



X Encontro de Modelagem Computacional

Instituto Politécnico/UERJ
Nova Friburgo, RJ, Brasil
21 a 23 de novembro de 2007

ISBN 978-85-85769-35-2

ANÁLISE MICROESTRUTURAL COM O REFINAMENTO DE RIETVELD DE AMOSTRAS DE BaTiO₃ PRODUZIDAS PELA SÍNTESE DE REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Jorge Correa de Araújo – jcaraujo@iprj.uerj.br

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, FFP
24435-000, São Gonçalo, RJ, Brasil.

Elizabeth Lima Moreira – beth@cbpf.br

Valéria Conde Alves Moraes – conde@cbpf.br

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF/MCT
22290-180, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Mônica Calixto de Andrade – mcalixto@iprj.uerj.br

Fernando Reizzel Pereira – freizzel@iprj.uerj.br

Joaquim Teixeira de Assis – joaquim@iprj.uerj.br

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico
972825 – 28630-050 – Nova Friburgo, RJ, Brasil

Resumo. Nanocristalitos de titanato de bário foram sintetizados através de reação em estado sólido com temperaturas a partir de 700 °C. O refinamento dos dados de difração de raios-X das amostras analisadas pelo método de Rietveld baseado na estrutura da perovskita com simetria tetragonal mostrou-se adequado devido aos bons índices de concordância. Os resultados mostraram uma contração dos parâmetros *a* e *b* e expansão do parâmetro *c* da célula unitária com o aumento da temperatura. Para a modelagem do padrão de difração de raios-X do titanato de bário foi utilizada uma função Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt. Foram estimados os tamanhos médios de cristalito e o parâmetro de micro-deformação máxima média. O método de Rietveld mostrou-se eficaz no estudo da influência da temperatura na análise microestrutural do titanato de bário. A análise térmica da mistura reacional mostra a existência de picos endotérmicos indicando a formação do BaTiO₃ em temperaturas relativamente baixas para a reação no estado sólido.

Palavras-chave: titanato de bário, método de Rietveld, reação no estado sólido.

1. INTRODUÇÃO

O titanato de bário é um material amplamente empregado na eletrônica por causa das suas propriedades ferroelétricas (Suzuki, 2006). O titanato de bário (BaTiO₃) constitui uma classe de material do tipo perovskita (ABO₃), usado amplamente na produção de capacitores cerâmicos, na eletro-ótica e eletromecânica, sendo um dos materiais ferroelétrico mais comuns, com ampla faixa de propriedade ferroelétrica, tais como polarização espontânea e elevada constante dielétrica (Won, 2007). O titanato de bário também tem sido avaliado para

ser um material com aplicações piezoelétricas (Won, 2007; Brankovic, 2005), como transdutores.

O índice de tetragonalidade ($=c/a$) ou grau de ferroeletricidade é um parâmetro importante no estudo do titanato de bário. O uso do pó de titanato de bário com elevado índice de tetragonalidade é indicativo de propriedades dielétricas favoráveis. Ao lado do índice de tetragonalidade, um outro parâmetro útil que pode ser obtido pelos valores de difração de raios-X é o fator k , o qual é definido como a razão da intensidade do pico referente ao plano (200), h_1 e a intensidade da depressão do plano (002), h_2 (h_1/h_2) da fase tetragonal. O fator k indica a razão relativa da fase tetragonal com a não tetragonal, como fase cúbica. Usado geralmente na indústria com o objetivo de caracterização do pó de titanato de bário. Constatou-se que a elevada tetragonalidade resulta em alta constante dielétrica da peça sinterizada, e o elevado fator k do pó é necessário para proporcionar um menor crescimento do grão durante o processo de sinterização (Kwon, 2007).

Nos últimos anos, uma variedade de métodos químicos têm sido pesquisados para preparar pó de titanato de bário finos e fracamente aglomerados, como síntese hidrotérmica, precipitação com oxalato, procedimento sol-gel, etc. Entretanto, a maioria destes métodos produz principalmente fase cúbica e baixa densidade das peças devido aos grupos hidroxilas contidos na rede (Won, 2007), como também pode propiciar a formação de tamanhos de grão muito pequeno, que é desfavorável para as propriedades piezoelétricas (Setasuwon, 2005), logo se torna interessante consolidar as pesquisas com a modificação do processo tradicional, isto é, reação no estado sólido.

