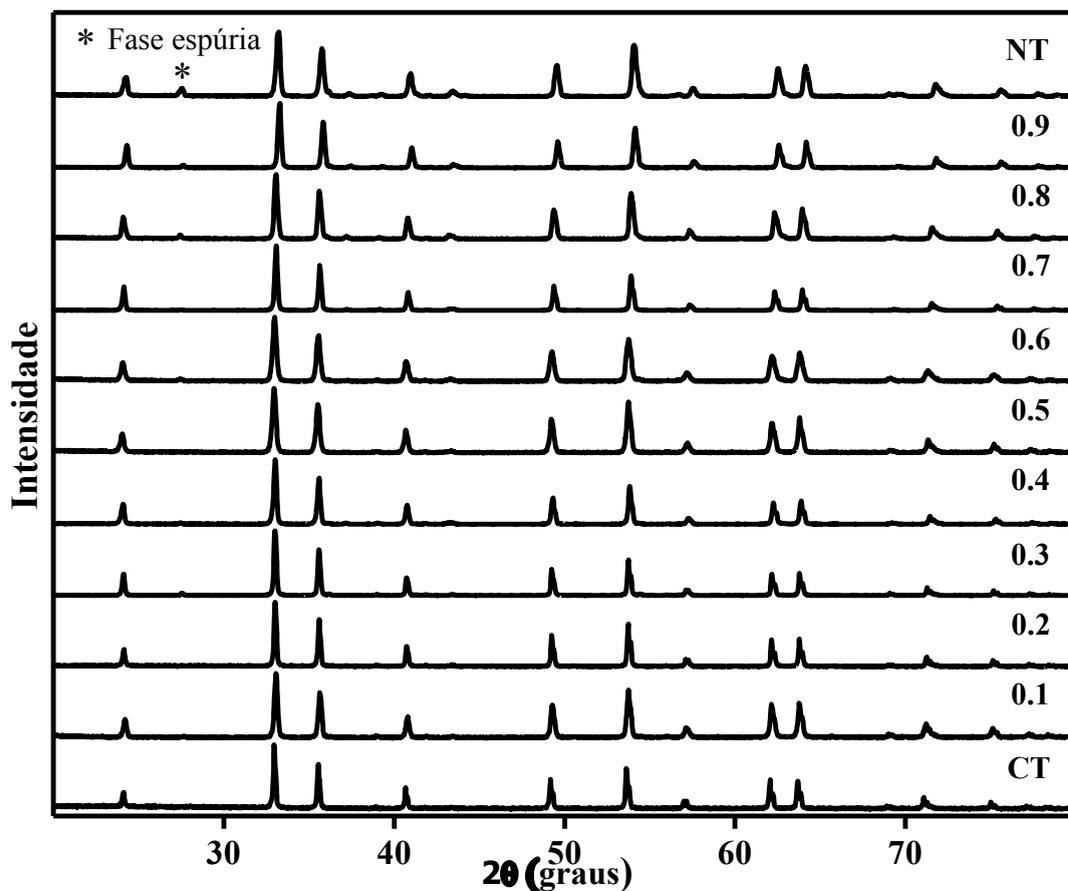


Figura 20 - Medidas das concentrações $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$ e $1,0$ do composto $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Fonte: Autoria própria.

Inicialmente, no gráfico da Figura 20, tem-se o difratograma do titanato de cobalto puro, posteriormente, exibiu-se, os difratogramas conforme a dopagem do níquel no composto. Foi possível verificar as intensidades de alguns picos variando, além disso, também houve formações de novos picos, de baixa intensidade, em algumas concentrações, ou seja, nesse momento identificou-se uma pequena sobra de TiO_2 que já foi relatado em alguns trabalhos anteriores pelo grupo de espectroscopia Raman da UFSCar, referente ao titanato de níquel puro, por ser utilizado o método de reação no estado sólido [17].

Analisando os resultados obtidos com a literatura [61] verificou-se uma concordância para algumas concentrações, sendo que, os pesquisadores aplicaram o método de Pechini modificado na produção da amostra. Este tipo de sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, também foi abordado por Fujioka [62], em algumas composições, utilizando o mesmo método de síntese deste trabalho, no entanto, ele será analisado posteriormente na discussão dos resultados dos parâmetros de rede por eles obtidos em comparação com os nossos. É importante mencionar que este composto em todas as concentrações ainda não foi estudado entre os pesquisadores da área.

Na figura 21, pode-se observar a evolução dos padrões de difração de raios X para todas as composições do sistema $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.

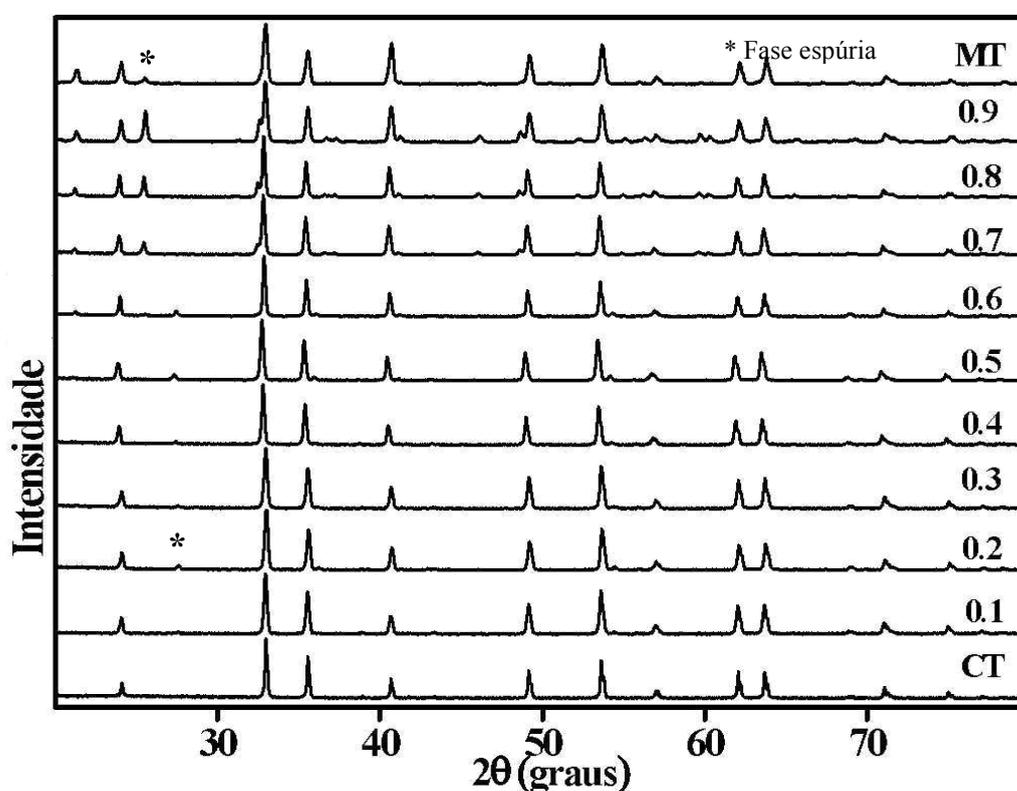


Figura 21 - Medidas das concentrações $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$ e $1,0$ do composto $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Fonte: Autoria própria.

Para a concentração $x = 0,0$ da Figura 21, temos o titanato de cobalto puro, em seguida, exibimos, os difratogramas conforme a dopagem do magnésio no composto. Pode-se verificar mudanças nos picos de difração a partir da concentração 0,2 em $\sim 28^\circ$, a exemplo de um pico bem suave que aos poucos vai se aproximando de outro pico, que é atribuído a uma pequena sobra de TiO_2 , nas concentrações com $0,6 \leq x \leq 0,9$ é bem mais visível outro pico gerado em $\sim 26^\circ$ que aparece na amostra pura da síntese do MT, representando uma pequena fração da fase MgTi_2O_5 . Ainda, a maior variação nos resultados surgiu em $x = 0,9$, em seguida, no último difratograma temos o titanato de magnésio.

Na Figura 21, a concentração $x = 0,9$ pode ser comparada com a concentração $x = 0,09$ de cobalto da referência [63], os autores estudaram as concentrações com $x \leq 0,09$, nas quais há uma substituição muito pequena, quando comparado com a nossa, que varia em torno de 10% a 90% de Mg. Nesse trabalho, foi observado picos semelhantes ao nosso na concentração 0,09, como também é possível verificar a existência da fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ nas concentrações 0,07 e 0,09, os autores evidenciam que possuem consequências nas características de micro-ondas e densidade, ainda, é mostrado um aumento na célula unitária do composto.

Após as medidas de difração de raios x, iniciou-se com as análises dos dados de todos os difratogramas, medidos neste trabalho, utilizando o método desenvolvido por Rietveld. Este método consiste na comparação do difratograma real com o teórico, provenientes de combinações hipotéticas das fases e é fundamentado na redução das divergências entre as intensidades dos respectivos difratogramas através do método dos mínimos quadrados, no qual o melhor difratograma será conseguido para todas as intensidades simultaneamente. Assim, quando a diferença entre os padrões de difração for pequena o suficiente, os parâmetros estruturais são obtidos ao final do refinamento.

Na Figura 22, observa-se os gráficos com os refinamentos Rietveld para as três ilmenitas, CoTiO_3 , NiTiO_3 e MgTiO_3 , estudadas neste trabalho. Os picos dos valores experimentais são representados pela cor preta e dos valores calculados são na cor vermelha. Na tabela 5 é exibido os valores dos parâmetros de rede obtidos após refinamento.

Tabela 5 - Parâmetros de rede para o MgTiO_3 , o NiTiO_3 e o CoTiO_3 .

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
MgTiO_3	5,05459	5,05459	13,89987	307,549
NiTiO_3	5,02818	5,02818	13,79116	301,692
CoTiO_3	5,06748	5,06748	13,9258	309,696

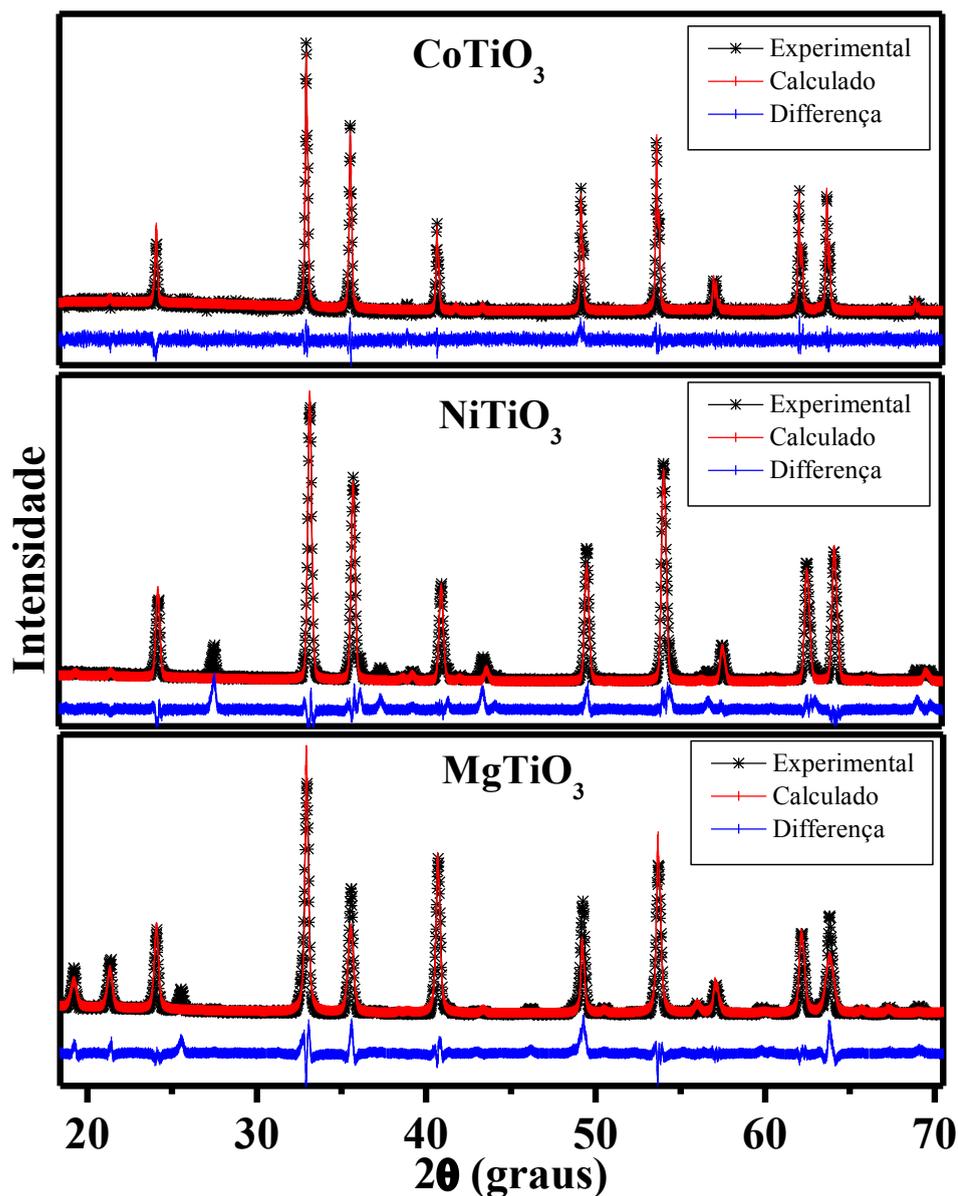


Figura 22 - Refinamento Rietveld das três ilmenitas. Fonte: Autoria própria.

Para o titanato de cobalto foi observado que os picos alcançaram uma boa concordância entre si, os picos experimentais e calculados sobrepuseram-se entre eles, também foi verificado por meio da linha na cor azul que trata da diferença entre o calculado e o observado, ela aproximou-se de uma linha reta.

O NiTiO_3 também obteve bons resultados entre os picos observados e calculados, no entanto foi possível verificar um pico em $\sim 27^\circ$ que não apresenta a mesma fase como os outros picos constatados, esse pico atribuiu-se a uma fase espúria. A linha de diferença demonstrou um pico em $\sim 27^\circ$ que foi bastante intenso comparado aos outros desta mesma curva, essa intensidade foi mais expressiva devido aos valores calculados que não se corresponderam aos experimentais por causa da fase espúria encontrada na amostra.

Analisando o titanato de magnésio pode-se verificar em $\sim 26^\circ$ um pico que condiz com fase MgTi_2O_5 , possivelmente, de um excedente de dióxido de titânio no material estudado. Além disso, os picos em $\sim 33^\circ$ e $\sim 54^\circ$ foram mais intensos nos valores calculados comparando aos valores experimentais. Logo, devido à pequena discordância que houve entre as intensidades dos picos, a linha de diferença marcou uma intensidade bastante significativa para baixo nos picos da curva dos graus observados. Para os picos em $\sim 36^\circ$, $\sim 49^\circ$ e $\sim 64^\circ$, estes obtiveram maiores magnitudes para os valores experimentais em detrimento dos calculados, a linha de diferença aumentou a magnitude dos picos da curva para cima nesses graus referidos. Nessa amostra, dispôs-se de resultados favoráveis, no entanto para eliminar o pico da fase espúria, deveria ter um forno que trabalhasse numa temperatura de síntese mais alta.

Em seguida na Figura 23, o refinamento Rietveld é exposto para algumas concentrações do sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.

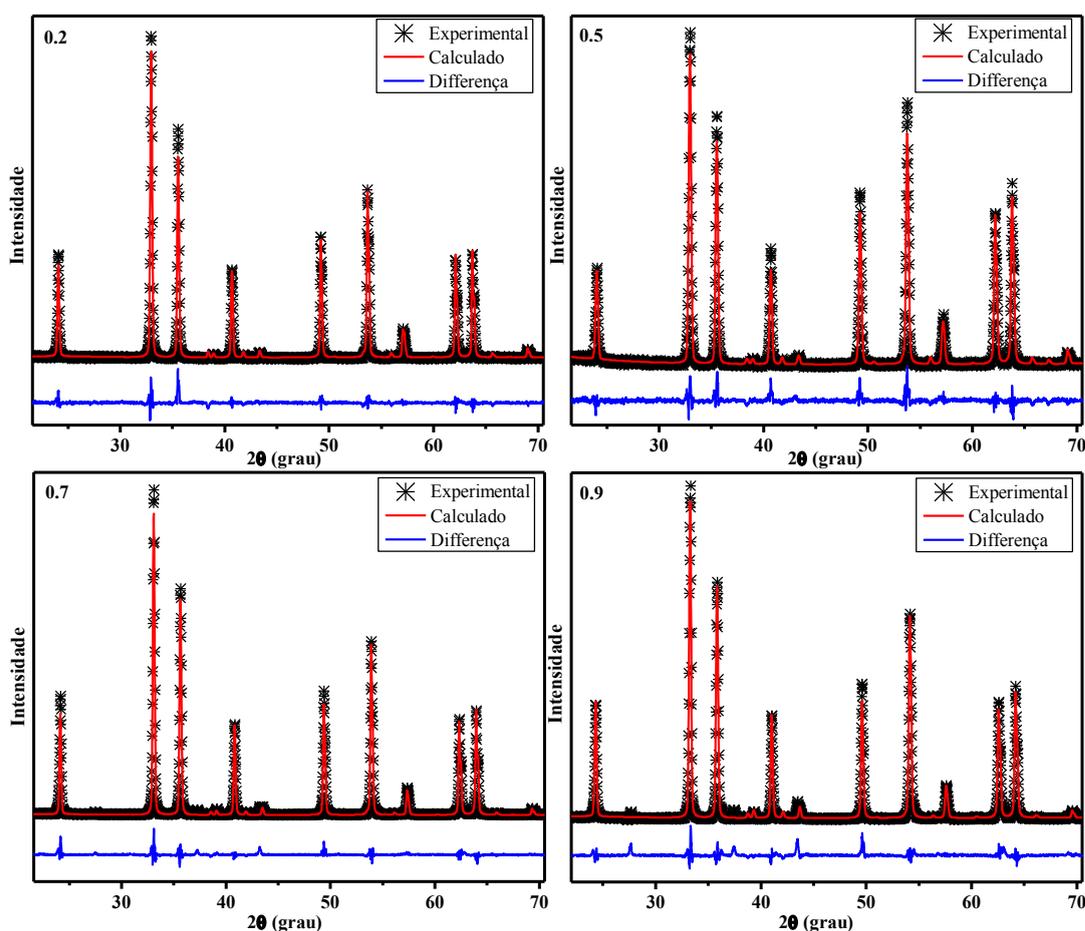


Figura 23 - Refinamento Rietveld das concentrações $x = 0,2; 0,5; 0,7$ e $0,9$ para o sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Fonte: Autoria própria.

