



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAPÁ**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**  
**CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM FÍSICA**

**FRANCIMARIO DOS PASSOS SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ESTUDO DA DESORDEM LOCAL EM  
NANOPARTÍCULAS DE BaTiO<sub>3</sub> DOPADO COM LANTÂNIO.**

MACAPÁ-AP

2017

**FRANCIMARIO DOS PASSOS SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ESTUDO DA DESORDEM LOCAL EM  
NANOPARTÍCULAS DE BaTiO<sub>3</sub> DOPADO COM LANTÂNIO.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal do Amapá, como parte dos  
requisitos necessários à obtenção do grau de  
Licenciatura Plena em Física.

**Área de concentração:**

Física da Matéria Condensada.

**Orientador:**

Dr. Nilson dos Santos Ferreira.

MACAPÁ-AP

2017

SILVA, Francimario dos Passos

Caracterização estrutural e estudo da desordem local em nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> dopado com lantânio/ Francimario dos Passos Silva– Macapá: UNIFAP, 2017.

Orientador: Dr Nilson dos Santos Ferreira

Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Amapá, 2017.

**Nome do autor:** SILVA, Francimario dos Passos.

**Título:** CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ESTUDO DA DESORDEM LOCAL EM NANOPARTÍCULAS DE BaTiO<sub>3</sub> DOPADO COM LANTÂNIO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Universidade Federal do Amapá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Licenciatura Plena em Física.

**Data:** \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_.

**Nota:** \_\_\_\_\_

**Banca Avaliadora**

.....

**Prof. -UNIFAP Orientador**

.....

**-UNIFAP  
Avaliador**

.....

**-UNIFAP  
Avaliador**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao arquiteto responsável por projetar cada detalhe do universo macro e microscópico, o qual nos motiva a desvendar seus mistérios através da massa, energia, espaço e tempo.

A este trabalho sou grato ao meu orientador Dr. Nilson dos Santos Ferreira, o qual mesmo diante de muitas limitações e defeitos que posso apresentar, acreditou e depositou grande confiança no meu potencial. Isto fez com que eu retribuísse essa credibilidade, através de esforço e reponsabilidade. Mas além deste trabalho, devo agradecer por sua contribuição em minha vida acadêmica, ao mostrar-me que é possível desenvolver pesquisa de alto nível, em termos de instrumentos laboratoriais, mesmo com limitações geográficas e financeiras. E não menos importante, aos meus conceitos morais, mostrou-me que devo sempre ter argumentos convictos e coerentes em tudo que acredito e sigo.

Agradeço aos professores da UNIFAP responsáveis pelos exemplos de coerência e caráter ideal. Em especial a um dos melhores professores que tive contato durante a graduação o Dr. Edson Staud, pelo seu empenho no ensino e de sempre levar o aluno ao extremo. Também ao Dr. Marcelo Souza, que tive o privilégio de absorver valiosos conhecimentos da física experimental durante os convívios no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-SP (LNLS).

Também fazem parte desta trajetória amigos como Adonai, Ericson, Fábio, Jefferson e Ismael. Os quais sempre deram suporte durante todo o período da graduação.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Transições de fase nos octaedros $\text{TiO}_6$ do titanato de bário de acordo com a temperatura.....	<b>13</b>
<b>Figura 2.</b> Configuração geométrica da lei de Bragg para a difração de raios-x, com feixes de comprimento de onda $\lambda$ sofrendo espalhamento por um conjunto de planos cristalinos separados por uma distância $d_{hkl}$ .....	<b>17</b>
<b>Figura 3.</b> Determinação do vetor difração $Q$ através da configuração geométrica na medida de difração.....	<b>18</b>
<b>Figura 4.</b> Detalhe do aparato experimental utilizado, mostrando o canhão do feixe de raios-x e o porta amostra giratório, o qual foi depositado os Pós nanoestruturados de titanato de bário dopado com lantânio BLT.....	<b>27</b>
<b>Figura 5.</b> Função reduzida $F(Q)$ do espalhamento total para o BLT.....	<b>28</b>
<b>Figura 6.</b> Função PDF $G(r)$ obtida via transformada de Fourier do função de espalhamento total $F(Q)$ .....	<b>28</b>
<b>Figura 7.</b> Curvas de análise térmica (DTA/TG) dos precursores do $\text{BaTiO}_3$ .....	<b>30</b>
<b>Figura 8.</b> Curvas de DSC do titanato de bário dopado com lantânio.....	<b>31</b>
<b>Figura 9.</b> Refinamento Rietveld dos dados de difração de raios-x da amostra policristalina $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ com ( $x=0.002$ ).....	<b>32</b>
<b>Figura 10. a)</b> Célula unitária da estrutura cristalina tetragonal e <b>b)</b> Distorção no octaedro $\text{TiO}_6$ do BLT.....	<b>33</b>
<b>Figura 11. (a).</b> Ajuste PDF do espalhamento total de raios-x da amostra BLT <b>(b)</b> Ilustração da estrutura do BLT ao longo de um raio.....	<b>36</b>
<b>Figura 12.</b> Resultado do ajuste PDF com variação da distância $r$ . <b>(a)</b> Distância calculada entre os metais Ba-Ti e <b>(b)</b> Parâmetro de distorção da fase tetragonal ( $c/a$ ).....	<b>37</b>
<b>Figura 13.</b> Espectro Raman em temperatura ambiente do nanopó de $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ com ( $x=0.002$ ).....	<b>38</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.</b> Parâmetros estruturais obtidos no refinamento Rietveld para o $\text{BaTiO}_3$ dopado com La (BLT).....	<b>32</b>
<b>Tabela 4.</b> Comprimentos das ligações para octaedro da amostra BLT, resultado obtido após o ciclo final do refinamento Rietveld.....	<b>33</b>
<b>Tabela 3.</b> Determinação do vetor difração $Q$ através da configuração geométrica na medida de difração.....	<b>35</b>