Neste trabalho foi utilizado o processo tradicional de síntese de reação no estado sólido, com moagem controlada, em recipiente e corpo moedor estável para preparar pó de titanato de bário com baixo custo, calcinado durante 4 horas em temperaturas variando de 700 a 1150°C. Para obter uma caracterização rigorosa da microestrutura aplicou-se a técnica de difração de raios-X com refinamento de Rietveld em conjunto com um modelo funcional apropriado para descrever os alargamentos das linhas de difração, que permite obter informações como parâmetros de rede, índice de tetragonalidade, tamanho do cristalito e tensão de deformação. Os resultados do refinamento dos dados de difração de raios-X das amostras analisadas mostraram uma forte relação entre os parâmetros da estrutura fina com a temperatura.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação do titanato de bário

Em um recipiente de teflon, com volume em torno de 200 mL foram adicionados $BaCO_3$ e TiO_2 nas quantidades estequiométricas, 50 mL de álcool etílico absoluto e 80 cilindros de zircônia com 4 mm de diâmetro como corpo moedor. Após moagem durante 8h a mistura foi seca à 80°C, desagregada e calcinada. A calcinação foi realizada nas temperaturas de 700, 800, 900, 1000 e 1150°C, com duração de 4 horas.

2.2 Caracterização do pó

A mistura reacional foi submetida à análise térmica (TGA/DTA). Estas análises foram realizadas no equipamento Shimadzu TA-50WSI para realizar a análise termogravimétrica (TGA) e Shimadzu DTA-50 para realizar a análise termodiferencial numa taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até temperatura de 1100°C.

As amostras calcinadas em diferentes temperaturas foram caracterizadas quanto à fase e estrutura cristalina. As análises de raios-X foram realizadas no CBPF/MCT em equipamento X' PERT PRO da Panalytical com geometria Bragg-Brentano, anodo de Cu K α 40kV, 40 mA com monocromador de grafite. O padrão de difração do pó foi registrado no intervalo $2\theta = 20/80^\circ$ com taxa de $0,02^\circ/5s$. O pó foi caracterizado por análise microestrutural isotrópica através do refinamento pelo método de Rietveld dos dados da difração de raios-X pelo programa FullProf (Rodriguez, 2005).

2.3 Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

Os padrões de DRX experimentais nas diferentes temperaturas foram analisados utilizando os parâmetros da ficha referência ICSD 99737. Durante o refinamento foram excluídas as regiões 2θ variando de $26,7^\circ$ a $27,7^\circ$ e $53,9^\circ$ a $54,4^\circ$ das amostras calcinadas a 800 e 900°C por conterem traços de matéria-prima reacional. Para descrever a função de resolução instrumental foi utilizada amostra de LaB $_6$ (Aldrich pó < 10 μ m, 99%) como referência.

A análise de Rietveld (1967) consiste no ajuste dos dados de difração por um modelo matemático fenomenológico, que utiliza o método dos mínimos quadrados visando à minimização do resíduo R_Y , dado pela Eq. (1).

$$R_Y(x) = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

onde y_i e y_{ci} são respectivamente as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo passo (na escala 2θ), w_i é um fator de peso da distribuição e x é o vetor n – dimensional cujas coordenadas são os parâmetros do modelo y_i^{calc} a serem refinados. O programa Fullprof (Rodriguez, 2005) utiliza o algoritmo de Gauss-Newton para a minimização do resíduo $R_Y(x)$ que será descrito a seguir.

Observe que a função teórica y_i^{calc} é não linear, desse modo é preciso “lineariza-la”, o que pode ser feito por meio de uma expansão em série de Taylor até a ordem 1. O desenvolvimento de y_i^{calc} em série de Taylor deve ser em torno de um vetor de parâmetros α_0 próximo da estrutura cristalina da amostra material. Para que a eq (1) tenha um mínimo é necessário que o gradiente de $R_Y(x)$ seja zero, isto é:

$$\left[\frac{\partial R_Y}{\partial \alpha_0} \right] = 0 \quad (2)$$

São obtidas então n dessas equações com n incógnitas de “novos parâmetros”, δ_{α_0} originando um sistema do tipo

$$A \delta_{\alpha_0} = b \quad (3)$$

onde cada elemento típico das matrizes A e b é dado por

$$A_{kl} = \sum_i w_i \frac{\partial y_i^{calc}(\alpha_0^T)}{\partial \alpha_k} \times \frac{\partial y_i^{calc}(\alpha_0^T)}{\partial \alpha_l} \quad (4)$$

$$b_k = \sum_i w_i (y_i - y_i^{calc}) \times \frac{\partial y_i^{calc}(\alpha_0^T)}{\partial \alpha_k} \quad (5)$$

Resolvendo o sistema (11), obtém-se um novo conjunto de parâmetros dado por

$$\delta_{\alpha_1} = \delta_{\alpha_0} + \alpha_0^T \quad (6)$$

Esse novo conjunto de parâmetros é então utilizado em um novo ciclo de refinamento, até que a convergência seja alcançada, isto é, quando

$$|\alpha_j^k - \alpha_j^{k-1}| < \sigma_j \varepsilon \quad (7)$$

para todos os parâmetros α_j . Mais detalhes sobre o desenvolvimento matemático do método de Rietveld pode ser visto no livro “The Rietveld Method” (Young, 1993).