Na concentração de $x = 0,2$ na Figura 23, houve bons resultados entre os valores calculados e experimentais, além disso a linha de diferença aproximou-se de uma linha reta, os

picos em $\sim 33^\circ$ e $\sim 36^\circ$ possuíram maiores intensidades em relação aos valores observados. Nos gráficos, as medidas de $x = 0,5$ e $0,7$ apresentaram pequenas diferenças nos picos em $\sim 33^\circ$, $\sim 36^\circ$, $\sim 41^\circ$, $\sim 49^\circ$ e $\sim 54^\circ$, e em $\sim 24^\circ$, $\sim 33^\circ$, $\sim 36^\circ$ e $\sim 49^\circ$, respectivamente, para os valores experimentais, em correspondência também ocorreu uma elevação nas intensidades dos picos para esses mesmos graus na curva da diferença. Por fim, na concentração $x = 0,9$, apresentou-se um pico em $\sim 28^\circ$, no qual, pertence a fase espúria (TiO_2), esse pico já foi relatado no difratograma para este mesmo sistema. A linha de diferença demonstra esse mesmo pico, assim é possível observar que a diferença nesse ponto da curva expressou-se para o valor experimental. Ademais, os outros picos corresponderam-se entre si. Concluindo, obtiveram-se resultados favoráveis para o composto estudado nas concentrações analisadas, somente na concentração $x = 0,9$, vista na fase espúria, não é condizente com a estrutura ilmenita esperada.

Na tabela 6, apresentou-se os dados refinados dos parâmetros de rede do composto $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.

Tabela 6 - Parâmetros de rede obtidos para o sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Fonte: Autoria própria.

Concentração de Ni (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å) ³	Densidade g/(Å) ³
x = 1,0	5,0280	5,0280	13,7912	301,962	5,101
x = 0,9	5,0348	5,0348	13,8041	303,040	5,084
x = 0,8	5,0399	5,0399	13,8201	304,036	5,070
x = 0,7	5,0414	5,0414	13,8284	304,376	5,063
x = 0,6	5,0463	5,0463	13,8455	305,345	5,049
x = 0,5	5,0494	5,0494	13,8560	305,945	5,038
x = 0,4	5,0537	5,0537	13,8725	306,837	5,023
x = 0,3	5,0568	5,0568	13,8843	307,468	5,015
x = 0,2	5,0598	5,0598	13,8963	308,101	5,005
x = 0,1	5,0654	5,0654	13,9150	309,198	4,988
x = 0,0	5,0675	5,0675	13,9258	309,696	4,981

Na Figura 24, há a representação gráfica dos valores dos parâmetros de rede do composto $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ obtidos no refinamento Rietveld, listados na tabela 6. Sendo que o parâmetro $a = b$ é exibido do lado esquerdo da página no eixo das ordenadas e, o parâmetro c é demonstrado no lado direito da página no eixo das ordenadas e no eixo das abscissas expressa-se a concentração de níquel. Pode-se observar que os parâmetros de rede “a” e “b” da célula

unitária têm seu maior valor na amostra de titanato de cobalto $\sim 5,07 \text{ \AA}$, conforme foi se realizando a dopagem do níquel no cobalto, o parâmetro de rede da célula foi decrescendo até atingir $\sim 5,03 \text{ \AA}$ nas amostras com maiores concentrações de níquel. O mesmo comportamento de decréscimo, pode ser observado para o parâmetro de rede c , inicialmente tínhamos $\sim 13,94 \text{ \AA}$ na amostra de titanato de cobalto e acordo com as substituições o valor diminuiu para $\sim 13,79 \text{ \AA}$, nas amostras com maiores concentrações de níquel.

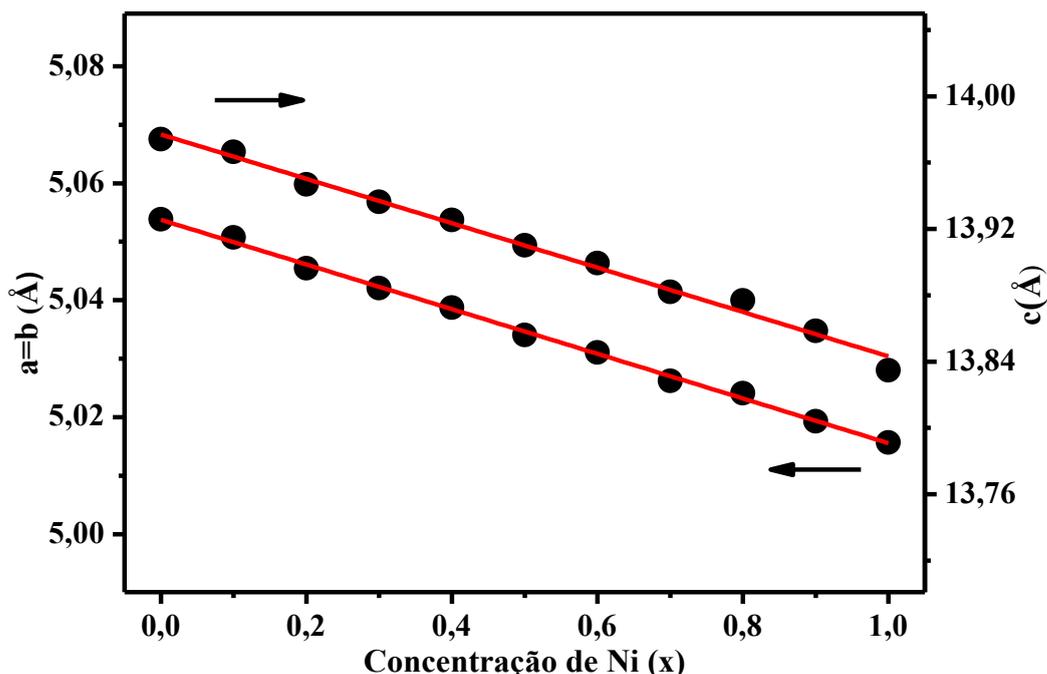


Figura 24 - Valores dos parâmetros de rede do $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Fonte: Autoria própria.

A figura 25 demonstra os dados obtidos para o volume e para a densidade depois do refinamento Rietveld para as concentrações do $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Observa-se que o volume da célula unitária conforme as dopagens de níquel no cobalto, saiu de $\sim 310 \text{ \AA}^3$ para $\sim 302 \text{ \AA}^3$, ou seja, o volume decresceu de acordo com a substituição no sistema. Resultado já esperado visto que, os parâmetros de rede da célula unitária $a = b$ e c diminuíram com a substituição do cobalto pelo níquel, ver figura 23. Para a densidade, pode-se observar que, à medida que é feita a substituição do cobalto pelo níquel, ocorre um aumento pouco significativo, inicialmente $\sim 5,0 \text{ g/\AA}^3$ no CoTiO_3 e depois com as dopagens há $\sim 5,1 \text{ g/\AA}^3$ em $x = 0,9$.

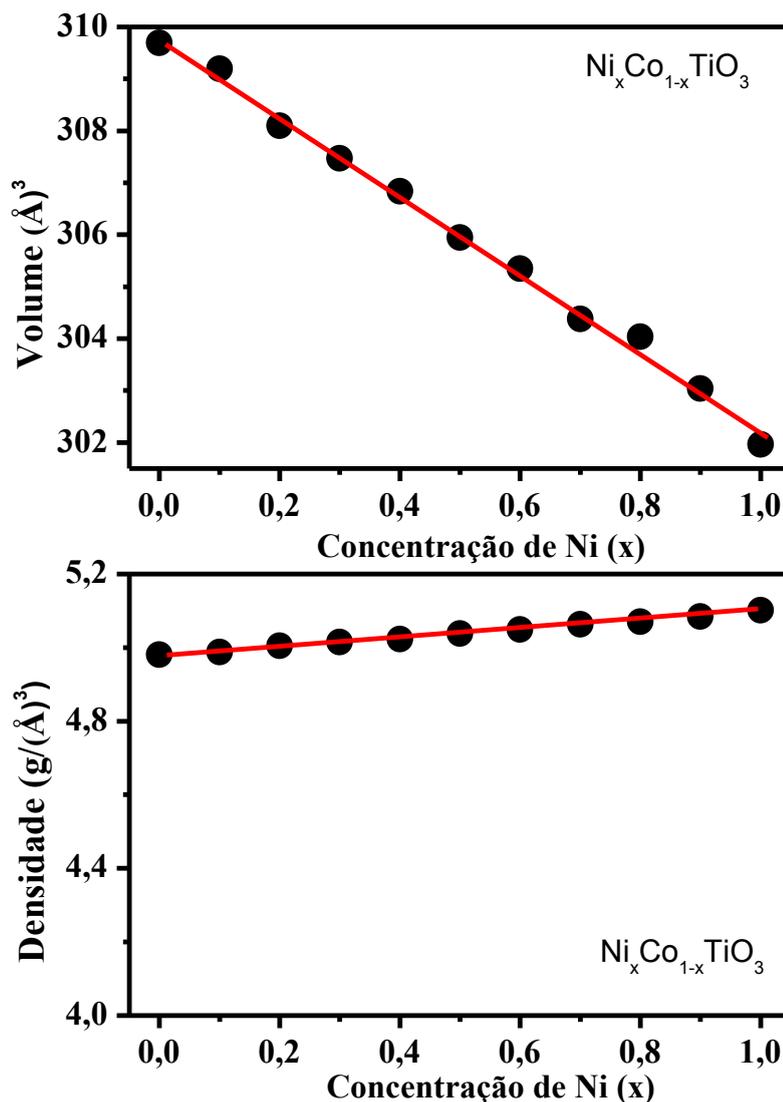


Figura 25 – Volume e Densidade para o $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Fonte: Autoria própria.

A seguir na tabela 7, exibimos os valores dos parâmetros de rede para o $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{TiO}_3$ abordados por [64] e [65].

Tabela 7 - Parâmetros de rede obtidos para o sistema $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{TiO}_3$. Fonte: [64] e [65].

Concentração de Co (%)	a (\AA)	c (\AA)	Volume (\AA^3)
x = 0,2 (0,8) ref.[65]	5,0394	13,8305	304,171
x = 0,4 (0,6) ref.[64]	5,0409	13,8742	305,311
x = 0,4 (0,6) ref.[65]	5,0461	13,8434	305,275
x = 0,6 (0,4) ref.[64]	5,0515	13,9027	307,226
x = 0,6 (0,4) ref.[65]	5,0525	13,8707	306,647
x = 0,8 (0,2) ref.[64]	5,0607	13,9135	308,586
x = 1,0 (0,0) ref.[65]	5,0652	13,9232	309,361

Confrontando nossos resultados (tabela 6), com os resultados da literatura (tabela 7), observou-se que as concentrações 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 do sistema $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{TiO}_3$ são equivalentes as nossas concentrações 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 e 0,0, obtidas no sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Os valores dos parâmetros de rede do nosso trabalho, através do refinamento Rietveld, seguem praticamente os mesmos valores obtidos na literatura, para todas as composições aqui comparadas. Na referência [64], foi utilizada outro método de síntese com temperaturas: $T_{\text{NiTiO}_3} = 900\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{CoTiO}_3} = 300\text{ }^\circ\text{C}$ e, a nossa amostra possui $T_{\text{NiTiO}_3} = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{CoTiO}_3} = 950\text{ }^\circ\text{C}$, os padrões de difração de raios X se aproximaram aos nossos padrões de difração observados.

No trabalho de Moschogiannaki [64], método baseado em solução, os picos que se encontraram em $\sim 27,5^\circ$ no padrão de difração foram atribuídos a uma impureza, dióxido de titânio (TiO_2) pelo aparecimento no gráfico. Para o nosso trabalho, esse mesmo pico torna-se visível nas concentrações com $x = 0,8; 0,9$ e $1,0$.

Na Figura 26, exibimos os resultados do refinamento Rietveld para o $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ nas concentrações $x = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,7$.

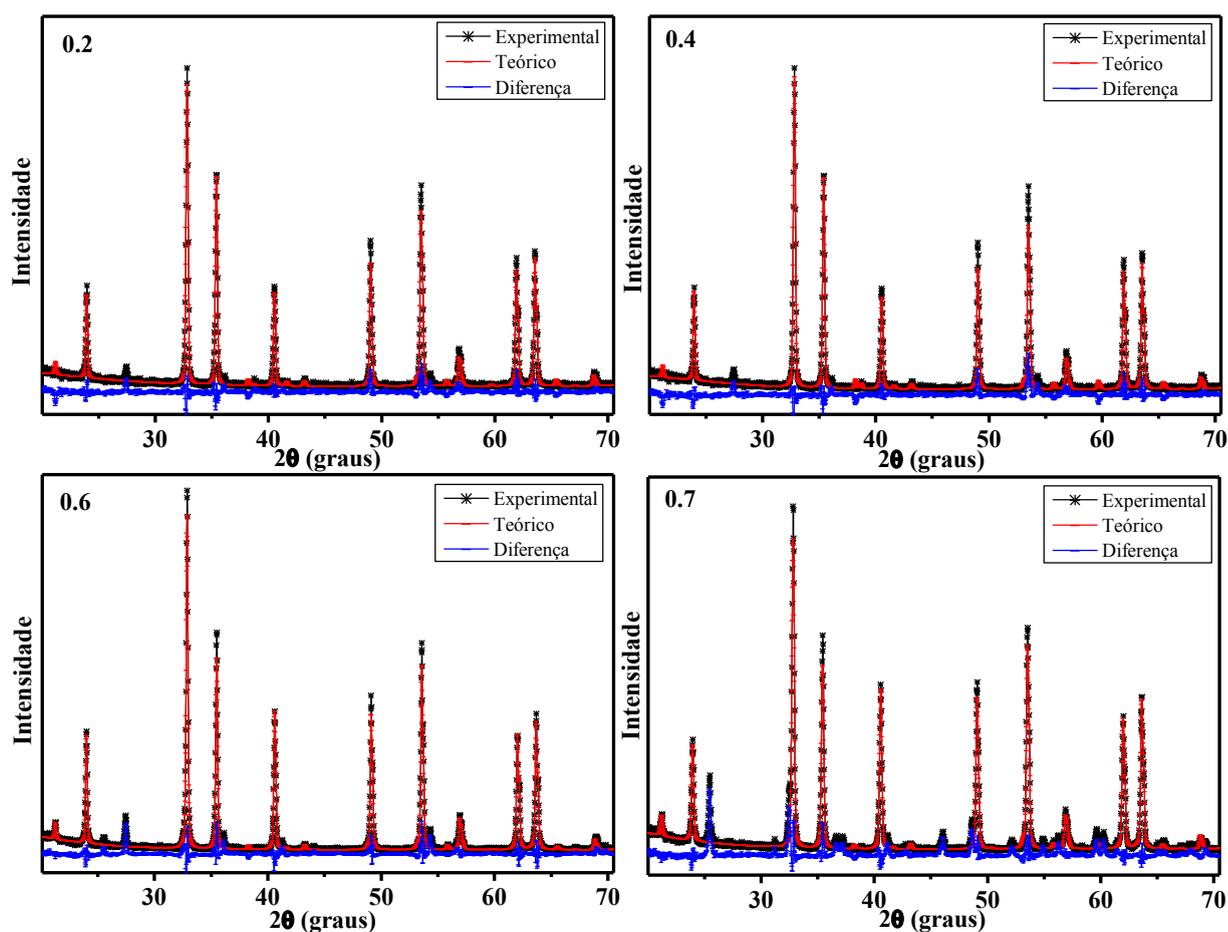


Figura 26 - Refinamento Rietveld das concentrações $x = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,7$ para o sistema $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Fonte: Autoria própria.

Na figura 26, pode-se observar na concentração com $x = 0,2$ um pico teórico em $\sim 21^\circ$, o qual não obteve correspondente experimental, ocasionando na linha de diferença um pico na mesma posição com intensidade para baixo. Ademais, há um pico experimental que apareceu em $\sim 28^\circ$ que é referente a fase MgTi_2O_5 , que não tem pico correspondente no refinamento por ser outra fase. Para a composição com $x = 0,4$, tem-se, novamente, o pico calculado em $\sim 21^\circ$, neste ponto quando observa-se a curva dos valores experimentais, demonstra-se uma leve intensidade se formando, no entanto, a linha de diferença nesse local ainda possui a mesma configuração que a concentração anterior. O pico observado que está localizado em $\sim 28^\circ$ pertencente a fase espúria continua com as mesmas características referidas em $x = 0,2$.

Na concentração com $x = 0,6$, verificamos que conforme foram realizadas as dopagens no sistema, os valores experimentais e teóricos para o pico em $\sim 21^\circ$, finalmente, sobrepuseram-se entre si. A linha de diferença nesse ponto, ficou uma linha reta, demonstrando que os valores se ajustaram após as substituições. Analisando o pico da fase espúria, localizado em $\sim 28^\circ$, é visível que ele aumentou de intensidade, assim como o pico da diferença relacionado a esse grau também aumentou a magnitude, comparado às concentrações anteriormente citadas. Por fim, em $x = 0,7$ o pico experimental em $\sim 28^\circ$ aumentou ainda mais a sua intensidade, verificado da mesma forma no padrão de difração de raios X, da fase MgTi_2O_5 . Portanto, os demais picos de valores teóricos e experimentais foram correspondentes mutualmente, além da formação da estrutura ilmenita esperada.

A tabela 8 exhibe os dados refinados dos parâmetros de rede para o $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.