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 3.1.</b> Lei de Bragg para a difração de raios-x.....	17
<b>Equação 3.2.</b> Modulo do vetor difração .....	18
<b>Equação 3.3.</b> Perfil da intensidade calculada .....	19
<b>Equação 3.4.</b> Relação para a intensidade integrada.....	19
<b>Equação 3.5.</b> Expressão de minimização do método dos mínimos quadrados para o refinamento Rietveld .....	20
<b>Equação 3.6.</b> Condição de minimização do valor residual $S$ .....	20
<b>Equação 3.7.</b> Fator de Perfil $R_p$ .....	20
<b>Equação 3.8.</b> Fator de Perfil Ponderado $R_{wp}$ .....	21
<b>Equação 3.9.</b> Fator de Bragg $R_B$ .....	21
<b>Equação 3.10.</b> Fator Esperado $R_e$ .....	21
<b>Equação 3.11.</b> Qualidade do ajuste $\chi^2$ .....	21
<b>Equação 3.12.</b> Expressão para a intensidade total .....	22
<b>Equação 3.13.</b> Função estrutural de espalhamento total $S(Q)$ .....	23
<b>Equação 3.14.</b> Transformada de Fourier $G(r)$ .....	23
<b>Equação 3.15.</b> Transformada de Fourier função reduzida $F(Q)$ .....	23
<b>Equação 3.16.</b> Função de distribuição por pares PDF.....	24
<b>Equação 3.17.</b> Função de distribuição radial RDF .....	24
<b>Equação 3.18.</b> Relação entre PDF e RDF .....	24
<b>Equação 3.19.</b> Determinação de vizinhos.....	24
<b>Equação 5.1.</b> Equação de Scherrer .....	34
<b>Equação 5.2.</b> Definição do $\text{spdiâmetro}$ no PDF .....	37
<b>Equação 5.3.</b> Função de atenuação do pico PDF.....	37

## RESUMO

Neste trabalho, estudou-se as propriedades estruturas de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> dopados com lantânio La<sup>3+</sup>, obtidas via o método precursores poliméricos (método Pechini). A amostra foi submetida a análises térmicas DTA e TG, que mostraram um pico endotérmico com (onset) em 965 °C, indicando a formação da fase do BaTiO<sub>3</sub>. A curva de DSC apresentou um pico endotérmico em 118 °C, atribuída a temperatura de Curie (T<sub>c</sub>) para a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Análises de difração de raios X (DRX) através do refinamento Rietveld, permitiram determinar o modelo estrutural da amostra, os parâmetros rede e posições atômicas. Com isto, a estrutura foi identificada como tetragonal, que é característica da fase ferroelétrica do BaTiO<sub>3</sub>. Foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos na ordem de 52 nm, obtido a partir da análise do perfil dos picos de Bragg. O estudo da desordem local da amostra foi realizado via a transformada de Fourier da função de espalhamento total, esta técnica é conhecida como função de distribuição por pares (PDF). A qual permitiu estudar a estrutura em uma distância radial de 20 Å. Foram determinados os parâmetros de rede, posições atômicas e fatores de temperatura isotrópicos da amostra. Assim como, a distribuição dos pares atômicos ao longo da distância radial. Também foi possível determinar o diâmetro da partícula (spdiâmetro)  $D_{PDF}=58.8$  nm, ao relacionar a função de atenuação do pico com a função de distribuição por pares. Os modos vibracionais da amostra foram determinados pela análise do espalhamento Raman, a qual mostrou o modo E(TO) em torno de 305 cm<sup>-1</sup>, característico da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

**Palavras-chaves:** nanopartículas, método Pechini, BaTiO<sub>3</sub>, DRX, PDF, Raman.



## ABSTRACT

In this work, the properties structures of nanoparticle of BaTiO<sub>3</sub> doped with La lanthanum obtained by the polymer precursors method (Pechini method) were studied. The sample was submitted to thermal analyzes DTA and TG, which showed an endothermic peak with (onset) at 965 °C, indicating the formation of BaTiO<sub>3</sub> phase. The DSC curve showed an endothermic peak at 118 °C, attributed to the Curie temperature ( $T_c$ ) for the ferroelectric-paraelectrical phase transition. X-ray diffraction (XRD) analysis through the Rietveld refinement, allowed to determine the structural model of the sample, the lattice parameters and atomic positions. With this, the structure was identified as tetragonal, which is characteristic of the ferroelectric phase of BaTiO<sub>3</sub>. It was also possible to determine the average size of the crystallites in order of 52 nm, obtained from the profile analysis of the Bragg peaks. The study of the local disorder of the sample was carried out via the Fourier transform of the total scattering function, this technique is known as pair distribution function (PDF). Which allowed to study the structure in a radial distance of 20 Å. The lattices parameters, atomic positions and isotropic temperature factors of the sample were determined. As well as, the distribution of the atomic pair along the radial distance. It was also possible to determine the particle diameter (sp diameter)  $D_{PDF} = 58$  nm when relating the peak attenuation function to the pair distribution function. The vibrational modes of the sample were determined by the Raman scattering analysis, which showed the E (TO) mode around 305 cm<sup>-1</sup>, characteristic of the ferroelectric-paraelectrical phase transition.