O modelo fenomenológico usado para descrever o perfil de uma amostra policristalina, corrigido o ruído de fundo, é baseado na Eq. 8.

$$y_i = \sum w_{ik} S_k^2 \quad (8)$$

S_k contém as informações estruturais e w_{ik} descreve o perfil da k -ésima reflexão que contribui para a intensidade no ponto i . O termo não estrutural da Eq.(2) é dado pela Eq. 3 (Thompson, 1987).

$$w_{ik} = t j_k L_k f_{ik} \Delta_{ik} 2\theta \quad (9)$$

Nessa expressão t é o passo do intervalo, j_k é o fator de multiplicidade, L_k é o fator Lorentz de polarização e $f_{ik}(\Delta 2\theta_{ik})$ é a função que descreve a forma do perfil de difração.

A função de perfil usada para descrever os alargamentos das reflexões dos dados de difração das amostras BaTiO₃ e do padrão LaB₆ foi a Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt, também conhecida como TCH (Thompson, 1987) e no programa é definida pela Eq. (10).

$$TCHZ(x) = nL(x) + (1 - n)G(x) \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (10)$$

Sendo que $L(x)$ e $G(x)$ são as funções Lorentziana e Gaussiana, já normalizadas na unidade de área. O parâmetro de forma de perfil η é calculado pelo método de Young (1993). A Tabela 1 indica a proporção das contribuições da Eq.(104) para a largura a meia altura ($2w$).

Tabela 1 – Parâmetros da função de resolução instrumental do material padrão LaB₆

Ux10 ⁴	-Vx10 ⁴	Vx10 ⁴	Xx10 ⁴	Z	R _{wp} (%)
79,1(52)	157,4(93)	105,3(38)	315,7(48)	0,0	16,6

A largura $2w$ da linha experimental do perfil da difração é calculada por meio de um polinômio do quinto grau nas variáveis $2w_L$ e $2w_G$ onde os alargamentos Gaussianos e Lorentzianos são dados pelas Eq. (11) e (12).

$$2w_G^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + I_G \left(\frac{1}{\cos^2(\theta)} \right) \quad (11)$$

$$2w_L = X \tan(\theta) + \frac{Y}{\cos(\theta)} \quad (12)$$

Os parâmetros U e X contribuem para a medida dos alargamentos isotrópicos das linhas de reflexão se devido aos efeitos das micro-deformações. Analogamente os parâmetros I_G e Y dão as contribuições decorrentes do efeito dos tamanhos dos cristalitos. Os parâmetros V e W indicam as medidas das contribuições dos efeitos instrumentais. Todos esses parâmetros são refináveis. Uma vez obtida a largura $2w$ e o parâmetro η no arquivo de saída, as larguras integrais β são calculadas (em rad) pela expressão Eq. (13).

$$\beta^{TCHZ} = \frac{\pi w}{\left[(\eta + (1-\eta)(\pi \ln 2)^{1/2} (\cos^{-1} \theta) (\frac{\pi}{180})) \right]} \quad (13)$$

O parâmetros mais usados para avaliar o ajuste entre y_i e y_{ci} em cada passo e as intensidades integradas são definidos pelas Eq. (14), (15) e (16).

$$R_{WP} = \left(\frac{\sum (w_i (y_i - y_{ci})^2)}{\sum (w_i y_i^2)} \right)^{0.5} \quad (14)$$

$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{cal,h}|}{\sum_h |I_{cal,h}|} \quad (15)$$

$$R_F = 100 \frac{\sum_h |F_{obs,h} - F_{cal,h}|}{\sum_h |F_{cal,h}|} \quad (16)$$

Para a análise da microestrutura das amostras de titanato de bário foi usada uma amostra policristalina de LaB_6 , cujos dados de difração foram refinados também com a função TCH para obter os parâmetros dos alargamentos dos perfis de natureza instrumental. Esse procedimento é considerado fundamental quando se deseja obter informações sobre a microestrutura da amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 1 apresenta os padrões de DRX nas diferentes temperaturas de síntese confirmando a formação de titanato de bário a partir de 700°C. Cabe ressaltar a presença de

carbonato de bário residual com maior intensidade na amostra de 700°C, avaliada somente para verificação qualitativa da formação de titanato de bário. Nas temperaturas 800°C e 900°C, já pode ser observada a predominância da fase tetragonal referente ao titanato de bário, embora com posições de Bragg características de carbonato de bário e dióxido de titânio de indicativos de reação no estado sólido incompleta. A partir de 1000°C observa-se apenas a formação de uma única fase.