Tabela 8 - Parâmetros de rede obtidos para o sistema $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Fonte: Autoria própria.

Concentração de Mg (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å) ³	Densidade g/ (Å) ³
x = 1,0	5,0575	5,0575	13,9082	308,101	3,892
x = 0,9	5,0555	5,0555	13,8996	307,653	4,004
x = 0,8	5,0508	5,0508	13,8847	306,746	4,128
x = 0,7	5,0470	5,0470	13,8721	306,017	4,249
x = 0,6	5,0448	5,0448	13,8624	305,487	4,369
x = 0,5	5,0444	5,0444	13,8600	305,480	4,481
x = 0,4	5,0395	5,0395	13,8404	304,411	4,610
x = 0,3	5,0393	5,0393	13,8370	304,298	4,724
x = 0,2	5,0367	5,0367	13,8189	303,596	4,848
x = 0,1	5,0334	5,0334	13,8037	302,865	4,973
x = 0,0	5,0280	5,0280	13,7912	301,962	5,101

Na Figura 27, apresentou-se os dados adquiridos para os parâmetros de rede depois do método de refinamento Rietveld para todas as concentrações do composto $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Foi possível perceber que os valores de rede $a = b$ aumentaram, conforme foi substituindo o cobalto pelo magnésio. Inicialmente, o valor do parâmetro era de $\sim 5,026 \text{ \AA}$ em $x = 0,0$ e de acordo com as substituições alcançou $\sim 5,058 \text{ \AA}$ em $x = 1,0$. Para o parâmetro de rede c , verificou-se também um crescimento que pode-se observar a partir dos valores do gráfico de $\sim 13,80 \text{ \AA}$ em $x = 0,0$ para $\sim 13,92 \text{ \AA}$ em $x = 1,0$ à medida que ocorreu a dopagem na amostra.

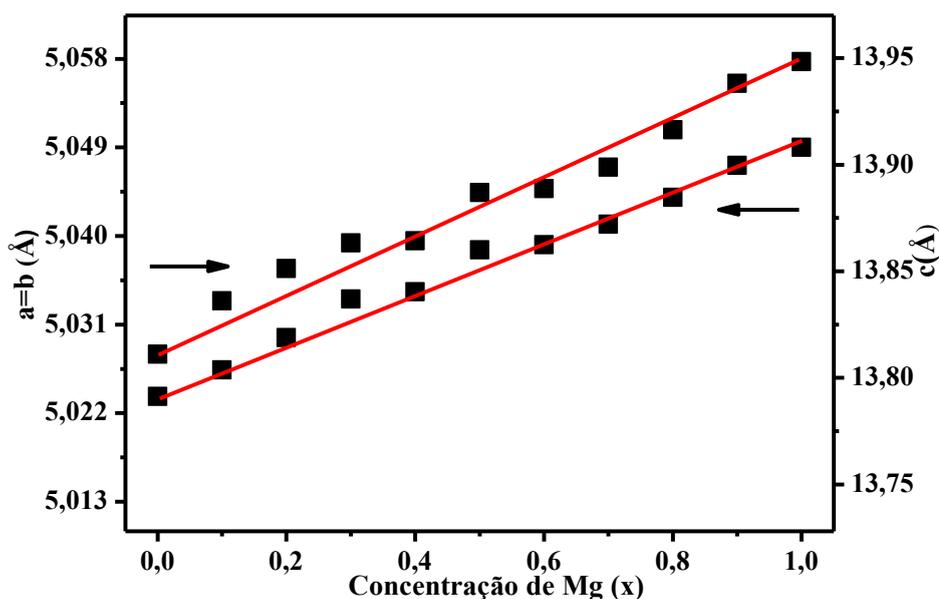


Figura 27 - Parâmetros de rede para o $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Fonte: Autoria própria.

A seguir na Figura 28, são apresentados os resultados alcançados para o volume e a densidade, após o refinamento Rietveld do composto $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Realizando uma análise no volume, observa-se que houve um aumento no volume da célula unitária, no princípio havia $\sim 302 \text{ \AA}^3$ sem magnésio na amostra, posteriormente, com a substituição foi adquirido $\sim 308 \text{ \AA}^3$. Portanto, como foi constatado, que os parâmetros de rede cresceram na substituição de cobalto por magnésio, conseqüentemente, o volume da célula aumentou. Para a densidade, viu-se que ela diminuiu bem com o aumento de concentração de magnésio, inicialmente era de $\sim 5,1 \text{ g/\AA}^3$ em $x = 0,0$ e passou para $\sim 4,0 \text{ g/\AA}^3$ na amostra $x = 0,9$.

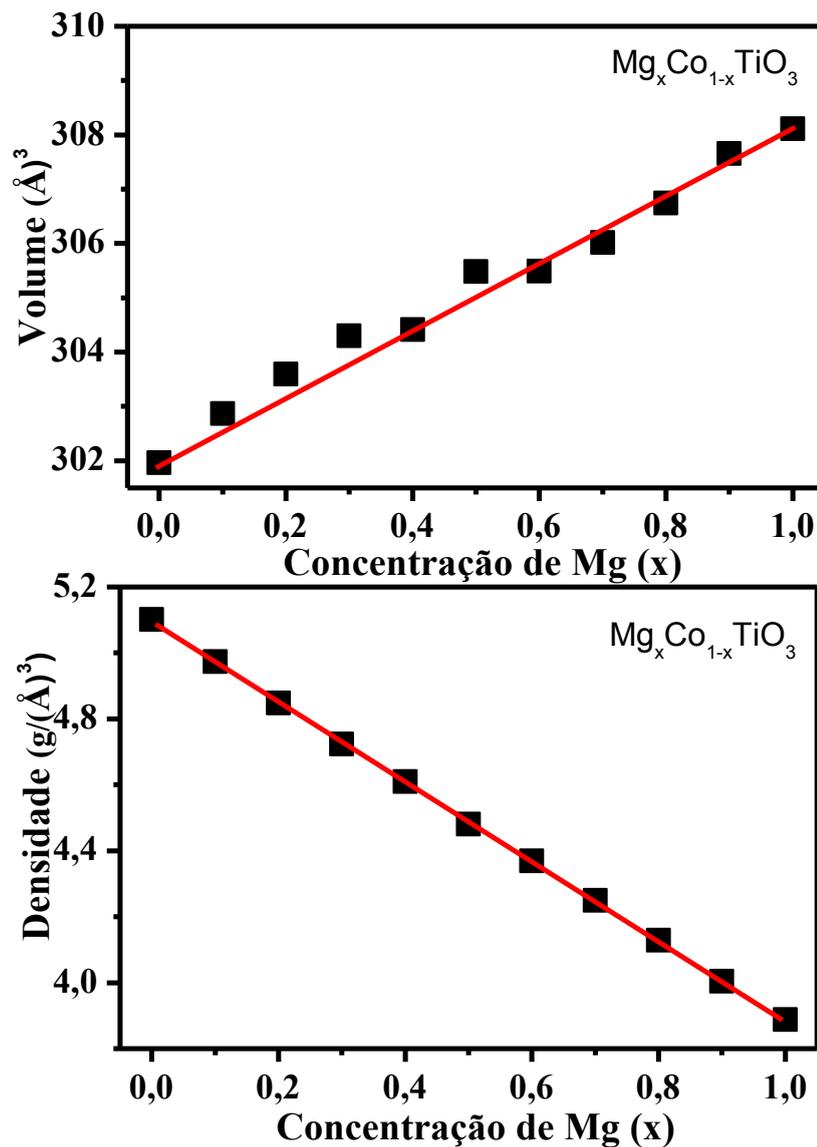


Figura 28 – Valores para o volume e a densidade do $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$.

Fonte: Autoria própria.

Na tabela 9, apresentou-se valores de parâmetros de rede encontrados na literatura para os compostos: $Mg_{1-x}Co_xTiO_3$ e $Co_xMg_{1-x}TiO_3$, respectivamente.

Tabela 9 - Parâmetros de rede obtidos na literatura para o sistema MCT. Fontes: [63] e [66].

Concentração de Co (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
x = 0,09 (0,91) ref.[63]	5,0642	5,0642	13,927	309,368
x = 0,1 (0,9) ref.[66]	5,051	5,051	13,92	307,883

Analisando os nossos resultados, tabela 8 com os dados da literatura tabela 9, observou-se que as concentrações 0,09 e 0,1 de Co são aproximadamente equivalentes a nossa concentração com 0,9 de Mg, nesta concentração, obteve-se através do refinamento Rietveld: $a = b = 5,0555 \text{ \AA}$, $c = 13,896 \text{ \AA}$ e $V = 307,653 \text{ \AA}^3$. Os valores dos parâmetros de rede da literatura se aproximaram numericamente dos nossos para o sistema $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, principalmente com a ref. [66], que foi publicada recentemente. No trabalho de Sharma, foi utilizado uma temperatura de calcinação em 900°C durante o período de 2h e sinterizada por 3h a 1200°C .

Confrontando os difratogramas encontrados nesses dois trabalhos [63, 66] observou-se que são bastante semelhantes com o nosso, neste caso a coerência maior acontece com a referência [63], fato visto pela fase espúria também observada nos difratogramas obtidos por [63], usando uma temperatura de sinterização de 1350°C . Ainda é importante mencionar que os compostos encontrados na literatura têm uma dopagem muito pequena, $\sim 10\%$ de cobalto ocupando o lugar do Magnésio, quando comparado com a nossa substituição atômica, na qual há a variação de 10% a 90% de Mg substituindo o Co.

Nas Figuras 29 e 30, é mostrada as comparações entre os resultados obtidos dos parâmetros de rede depois do refinamento Rietveld para os dois compostos estudados neste trabalho: $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ e $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.

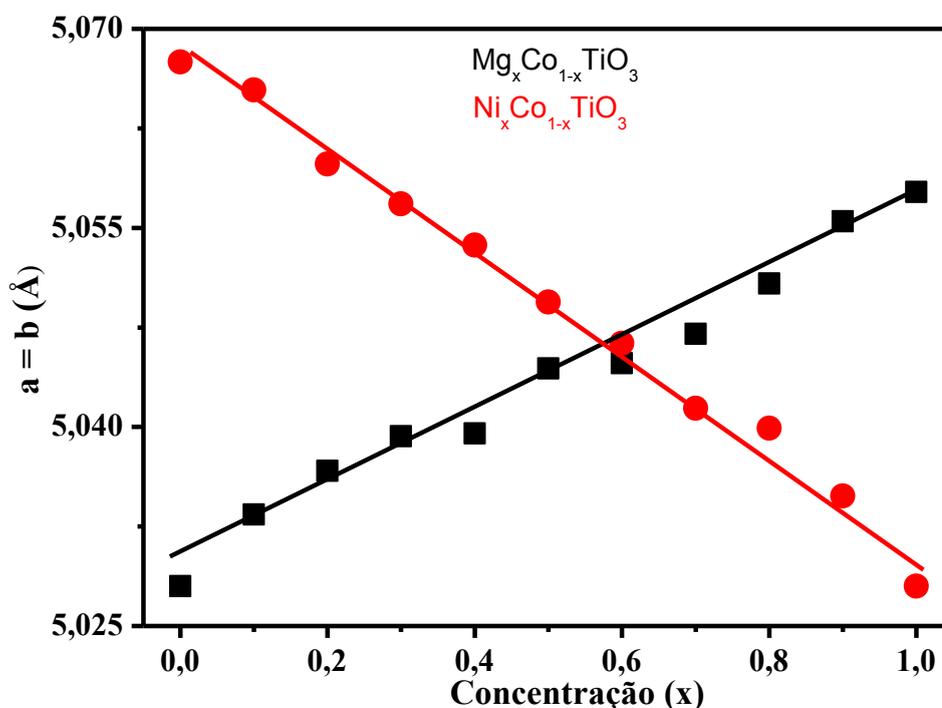


Figura 29 - Valores dos parâmetros de rede $a = b$ para o $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ e $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.

Fonte: Autoria própria.

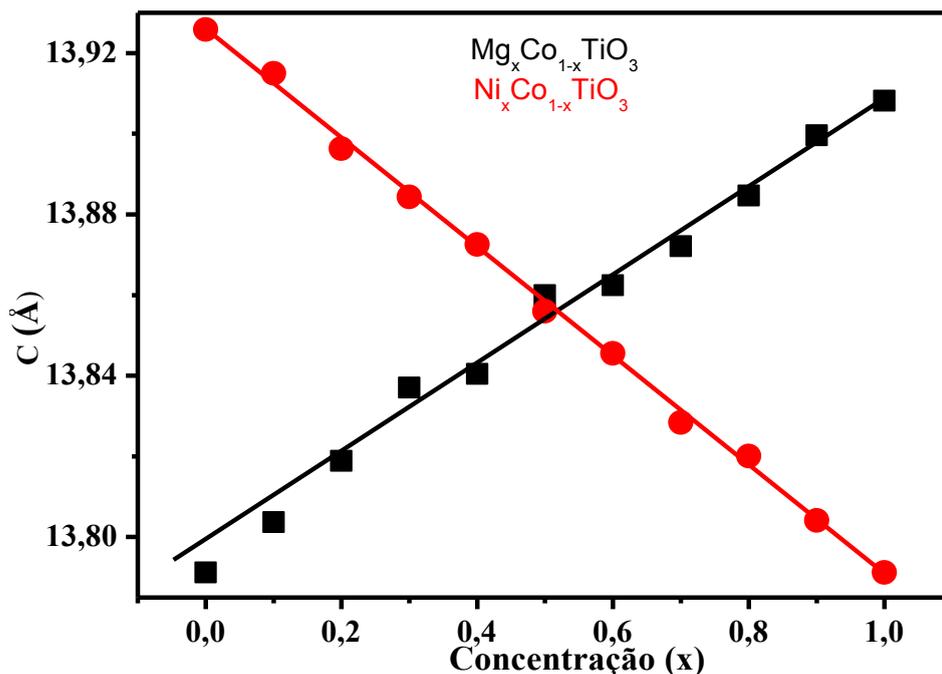


Figura 30 - Medidas do parâmetro de rede c para o $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ e o $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$.

Fonte: Autoria própria.

Analisando as Figuras 29 e 30 observa-se que os valores dos parâmetros de rede $a = b$ e c para o composto $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$, representados na cor preta, apresentaram um crescimento conforme a concentração de magnésio foi aumentando em relação à concentração de cobalto no material. Por outro lado, para o sistema $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$, na cor vermelha, verificou-se que os valores dos seus parâmetros de rede $a = b$ e c decresceram de acordo com as dopagens de níquel em relação à concentração de cobalto. Portanto, em relação à concentração de cada substância, enquanto os parâmetros de rede para o $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ aumentaram, os parâmetros para o $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$ reduziram.

Nas Figuras 31 e 32, apresentou-se os comparativos para os valores do volume e da densidade, obtidos após o refinamento Rietveld para todas as composições dos dois sistemas estudados. Observa-se na Figura 31, sistema $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$, que os valores do volume aumentaram de acordo com a substituição do cobalto pelo magnésio, ou seja, do ponto de vista físico ocorreu uma expansão na célula unitária conforme o aumento de Mg no composto. Assim, como os valores dos parâmetros de rede cresceram anteriormente, consequentemente, o volume iria crescer também. Para o sistema $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$, foi observado que os valores do volume diminuiram com a dopagem do níquel no $CoTiO_3$, representando, fisicamente uma contração na célula unitária da amostra, então os parâmetros de rede decresceram, logo o volume reduziu. Portanto, a célula unitária para o composto $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ obteve uma expansão e para o composto $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$ obteve uma contração.

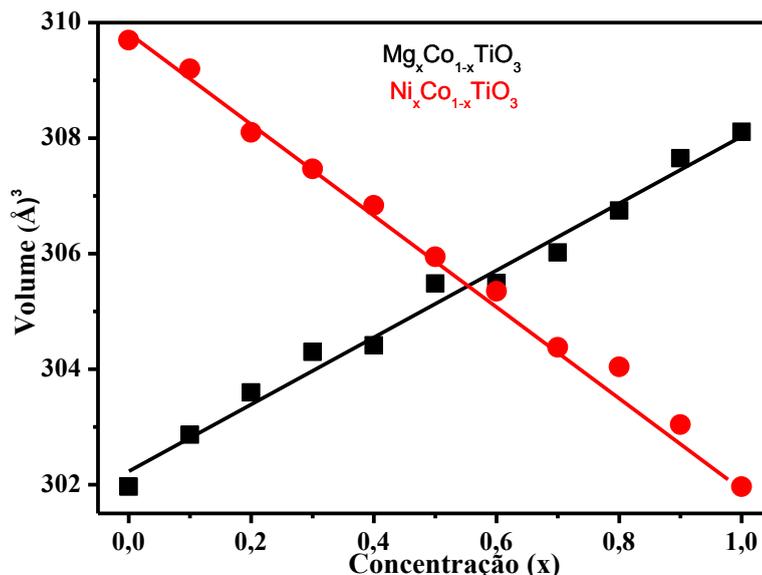


Figura 31 - Medidas de volume para os compostos $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ e $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$.

Fonte: Autoria própria.

Realizando a análise na Figura 32, é visto que a densidade do sistema $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ diminuiu bem seu valor, quando foi aumentada a concentração do magnésio no cobalto. Por outro lado, o sistema $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$ permaneceu com a densidade quase que constante, quando aumentamos a concentração de níquel na amostra. Acredita-se que este fato pode estar relacionado, com os valores das massas atômicas de cada elemento químico utilizado neste trabalho durante a substituição, $Ni = 58,69$ u, $Co = 58,93$ u e $Mg = 24,30$ u. Para o $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ a massa atômica do magnésio é menos da metade da massa do cobalto, ocasionando a redução na densidade e, para o $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$ a massa atômica do níquel é bem próxima da massa atômica do cobalto, dessa forma levando a um aumento na densidade.