**Keywords:** nanoparticles, method Pechini, BaTiO<sub>3</sub>, XRD, PDF, Raman.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>12</b>
2.1. Objetivo Geral .....	12
2.2. Objetivos Específicos .....	12
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>13</b>
<b>3.1. O TITANATO DE BÁRIO.....</b>	<b>13</b>
<b>3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....</b>	<b>15</b>
3.2.1. Os Raios-x.....	15
3.2.2. O Método da Difração de Raios-x.....	16
<b>3.3. REFINAMENTO RIETVELD.....</b>	<b>18</b>
3.3.1. Apresentação.....	18
3.3.2. Método dos Mínimos Quadrados.....	20
<b>3.4. FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO POR PARES (PDF) .....</b>	<b>21</b>
<b>3.5. ESPALHAMENTO RAMAN .....</b>	<b>25</b>
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>26</b>
4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS .....	26
4.2. TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA DTA, TG E DSC.....	26
4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	27
4.4. FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO POR PARES (PDF) .....	28
4.5. ESPALHAMENTO RAMAN.....	29
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>30</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ , BT) é um óxido ferroelétrico que sofre uma transição de fase tetragonal (ferroelétrica) para cúbica (paraelétrica) em temperaturas próximas de  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . A ferroeletricidade na fase tetragonal é atribuída ao deslocamento do cátion de titânio na posição centrossimétrica da célula unitária ao longo do parâmetro de rede  $c$ , proporcionando uma maior proximidade aos ânions de oxigênios, posicionados ao longo da mesma direção. Isto induz a formação de dipolos elétricos permanentes que, distribuídos ao longo da rede cristalina, produzem a formação de sítios ferroelétricos (Smith et al., 2008).

As propriedades ferroelétricas e dielétricas do BT fazem dele um material com elevado interesse para aplicações tecnológicas em dispositivos eletrônicos, como capacitores cerâmicos de multicamadas, portas dielétricas, moduladores de guia de onda, detectores de infravermelho e memórias holográficas. Como estas propriedades são influenciadas pela estrutura e a indústria tecnológica tende a exigir dispositivos com dimensões cada vez menores, as técnicas de caracterização passaram a examinar este material em nanoescala (Shaw, et al. 2000).

Análises em nanoescala do BT permitem compreender o comportamento deste material durante a transição de fase. Apresenta-se em alguns estudos teóricos e experimentais, indicadores que a transição de fase de acordo com a temperatura, tem alta dependência com as dimensões estruturais do material, mostrando que o comportamento ferroelétrico é instável em temperaturas ambientes quando o diâmetro da partícula é reduzido para um tamanho menor que o crítico (Fong, et al. 2004). Entretanto, vários fatores experimentais podem também influenciar neste comportamento, por exemplo a variação na composição, defeito na rede, tensão ou cargas superficiais (Smith et al., 2008).

O BT é objeto de estudo por diversas técnicas investigativas como Difração de raios X, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura, as quais visam compreender a relação da estrutura com as propriedades elétricas (Maxim et al. 2008). Desde a primeira caracterização estrutural, em um estudo conduzido por Megaw em 1945, o qual usando difração de raios X em pó obteve informações sobre o grupo espacial e parâmetros de rede deste material (Lucas, 2013). Embora, este material tenha sido submetido a diversos estudos desde de sua descoberta. Atualmente ele tem gerado discussões pela observação do espalhamento difuso no padrão de raios X do BT em temperatura ambiente, sendo que esta característica só é possível ser investigadas por técnicas mais sensíveis a estrutura local, como a Função de Distribuição por Pares (PDF) (Senn, 2016).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral:

Estudar as propriedades cristalográficas e a desordem local em nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3:\text{La}^{3+}$ .