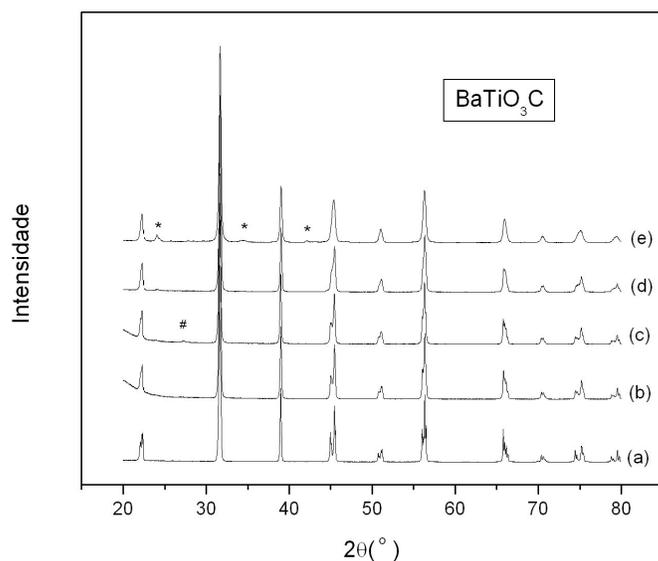


Figura 1 - Padrão de DRX nas diferentes temperaturas de calcinação; (a) 1150°C; (b) 1000°C; (c) 900°C (d) 800°C (e) 700°C. Os símbolos * e # mostram os picos referentes ao carbonato de bário e ao dióxido de titânio, respectivamente.

Os índices de refinamento, R_F , R_B e R_{WP} , encontrados na Tabela 2 podem ser considerados satisfatórios, indicando uma boa concordância entre os perfis observados e calculados.

A Fig. 2 mostra os padrões de DRX observados, calculados e as diferenças obtidas pelo refinamento de Rietveld para todas as amostras.

Tabela 2 – Parâmetros da estrutura cristalina calculada com refinamento pelo método de Rietveld nas diferentes temperaturas e os fatores de concordância.

Temperatura (°C)	a, b (Å)	C (Å)	Volume (Å ³)	c/a	L (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$	R_F (%)	R_{Bragg} (%)	R_{WP} (%)
1150	3,993687± 0,000059	4,034535± 0,000061	64,3490	1,010	152,7	2,54	2,84	4,29	16,60
1000	3,995086± 0,000078	4,029830± 0,000082	64,3182	1,008	100,9	7,97	1,83	2,44	13,50
900	3,995859± 0,000082	4,028813± 0,000087	64,3276	1,008	87,0	10,78	1,31	2,17	12,60
800	3,998616 ± 0,000094	4,026949 ± 0,000101	64,3870	1,007	70,4	12,47	2,01	3,19	12,30

