

ANÁLISE DA FORMAÇÃO DA FASE PEROVSKITA EM MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADA COM ÓXIDO DE CÁLCIO OBTIDA POR REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

S. L. Mineiro¹, M. C. A. Nono¹, J. M. K. Assis², H. B. Ferreira³

¹ Laboratório Associado de Sensores e Materiais
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Av dos Astronautas, 1758, Jardim da Granja - CEP: 12227-010, São José dos Campos-SP, Brasil

² Divisão de Materiais - Instituto de Aeronáutica e Espaço (AMR/IAE)

³ Engenharia de Materiais – ICT-UNIFESP/SJCampos-SP

e-mail: sergio.mineiro@inpe.br

RESUMO

A manganita de lantânio tem recebido grande interesse nos últimos anos devido as suas propriedades ótica, elétrica, magnética e de emissividade. Neste trabalho a manganita de lantânio foi obtida com dopagem de óxido de cálcio, com o objetivo de substituir parte de íons La^{3+} na estrutura perovskita por íons Ca^{2+} . Na preparação da composição $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ foram empregados quatro ciclos de processamento consistindo de mistura-homogeneização dos pós iniciais (La_2O_3 , CaCO_3 e MnO_2) em moinho de bolas seguido de tratamento térmico na temperatura de 1100 °C. A sinterização de amostras foi realizada nas temperaturas entre 1250 e 1350 °C. Como resultado foi verificado que a temperatura de calcinação teve influência na quantidade de fase perovskita formada e na ocorrência de fases secundárias. A microestrutura mais densa e a presença de poros ocorreram em decorrência do aumento da temperatura de sinterização e foi coerente com os valores de densidade relativa das cerâmicas estudadas.

Palavras-chave: manganita de lantânio, microestrutura, fase cristalina.

INTRODUÇÃO

A estrutura perovskita é uma das mais interessantes que existem, pertence a família ternária das estruturas cristalinas e tem fórmula ABX_3 . Possui um empacotamento denso de ânions X (preferencialmente oxigênio), com dois tipos de sítios, um

com coordenação seis e o outro com coordenação oito ou doze. Os sítios octaédricos podem conter pequenos cátions com estado de valência de oxidação um, dois, três, quatro, cinco ou seis, enquanto que nos sítios de coordenação oito ou doze, podem se localizar grandes cátions mono, di e trivalentes. Os componentes resultantes possuem uma ampla variedade de fórmulas químicas, propriedades e aplicações. Cada cátion A é cercado por doze ânions X numa coordenação dodecaédrica cúbica, e cada cátion B é cercado por seis ânions X, numa coordenação octaédrica. Cada ânion X é cercado por dois cátions do sítio B e quatro do sítio A ⁽¹⁾. As perovskitas podem cristalizar em todas as simetrias possíveis, desde cúbica (alta simetria) até triclinica (muito baixa simetria). O estudo de manganitas com estrutura perovskita que exibem efeito de magnetorresistência colossal, que é a propriedade de alguns materiais (principalmente óxidos com estrutura perovskita baseados em manganês) que lhes permite mudar consideravelmente a sua resistência elétrica em presença de um campo magnético, tem sido objeto de estudo nas últimas décadas, justificado pelas promissoras aplicações científicas e tecnológicas que esses materiais podem oferecer ⁽²⁾.

As manganitas perovskitas com fórmula geral $TAMnO_3$ com T sendo um elemento de terras raras como La, Nd, Pr; e A sendo um íon bivalente como por exemplo o Ca, Sr, Pb e o Ba, tem sido de considerável interesse recente devido as suas propriedades magnéticas e elétricas. Estes materiais podem ser utilizados como transdutores magnetorresistentes, sensores magnéticos, sistemas computacionais de memória e detectores infravermelhos. Essas propriedades podem ser melhoradas escolhendo-se os dopantes e sítios de substituição, rota de preparo e inserção de nanoestruturas ⁽³⁻⁵⁾. As manganitas de lantânio dopadas com cálcio, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (LCMO), exibem diversas propriedades magnéticas e de transporte, as quais dependentes da estequiometria e da estrutura dos materiais. As propriedades de interesse tecnológico desta cerâmica têm sido feitas pela dopagem do componente primário $LaMnO_3$, em que os sítios de La são substituídos por átomos de Ca na rede cristalina ^(6,7).