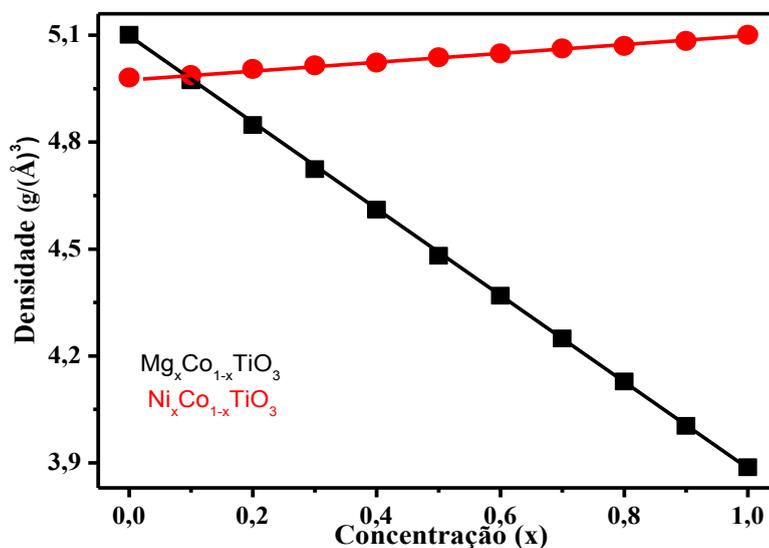


Figura 32 - Medidas de densidade para os compostos $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ e $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$.

Fonte: Autoria própria.

4.2 Medidas de Espectroscopia Raman

Iniciar-se-á a apresentação e discussão dos resultados de espectroscopia Raman pelas amostras de referência, figura 33, produzidas pelo método de reação de estado sólido. A síntese obtida para o titanato de cobalto, titanato de níquel e para o titanato de magnésio mostrou que está coerente e de acordo com a maioria dos resultados encontrados por outros pesquisados que usaram vários métodos de síntese. As amostras foram calcinadas com as seguintes temperaturas: $T_{CT} = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{NT} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{MT} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

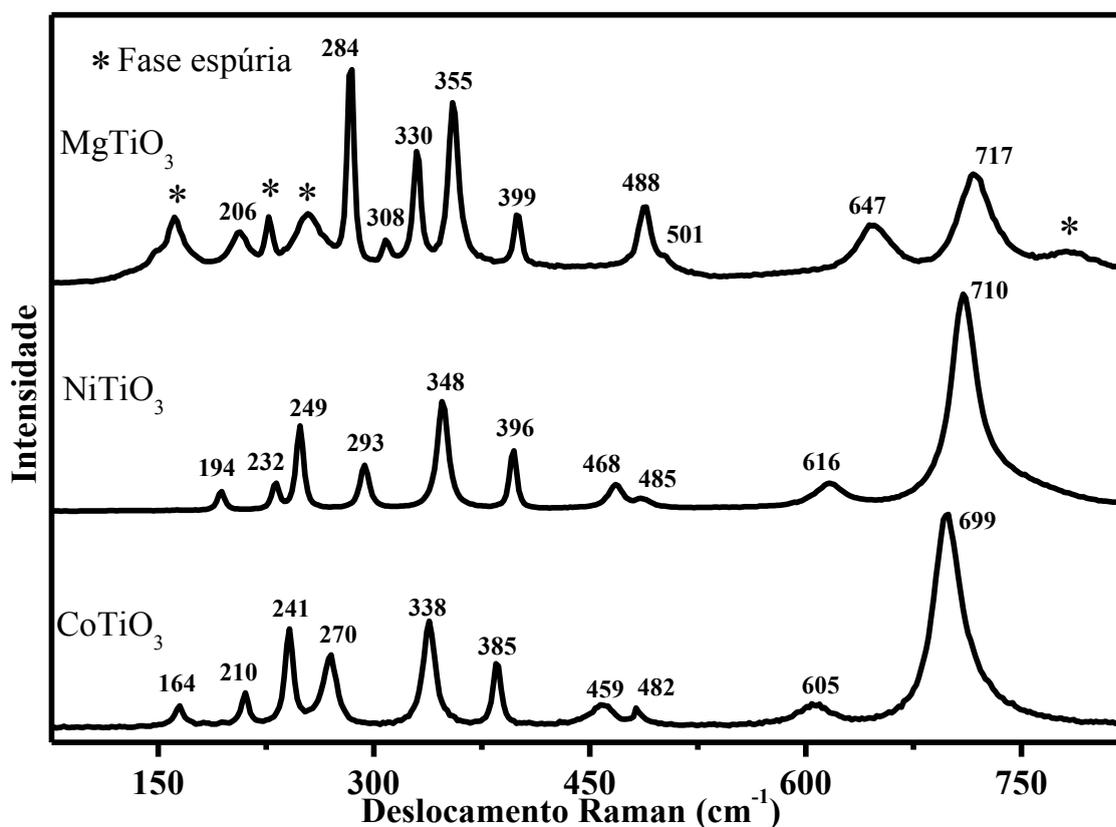


Figura 33 - Espectros Raman dos titanatos de cobalto, níquel e magnésio. Fonte: Autoria própria.

O espectro obtido experimentalmente para o titanato de cobalto, figura 33, está em perfeita coerência com o trabalho de Cunha [8], porém em comparação com o espectro da referência [67], foram constatadas pequenas diferenças nos valores da posição dos picos, o Raman observado não ficou semelhante ao nosso. Para o titanato de níquel, mesma figura 33, o espectro Raman obtido está de acordo com o trabalho [17], como também está de acordo com outros trabalhos na literatura [68], foi verificado uma conformidade nos picos e nas posições no gráfico do NiTiO₃. Para estes dois espectros, os resultados adquiridos mostram-se bem mais precisos, isto pode ser devido a diversas variáveis, tais como: tempo e/ou temperatura de

calcinação, método de síntese ou até mesmo a precisão do espectrômetro empregado na produção das medidas Raman. Sendo bem importante frisar que, para as nossas amostras do CT e do NT foram observados todos os 10 modos ativos, comprovando uma boa estrutura cristalina destas ilmenitas.

Na literatura, foram encontrados alguns espectros Raman para algumas amostras do sistema NCT, obtidos por outros pesquisadores [61], usando o método de Pechini. Nesta citação, os espectros Raman se mostraram mais alargados com sobreposição dos picos, discordando em algumas composições, quando comparado com os nossos espectros, principalmente para o CoTiO_3 puro.

Para o titanato de magnésio, com relação ao espectro Raman obtido, foram vistos 14 picos, porém, de acordo com a teoria de grupos esta composição deve conter 10 modos vibracionais, logo, o nosso resultado está com alguns picos que não estão em conformidade com os dados apresentados na literatura [69]. Assim, inicialmente, é possível constatar que esses 4 picos excedentes, devem ser devido ao aparecimento da fase MgTi_2O_5 observada no DRX [58] e no espectro Raman [70] encontrados na literatura. É importante mencionar que a referência [69] realizou as medidas Raman iniciando em 200 cm^{-1} , no nosso caso, iniciamos as medidas Raman em 100 cm^{-1} , podendo ser esse um possível motivo de não observarem os picos na região inicial do espectro. Confrontando o nosso espectro Raman com o da biografia [71] para o titanato de magnésio, foi observado, também, diferenças no comportamento das curvas do nosso espectro.

Continuando a análise do titanato de magnésio sobre a perspectiva da literatura [1], identificou-se que esse trabalho obteve para o mesmo composto os 10 modos vibracionais esperados. Não foi constatada a fase espúria, MgTi_2O_5 , no espectro da referência citada, pode-se atribuir ao método químico usado, Pechini, provavelmente se fosse um método físico, dependendo da temperatura de síntese, haveria a fase MgTi_2O_5 , conforme foi encontrada por meio do método de reação de estado sólido.

Por fim, fazendo uma análise entre o espectro Raman da temperatura de 1250°C no gráfico da referência [59] com o nosso espectro para o MgTiO_3 a 1100°C , verificou-se uma semelhança entre esses espectros, entretanto para as seguintes curvas do Raman da biografia [59] a fase MgTi_2O_5 foi desaparecendo com o aumento da temperatura.

Utilizando a Equação $\omega_{\text{CT}}(x) = \omega_{\text{NT(MT)}} + \left(\frac{\partial\omega}{\partial x}\right)x$ e conhecendo os valores das posições dos picos de NCT e MCT, e a mudança de frequência com a composição, pode-se

determinar os valores interpolados para a frequência de cada modo vibracional e para a composição, esses valores são apresentados na Tabela 10.

Classes de frequências e simetrias para CoTiO_3 e NiTiO_3 dos modos vibracionais.

Tabela 10 - Frequências para os titanatos de cobalto, níquel e magnésio. Fonte: Autoria própria.

Pico N ^o .	$\omega_{\text{CT}} (\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{NT}} (\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{MT}} (\text{cm}^{-1})$	$\frac{\partial \omega}{\partial x} \text{NCT}$	$\frac{\partial \omega}{\partial x} \text{MCT}$	Modos Vibracionais
1	164	194	206	30	42	A_g^1
2	210	232	284	22	74	E_g^1
3	241	249	308	8	67	A_g^2
4	270	293	330	23	60	E_g^2
5	338	348	355	10	17	E_g^3
6	385	396	399	11	14	A_g^3
7	459	468	488	11	29	E_g^4
8	482	485	501	3	19	A_g^4
9	605	616	647	11	42	E_g^5
10	699	710	717	11	18	A_g^5

Na Figura 34 (a), pode-se observar os espectros Raman, em temperatura ambiente, para todas as composições do sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, como mencionado anteriormente, foi usado a Lei de Vegard (primeira aproximação) para o obter a temperatura de síntese de cada amostra. Inicialmente, temos o objetivo de verificar o efeito da substituição do Co por Ni no espectro Raman.

No primeiro espectro temos o titanato de cobalto sem alteração em sua composição, de acordo com a dopagem do níquel. Nos seguintes espectros, observou-se um pequeno deslocamento na posição central de todos os picos, evidenciando que há, possivelmente, uma solução sólida para esse sistema. Na concentração 0,6, tem-se o reaparecimento de um pico depois de 150 cm^{-1} . Por fim, na última concentração foi verificado o espectro do titanato de níquel.

A Figura 34 (b) apresenta o comportamento do pico de maior magnitude de maneira aumentada. Inicialmente, o pico está em 698 cm^{-1} conforme a dopagem foi sendo realizada, ele se deslocou para o valor de 710 cm^{-1} no último espectro. A linha tracejada em vermelho mostra que houve o deslocamento do pico para a direita no espectro Raman de acordo com a substituição do Co por Ni.

Consoante observado, Figura 34 (c), as posições dos picos em relação a concentração de níquel para todas as composições do sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, foi verificado que as posições se alteram de acordo com o aumento da concentração de níquel no composto, inclusive, pela linha contínua, reconhece-se que há uma inclinação no qual ela está mais alta para os maiores valores de níquel.

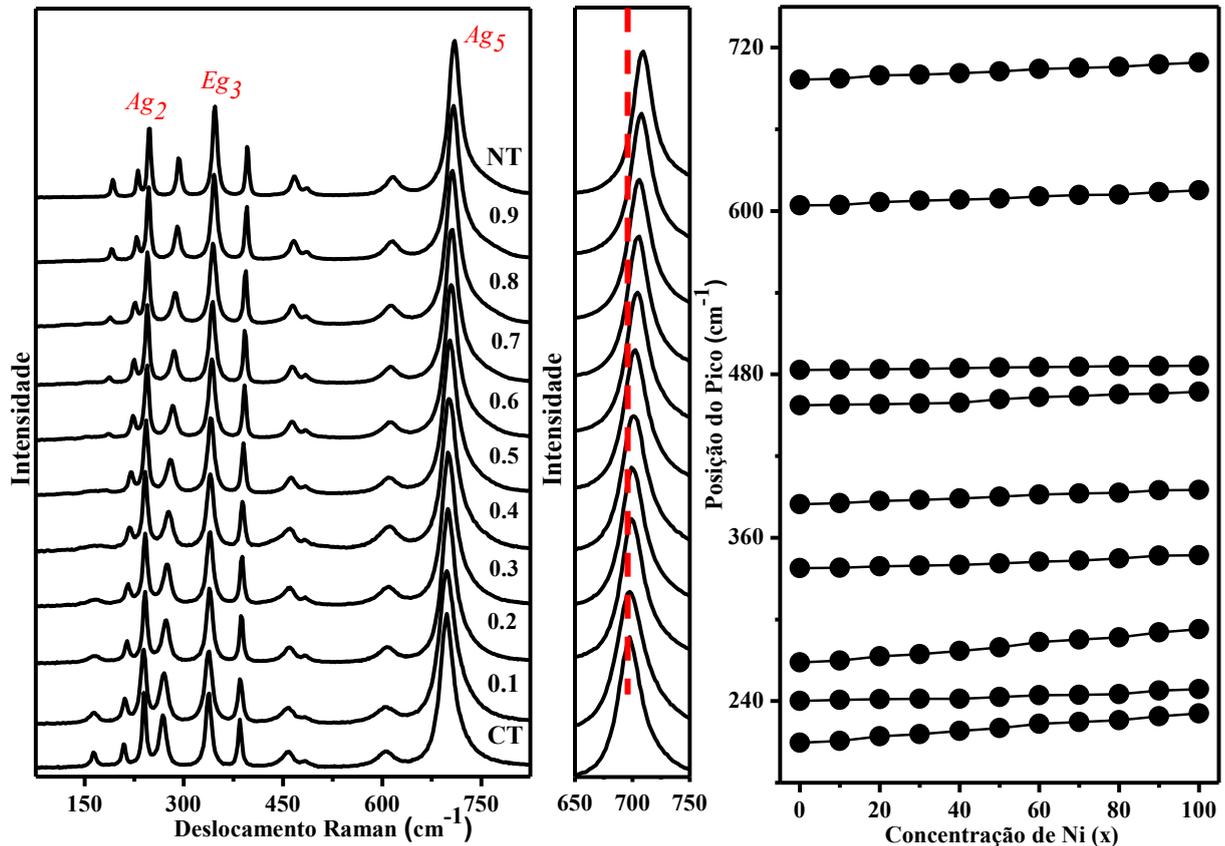


Figura 34 - (a) Espectros Raman do composto $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, (b) pico analisado na região de 650 a 750 cm^{-1} (c) posições dos picos em função do aumento de níquel em relação ao cobalto.

Fonte: Autoria própria.

Na figura 35 apresentou-se o comportamento da largura a meia altura (do inglês, *Full Width at Half Maximum-FWHM*) de três modos de vibração (picos mais intensos), Ag_2 , Eg_3 e Ag_5 , pode-se observar que a substituição do Co por Ni praticamente não provocou alargamento na largura desses picos, este resultado vem comprovar a obtenção de uma solução sólida perfeita para o composto $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Todos os modos vibracionais desse sistema apresentam mesmo comportamento para a largura. Portanto, para esse sistema o efeito de desordem estrutural não é observado.

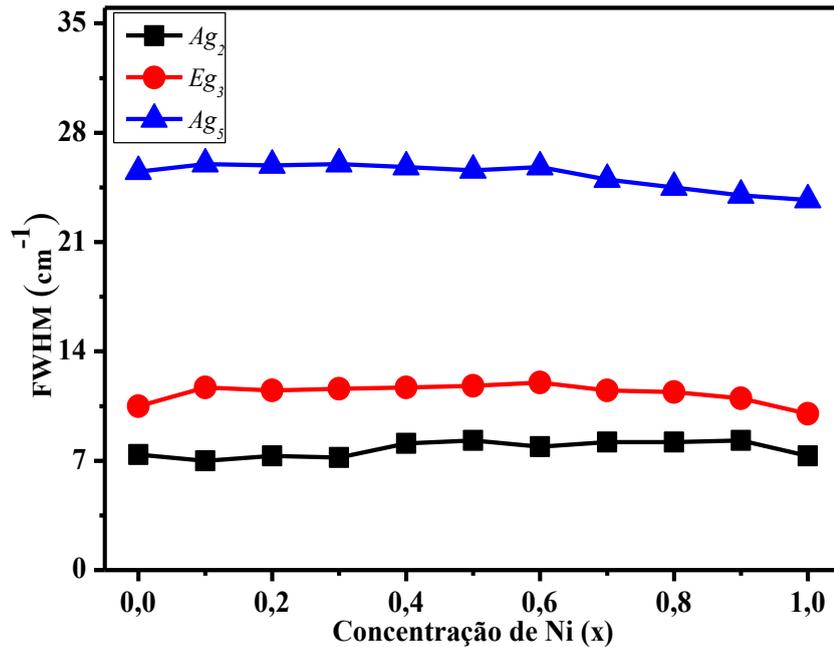


Figura 35 - Largura a meia altura (FWHM) de três modos de Vibração do $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 36 (a), na primeira concentração, é observado o espectro Raman do titanato de cobalto puro, nos outros espectros foi apresentada, gradativamente, a evolução, após realização da substituição do cobalto pelo magnésio. Viu-se que nas concentrações 0,7 a 0,9 ocorreram maiores alterações no espectro, exibindo efeito de surgimento e deslocamentos de novos picos. Um fato interessante é que a substituição do Co por Mg em algumas composições o espectro Raman foi parcialmente “ajustado”, quando comparado com o espectro Raman do MgTiO_3 puro, tendo uma possível redução da fase espúria (MgTi_2O_5) com efeito da substituição, ver espectro com composição ($x = 0,1$), sendo observado principalmente entre as composições, $0,6 \leq x \leq 0,9$, onde praticamente eliminou a fase do MgTi_2O_5 . Neste sistema também será analisado o efeito da substituição do Co por Mg, com relação à posição central do pico e também com relação à largura à meia altura.

A Figura 36 (b) apresenta de forma ampliada o desempenho do pico de mais alta intensidade que foi constatado no deslocamento Raman da figura anterior. Na primeira linha do gráfico, dispôs-se do titanato de cobalto puro, o pico evidenciado possui o valor de $\sim 691 \text{ cm}^{-1}$, conforme realizou-se a substituição, viu-se no gráfico da última linha que o esse se deslocou para $\sim 710 \text{ cm}^{-1}$.

Na Figura 36 (c), são demonstradas as posições dos picos, números de onda, em função da concentração de magnésio para todas as composições do composto $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$.