### 2.2 Objetivos Específicos:

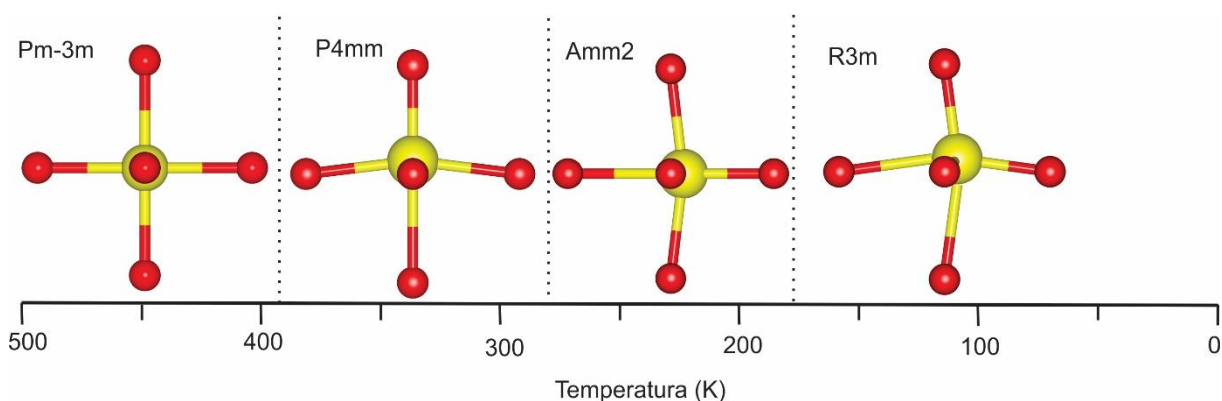
- i) Sintetizar nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3:\text{La}^{3+}$  via o método precursores poliméricos (método Pechini).
- ii) Submeter a amostra à análises térmicas para determinar a formação de fase e a temperatura curie  $T_c$  da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.
- iii) Determinar os parâmetros cristalográficos da amostra através da análise dos picos de Bragg pelo método Rietveld.
- iv) Estudar a desordem local da amostra através da transformada de Fourier do espalhamento total.
- v) Determinar os modos vibracionais característicos da estrutura e conseqüentemente os modos característicos da fase ferroelétrica.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. O TITANATO DE BÁRIO

O Titanato de Bário (BT) é submetido a pesquisas nos campos da Cristalografia e Física do Estado Sólido desde a descoberta do seu comportamento ferroelétrico pelos pesquisadores Wul e Goldman no ano de 1945. E o motivo deste material ainda ser objeto de estudo nas pesquisas atuais é devido ele apresentar versatilidade nas suas propriedades físicas e químicas. Estas propriedades são facilmente influenciadas por alguns fatores como temperatura, dopagem e métodos de sínteses. Além disso, o BT compõe a classe das estruturas com elevado interesse para a indústria eletrônica e estudos com metais condutores e supercondutores. Estas estruturas são denominadas como peroviskita e são descritas pela forma  $ABO_3$ , em que A é um metal divalente, B é um metal tetravalente e O é o oxigênio. Em particular para o BT, os cátions  $Ba^{2+}$  e  $Ti^{4+}$  ocupam os sítios A e B, respectivamente (Bhalla, et al. 2000).

O comportamento ferroelétrico do BT é resultado da sua estrutura cristalográfica, sendo que esta sofre variações de acordo com a temperatura. Em altas temperaturas, acima de 393 K, sua estrutura é cúbica centrossimétrica, isto é, os cátions de  $Ba^{2+}$  são dispostos nos cantos, o  $Ti^{4+}$  exatamente no centro e os ânions de oxigênio nas faces da célula unitária, esta fase apresenta o comportamento paraelétrico. A ferroeletricidade observada em temperaturas abaixo de 393 K, em três estruturas cristalinas distintas, que especificamente devem apresentar uma pequena distorção na simetria cúbica. Portanto, entre 393 K e 278 K a estrutura é tetragonal, ortorrômbica entre 278 K a 183 K e por último romboédrica, abaixo de 183 K (Lucas, 2013). A **Figura 1** mostra as transições de fase do (BT) de acordo com a temperatura, enfatizando a distorção no octaedro  $TiO_6$  nas fases ferroelétricas.



**Figura 1.** Transições de fase nos octaedros  $TiO_6$  do titanato de bário de acordo com a temperatura. Os octaedros são classificados pelos grupos espaciais  $Pm-3m$ ,  $P4mm$ ,  $Amm2$  e  $R3m$ , pertencentes a estrutura cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica, respectivamente.

A distorção na estrutura cúbica é atribuída a uma assimetria da célula unitária ao longo de uma direção preferencial, podendo ser [001] para a estrutura tetragonal, [011] para a ortorrômbica ou ao longo da diagonal [111] para a romboédrica. Estas distorções provocam deslocamentos dos cátions  $Ti^{4+}$  na rede cristalina em relação ao octaédrico de oxigênio. Estes deslocamentos são as principais razões para formação da polarização espontânea, requisito necessário para a existência do comportamento ferroelétrico (Kwei, et al. 1993).

Nos últimos anos o BT teve uma crescente aplicabilidade em dispositivos eletrônicos como capacitores, termistores, varistores e sistemas de conversão de energia. Sendo que eles exigem cada vez mais aprimoramentos nas suas propriedades, que são atendidos através de possíveis modificações aplicadas no material, de acordo com o tipo da estrutura. As perovskita ( $ABO_3$ ) apresentam compatibilidade a átomos de diversos raios iônicos e suas propriedades podem ser alteradas pela adição de agentes dopantes. As possibilidades de dopagens são tanto no sítio A como no sítio B e depende da valência e os raios dos íons substitutos. Portanto, a estrutura cristalina, microestrutura e propriedades dielétricas do BT podem ser alteradas pela incorporação de baixas concentrações de dopantes na rede (Vijatovic Petrovic et al., 2013). Com isto, a dopagem é uma importante ferramenta quando se deseja modificar as propriedades do BT. Por exemplo, sendo o lantânio o agente dopante, ele substitui o átomo de bário no sítio A da estrutura  $ABO_3$ . E desde que tenha valência  $La^{3+}$  diferente do  $Ba^{2+}$  é capaz de produzir mudanças no balanço de cargas e induzir um comportamento semicondutor do tipo-n. Logo, a compensação de cargas exige a produção de elétrons, buracos de elétrons ou vacâncias de titânio e de oxigênio no material, causando modificação nas propriedades elétricas.