Neste trabalho foi estudada a manganita de lantânio dopada com cálcio, $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, obtida por reação de estado sólido. A preparação e as caracterizações do material foram realizadas com o objetivo de estudar a formação de fase cristalina de estrutura perovskita a partir dos óxidos precursores e a microestrutura sintetizada em função da temperatura empregada na produção das cerâmicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados pós de La_2O_3 (Vetec Química Fina Ltda) e MnO_2 (Sigma Aldrich) para a formação da manganita de lantânio e o pó de CaCO_3 como dopante (Dinâmica Química Contemporânea). A amostra policristalina de LCMO foi preparado pela rota convencional do estado sólido. Antes da etapa de mistura foi realizada a secagem dos pós. O CaCO_3 e MnO_2 foram mantidos em forno por três horas a 250 °C e o La_2O_3 mantido no forno por duas horas a 900 °C. A quantidade estequiométrica dos óxidos foram medidas e o processo de mistura dos óxidos foi feito por via úmida com álcool isopropílico em um moinho de bolas, utilizando velocidade de 200 rpm 20 minutos. Após o processo de mistura foi feita a secagem dos pós em estufa na temperatura de 100 °C pelo período de 1 h. Os pós foram então desaglomerados em uma peneira de malha 100 mesh e calcinados na temperatura de 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência de 6 h. C. As etapas de mistura, peneiramento e calcinação foram executadas por mais três vezes, para garantir uma melhor homogeneidade da mistura do pó. O pó obtido foi compactado com uma pressão uniaxial de 160 MPa e as amostras obtidas foram posteriormente prensadas isostaticamente a 300 MPa. Depois de prensadas, as amostras foram sinterizadas a 1250, 1300 e 1350 °C por seis horas. Foram estabelecidas diferentes temperaturas, para estudo da mudança da microestrutura em cada uma das temperaturas.

Na determinação da densidade das amostras sinterizadas foi utilizada a densidade pelo método de Arquimedes ⁽⁸⁾. A microestrutura das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, no microscópio Tescan Mira3, para observação de poros e tamanho da granulometria. No mesmo equipamento foi feita a espectroscopia por energia dispersiva de raios X para análise de composição das amostras. A técnica de difratometria de raios X para observação das estruturas cristalinas obtidas foi realizada no difratômetro de raios X da marca Panalytical modelo X'Pert. A identificação das fases presentes foi feita utilizando o programa X'Pert HighScore. A indexação dos picos observados nos difratogramas foi feita através de comparações com as fichas do JCPDS/ICDD presente no banco de dados do programa. As condições estabelecidas para a análise das amostras foram radiação $\text{CuK}\alpha$ obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de 2θ entre 10 e 90° e varredura com passo angular de 0,02° com tempo de exposi-