É possível verificar que as posições dos picos se alteraram para a direita com o aumento da quantidade de magnésio na amostra, também fica evidente pela linha contínua da figura.

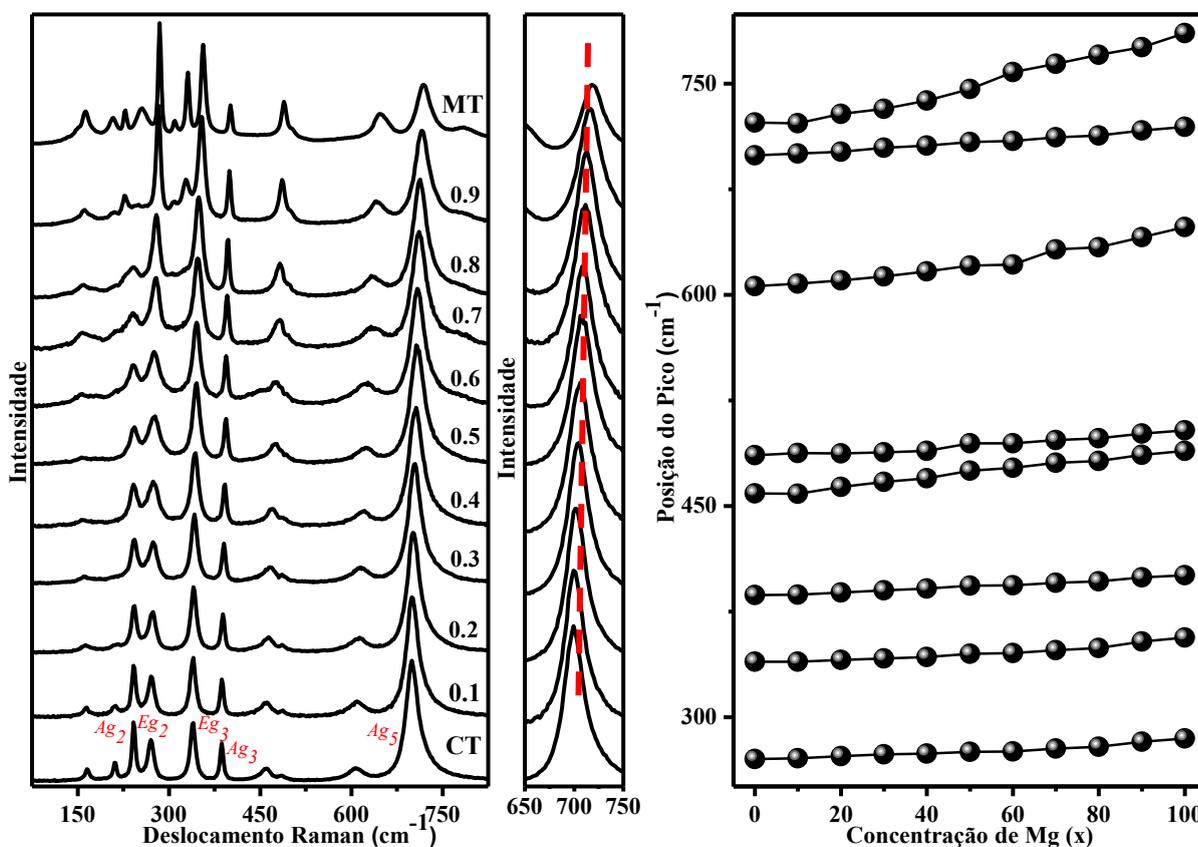


Figura 36 - (a) Espectros Raman do composto $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$, (b) pico analisado na região de 650 a 750 cm^{-1} (c) posições dos picos em função do aumento de Mg em relação ao Co.

Fonte: Autoria própria.

Na figura 37 é mostrado o comportamento da largura à meia altura de cinco modos vibracionais, relativos à substituição atômica do Co por Mg. Sendo, três modos na região com números de onda maior que 300 cm^{-1} , figura 37 a) Ag_3 , Eg_3 e Ag_5 , e dois na região com número de onda menor que 300 cm^{-1} , figura 37 b) Ag_2 e Eg_2 . Observa-se em a) que a substituição do Co por Mg provocou um alargamento sutil no modo Eg_3 , porém, nos outros dois modos Ag_3 e Ag_5 praticamente não houve alteração na largura desses picos.

Por outro lado, a figura 37 b) apresenta uma alteração significativa na largura dos modos Ag_2 e Eg_2 , o modo Ag_2 apresentou um aumento da largura de 14 cm^{-1} , inicialmente era 7 cm^{-1} e com a substituição do Mg o valor da largura atingiu 21 cm^{-1} . Já para o modo Eg_2 , sua largura inicial era $\sim 10,5$ cm^{-1} para o titanato de cobalto puro e chegou ao valor de 23 cm^{-1} na amostra com $x = 0,6$ de Mg, após essa composição a largura desse pico voltou a diminuir consideravelmente e estacionou em 9 cm^{-1} para a amostra do titanato de magnésio.

Portanto, para esse sistema $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ o efeito de desordem estrutural é observado acentuadamente na região com números de onda menor que 300 cm^{-1} , corroborando com o fato de que nesta região foi observada uma fase espúria já mencionada e comprovadas nas medidas de difração de raios X, como também nas medidas de espectroscopia Raman das nossas amostras. Na região, com números de onda maior que 300 cm^{-1} há uma menor desordem estrutural, vista no modo Eg_3 . Neste composto, deve-se frisar que esses resultados também mostram uma solução sólida, após a substituição do Co por Mg.

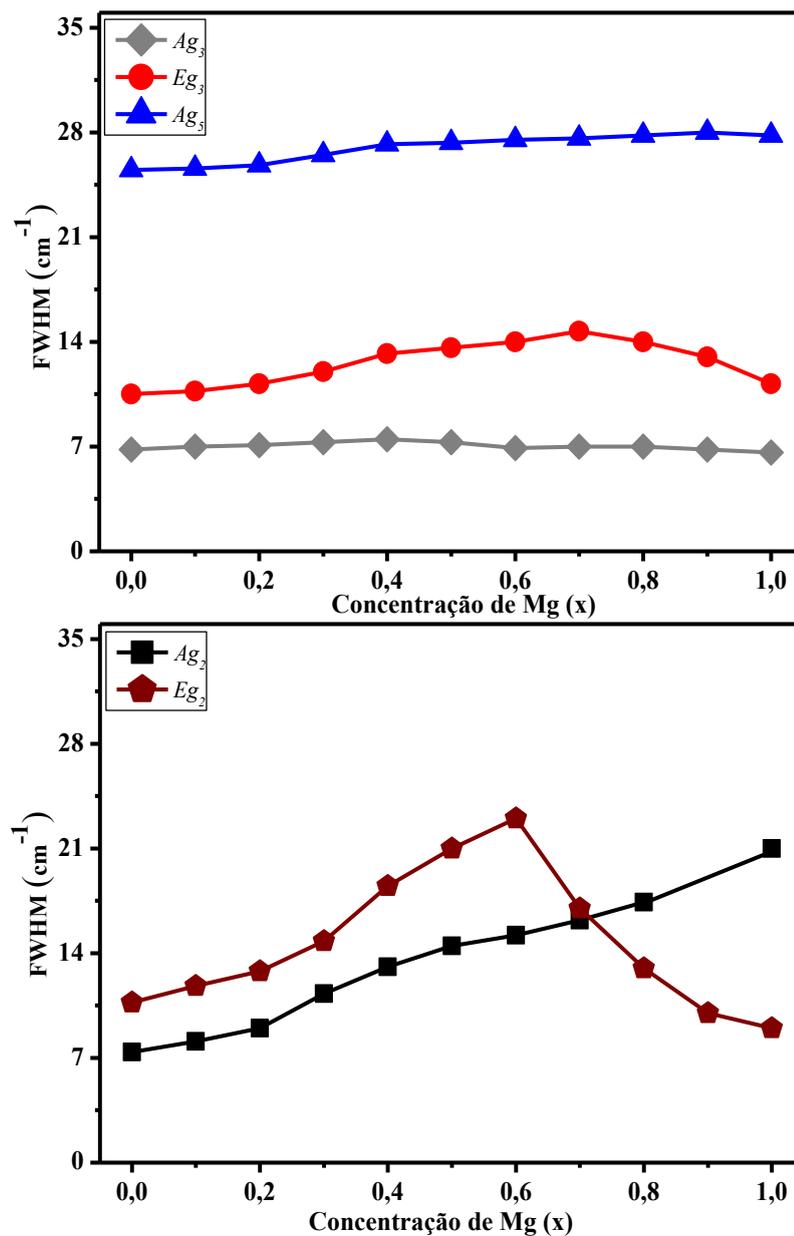


Figura 37 - Largura a meia altura (FWHM) de cinco modos de Vibração do $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$.

Fonte: Autoria própria.

A figura 38 apresenta um estudo comparativo do comportamento da largura à meia altura dos três modos vibracionais, Ag_2 , Eg_3 e Ag_5 , que foram estudados nos dois sistemas propostos neste trabalho. Foi visto que os resultados Raman mostraram que o $CoTiO_3$, está mais susceptível a substituição do Ni na sua rede, quando comparado com a substituição do Mg. Sendo comprovado, pelo fato de que o sistema com Mg apresentar desordem estrutural após a substituição atômica. Esta desordem estrutural também pode estar relacionada ao efeito de massa, Ni = 58,69 u, Co = 58,93 u, Mg = 24,30 u, já relatado e observado anteriormente nos resultados de DRX.

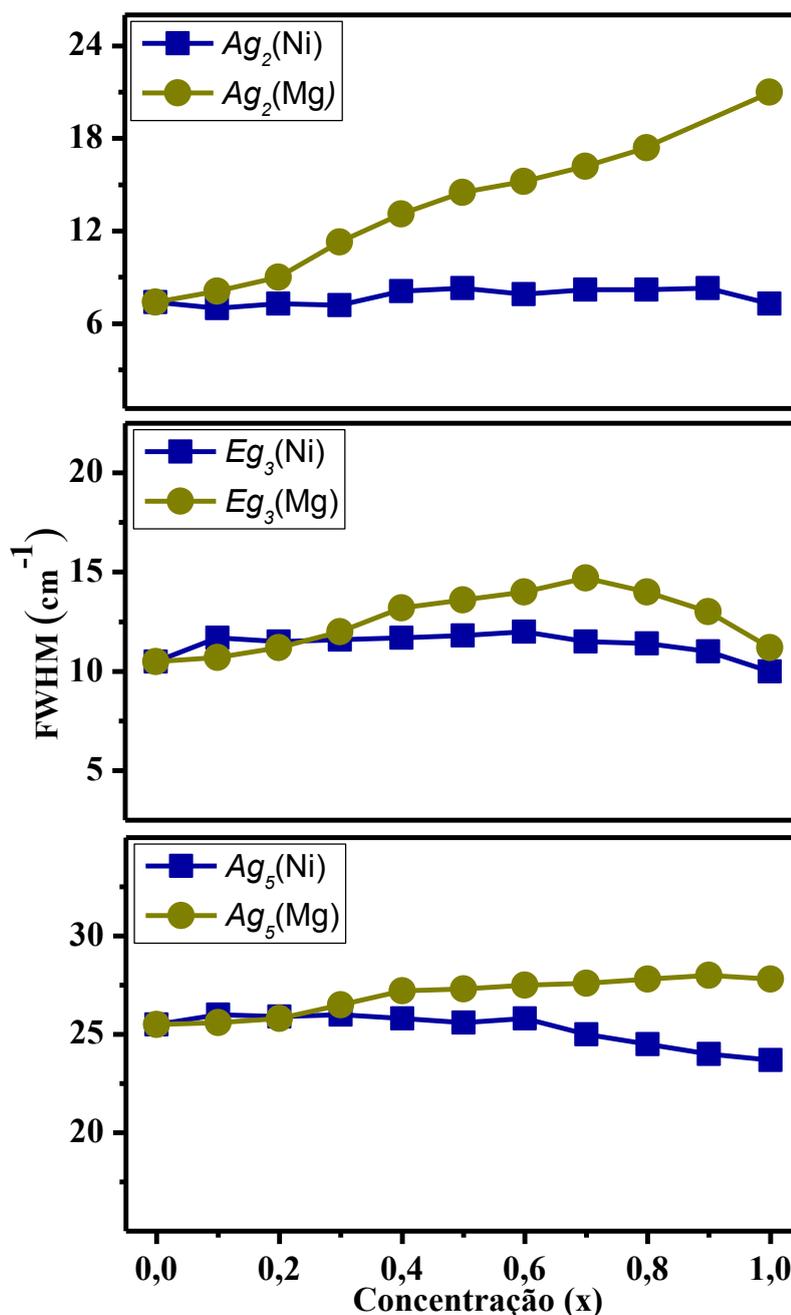


Figura 38 – Comparativo da Largura a meia altura (FWHM) de três modos vibracionais dos sistemas: $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$ e $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$. Fonte: Autoria própria.

Na literatura foi relatado a dopagem do níquel com cobalto em algumas concentrações, sendo x o cobalto, eles realizaram ao todo 4 dopagens na amostra, no sistema deles, 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8, que representa as nossas amostras com $x = 0,8$; 0,6; 0,4 e 0,2 [65]. Assim, como discutido anteriormente nas medidas de difração de raios X, os resultados do espectro Raman nessas composições se assemelham com os nossos, o pico de maior intensidade se desloca para número de onda maiores de acordo com a substituição atômica. A literatura também apresentou 10 modos vibracionais no gráfico para o espectro Raman para o NT e para o CT. Entretanto, a concentração $x = 0,8$ demonstrou um pico a mais em $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ em comparação ao nosso sistema, evidenciando que há algumas diferenças, que pode estar relacionado às condições de síntese de cada trabalho.

Foram também realizadas medidas Raman em função da temperatura para algumas das amostras do composto $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, visando acompanhar o efeito da substituição atômica com a mudança de temperatura. A Figura 39 apresenta os espectros Raman para algumas composições (NT; 0,7; 0,3 e CT) do sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ evoluindo com a temperatura, de 15 K até 1000 K. Como pode ser observado, há um efeito de alargamento da largura de linha com o aumento da temperatura e também um deslocamento para baixos números de onda, na posição central de cada pico.

Para a concentração $x = 0,0$, titanato de cobalto, observou-se o pico de maior intensidade com os seguintes resultados na primeira curva com temperatura de 15 K a largura de linha foi $\sim 708 \text{ cm}^{-1}$ com posição do pico em $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$, conforme foi elevando a temperatura, alcançou-se $\sim 721 \text{ cm}^{-1}$ em 1000 K com posição central do pico $\sim 685 \text{ cm}^{-1}$ na última curva. Na concentração $x = 0,3$ de níquel no cobalto, para o pico mais intenso, obteve-se os dados para a posição $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$, a largura $\sim 710,6 \text{ cm}^{-1}$ com 15 K. Posteriormente, na última curva a temperatura 1000 K, o deslocamento Raman do pico foi $\sim 693 \text{ cm}^{-1}$ com largura de $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$.

Como os gráficos anteriores, foi analisada a concentração $x = 0,7$, a qual teve os seguintes valores para os resultados da primeira e da última curva, respectivamente, largura de linha $\sim 715 \text{ cm}^{-1}$, posição do pico $\sim 705,50 \text{ cm}^{-1}$ e largura $\sim 736 \text{ cm}^{-1}$, posição $\sim 695 \text{ cm}^{-1}$.

Para o titanato de níquel puro ($x = 1,0$), obteve-se os valores para primeira curva a largura $\sim 719,70 \text{ cm}^{-1}$, a posição $\sim 710 \text{ cm}^{-1}$ em 15 K, depois na última curva o alargamento da largura de linha $\sim 734,80 \text{ cm}^{-1}$, número de onda $\sim 699 \text{ cm}^{-1}$ na temperatura de 1000 K. Assim, está mesma análise pode ser generalizada para os demais picos, ocorrendo, pois, o mesmo comportamento do pico de maior intensidade observado.

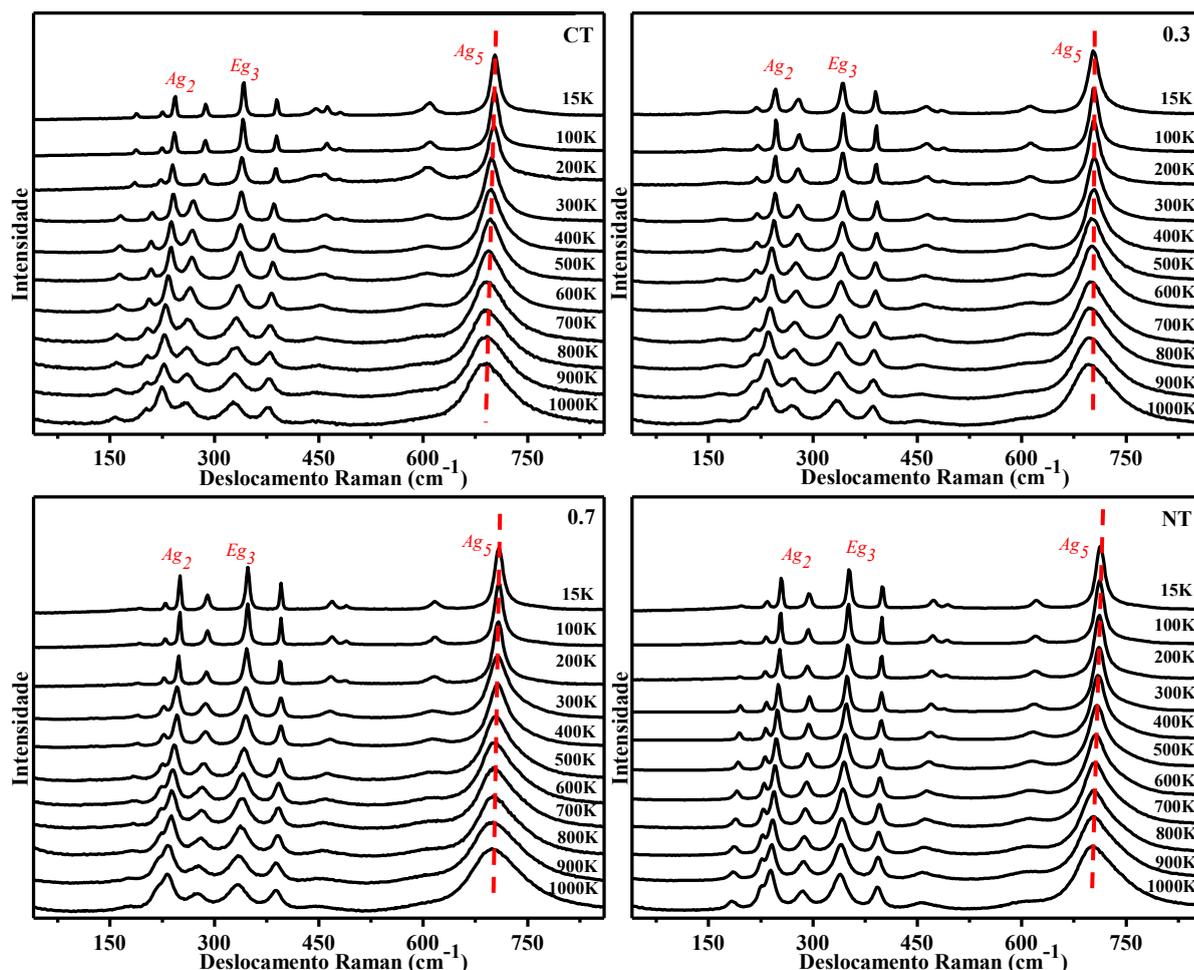


Figura 39 - Espectros Raman das amostras (CT; 0,3; 0,7 e NT) em função da temperatura.