Portanto, a compreensão dessas propriedades exigiu o desenvolvimento e a aplicação de diversas técnicas de caracterização estrutural e estudo da desordem atômica. Desde da primeira análise estrutural do BT) com o uso da difração de raios-x, conduzido por Megaw em 1945, que extraiu informações dos picos de Bragg, mostrou a formação de uma estrutura tetragonal com parâmetros de rede  $a=b=3.986 \text{ \AA}$  e  $c=4.026 \text{ \AA}$ . Até os estudos mais amplos que consideram o espalhamento difuso, que permitem estudar a desordem local e confirmam detalhes estruturais essenciais do material (Lucas, 2013).

## **3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.**

### **3.2.1. Os Raios X.**

Os raios X foram descobertos pelo físico Alemão Röntgen em 1895, que até então tinha sua natureza desconhecida, pois aparentemente não se assemelhava a luz, devido os seus feixes serem imperceptíveis a visão (Martins, 1998). Por outro lado, estes eram intensamente sensíveis a anteparos fotográficos. Este comportamento é análogo a outros agentes físicos conhecidos da época como, por exemplo, os raios ultravioleta, raios catódicos e a luz. Entretanto, o alto poder de penetração em objetos era considerado o principal aspecto que o diferenciava das outras radiações. Esta característica direcionou diversos estudos, um deles se desencadeou após uma equipe de engenheiros, ao analisarem o comportamento de feixes de raios X emitidos por uma fonte em direção a um objeto e serem transmitidos e depois projetados em um filme fotográfico, observaram a formação de uma imagem escura no anteparo, a qual passou ser chamada radiografia.

Os raios X usualmente são gerados em tubos evacuados compostos por dois eletrodos metálicos, que devem ser mantidos em uma alta diferença de potencial durante a produção do feixe. Um destes eletrodos é responsável por ejetar as partículas por meio de um campo elétrico e emití-las em direção a outro eletrodo, o qual comporta-se como alvo, sendo este último denominado anodo. O resultado disto é a emissão de certa quantidade de energia devido à perda de velocidade das partículas ao se aproximarem do alvo, de modo que a energia é ejetada na forma de radiação (Cullity, 2001). Porém, esta radiação apresenta um espectro contínuo, ou seja, ela é definida pela superposição de diversos comprimentos de onda e esta característica não é relevante para o estudo cristalográfico dos materiais, que exige um comprimento de onda fixo, para a identificação dos planos cristalinos. Os raios X de interesse para a difração trazem consigo um comprimento de onda específico dos níveis de energia presentes nas camadas eletrônicas dos átomos que compõe o material do anodo.

A natureza dos raios X só foi compreendida através de outro fenômeno, a difração em cristais. Como a difração é um comportamento característico de uma onda, descobriu-se então a natureza destes raios, mesmo que de maneira clássica, eles são considerados como uma onda eletromagnética. Este fenômeno possibilitou o desenvolvimento de análises estruturais destes materiais cristalinos. Devido eles apresentarem um arranjo periódico em seus átomos de forma que a sua estrutura interna se comporta como uma rede difração e o fato dos raios X possuírem o comprimento de onda comparável com dimensões das distâncias interatômicas, torna possível

que essa radiação penetre profundamente no material e seja espalhada, extraindo consigo informações além de como os átomos estão distribuídos na superfície.

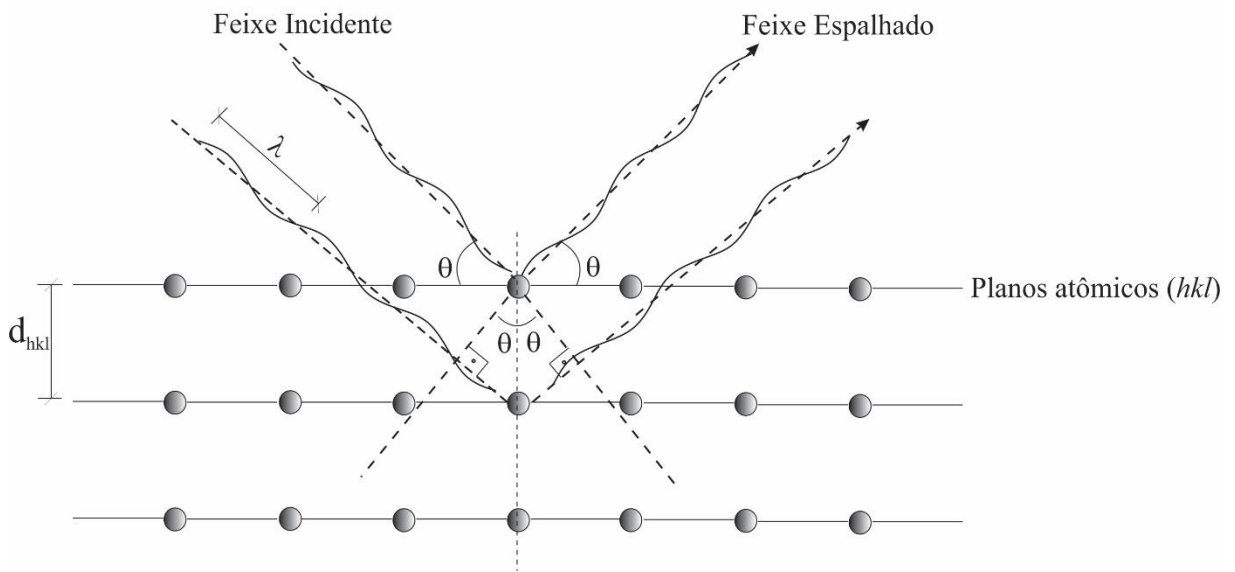
### 3.2.2. Método da Difração de Raios X.