ção aproximado de 10 s. Foi utilizada a análise de Rietveld, utilizando o software GSAS ⁽⁹⁾ e a interface EXPGUI ⁽¹⁰⁾ para a quantificação das fases formadas e os respectivos valores dos parâmetros de rede.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização por difração de raios X dos quatro ciclos de mistura seguida de calcinação do pó LCMO pode ser visualizada na Figura 1. A partir do difratograma da amostra de pó da mistura precursora, somente processada em moinho, pode-se observar a evolução progressiva de fase perovskita. No primeiro ciclo de processamento é observado o início da formação da fase perovskita com o surgimento dos picos característicos desta fase, posicionados em conformidade com o padrão LCMO inserido no gráfico (linhas verticais na base do eixo 2θ). O padrão LCMO é baseado nas fichas ICDD 01-089-8078 ($\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$) e ICDD 01-089-6933 ($\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$), ambas de estrutura ortorrômbica, com ângulo de incidência dos raios X e intensidades muito semelhantes, mas com composições químicas ligeiramente diferentes. Também podem ser vistos picos de intensidades reduzidas, mais evidentes entre 25 e 30°, que são relacionados a compostos ricos em manganês e lantânio, mostrados na Tabela 1, que ainda não reagiram para a constituição da estrutura perovskita. No final do segundo ciclo de processamento ocorreu a quase totalidade da formação da estrutura perovskita ortorrômbica, com a quantificação atingindo 98,5 % somadas as fases ($\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$) e ($\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$). No terceiro ciclo de mistura e tratamento térmico em 1100 °C por 6 h não são visíveis os picos relacionados à fase $\text{La}_{0,88}\text{MnO}_{2,92}$, fase somente detectada na análise pelo método de Rietveld. A formação da fase ortorrômbica foi quantificada em 99,5 %. Ao final das etapas adotadas de preparação do pó ocorreu a obtenção de um material monofásico de composição $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$, com todos os picos identificados com a fase manganita. A análise dos dados indicou que à medida que a amostra do pó de manganita de lantânio passou pelos quatro processamentos ocorreu um aumento da composição $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$ em função da diminuição da composição $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (Tabela 1). O refinamento pelo método de Rietveld resultou em um melhor ajuste dos perfis de difratometria da amostra final com os parâmetros cristalográficos da fase ortorrômbica $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$. Embora não exista uma diferença pronunciada nesta composição em relação à estequiometria teórica $\text{La}_{0,7} + \text{Ca}_{0,3}$ pretendida pode ter ocorrido uma pequena perda de lantânio no material.

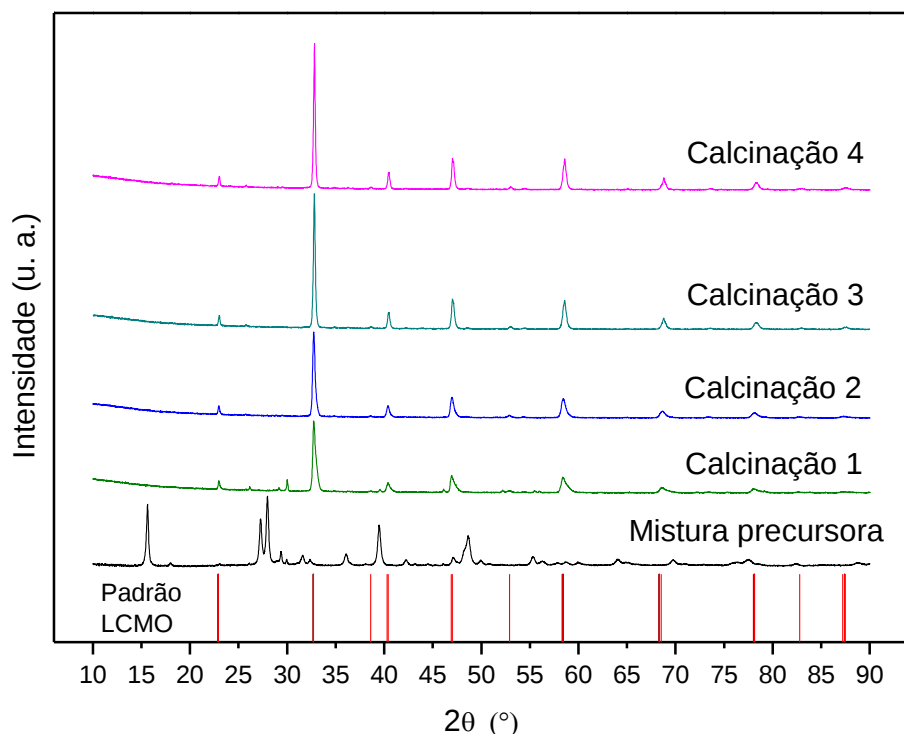


Figura 1. Difrátogramas de raios X do pó LCMO em função dos ciclos de calcinação.

Tabela 1. Resultados da análise de fases para cada ciclo de calcinação da cerâmica LCMO e os respectivos parâmetros de refinamento.