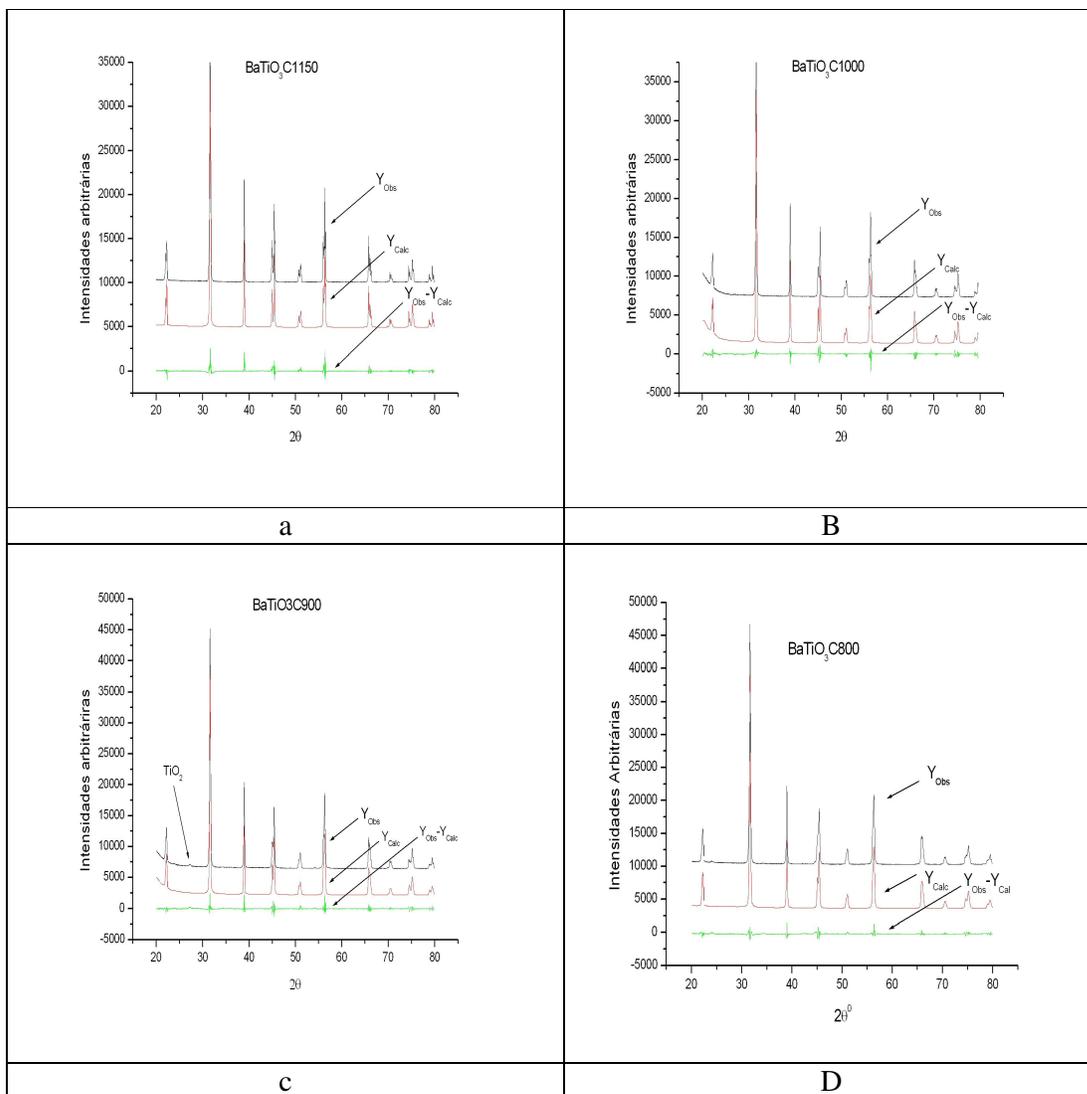


Figura 2– Os padrões de DRX com o refinamento pelo método de Rietveld em diferentes temperaturas (a) 1150°C, (b) 1000°C, (c) 900°C e (d) 800°C.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostraram também a relação da estrutura cristalina do material sintetizado com a temperatura de síntese. Estes resultados foram melhores avaliados com gráficos.

Na Fig. 3 pode-se observar como os parâmetros de rede foram influenciados pela variação da temperatura. Verificou-se um aumento do parâmetro c da célula e uma diminuição dos parâmetros a e b com o aumento da temperatura. O volume da célula diminuiu com o aumento da temperatura até 1000°C, entretanto, inverteu este comportamento na temperatura de 1150°C. A contração de volume pode estar associado às reações endotérmicas, e a inversão da tendência com a reação exotérmica da reação no estado sólido, com alguma diferença de temperatura (Templeton, 1959).

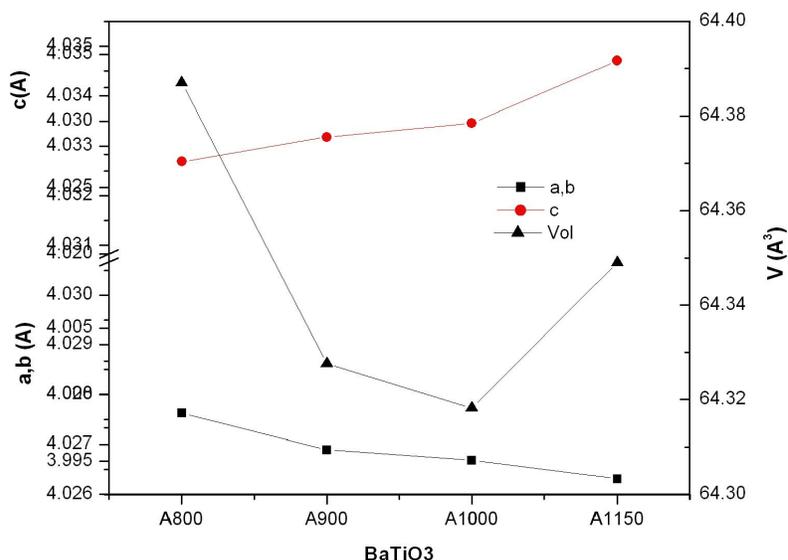


Figura 3– Variação dos parâmetros da rede cristalina com o aumento da temperatura de calcinação.