A observação de que os raios X apresentam um comprimento de onda próximo a magnitude dos espaçamentos interatômicos presentes na estrutura de um cristal permitiu considerar que, quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra, este penetra na estrutura até sofrer um espalhamento pela interação com as nuvens eletrônicas presentes nos átomos do material. Motivados por este fenômeno, M. Von Laue e seus auxiliares W. Friedrich e P. Knipping obtiveram o primeiro padrão de difração de raios X no ano de 1912. Porém, a interpretação destes resultados só foi desenvolvida por Willian Lawrence Bragg e seu pai Willian Henry Bragg. Desde então, a difração de raios X tornou-se um dos métodos essenciais quando se deseja determinar a estrutura de um cristal. Além disto, quando aplicados às mais recentes radiações, como a sincrotron, proveniente de fontes de altas energias, as interpretações de Bragg podem ser usadas, desde que exista outras considerações (Sólyom, 2007).

W. L. Bragg considerou que os átomos no cristal são arranjados em planos paralelos, espaçados por uma distância igual a  $d_{hkl}$  e os raios X são refletidos especularmente de acordo com a lei de reflexão. Com isto, o espaçamento entre os planos provoca uma diferença de fase para um conjunto de feixes espalhados por sucessivos planos, fazendo com que esses sofram interferências quando reemitidos. Essas interferências são construtivas quando a diferença de fase entre os raios refletidos nos planos adjacentes é um múltiplo inteiro de  $2\pi$ , caso contrário os raios espalhados pelos planos interferem-se destrutivamente.

Para determinar a forma da interferência (se construtiva ou destrutiva), deve-se considerar que um feixe de raios X ao incidir sobre um plano cristalino forma um ângulo  $\theta$  e de acordo com a lei de reflexão o feixe é espalhado com o mesmo ângulo. Logo, o feixe incidente sofre uma deflexão de  $2\theta$ , como mostrado na **Figura 2**.





**Figura 2.** Configuração geométrica da lei de Bragg para a difração de raios-x, com feixes de comprimento de onda  $\lambda$  sofrendo espalhamento por um conjunto de planos cristalinos, separados por uma distância  $d_{hkl}$ .

A diferença de caminho entre dois feixes refletidos por planos adjacentes separados por uma distância  $d_{hkl}$  é:

$$\Delta s = 2d_{hkl} \sin \theta$$

O termo de diferença de caminho  $\Delta s$ , determina a condição para a interferência, que para ter o carácter construtiva deve assumir valores múltiplos inteiros do comprimento de onda, de forma que:

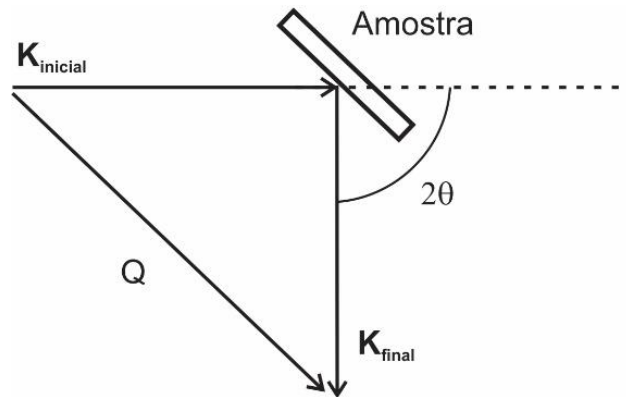
$$\Delta s = n\lambda \quad \text{para } n=1,2,\dots,i$$

Portanto a condição de Bragg é dada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{para } n=1,2,\dots,i \quad \text{Equação 3.1.}$$

Onde  $d_{hkl}$  representa a distância entre os planos cristalinos,  $\theta$  ângulo de Bragg, ângulos para os quais ocorrem o fenômeno da difração no cristal e  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios-x;

Na técnica de difração de raios-x, a intensidade difratada é medida como função do momento transferido,  $\mathbf{Q}$ , que é definido como  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_{\text{inicial}} - \mathbf{k}_{\text{final}}$  Figura 3. Onde  $\mathbf{k}_{\text{inicial}}$  e  $\mathbf{k}_{\text{final}}$  são os vetores de onda incidente e espalhando, respectivamente. Por este motivo  $\mathbf{Q}$  também é conhecido como vetor difração (Egami e Billinge, 2003).