Resultados Rietveld	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
La ₂ O ₃ (%)	5,04	-	-	-
La _{0,88} MnO _{2,92} (%)	0,32	1,34	0,51	-
(La _{0,667} Ca _{0,333}) (MnO ₃) (%)	37,55	65,82	95,73	100,00
(La _{0,7} Ca _{0,3}) (MnO ₃) (%)	56,94	32,70	3,76	-
La(OH) ₃ (%)	0,15	0,14	-	-
Rwp (%)	4,39	5,51	5,35	5,49
RB (%)	13,27	13,29	12,38	10,76
χ^2	1,299	1,611	1,104	1,044

Na Figura 2 são mostradas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos após o ciclo 1 e o ciclo 4 de processamento. As partículas que formam o pó LCMO do ciclo 1 possuem tamanhos abaixo de 2 μm , enquanto que o pó produzido no quarto ciclo de processamento é constituído por partículas com tamanhos situados entre 1 e 3 μm . Nas micrografias pode ser observado que os ambos os pós são formados por aglomerados de partículas não uniformes. Os aglomerados possuem tamanhos variados se distribuindo entre a faixa de 5 a 40 μm .

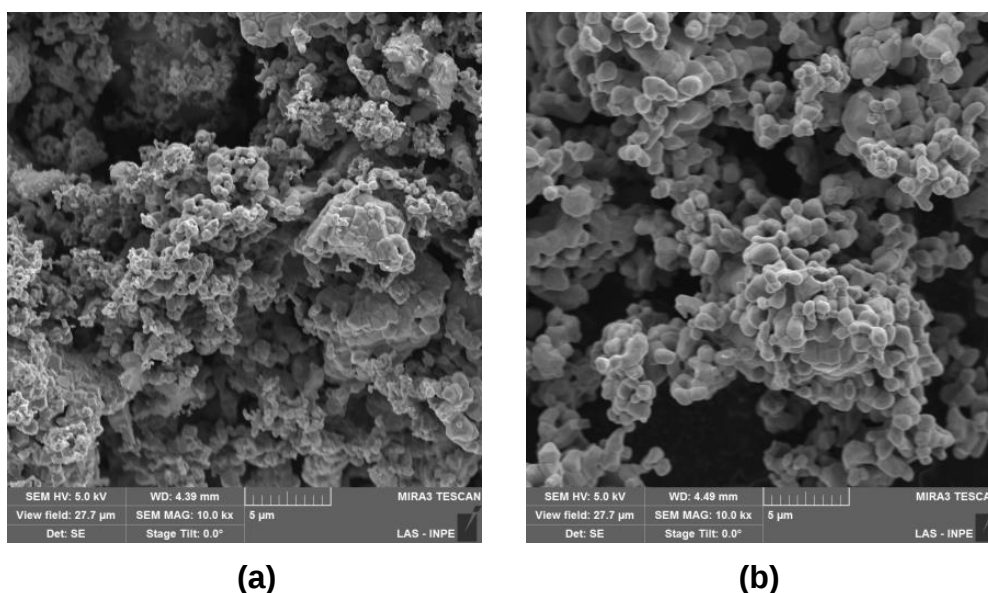


Figura 2. Micrografias do pó LCMO após o ciclo 1 (a) e o ciclo 4 (b) de processamento.

A caracterização por difração de raios X das cerâmicas LCMO sinterizadas nas três temperaturas utilizadas pode ser visualizada na Figura 3. Observa-se que os picos da fase LCMO das amostras aparecem nos difratogramas com alta cristalinidade, indício da eficácia dos parâmetros de tempo e de temperatura empregados. O padrão da estrutura cristalina ortorrômbica observada nos pós se manteve nas amostras cerâmicas. Comparando-se os gráficos de difratometria pode ser observado que a amostra sinterizada em 1350 °C apresentou picos não observados nas amostras sinterizadas em menor temperatura, especialmente os compreendidos entre 26 e 30°. Estes três picos mais visíveis não pertencem a fase perovskita e estão associados a composições com alto teores de Mn e La.