Fonte: Autoria própria.

Só foi possível realizar medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura no sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, para o $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ era necessário um forno que trabalhasse numa temperatura de síntese mais alta, para ajustar a temperatura de síntese da amostra do MgTiO_3 , entretanto, não foi possível fazer esse ajuste.

A Figura 40 apresenta os valores da largura a meia altura de três modos de vibração (picos mais intensos), Ag_2 , Eg_3 e Ag_5 , para as amostras ($x = 0,0; 0,3; 0,5$ e $0,7$) no composto $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, obtidos a partir da Figura 39, objetivando estudar o efeito da substituição do Co por Ni, para determinar uma possível desordem estrutural após variação de temperatura nesta síntese. Vale ressaltar que o espectro Raman em função da temperatura para amostra $x = 0,5$ não aparece na figura 38, por apresentar comportamento intermediário entre as amostras exibidas. Pode-se destacar o aumento significativo na largura do modo vibracional Ag_5 , sendo bem mais evidente, quando comparado com os outros dois modos de vibração (Ag_2, Eg_3), observados neste trabalho.

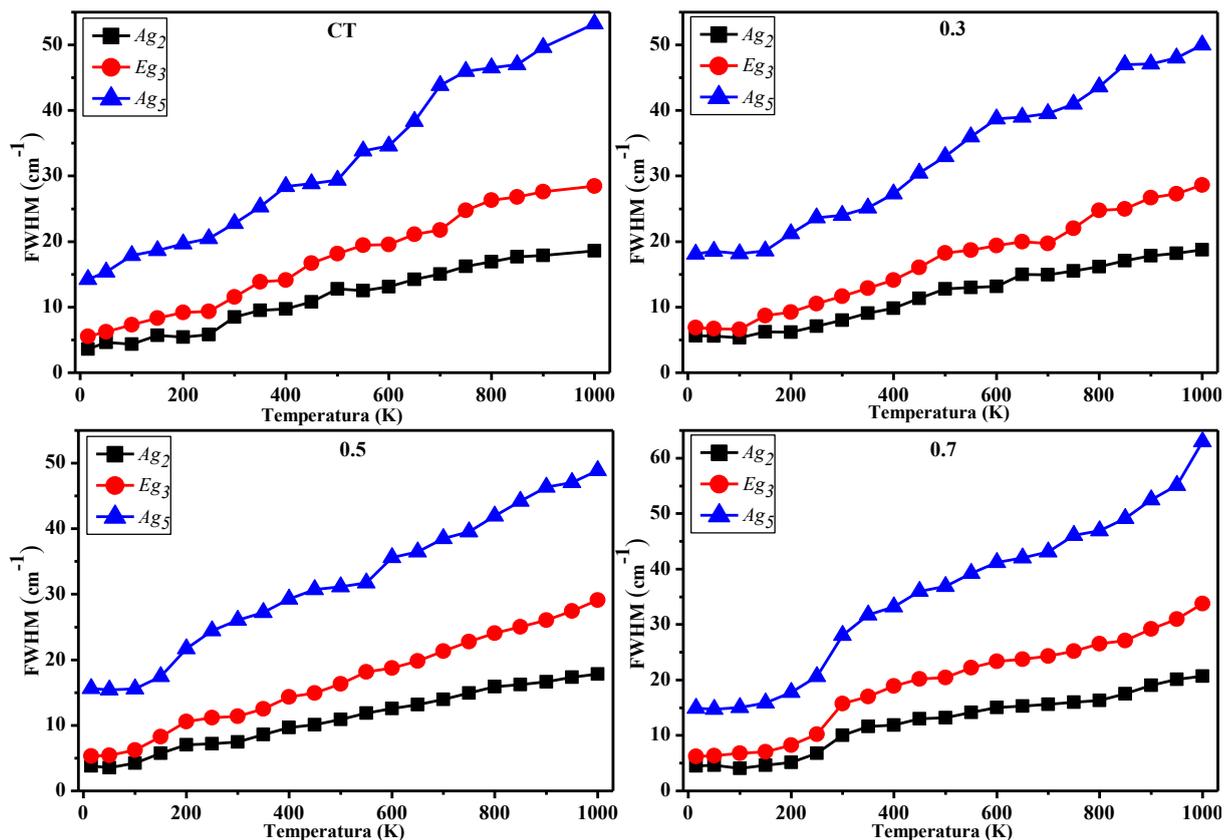


Figura 40 - Comportamento da largura a meia altura (FWHM). Fonte: Autoria própria.

Analisando em detalhes a Figura 40, percebe-se um comportamento bem similar na largura à meia altura de cada amostra em função da temperatura, para os três modos estudados. Iniciando pelo modo Ag_2 , no titanato de cobalto puro, em baixa temperatura (15 K) a largura a meia altura desse pico era de $\sim 3,6 \text{ cm}^{-1}$, com o aumento de temperatura a largura obtida foi de $\sim 18,5 \text{ cm}^{-1}$ em 1000 K. Na concentração $x = 0,3$, observou-se, para esse modo, Ag_2 , as seguintes medidas para a largura à meia altura: $\sim 5,6 \text{ cm}^{-1}$ temperatura inicial de 15K e $\sim 18,6 \text{ cm}^{-1}$ na temperatura final de 1000K. Analisando para a concentração $x = 0,5$, o modo Ag_2 partiu de uma largura a meia altura $\sim 3,8 \text{ cm}^{-1}$ com $T = 15 \text{ K}$ para $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$ a $T = 1000 \text{ K}$, a curva cresceu progressivamente como uma linha reta inclinada com o aumento de temperatura, nesta composição. No último gráfico, analisando ainda o modo Ag_2 , concentração $x = 0,7$, verificou-se que a largura à meia altura, em função da temperatura, aumentou de $\sim 4,5 \text{ cm}^{-1}$ para $\sim 20,7 \text{ cm}^{-1}$.

Considerando agora o modo Eg_3 , foi possível ver que o comportamento da largura a meia altura (FWHM) do CoTiO_3 inicialmente era de $\sim 5,5 \text{ cm}^{-1}$ a temperatura de 15 K e passou para $\sim 28,5 \text{ cm}^{-1}$ em 1000 K. Em $x = 0,3$, modo Eg_3 , foi verificado que a largura aumentou de $\sim 6,9 \text{ cm}^{-1}$ para $\sim 28,7 \text{ cm}^{-1}$, exibindo um valor da FWHM final aproximadamente igual

ao CoTiO_3 . Para a amostra $x = 0,5$ o modo Eg_3 , inicialmente tinha o valor da largura de $\sim 5,4 \text{ cm}^{-1}$ com o aumento de temperatura passou a ser $\sim 29 \text{ cm}^{-1}$, crescendo progressivamente como uma linha reta inclinada na sua metade da curva assim como a curva do modo Ag_2 visto anteriormente para essa mesma composição. Em $x = 0,7$ foi observado nesse mesmo modo, Eg_3 , os valores de $\sim 6,2 \text{ cm}^{-1}$ com $T = 15 \text{ K}$ e $\sim 33,8 \text{ cm}^{-1}$ em $T = 1000 \text{ K}$. Nesta amostra com $x = 0,7$ foi observada uma desordem maior no modo Eg_3 , quando comparado com as outras composições.

Por fim, para o modo Ag_5 , amostra do CoTiO_3 , foi observado a largura de $\sim 14,3 \text{ cm}^{-1}$ em 15 K , posteriormente passou a ser de $\sim 53,5 \text{ cm}^{-1}$ com o aumento da temperatura para 1000 K . Com o aumento de níquel no composto, $x = 0,3$ nesse mesmo modo, a largura a meia altura do pico foi de $18,3 \text{ cm}^{-1}$ para $50,5 \text{ cm}^{-1}$ com a elevação da temperatura a 1000 K . Em $x = 0,5$, modo Ag_5 , temos que o comportamento da largura tem valor inicial de $\sim 15,6 \text{ cm}^{-1}$ em $T = 15 \text{ K}$ atingindo $48,8 \text{ cm}^{-1}$ em $T = 1000 \text{ K}$. Em $x = 0,7$, modo Ag_5 , tem-se que a largura à meia altura, aumentou de $\sim 14,8 \text{ cm}^{-1}$ em $T = 15 \text{ K}$ para $\sim 63,06 \text{ cm}^{-1}$ em relação à temperatura de 1000 K . Destaca-se, então, uma desordem estrutural por temperatura em maior proporção para o modo Ag_5 , observado nas composições estudadas ($x = 0,0; 0,3; 0,5$ e $0,7$) quando comparada com a desordem estrutural dos modos vibracionais anteriores, Ag_2 e Eg_3 . Além disso, pode-se destacar que o aumento na concentração de níquel também influenciou no aumento da desordem estrutural do modo Ag_5 .

Os resultados acima mostraram que a largura a meia altura do composto $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ apresenta uma desordem estrutural em função do aumento da temperatura, coerente com o resultado obtido para a largura a meia altura em função da substituição do Co por Ni, figura 35. É importante frisar que a desordem estrutural em cada composição praticamente não varia, quando é analisada na mesma temperatura medida. Ou seja, ela acontece nesse sistema por aumento de temperatura e não por substituição atômica.

Na Figura 41, foi observado o comportamento da posição central do pico em função da temperatura para três modos vibracionais Ag_2 , Eg_3 e Ag_5 , para algumas composições, NT; 0,7; 0,5; 0,3 e CT, do sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, consideradas na Figura 39. Foi verificado um comportamento similar para a posição de pico, nesses três modos com aumento o da temperatura. No primeiro gráfico temos o modo Ag_2 , na figura do meio temos o modo Eg_3 , e na última figura temos o modo Ag_5 . Inicialmente, a temperatura era de 15 K e foi elevada até 1000 K , a posição central do pico variou dentro do esperado em cada amostra, ficando entre

10 e 20 cm^{-1} nos três modos analisados, os números de onda diminuiram com o aumento de temperatura.

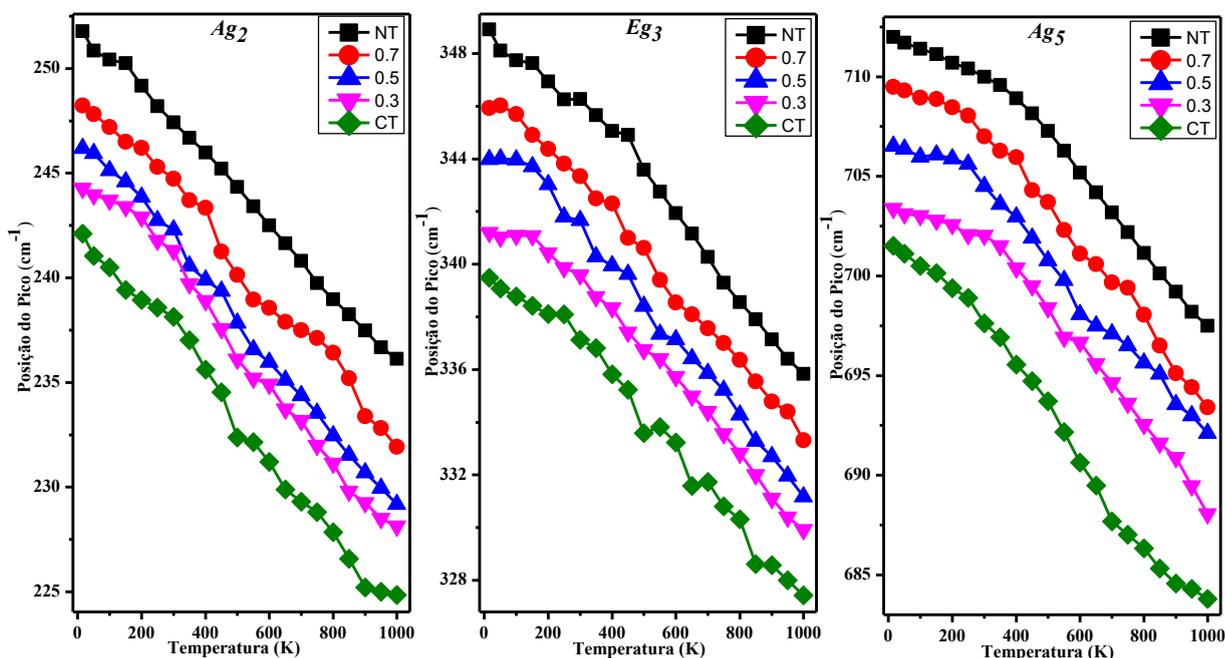


Figura 41 - Comportamento da posição do pico obtidos em função da temperatura para algumas amostras (NT; 0,7; 0,5; 0,3 e CT). Fonte: Autoria própria.

4.3 Medidas de MEV

As imagens obtidas pelo MEV foram realizadas apenas para as amostras do sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Exibiu-se, na Figura 42, a micrografia do titanato de cobalto (CoTiO_3), com tamanho médio de ~ 450 nm, e, nas figuras 42, 43 e 44, tem-se as micrografias para algumas composições, $x = 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$ e $0,8$ de níquel substituído no CoTiO_3 , possibilitando perceber que o comportamento do tamanho médio de partícula neste composto aumenta com o aumento da concentração de níquel, chegando a ~ 750 nm na amostra com $x = 0,8$.

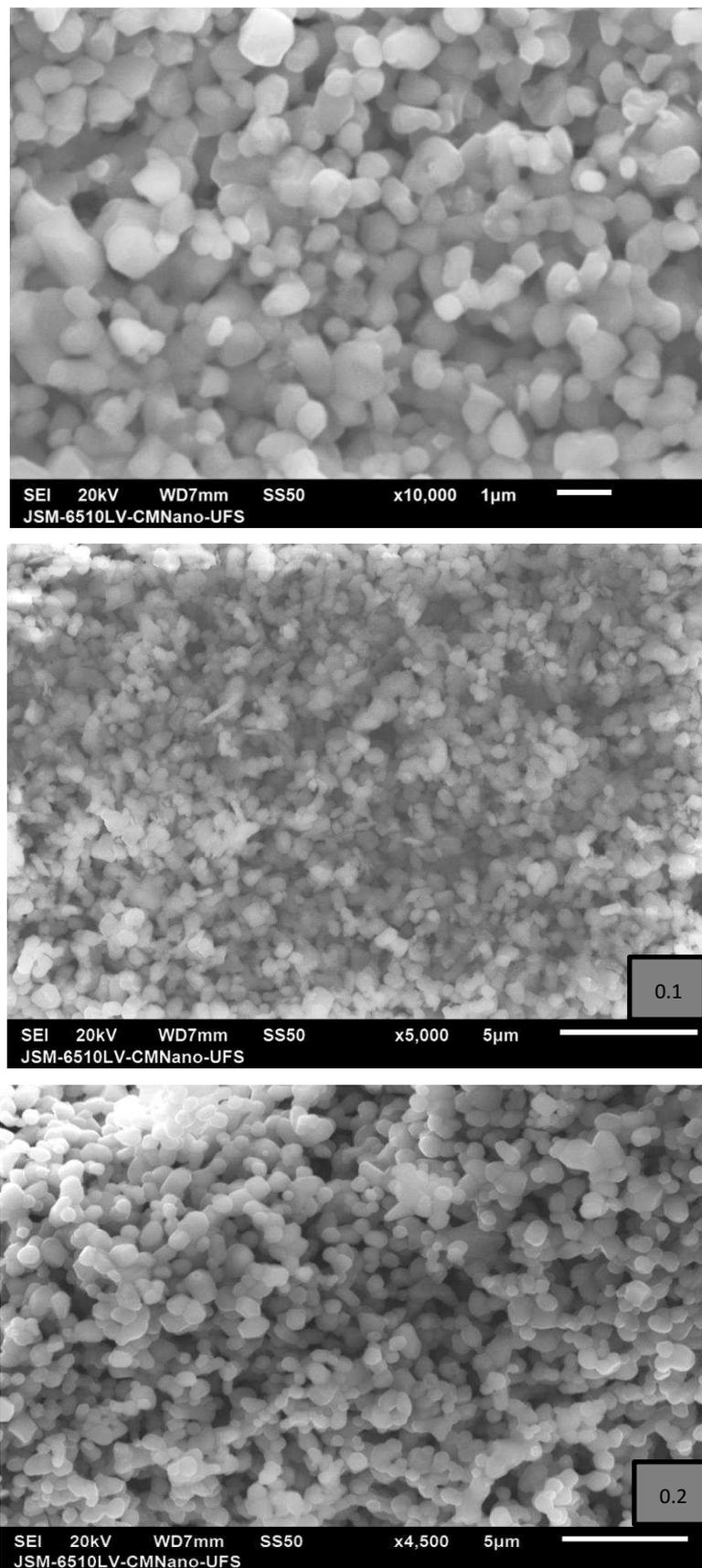


Figura 42 – Micrografias do CoTiO_3 , $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{TiO}_3$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{TiO}_3$. Fonte: Autoria própria.