**Figura 3.** Determinação do vetor difração  $Q$  através da configuração geométrica na medida de difração.

O vetor de onda do feixe incidente é definido como  $|\mathbf{k}_{\text{inicial}}|=2\pi/\lambda_{\text{inicial}}$  e o feixe espalhado  $|\mathbf{k}_{\text{final}}|=2\pi/\lambda_{\text{final}}$ . No caso de um espalhamento elástico  $\lambda_{\text{inicial}}=\lambda_{\text{final}}=\lambda$ , assim como em  $|\mathbf{k}_{\text{inicial}}|=|\mathbf{k}_{\text{final}}|=k$ , o que resulta na magnitude do vetor de espalhamento:

$$Q = |\mathbf{Q}| = 2k\text{sen}\theta = \frac{4\pi\text{sen}\theta}{\lambda} \quad \text{Equação 3.2.}$$

Considerando que para medidas de difração a quantidade relevante é o módulo do vetor difração  $|\mathbf{Q}|$  (Egami e Billinge, 2003).

### 3.3. REFINAMENTO RIETVELD.

#### 3.3.1. Apresentação.

Em 1966, Hugo Rietveld elaborou um método cujo o objetivo era extrair todas as informações estruturais possíveis de amostras cristalinas em forma de pó, utilizando para isto resultados de difração. Este método considera as contribuições de todos os picos do padrão de difração, assim como, os detalhes dos perfis. Essa característica é o que permite analisar em especial os picos superpostos. Apesar disso, o refinamento Rietveld sofreu uma resistência inicial na sua aplicação em estudos de cristalografia, devido à análise de intensidade integrada ser a mais utilizada nesta época, mesmo limitada em não considerar as reflexões superpostas, pois esta consisti em analisar os picos individualmente. Este fato era o que tornava a quantidade de informações estruturais obtidas por essa técnica incompletas (Young, 1993).

Com o refinamento Rietveld, é possível estimar as informações estruturais de um material através de ajustes em parâmetros refináveis da estrutura, por meio do método dos mínimos quadrados (Will, 2005). Portanto, ele fornece na sua aplicação uma minimização do quadrado da variância entre os valores do padrão experimental e os valores do padrão calculado (Rietveld,

1988). Estes parâmetros refináveis dividem-se em dois grupos, um deles é o grupo dos parâmetros de perfis dos picos, onde esse define as posições dos picos, as assimetrias, orientações preferências e a largura à meia altura dos picos e, o outro grupo, é o dos parâmetros estruturais, através do qual é possível determinar o comportamento físico da estrutura cristalina.

Na década de 60, os avanços no campo da cristalografia exigiram a incorporação de métodos computacionais como uma ferramenta auxiliadora para determinar fatores estruturais mais complexos, aos quais resultavam em extensos cálculos, tornando o processo de análise praticamente impossível de ser executado de maneira manual (Hewat et al. 2016). Desde então, diversos *softwares* foram desenvolvidos para possibilitar o uso do algoritmo que realiza o refinamento Rietveld. Dentre os principais, destaca-se o FullProf (software este que foi empregado nesse trabalho). O FullProf teve sua primeira versão baseada no código do programa DBWS, sendo reescrito em 1997 usando uma linguagem compatível com novo padrão do Fortran 95, por Rodríguez-Carvajal.

No refinamento Rietveld, o padrão de difração é definido de forma numérica por um conjunto discreto de ângulos de espalhamento ( $\theta$ ) e de intensidade de energia. De modo que os padrões de difração experimentais são fornecidos em duas colunas  $\{\theta_i, y_i\}_{i=1, \dots, n}$ , ou em caso de dados que foram manipulados ou normalizados devem conter três colunas  $\{\theta_i, y_i, \sigma_i\}_{i=1, \dots, n}$ , onde  $\sigma_i$  é o desvio padrão dos perfis de intensidade  $y_i$ , o qual é necessário para corrigir a medida de resíduos no procedimento dos mínimos quadrados.

Como qualquer reflexão contribui para a intensidade observada  $y_i$ , em qualquer ponto  $i$  escolhido no padrão. O perfil da intensidade calculada  $y_{cal}$  na posição  $2\theta_i$ , deve ser dado pela soma entre as contribuições de reflexões de Bragg e o background:

$$y_{cal} = \sum_{\phi} s_{\phi} \sum_k I_{\phi,k} \Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi,k}) + b_i \quad \text{Equação 3.3.}$$

Onde o índice do somatório  $k$  representa os índices de Miller ( $hkl$ ), que contribuem na intensidade;  $\phi$  indica o número de fases existentes;  $s$  é o fator de escala;  $\Omega$  é a função do perfil de reflexão que modela tanto os parâmetros instrumentais quando os efeitos da amostra e  $b_i$  é a intensidade do background. No Fullprof a expressão “fase” é a mesma usada no cálculo das intensidades integradas  $I_{\phi,k}$ , que resulta da relação:

$$I_{\phi,k} = \{LAPCF^2\}_{\phi,k} \quad \text{Equação 3.4.}$$

Onde  $L_k$  inclui a polarização, fator de multiplicidade e os efeitos de Lorentz,  $A_k$  é a correção de absorção,  $P_k$  é a orientação preferencial,  $C_k$  inclui correções especiais como (Não linearidade, eficiência, correção de absorção especial, extinção, etc) e o  $F_k$  é o fator de estrutura.