A formação da fase Mn pode ter ocorrido devido à ausência de íons La, provocando alterações no arranjo ABO_3 da estrutura perovskita, ou devido à concentração relativa do íon Mn presente no material exceder os limites de solubilidade da fase perovskita e não ser inserido em sua estrutura, tornando-se segregado sob a forma de Mn_3O_4 e/ou Mn_5O_8 ⁽¹¹⁾. Análises de EDX apontaram, apesar do aspecto semi-quantitativo de sua caracterização, que houve uma redução de 5 % na concentração de La e um aumento de 5 % de Mn, valores representando a média de três áreas analisadas da cerâmica sinterizada em 1350 °C. A alteração dos teores dos elemen-

tos La e Mn aliada à temperatura mais alta de sinterização pode ter favorecido a formação destas fases secundárias na cerâmica.

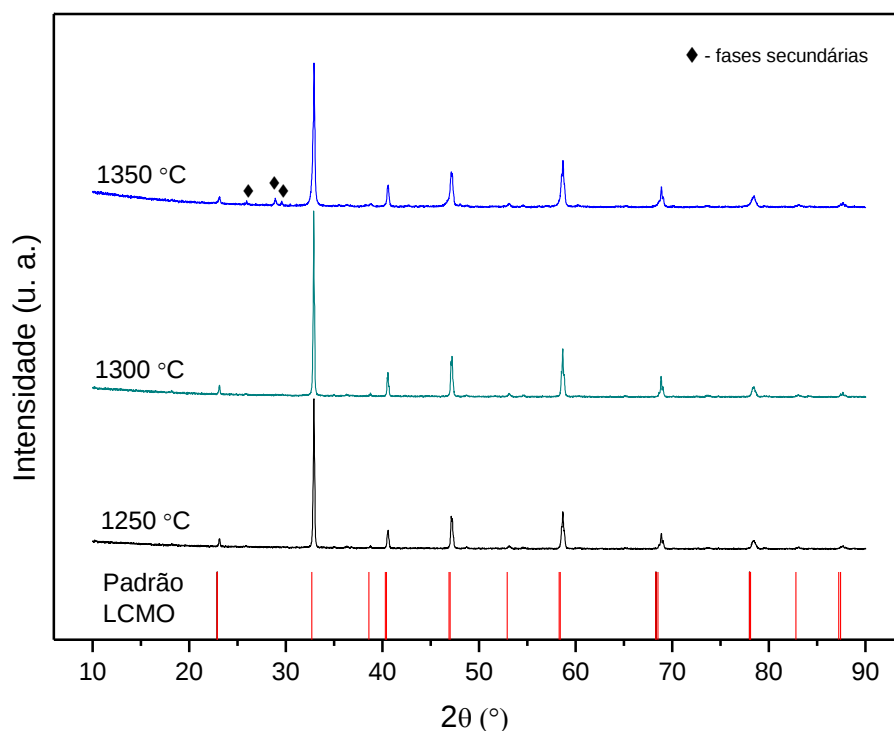


Figura 3. Difrátogramas de raios X das cerâmicas LCMO sinterizadas em diferentes temperaturas. O padrão LCMO é referente estrutura perovskita ortorrômica.

Através do tratamento dos dados de difratometria com os programas GSAS e EXPGUI foi possível ter informação quanto aos parâmetros de estrutura cristalina das cerâmicas sinterizadas. Os valores dos parâmetros de rede da composição $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$ observada nas cerâmicas é apresentado na Tabela 2. Os dados estruturais obtidos são compatíveis com os dados utilizados como padrão.

Tabela 2. Parâmetros de rede e resultados da análise de Rietveld da cerâmica LCMO sinterizada em diferentes temperaturas.