Na Tabela 2 observa-se que o maior índice de tetragonalidade foi de 1,01 para o maior tamanho de cristalito, e que nas temperaturas menores, este índice também favorece a produção de cerâmicas com alta constante dielétrica (Suzuki, 2006). Pode-se observar que a deformação média máxima da rede cristalina foi diminuindo com o aumento da temperatura. Isto indica que o aumento da temperatura promoveu um mecanismo de alívio de tensões na célula unitária (Won, 2007) o que é de se esperar no processamento de materiais. Outro resultado interessante é avaliação do fator K, calculado como mostra a Fig. 4.

Os valores calculados para os fatores K foram mostrados na Tabela 3. Para a variação na temperatura entre 1000°C e 1150°C verificou-se grande elevação do fator k. Logo, na temperatura de 1150°C obtém-se um pó que proporciona um menor crescimento do grão durante o processo de sinterização (Kwon, 2007).

Esta caracterização do pó sintetizado possibilita a escolha da melhor condição para a produção da peça cerâmica. Se o objetivo é obter elevada constante dielétrica utiliza-se o pó com maior índice de tetragonalidade, por outro lado, precisa do menor crescimento de grão durante a sinterização, o pó com elevado fator k é o indicado. Também é necessária uma avaliação do tamanho de grão para manter as propriedades mecânicas, sem diminuir as propriedades piezoelétricas, que não são favorecidas com tamanhos de grão muito pequeno (Setasuwon, 2005).

Tabela 3 – Valores calculados do fator K.

Temperatura	800°C	900°C	1000°C	1150°C
Fator K	1,91	2,91	3,48	7,98

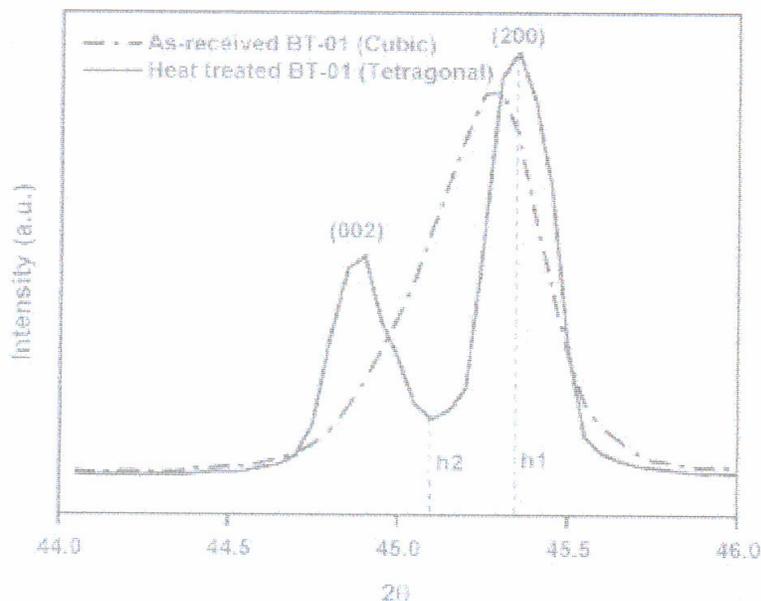


Figura 4 – Cálculo do fator $K = h_1/h_2$ (Kwon, 2007).

Pode-se ver na Figura 5 que os alargamentos integrais diminuem com o aumento da temperatura, indicando que a amostra tornou-se com estrutura cristalina mais perfeita e como se pode ver na curva de análise térmica, existe um pico na temperatura de 916°C, característico de reação não associada à perda de massa, indicando uma melhora na cristalinidade da amostra, como pode ser visto nas duas temperaturas reacionais acima de 900°C.

Os resultados obtidos foram melhores avaliados em conjunto com a análise térmica da mistura reacional mostrada na Figura 6. Observam-se três picos endotérmicos associados à perda de massa, nas temperaturas de aproximadamente 550°C, 813°C e 900°C, indicando reação incompleta, confirmada pela análise de DRX, nas temperaturas mais baixas, e somente um pico característico de reação exotérmica na temperatura de 916°C. O único pico das curvas mostradas na análise termodiferencial que não está associada à perda de massa é o exotérmico, na temperatura aproximada de 916°C. As transições no estado sólido e as cristalizações não envolvem mudança de massa. Isto é melhor visualizado pela curva da derivada da análise termogravimétrica (DTA), também mostrado na Fig. 6, onde qualquer mudança na velocidade de perda de massa pode ser relacionada facilmente a uma depressão que indica a ocorrência de reações consecutivas.