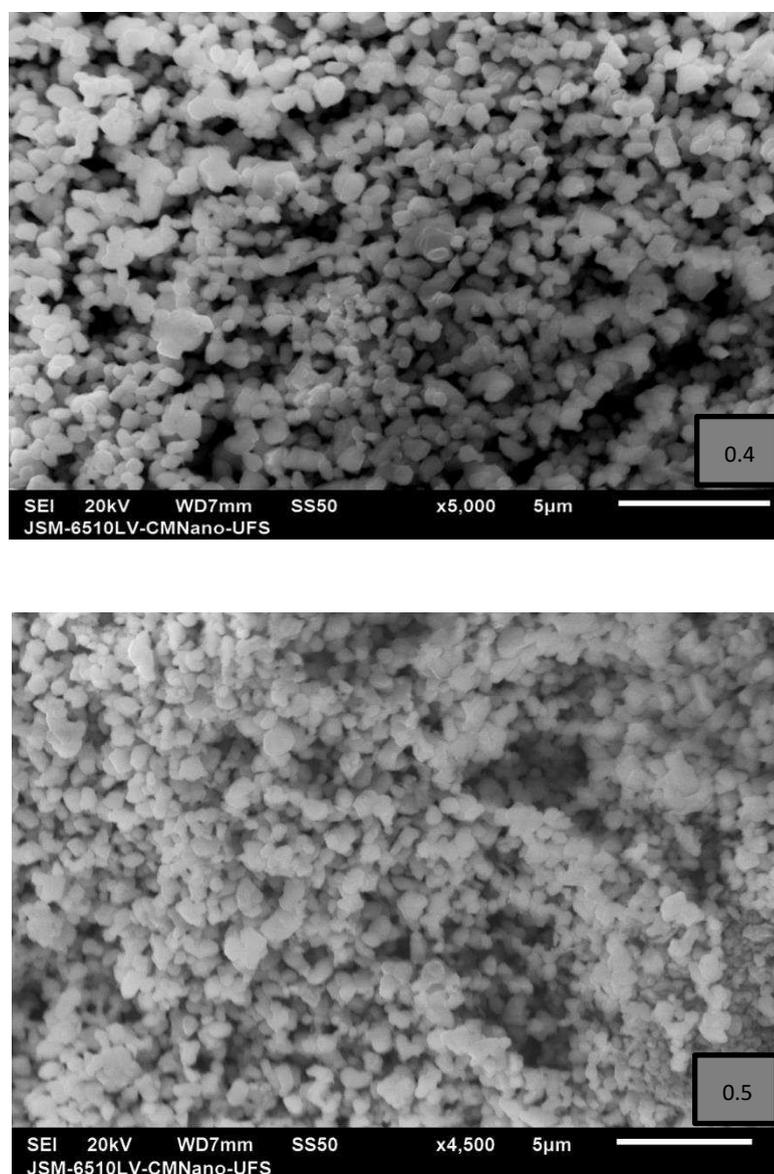


Figura 43 – Micrografias das amostras com $x = 0,4$ e $0,5$ de Níquel no CoTiO_3 . Fonte: Autoria própria

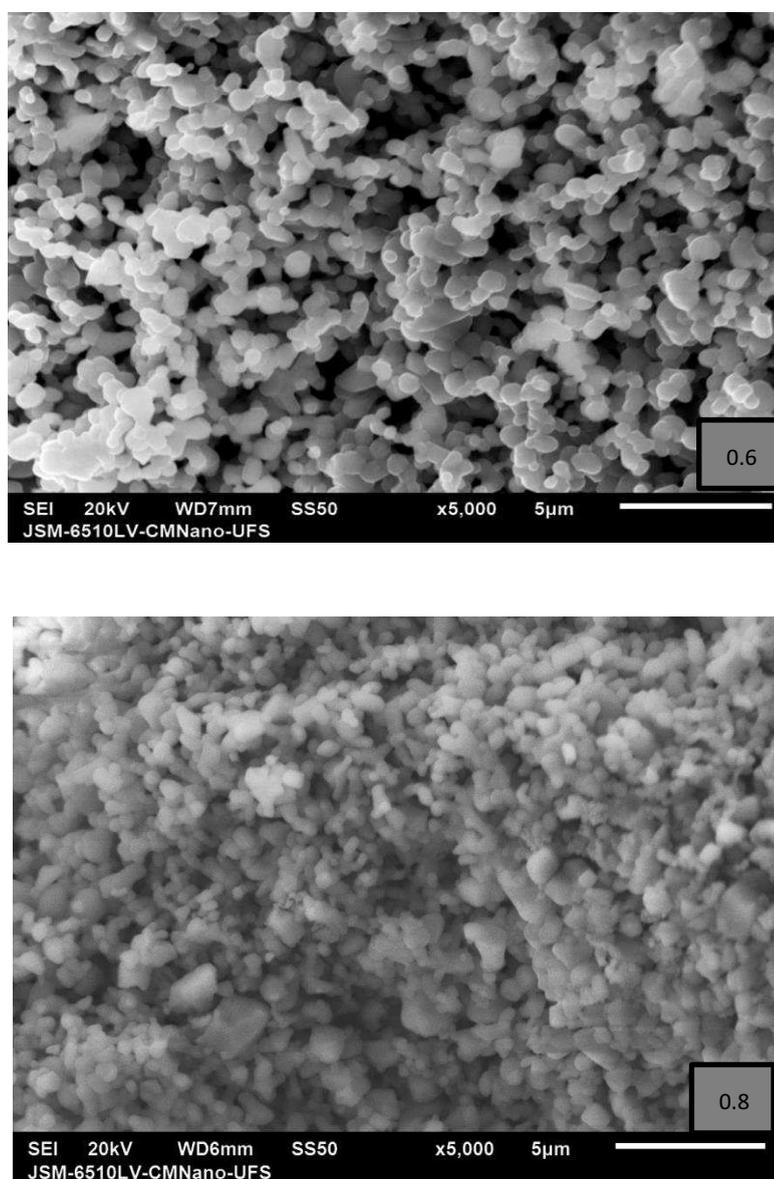


Figura 44 – Micrografias das amostras com $x = 0,6$ e $0,8$ de Níquel no CoTiO_3 . Fonte: Autoria própria.

5 Conclusões

Obteve-se êxito na síntese e produção das amostras pelo método de reação de estado sólido dos compostos $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ e $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, pois foi possível estudar e caracterizar as propriedades estruturais e vibracionais por meio das técnicas de difração de raios X e espectroscopia Raman. Os resultados obtidos para as três ilmenitas de partida (titanatos), NiTiO_3 , MgTiO_3 e CoTiO_3 , foram comparados com a literatura, tanto nos padrões de difração de raios X, quanto nas medidas Raman.

Para o titanato de Cobalto (CoTiO_3), o método de reação de estado sólido e a temperatura empregada de 950°C foram muito eficientes para atingir a fase completa da amostra. No titanato de Níquel (NiTiO_3), também houve resultados satisfatórios, com apenas um pico de difração referente ao TiO_2 , encontrado anteriormente em outros trabalhos que usaram o mesmo método de síntese, reação no estado sólido [17], nessa amostra (NiTiO_3) a medida de espectroscopia Raman foi coerente. Porém, no titanato de magnésio (MgTiO_3) os resultados divergiram um pouco, no DRX encontramos uma pequena fração da fase MgTi_2O_5 , essa fase “espúria” também foi encontrada na literatura [72]. O espectro Raman para o MgTiO_3 demonstrou os 10 modos vibracionais esperados, e também apresentou outros picos, que, inicialmente, foram atribuídos à fase MgTi_2O_5 . Acredita-se que a síntese nessa amostra (MgTiO_3) pode ser ajustada em trabalhos futuros, aumentando o tempo de calcinação que foi de 1 hora e ou readequando o valor da temperatura síntese, que foi de 1100°C para um valor mais alto. Constata-se que algumas biografias alcançaram a fase completa do MgTiO_3 , usando na produção métodos químicos, como o método de Pechini, no qual tem-se a temperatura de síntese menor ao se comparar com métodos físicos.

A substituição do Co pelo Ni, no sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, apresentou na difração de raios X, uma variação nas intensidades de alguns picos, como também houve formações de novos picos, de baixa intensidade, em algumas concentrações. Para as medidas de espectroscopia Raman, observou-se um pequeno deslocamento na posição central de todos os picos, evidenciando que temos possivelmente uma solução sólida para esse sistema. Analisando nossos resultados com a literatura [61], foi verificada uma concordância para algumas concentrações, sendo que os pesquisadores aplicaram o método de Pechini modificado na produção da amostra.

A substituição do Co pelo Mg, no sistema $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, mostrou nas medidas de DRX mudanças nos picos de difração a partir da concentração $x = 0,2$ em $\sim 28^\circ$, no entanto, nas concentrações com $0,6 \leq x \leq 0,9$ é bem mais visível outro pico gerado em $\sim 26^\circ$ que aparece

inicialmente na amostra de referência do titanato de magnésio, este pico representa uma pequena fração da fase MgTi_2O_5 . Nos resultados de espectroscopia Raman do $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, percebeu-se que, após realizada a substituição, ocorreram maiores alterações no espectro nas concentrações com $0,7 \leq x \leq 0,9$, apresentando o surgimento e deslocamentos de novos picos. Também foi observado que, com a substituição do Co por Mg em algumas composições o espectro Raman foi parcialmente ajustado, quando comparado com o espectro Raman do MgTiO_3 puro ($x = 0,1$), tendo uma possível redução da fase espúria (MgTi_2O_5), principalmente entre as composições, $0,6 \leq x \leq 0,9$.

Os resultados calculados no refinamento Rietveld foram bastante satisfatórios, para o sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, por ter sido possível verificar que os valores dos parâmetros de rede decresceram de acordo com as dopagens de Ni em relação a concentração de Co. No sistema $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, os parâmetros de rede apresentaram um crescimento conforme o aumento do Mg em relação a concentração de Co. Consequentemente, o volume da célula unitária do sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, diminuiu com a dopagem do níquel no CoTiO_3 , representando, fisicamente uma contração na célula unitária da amostra, então como os parâmetros de rede decresceram, logo o volume reduziu. Para o volume do sistema $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$, os valores aumentaram de acordo com a substituição do cobalto pelo magnésio, ou seja, do ponto de vista físico ocorreu uma expansão na célula unitária conforme o aumento de Mg no CoTiO_3 . Assim, como os valores dos parâmetros de rede cresceram anteriormente, consequentemente, o volume cresceu.

Portanto, fisicamente a célula unitária do sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ obteve uma contração e a célula unitária do sistema $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ uma expansão. Os resultados da densidade destes dois sistemas mostraram que houve um leve crescimento nos seus valores, à medida que foi feita a substituição atômica do Co por Ni, permanecendo quase constante, $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Porém, a densidade diminuiu bem, à medida que foi feita a substituição atômica do Co por Mg, $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$. Isso pode ser explicado, pelos valores das massas atômicas de cada elemento, a massa do Mg é menos da metade da massa do cobalto, deste modo provocando uma redução na densidade do composto. Entretanto, o Ni possui massa bastante próxima da massa do cobalto, dessa forma apresentando um leve crescimento na densidade do composto.

Os resultados obtidos pela espectroscopia Raman mostraram que a dopagem de Ni no CoTiO_3 , apresentou pequenas variações nas posições dos picos em função da mudança de concentração com a elevação do níquel no sistema. Também se verificou que o aumento de Ni na amostra praticamente não ocasionou extensão na largura dos picos, corroborando, assim, a evidência de que há, aqui, uma solução sólida perfeita e que a desordem estrutural não é

presenciada. Com relação à dopagem do Mg no titanato de cobalto, as medidas Raman mostraram uma solução sólida, porém, é observada também a fração da fase espúria já mencionada nos resultados de difração de raios X, que pode estar provocando uma suave desordem estrutural, observada principalmente na variação de largura no modo Eg_3 .

Comparando a largura à meia altura dos três modos vibracionais Ag_2 , Eg_3 e Ag_5 estudados para os sistemas $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ e $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$, constatou-se que o segundo composto está mais propenso a receber a dopagem no cobalto na sua rede do que o primeiro, no sistema $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ verificou a desordem estrutural, possivelmente, vinculada também ao efeito de massa, corroborando com os resultados de DRX.

A espectroscopia Raman, em função da temperatura, foi analisada apenas para algumas concentrações do sistema $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$. Foi possível ver uma mudança na posição central de cada pico para pequenos números de onda e uma ampliação da largura à meia altura, com a variação de temperatura de acordo com o aumento da concentração do níquel no titanato de cobalto, e a elevação da temperatura no composto. Para a largura à meia altura (FWHM) em função da temperatura com $x = 0,0; 0,3; 0,5$ e $0,7$, foi observado que os modos de vibração Ag_2 e Eg_3 não apresentaram um aumento tão relevante na largura do pico quando comparado com o modo Ag_5 que foi bem mais evidente no composto estudado, sendo sensíveis ao teor de Ni, que revelam efeitos de desordens estruturais e químicas na solução sólida, como efeito do aumento de temperatura. Ainda, a desordem estrutural demonstrada está relacionada com a elevação da temperatura na amostra, só que essa não muda tanto quando se observa na mesma temperatura das diferentes concentrações.

As imagens obtidas pelo MEV foram realizadas apenas para as amostras do sistema $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$. O tamanho médio do titanato de cobalto foi de ~ 450 nm. Observou-se que o tamanho médio de partícula neste composto aumenta conforme cresce a concentração de níquel, com valor final de ~ 750 nm na amostra com $x = 0,8$.

Portanto, a substituição atômica nos sistemas $Mg_xCo_{1-x}TiO_3$ e $Ni_xCo_{1-x}TiO_3$, mostrou resultados bastante interessantes, tanto na síntese, quanto nas propriedades estruturais e vibracionais, sendo um caminho a ser seguido para ajudar a elucidar diversos tipos de sistemas físicos e químicos, na construção de novas aplicações tecnológicas em materiais cerâmicos.

Referências

- [1] FERRI, E. A. V. **Estudo das propriedades fotoluminescentes de pós e filmes finos de MgTiO_3 obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. 2011. 84f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, São Carlos, 2011. Disponível em: < <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6181> >. Acesso em: 24, novembro de 2021. Citado 6 vezes nas páginas 18, 21, 24, 41, 47 e 63.
- [2] KOHLRAUSCH, E. C. **Formação de polimorfos de titanato de cobalto: Estudo da complexação de titânio e cobalto através do método poli-ol e da estabilidade térmica de óxido de titânio dopado com cobalto**. 2020. 95f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, 2020. Disponível em: < <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/216131> >. Acesso em: 24, novembro de 2021. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 23.
- [3] ELIZIÁRIO, S. A. *et al.* **Síntese e caracterização dos pigmentos à base de MgTiO_3 dopados com cobalto e níquel**. In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, p. 1-11, jun., 2005. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 47.
- [4] OLIVEIRA, P. W. S. **Estudo das propriedades dielétricas em microondas das matrizes MgTiO_3 (MTO) - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) e $\text{BiNbO}_4 - \text{CuO}$ e sua estabilidade térmica para o uso em sistemas de comunicação**. 2015. 126f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Teleinformática, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2015. Disponível em: < <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/14729> >. Acesso em: 24, novembro de 2021. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 24.
- [5] VENZKE, C. S. *et al.* Otimização estrutural do titanato de magnésio. **RETEC - Revista de Tecnologias**, Ourinhos, v. 11, n. 3, p. 80-92, Jul./Dez., 2018. Disponível em: < <https://www.fatecourinhos.edu.br/retec/index.php/retec/article/view/323> >. Acesso em: 24, novembro de 2021. Citado 3 vezes nas páginas 18 e 24.
- [6] LOPES, K. P. **Desenvolvimento de pigmentos manométricos encapsulados**. 2004. 77p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, São Carlos, 2004. Disponível em: < <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6545> >. Acesso em: 25, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 18.
- [7] CASQUEIRA, R. G.; SANTOS, S. F. **Pigmentos Inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. Disponível em: < <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/411> >. Acesso em: 02, fevereiro de 2022. Citado 1 vez na página 17. Citado 1 vez na página 19.
- [8] CUNHA, T. R. **Estudo de propriedades estruturais, vibracionais, ópticas e magnéticas em amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$: Transição de fase induzida por composição, temperatura e pressão**. 2019. 129f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Física, São Carlos, 2019. Disponível em: < <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/11444> >. Acesso em: 08, novembro de 2021. Citado 8 vezes nas páginas 19, 26, 33, 35, 36, 44 e 62.