Amostra	$\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$ (%)	Parâmetros de rede (Å)			V_{unit} (Å ³)	Rwp (%)	RB (%)	χ^2
		a	b	c				
1250 °C	100	5,4740	5,4575	7,7119	230,390	7,04	8,52	1,310
1300 °C	100	5,4738	5,4579	7,7131	230,432	6,78	8,08	1,169
1350 °C	87	5,4761	5,4601	7,7144	230,662	6,49	14,49	2,106
LCMO *	-	5,4717	5,4569	7,7112	230,250	-	-	-

* Padrão referente à ficha ICDD 01-089-6933 da composição $\text{La}_{0,667}\text{Ca}_{0,333}\text{MnO}_3$

As imagens da superfície como sinterizada das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com cálcio estão dispostas na Figura 4. A amostra sinterizada em 1250 °C apresentou uma granulometria bem definida, com morfologia aproximada ao formato equiaxial e tamanhos de grãos compreendidos na faixa entre 1 a 2,5 µm, mas também sendo observados grãos com até 4 µm. A amostra sinterizada em 1300 °C apresentou a maior parte de sua granulometria com tamanhos entre 2 e 3 µm, enquanto que a amostra tratada termicamente na temperatura de 1350 °C tem grãos acima de 5 µm, sendo observados grãos na microestrutura de até 7 µm. A amostra processada na temperatura de sinterização de 1350 °C (Fig. 4c) apresentou a microestrutura mais densificada em relação à amostra sinterizada em 1300 °C. Portanto, a comparação entre as microestruturas indicou que o aumento de temperatura de sinterização favoreceu a sua densificação e o natural aumento da granulometria.

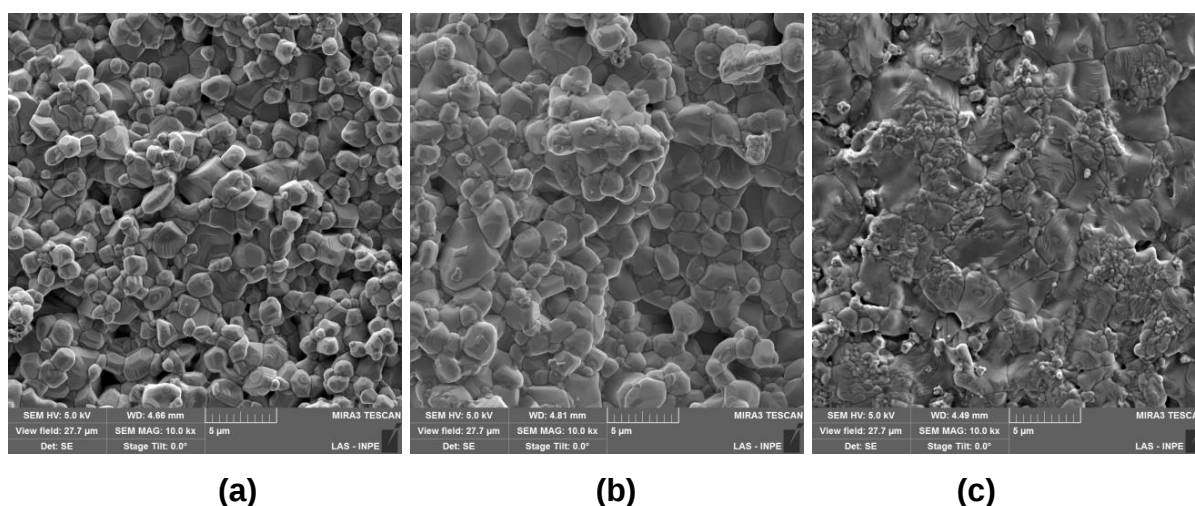


Figura 4. Micrografias da cerâmica LCMO sinterizada em 1250 °C (a), 1300 °C (b) e 1350 °C (c).

As microestruturas apresentadas na Figura 5 representam a superfície de fratura das amostras, nas quais pode ser comparada a porosidade residual das cerâmicas sinterizadas. Nestas amostras, a quantidade de poros foi reduzida com o acréscimo na temperatura de sinterização. A amostra sinterizada em 1250 °C (Fig. 5a) apresentou uma microestrutura com alto grau de porosidade, com os poros localizados entre as regiões densificadas. A amostra sinterizada em 1300 °C apresentou sua microestrutura semelhante a amostra sinterizada em 1250 °C, porém, comparando-se as duas microestruturas, é observada uma diminuição da porosidade (Fig.