A reação na temperatura de 550°C pode ser característica da transição estrutural do carbonato de bário e as duas reações em 812 e 900°C, seria de decomposição do carbonato de bário e formação do BaTiO₃, respectivamente, entretanto, já na temperatura de 800°C pôde-se observar na difração de raios-X a formação de somente um tipo de titanato de bário, com estrutura tetragonal, associado a uma segunda fase de TiO₂, com intensidade muito baixa. Isto pode ser um indicio de que na temperatura de 900°C pode ter reagido todo o dióxido de titânio, já que este não apareceu na difração de raios-X na temperatura de 1000°C (Templeton, 1959).

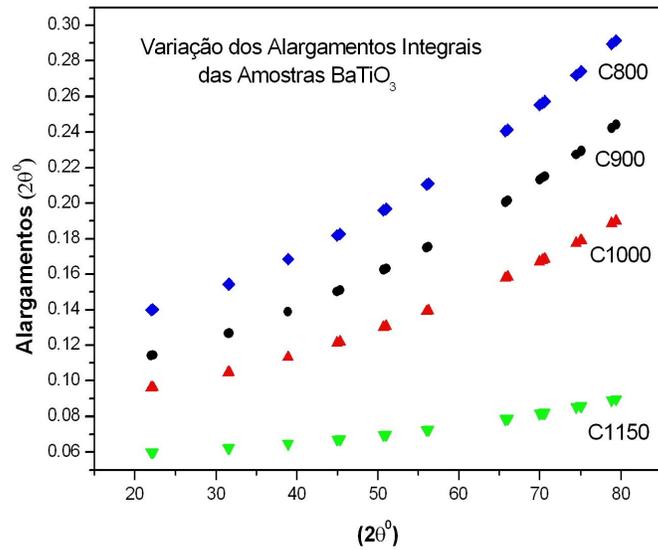


Figura 5 – Variação dos alargamentos integrais com o ângulo de difração.

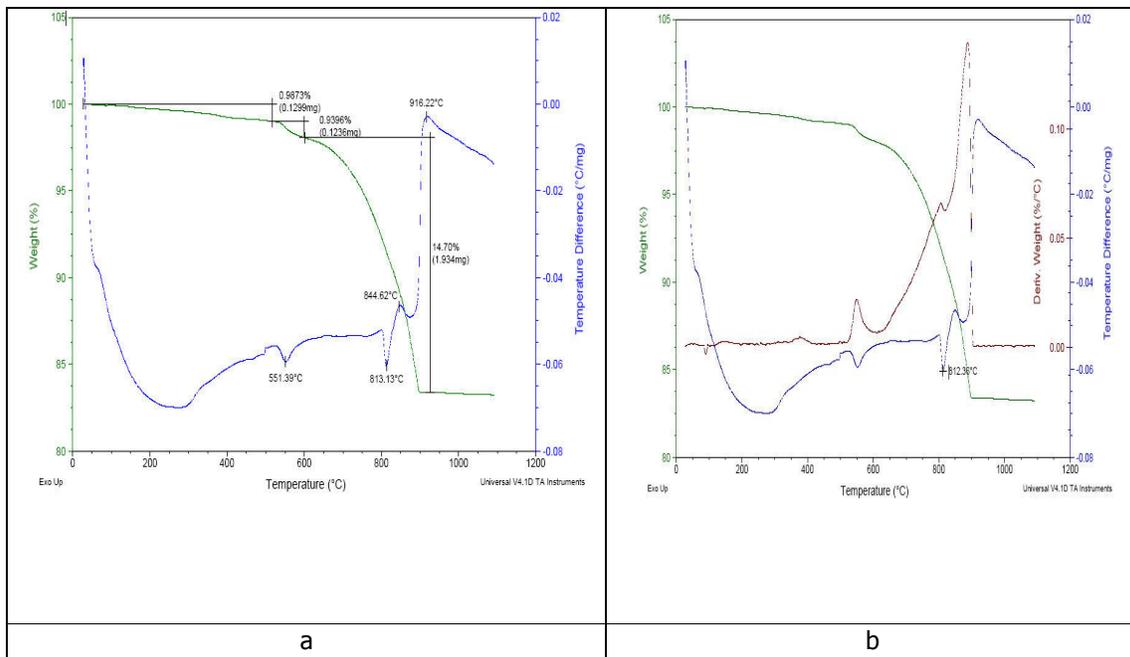


Figura 6 – Análise térmica da mistura reacional para a formação do titanato de bário (a) com perda de massa, b) com curva da derivada primeira da análise termogravimétrica.