- [9] SANTOS, R. B. L. **Introdução à Espectroscopia Vibracional Raman**. 2011. 102p. Universidade Federal do Pará, Faculdade de Física, Belém, 2011. Citado 1 vez na página 19.
- [10] MELO, F. T. **Dispersão e geoquímica de minerais pesados provenientes de granitos pós-tectônicos na Bacia do Rio Piabanha – RJ**. 2017. 150f. Dissertação (Mestrado em Geociências - Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Geociências – Geoquímica, Niterói, 2017. Disponível em: < <https://app.uff.br/riuff/handle/1/4375> >. Acesso em: 06, janeiro de 2022. Citado 1 vez na página 19.
- [11] LIMA, W. S. **Obtenção dos parâmetros de rede da célula unitária da zeólita ZSM-12 pelo método de Rietveld**. 2022. 58f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Maceió, 2022. Disponível em: < <http://www.repositorio.ufal.br/jspui/handle/123456789/9701> >. Acesso em: 10, outubro de 2022. Citado 1 vez na página 19.
- [12] BRAGA, J. L. S. **Estudo das propriedades do molibdato de estrôncio (SrMoO₄) dopado com gadolínio e de seu uso como sensor**. 2022. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2022. Disponível em: < <https://repositorio.unifesp.br/xmlui/handle/11600/63405> >. Acesso em: 12, outubro de 2022. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 38.
- [13] PARIRENYATWA, S. *et al.* Comparative study of alkali roasting and leaching of chromite ores and titaniferous minerals. **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 213-226, 2016. Disponível em: < <https://eprints.whiterose.ac.uk/89341/23/1-s2.0-S0304386X15300578-main.pdf> >. Acesso em: 24, março de 2023. Citado 1 vez na página 21.
- [14] RIBEIRO, R. A. P. **Investigação teórica de materiais com estrutura ilmenita**. 2015. 106f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Ponta Grossa, 2015. Disponível em: < <http://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/2038> >. Acesso em: 21, novembro de 2021. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 36.
- [15] RODBARI, R. J. *et al.* Caracterização da ilmenita por difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. **Revista Colombiana de Materiales**, n. 7, p. 82-93, 2015. Disponível em: < <https://revistas.udea.edu.co/index.php/materiales/article/view/24754> >. Acesso em: 21, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 22.
- [16] SILVA, R. A. **Investigação teórica e experimental das propriedades elétricas em alta frequência da matriz CoTiO₃ e os efeitos da adição de V₂O₅**. 2020. 81f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2020. Disponível em: < <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/55483> >. Acesso em: 24, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 22.
- [17] COSTA, R. C. **Estudo das propriedades físicas do composto Ni_xPb_{1-x}TiO₃: Compósito versus solução sólida**. 2017. 107f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de

São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Física, São Carlos, 2017. Citado 16 vezes nas páginas 23, 26, 27, 28, 29, 30, 40, 43, 44, 46, 48, 62 e 78.

[18] MURI, E. J. B. **Produção de precursores para a preparação do NiTiO₃**: Síntese e caracterização utilizando as técnicas integradas TG, DSC, FTIR, ICP-OES, CHN e DRX. 2013. 104f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, Vitória, 2013. Disponível em: < <http://repositorio.ufes.br:8080/bitstream/10/6744/1/Emanuel%20Jose%20Bassani%20Muri.pdf> >. Acesso em: 25, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 23.

[19] KUSIOROWSKI, R. Effect of titanium oxide addition on magnesia refractories. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 56, p. 1583-1593, jul., 2020. Citado 1 vez na página 24.

[20] ARAÚJO, K. C. G. **Análise estrutural e estudo de transição de fase do composto Pb_xCd_(1-x)TiO₃**: por difração de Raios X e espectroscopia Raman. 2021. 171f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Física, Unidade Acadêmica de Física, Centro de Ciências e Tecnologia, Campina Grande, 2021. Citado 4 vezes nas páginas 25, 26, 28 e 37.

[21] WIKIPÉDIA. **Foto de Chandrasekhara Venkata Raman**. Disponível em: < https://pt.wikipedia.org/wiki/Chandrasekhara_Venkata_Raman >. Acesso em: 27, março de 2023. Citado 1 vez na página 25.

[22] GRASSI, L. T. *et al.* Espectroscopia de Raman e os efeitos do óleo em fibra capilar. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 7, n. 5, p. 50478-50484, may., 2021. Disponível em: < <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/30065> >. Acesso em: 31, outubro de 2021. Citado 1 vez na página 26.

[23] MAIA, P. V. S. **Efeitos fotoinduzidos em filmes de CdTe sob medidas micro Raman**. 2016. 55f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016. Disponível em: < <https://locus.ufv.br/handle/123456789/9782> >. Acesso em: 02, janeiro de 2023. Citado 1 vez na página 26.

[24] YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamental of Semiconductors: Physics and Materials properties**. 2. ed. Springer, 1998. Citado 1 vez na página 26.

[25] LIMA JÚNIOR, J. A. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de nanotubos de carbono**. 2008. 187f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2008. Disponível em: < <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/8057> >. Acesso em: 26, outubro de 2021. Citado 1 vez na página 27.

[26] PEREIRA, M. J.; ANTONIO, D. S.; OLIVEIRA, T. D. **Utilização da espectroscopia Raman em sistemas orgânicos**. In: ENEPEX- Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão, 8º ENEPE UFGD, 5º EPEX UEMS, Anais do ENIC, n. 6, p. 1-6, 2014. Disponível em: < <https://anaisonline.uems.br/index.php/enic/article/view/2543> >. Acesso em: 27, outubro de 2021. Citado 2 vezes na página 27.

[27] TOLEDO, T. A. **Aplicações da espectroscopia Raman ao estudo dos efeitos de temperatura e de pressão hidrostática em cristais orgânicos: 2-amino-1,3,4-tiadiazol, 2-**

amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol e 2-amino-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-tiadiazol. 2015. 247p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Física, São Carlos, 2015. Disponível em: < <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/10930> >. Acesso em: 09, novembro de 2021. Citado 3 vezes nas páginas 27 e 28.

[28] NASCIMENTO-DIAS, B. L.; ANJOS, V. C. Aplicação da espectroscopia Raman na identificação de olivinas em meteoritos. **Journal of Experimental and Technique Instrumentation-JETI**, v. 4, n. 2, p. 21-28, 2021. Disponível em: < <https://periodicos.ufms.br/index.php/JETI/article/view/12434> >. Acesso em: 31, outubro de 2021. Citado 1 vez na página 27.

[29] ALMEIDA, E. C.; SANTOS, R. N.; EDWARDS, E. R. Síntese e caracterização de óxido de grafeno para uso em capacitor eletroquímico. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, São Paulo, v. 7, n. 7, p. 30-42, Jul., 2021. Disponível em: < <https://periodicorease.pro.br/rease/article/view/1670> >. Acesso em: 31, outubro de 2021. Citado 1 vez na página 27.

[30] RODRIGUES, D. E. B. **Caracterização de biofilmes multiespécies formados por bactérias isoladas de leite**. 2021. 48f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Microbiologia, Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola, Viçosa, 2021. Disponível em: < <https://locus.ufv.br/handle/123456789/28162> >. Acesso em: 03, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 27.

[31] SANTOS, J. P. S. **Estudo dos pares de cooper fotônicos e sua relação com os formalismos da teoria BCS da supercondutividade e da teoria da superfluidez**. 2022. 76f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciência Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-graduação em Física, Belo Horizonte, 2022. Disponível em: < <http://hdl.handle.net/1843/47429> >. Acesso em: 27, dezembro de 2022. Citado 1 vez na página 29.

[32] NEVES, W. Q. **Espectroscopia Raman ressonante em cadeias de carbono e de enxofre**. 2018. 115f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2018. Disponível em: < <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/35378> >. Acesso em: 06, janeiro de 2023. Citado 1 vez na página 29.

[33] MORENO, A. J. D. **Estudo de Transições de Fase por Espectroscopia Raman em Monocristais de L-Asparagina Monohidratada**. 1996. 139f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 1996. Disponível em: < <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/44168> >. Acesso em: 15, julho de 2022. Citado 1 vez na página 30.

[34] BALKANSKI, M.; WALLIS, R. F.; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. **Physical Review B**. v. 28, n. 4, p. 1928–1934, 1983. Disponível em: < <https://www.bing.com/ck/a?!&&p=20ef099e26fd1161JmltdHM9MTY1ODQxOTM1MSZpZ3VpZD1iNTk0OWY3Zi1jODAxLTRkM2EtOTM1Zi1hMjhmYjEwZTI0NzQmaW5zaWQ9NTE2Ng&ptn=3&hsh=3&fclid=865ad93e-090e-11ed-b1ee-> >

63d31b38b72a&u=a1aHR0cHM6Ly9zY2ktaHVlLnNILzEwLjExMDMvUGh5c1JldkIuMjguMTkyOA&ntb=1 >. Acesso em: 16, julho de 2022. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.

[35] SOUSA, L. F. R. T. **Desenvolvimento de metodologia e código computacional para a medida de espessura de revestimentos em metal por fluorescência de raios X**. 2016. 170f. Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia e Ciências, Instituto Politécnico, Nova Friburgo, 2016. Disponível em: < <https://www.btd.uerj.br:8443/handle/1/13694> >. Acesso em: 11, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 31.

[36] WIKIPÉDIA. **Foto de Wilhelm Conrad Röntgen**. Disponível em: < https://pt.wikipedia.org/wiki/Wilhelm_Conrad_R%C3%B6ntgen >. Acesso em: 12, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 31.

[37] WIKIPÉDIA. **Foto de Max Von Laue**. Disponível em: < https://pt.wikipedia.org/wiki/Max_von_Laue#:~:text=Max%20von%20Laue.%20Origem%3A%20Wikip%C3%A9dia%2C%20a%20enciclop%C3%A9dia%20livre >. Acesso em: 18, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 32.

[38] FONSECA FILHO, H. D.; LOPES, G. A. C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de difratometria de raios-X. **Estação Científica (UNIFAP)**, Macapá, v. 3, n. 1, p. 31-45, jan.-jun., 2013. Disponível em: < <https://periodicos.unifap.br/index.php/estacao/article/view/1127> >. Acesso em: 12, novembro de 2021. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 34.

[39] WIKIPÉDIA. **Foto de William Henry Bragg**. Disponível em: < https://pt.wikipedia.org/wiki/William_Henry_Bragg >. Acesso em: 18, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 32.

[40] WIKIPÉDIA. **Foto de William Lawrence Bragg**. Disponível em: < https://pt.wikipedia.org/wiki/William_Lawrence_Bragg >. Acesso em: 18, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 32.

[41] OLIVEIRA, M. J. **Caracterização de nanomateriais por difração de raios X**. 2011. 16p. Trabalho de Conclusão do Curso (Licenciatura em Ciências Naturais) – Universidade de Brasília, Faculdade UnB Planaltina, Brasília, 2011. Disponível em: < <https://bdm.unb.br/handle/10483/8164> >. Acesso em: 18, novembro de 2021. Citado 2 vezes na página 33.

[42] LIMA, S. C. **Estudo da técnica de difração de raios X**. 2006. 69p. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Física – Universidade Estadual de Feira de Santana, Departamento de Física, Feira de Santana, 2006. Disponível em: < <https://physika.info/site/documents/Lima2006.pdf> >. Acesso em: 19, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 34.

[43] RODRIGUES, F. L. **Construção de curvas tempo-temperatura-transformação para um aço supermartensítico através de DRX in-situ**. 2017. 33p. Projeto de Graduação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <

<http://repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10021543.pdf> >. Acesso em: 11, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 34.

[44] AMORIM, B. F. **Síntese e caracterização estrutural e magnética da ferrita de cálcio**. 2011. 71p. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada; Astrofísica e Cosmologia; Física da Ionosfera) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Física Teórica e Experimental, Programa de Pós-Graduação em Física, Natal, 2011. Disponível em: < <http://www.gnms.fisica.ufrn.br/teses-e-dissertacoes-port.html> >. Acesso em: 17, novembro de 2021. Citado 1 vez na página 34.

[45] LIMA, V. A. O. **Propriedades eletrônicas e magnéticas de filmes ultrafinos de $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$** . 2021. 138 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Física, Campina Grande, 2021. Citado 1 vez na página 34.

[46] SANTOS, C. M. F. **Quantificação de fases argilominerais em matérias-primas cerâmicas pelo método de Rietveld**. 2013. 152f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2013. Disponível em: < <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/122735> >. Acesso em: 07, julho de 2022. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 36.

[47] ALMEIDA, A. N. F. **Aplicação do método Rietveld para análise quantitativa e refinamento estrutural de agregados graúdos do Nordeste Brasileiro**. 2021. 106f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, João Pessoa, 2021. Disponível em: < <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/23035> >. Acesso em: 07, julho de 2022. Citado 1 vez na página 35.

[48] FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, P. R. C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. **Cerâmica**, v. 57, p. 281-287, 2011. Disponível em: < <https://www.scielo.br/j/ce/a/fxjL7X8RcdSXXKJBYmQJWJTs/abstract/?lang=pt> >. Acesso em: 07, julho de 2022. Citado 2 vezes na página 35.

[49] PADILHA, A. F. **Microscopia eletrônica de transmissão**. Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da EPUSP, p. 1-12, 2020. Citado 2 vezes na página 37.

[50] HINRICHES, R.; VASCONCELLOS, M. A. Z. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em baixo vácuo. In: HINRICHES, R. (Org.). **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, p. 93-106, 2014. Disponível em: < <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/107347/000919042.pdf?sequence=1> >. Acesso em: 04, julho de 2022. Citado 1 vez na página 38.

[51] ABREU, R. M. *et al.* Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) de resíduo de tiro. **Revista Militar De Ciência e Tecnologia**, v. 34, n. 3, p. 10-12, 2017. Disponível em: < <http://ebrevistas.eb.mil.br/CT/article/view/8670> >. Acesso em: 04, julho de 2022. Citado 1 vez na página 38.

[52] VEGARD, L. XV. Die Röntgenstrahlen im dienste der erforschung der materie. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 67, n. 1-6, p. 239-259, 1928. Citado 1 vez na página 41.

[53] SOUZA, J. A. **Simulações por dinâmica molecular de compostos do tipo ABO₃ (SrTiO₃ e CaTiO₃)**. 2009. 107f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Física, São Carlos, 2009. Disponível em: < <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/5016> >. Acesso em: 07, dezembro de 2021. Citado 1 vez na página 42.

[54] SILVA, T. A. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de TiO₂ modificado com nitrogênio e prata**. 2015. 118f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, 2015. Disponível em: < <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17446> >. Acesso em: 16, dezembro de 2021. Citado 1 vez na página 43.

[55] LI, M.-W. *et al.* Characterization of CoTiO₃ Nanocrystallites Prepared by Homogeneous Precipitation Method. **Journal of nano- and electronic physics**, v. 5, n. 3, p. 03022-1–03022-3, 2013. Citado 1 vez na página 46.

[56] LU, J. *et al.* Preparation of gas sensing CoTiO₃ nanocrystallites using EDTA as thechelatingagentina sol–gel process. **Ceramics International**, v. 41, p. 3714–3721, 2015. Citado 2 vezes na página 46.

[57] KIM, E. S.; JEON, C. J. Microwave dielectric properties of ATiO₃ (A = Ni, Mg, Co, Mn) ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 341–346, 2010. Citado 4 vezes na página 46.

[58] NAKAGOSHI, Y.; SUZUKI, Y. Pseudobrookite-type MgTi₂O₅ water purification filter with controlled particle morphology. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, n. 3, p. 334-338, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 63.

[59] KUMAR, T. S. *et al.* Enhanced Microwave Dielectric Properties of MgTiO₃ Ceramics Prepared by Mechanochemical Method. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 47, n. 2, p. 44-48, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 46 e 63.

[60] CRYOSYSTEMS, O. Crystallographica search-match. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 379-380, 1999. Citado 1 vez na página 47.

[61] JIANG, K. *et al.* Modification of the structural properties of NiTiO₃ materials by transition metal dopants: The dopant size effect. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 739, p. 393-400, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 48, 63 e 78.

[62] FUJIOKA, Y. *et al.* Raman Study of the Structural Distortion in the Ni_{1-x}Co_xTiO₃ Solid Solution. **Inorganic Chemistry**, p. A-I, July, 2016. Citado 1 vez na página 48.

- [63] LI, L.; DING, X.; LIAO, Q. Structure and properties analysis for low-loss (Mg_{1-x}Co_x)TiO₃ microwave dielectric materials prepared by reaction-sintering method. **Ceramics International**, v. 38, p. 1937–1941, 2012. Citado 6 vezes nas páginas 49, 58 e 59.
- [64] MOSCHOGIANNAKI, M. *et al.* Porous Co_xNi_{1-x}TiO₃ nanorods for solar photocatalytic degradation of ethyl paraben. **Journal of Materiomics**, v. 6, n. 4, p. 788-799, 2020. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352847820300265> >. Acesso em: 15, outubro de 2022. Citado 7 vezes nas páginas 54 e 55.
- [65] MURCIA-LÓPEZ, S. *et al.* Insights into the Performance of Co_xNi_{1-x}TiO₃ Solid Solutions as Photocatalysts for Sun-Driven Water Oxidation. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 46, p. 40290-40297, 2017. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.7b12994> >. Acesso em: 21, novembro de 2022. Citado 7 vezes nas páginas 54 e 70.
- [66] SHARMA, K.; BAHTEL, S. Effect of Co substitution on the structural, dielectric and reflection properties of MgTiO₃ solid solutions. **Materials Research Bulletin**, v. 157, p. 112037-1–112037-11, 2023. Citado 4 vezes nas páginas 58 e 59.
- [67] ZHOU, G.-W. *et al.* Preparation and Spectroscopic Characterization of Ilmenite-Type CoTiO₃ Nanoparticles. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 27, n. 3, p. 368-372, 2006. Citado 1 vez na página 62.
- [68] ZHANG, X. *et al.* Hydrothermal synthesis of perovskite-type MTiO₃ (M = Zn, Co, Ni)/TiO₂ nanotube arrays from an amorphous TiO₂ template. **CrystEngComm**, v. 16, p. 10280–10285, 2014. Citado 1 vez na página 62.
- [69] MAITRA, S.; MITRA, R.; NATH, T. K. Aqueous Mg-Ion based supercapacitor and bifunctional electro-catalyst of sol-gel derived MgTiO₃ nanoparticles. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 21, p. 1-11, 2021. Citado 2 vezes na página 63.
- [70] LIERMANN, H.-P.; DOWNS, R. T.; YANG, H. Site disorder revealed through Raman spectra from oriented single crystals: A case study on karoosite (MgTi₂O₅). **American Mineralogist**, v. 91, n. 5-6, p. 790-793, 2006. Citado 1 vez na página 63.
- [71] WANG, C.-H. *et al.* Assignment of Raman-active vibrational modes of MgTiO₃. **Journal of applied physics**, v. 104, p. 034112-1–034112-6, 2008. Citado 1 vez na página 63.
- [72] XIROUCHAKIS, D. *et al.* Termodinâmica e estabilidade do tipo pseudobrookite MgTi₂O₅ (karoosite). **American Mineralogist**, v. 87, p. 658-667, 2002. Citado 1 vez na página 78.