5b). Na amostra sinterizada na maior temperatura estudada, em 1350 °C (Figura 5c), a microestrutura apresentou densificação com menor porosidade do que as amostras sinterizadas em temperaturas mais baixas. Quanto ao tamanho dos poros, em comum as microestruturas apresentaram poros distribuídos na faixa de tamanhos aproximados entre 1 a 3 μm , embora possam ser observados poros com tamanhos maiores do que os descritos, da ordem de até 9 μm . A porosidade e o grau de densificação observados nas microestruturas são coerentes com as medidas de densidade relativa das cerâmicas, que apresentaram os valores de 90,5 %, para a cerâmica sinterizada em 1250 °C e de aproximadamente 95,0 % para as cerâmicas sinterizadas em 1300 e 1350 °C.

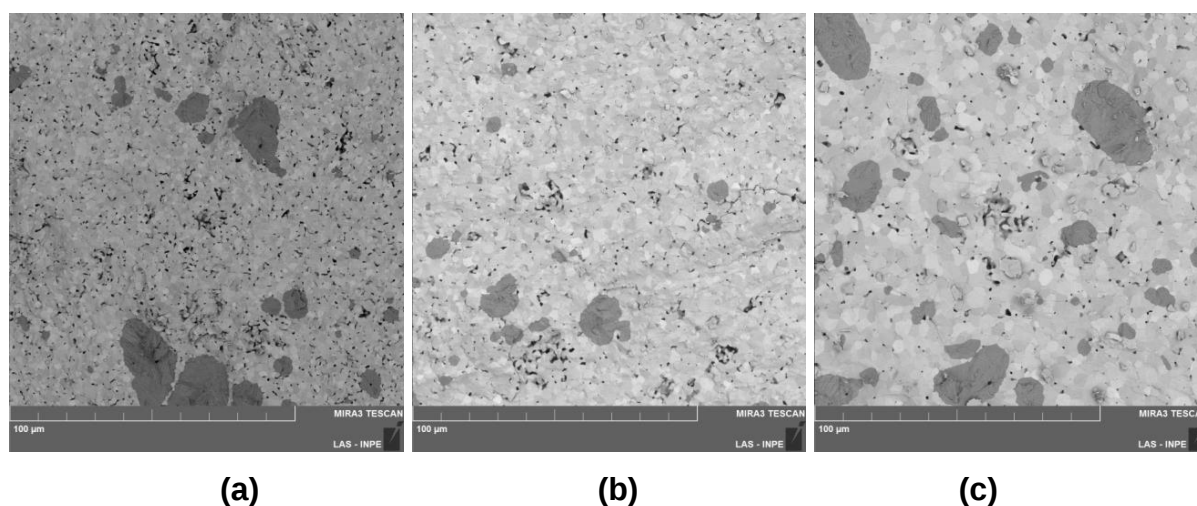


Figura 5. Micrografias da superfície de fratura da cerâmica LCMO sinterizada em 1250 °C (a), 1300 °C (b) e 1350 °C (c).

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a formação da fase perovskita em um pó de manganita de lantânio dopada com cálcio produzido pelo método da reação no estado sólido. A técnica de difratometria de raios X possibilitou a identificação e o acompanhamento da transformação das fases dos materiais precursores e das fases intermediárias formadas nos ciclos de calcinação adotados para o processamento do pó e o método de Rietveld permitiu a quantificação e a correta identificação destas fases. No quarto e último ciclo de processamento do pó, que incluiu uma etapa de mistura em moinho de bolas seguida de tratamento térmico em 1100 °C por 6 h igual-

mente realizada nos ciclos anteriores, a estrutura perovsquita ortorrômbica foi obtida de forma majoritária, demonstrando que as condições de processamento utilizadas foram eficazes. Na etapa de sinterização do pó obtido, na qual foram empregadas três temperaturas de sinterização, as cerâmicas LCMO mantiveram a fase perovsquita ortorrômbica. Apenas na cerâmica sinterizada na temperatura máxima de 1350 °C foram identificadas fases secundárias. A quantidade e o tamanho dos poros presentes na microestrutura foram influenciados pelo aumento da temperatura de sinterização. A microestrutura mais densa em decorrência do aumento da temperatura de sinterização é coerente com os valores de densidade relativa medidos para as amostras LCMO.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq pelo recurso destinado para o desenvolvimento do projeto e FAPESP pelo auxílio financeiro para a participação no 60° CBC.