Os resultados das análises térmicas são influenciados muito pelo modo de processamento do pó, principalmente pelo tamanho de cristalito e do tamanho da partícula. Uma moagem adequada dos reagentes proporciona homogeneidade e diminuição da partícula, o que favorece a reação no estado sólido em temperaturas menores, obtendo pó precursor para a cerâmica elétrica com nanocristalitos (Tabela 2).

4. CONCLUSÕES

O método tradicional de reação em estado sólido utilizado produziu nanocristais de BaTiO₃ em todas as temperaturas estudadas, entretanto somente nas temperaturas acima de 916°C (temperatura característica de reação exotérmica) eliminou-se completamente os reagentes residuais. Avaliando os resultados deste trabalho pode-se observar a direta formação da fase tetragonal do titanato de bário pela rota convencional, um processo simples e de baixo custo. Ressalta-se que o uso do refinamento mostrou tamanhos de cristalitos, fator k e índice de tetragonalidade satisfatórios comparados aos dos métodos químicos. Também se observou uma relação direta entre a temperatura e tamanho de cristalito, índice de tetragonalidade e fator k e relação inversa com a microdeformação da rede cristalina. Pela análise térmica mostrou que não existe reação associada à perda de massa após a temperatura de 900°C, corroborando com os resultados da difração de raios-X, que a partir de 900°C, somente ocorreu melhor cristalização da fase tetragonal do titanato de bário.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, e da FAPERJ, Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro.

REFERÊNCIAS

- Brankovic, G., Brankovic, Z., Góes, M. S., Paiva-Santos, C. O., Cilense, M., Varela, J. A., Longo, E. (2005), "Barium Strontium titanate powder prepared by spray pyrolysis", *Materials Science & Engineering B*, vol. 122, 140-144.
- Kwon, Sung-Wook., Yoon, Dang-Hyok. (2007), "Effects of heat treatment and particle size on the tetragonality of nano-sized barium titanate powder", *Ceramics International*, vol. 33, 1357-1362.
- Rietveld, H.M. (1967), "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", *J. Appl. Cryst.*, vol. 22, 65-71.
- Rodriguez-Carvajal, J. (2005), "Short Reference Guide of the Program Fullprof", <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>.
- Setasuwon, P., Vaneesorn, N., Kijamnajsuk, S. (2005), Thanaboonsombut, A., "Nanocrystallization of Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃ Piezoelectric Material", *Science and Technology of Advanced Materials*, vol.6, 278-281.
- Suzuki, K., Kijima, K. (2006), "Phase Transformation of BaTiO₃ nanoparticles synthesized by RF-Plasma CVD", *Alloys and Compounds*, vol. 419, 234-242.
- Templeton, L. K. e Pask, J. A. (1959), "Formation of BaTiO₃ from BaCO₃ and TiO₂ in Air and in CO₂", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 42, 212-216.
- Thompson, P., Cox, D.E., Hasting, J. M. (1987), "Rietveld Refinement of Debye-Scherrer X-ray Data from Al₂O₃", *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 20, 79-83.
- Won, H. I., Nersisyan, H. H., Won, C. W. (2007), "Low temperature solid-phase synthesis of tetragonal BaTiO₃ powders and its characterization", *Materials Letters*, vol. 61, 1492-1496.
- Young, R. A. (1993), "Introduction to the Rietveld Method", In: Young, R. A., eds "The Rietveld Method", Oxford, University Press, London.

RIETVELD REFINEMENT OF BaTiO₃ MICRO-STRUCTURE PRODUCED BY SOLID-STATE REACTION

Barium titanate was synthesized by solid-state reaction above 700 °C and nanocrystallites were found at 800 °C. Refinement of X-ray data was analyzed by Rietveld's method. The perovskite structure with tetragonal symmetry showed good refining index. As the

temperature increases, there are a contraction of “a” and “b” parameters and expansion of “c” in the tetragonal unit cell. The Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt function was used to model the standard X-ray diffraction. Therefore, averaged crystallite size and micro-strain parameters were determined. The Rietveld method was efficient to study the effect of temperature on barium titanate structure. Besides, thermal analyses of the reagent mixture showed endothermic peaks. These peaks suggested the barium titanate formation process. This result indicated that the solid-state reaction already occurs in low temperature.

Keywords: *titanate barium, Rietveld’s method, solid-state reaction.*