REFERÊNCIAS

- [1] MOURE, C.; PENA, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 43, p. 123-148, 2015.
- [2] CHIHOU, R.; AMIRA, A.; MAHAMDI, N.; ALTINTAS, S. P.; VARILCI, A.; TERZIOGLU, C. Magnetoresistive properties of cerium doped La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganites. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2016.
- [3] CHERIF, B.; RAHMOUNI, H.; SMARI, M.; DHAHRI, E.; MOUTIA, N.; KHIROUNI, K. Transport properties of silver–calcium doped lanthanum manganite. *Physica B*, v. 457, p. 240-244, 2015.
- [4] MAKNI-CHAKROUN, J.; CHEIKHROUHO-KOUBAA, W.; KOUBAA, M.; CHEIKHROUHO, A. Impact of a small amount of vacancy in both lanthanum and calcium on the physical properties of nanocrystalline La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganite. *Journal of Alloys and Compounds*, v.650, p. 421-429, 2015.
- [5] RAHMOUNI, H.; CHERIF, B.; SMARI, M.; DHAHRI, E.; MOUTIA, N.; KHIROUNI, K. Effect of exceeding the concentration limit of solubility of silver in perovskites on

the dielectric and electric properties of half doped lanthanum–calcium manganite. *Physica B: Condensed Matter*, v. 473, p. 1-6, 2015.

[6] ZHANG, Y. B.; LI, S.; HING, P.; SUN, C. Q.; GAO, W.; DOU, S. X. Thermal transition behavior of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ oxides. *Solid State Communications*, v. 120, p. 107-112, 2001.

[7] TAN, W. S.; WU, H. P.; DENG, K. M.; WU, X. S.; JIA, Q. J.; GAO, J. Studies on strain relaxation and in-plane orientation of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ film by grazing incidence X-ray diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 491, p. 545-549, 2010.

[8] Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. (ASTM C20-00). West Coshohocken, PA: ASTM, p. 1-3, 2010.

[9] LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General structure analysis system (GSAS). Los Álamos Neutron Science Center – LANSCE, Los Álamos - NM, 2001.

[10] TOBY, B. H. EXPEGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, p. 210-221, 2001.

[11] SOUZA, P. M. F. Cerâmicos magnetoresistivos à base de manganês - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. 2010, 77p. (Dissertação em Ciência e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro - Universidade de Aveiro.

ANALYSIS OF THE PEROVSKITE PHASE FORMATION IN LANTHANUM MANGANITE DOPED WITH CALCIUM OXIDE OBTAINED BY SOLID STATE REACTION

ABSTRACT

Lanthanum manganite has received considerable interest in recent years because of their optical, electrical, magnetic and emissivity properties. In this work lanthanum manganite was obtained by doping with calcium oxide, with the aim of replacing part of La^{3+} ions in the perovskite structure by Ca^{2+} ions. In preparing of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ composition four processing cycles were employed, consisting of mixing-homogenization of initial oxides (La_2O_3 , CaCO_3 and MnO_2) in ball mill followed by thermal treatment at 1000 °C. The sintering of the samples was performed at temperatures between 1250 and 1350 °C. As a result, it was verified that the calcination temperature influenced the amount of perovskite phase formed and the occurrence

of secondary phases. The denser microstructure and the presence of pores occurred as a consequence of increasing in sintering temperature and were consistent with relative density values of the ceramics studied.

Keywords: Lanthanum manganite, microstructure, crystalline phase.