### 3.3.2. Método dos Mínimos Quadrados.

A relação de minimização através do método dos mínimos quadrados no refinamento Rietveld deve incorporar os valores do padrão observado  $\{y_{obs}\}_{i=1,\dots,n}$  e do padrão calculado  $\{y_{cal}(\alpha)\}_{i=1,\dots,n}$  obtido na **Equação 3.3**. De acordo como a expressão abaixo:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n w_i \{y_{iobs} - y_{ical}(\alpha)\}^2 \quad \text{Equação 3.5.}$$

Onde  $w_i$  fornece o peso estatístico:

$$w_i^{-1} = \sigma_i^2 = \sigma_{ig}^2 + \sigma_{ib}^2$$

Em que  $\sigma_{ig}$  é o desvio padrão, normalmente baseado na contagem estatística, e  $\sigma_{ib}$  para o background no  $i$ -ésimo intervalo (Will, 2005). E  $\alpha$  é conjunto de parâmetro livres, que pode assumir termos  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_p$ .

A condição de minimização é quando o gradiente do  $S^2$  em relação ao parâmetro livre é igual a zero, isto é:

$$\vec{\nabla} S^2 = \left[ \frac{\partial S^2}{\partial \alpha} \right] = 0 \quad \text{Equação 3.6.}$$

Se o conjunto de parâmetros livres for otimizado em  $\alpha = \alpha_{opt}$ .

Além disto, deve-se utilizar os fatores de qualidade de ajuste entre os perfis calculados e os observados, para estabelecer os desvios ou resíduos estatísticos do refinamento. Estes fatores se dividem em dois tipos principais, um deles considera o número total de pontos no refinamento e o outro considera somente as contribuições de Bragg no cálculo. A seguir, são apresentadas as definições e as correspondentes expressões matemáticas para cada fator.

- Fator de Perfil  $R_p$ : tem a finalidade de indicar a qualidade dos parâmetros estruturais refinados, dado pela expressão:

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(cal)|}{\sum_i |y_i(obs)|} \quad \text{Equação 3.7.}$$

Onde  $y_i(obs)$  e  $y_i(cal)$  são as intensidades observadas e calculadas no ponto  $2\theta_i$ .

- O Fator de Perfil Ponderado  $R_{wp}$ : indica a qualidade do refinamento pela expressão:

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_i w_i |y_i(obs) - y_i(cal)|^2}{\sum_i w_i |y_i(obs)|^2} \right]^{1/2} \quad \text{Equação 3.8.}$$

Onde  $w_i$  é o peso estatístico observado no ponto  $2\theta_i$ .

- Fator de Bragg  $R_B$ : aplica uma comparação entre as intensidades integradas, semelhante ao refinamento de monocristais.

$$R_B = 100 \frac{\sum_k |I_k(obs) - I_k(cal)|}{\sum_k |I_k(obs)|} \quad \text{Equação 3.9.}$$

- Fator Esperado  $R_e$ : representa o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ , escrito por:

$$R_e = 100 \left[ \frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2(obs)} \right]^{1/2} \quad \text{Equação 3.10.}$$

Sendo N o número de pontos do difratograma, P o número de parâmetros refinados e C o número de equações de vínculo entre os parâmetros. De forma que  $(N - P + C)$  estabelece o número de graus de liberdade.

- Qualidade do ajuste  $\chi^2$ : compara o valor do  $R_{wp}$  obtido no refinamento com o esperado  $R_e$ .

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_e} \right]^2 \quad \text{Equação 3.11.}$$

### 3.4. FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO POR PARES (PDF).

Embora o refinamento Rietveld, apresentado na secção anterior seja uma técnica valiosa para a determinação de informações estruturais de materiais cristalinos, este método apresenta algumas limitações. Uma delas é a indeterminação da desordem local da estrutura dos materiais, pois restringe-se aos picos de Bragg, que descrevem apenas as regiões de ordenamento periódico dos átomos em longos alcances. A desordem local em cristais ocorre quando o material apresenta uma periodicidade imperfeita em certas regiões, e isto implica no espalhamento difuso dos raios X no fenômeno da difração. O espalhamento difuso também é

recorrente em vidros e líquidos que são amostras tipicamente amorfas. Porém, trata-se de um caso de desordem de longo alcance.

Com o intuito de compreender estes fatores, novos métodos na cristalografia são responsáveis por uma análise mais ampla, capazes de analisar tanto o ordenamento quanto a desordem. Desde a década de 70 do século passado, a Função de Distribuição por Pares (PDF) tem sido uma ferramenta útil para análises estruturais de vidros e materiais amorfos. Recentemente, esta tem sido aplicada a materiais nanoestruturados que, por sua vez, vem mostrando detalhes estruturais até então desconhecidos em alguns destes materiais (Farrow e Billinge, 2009).

O espalhamento difuso é observado em todos padrões de difração e, em estudos convencionais de cristalografia, ele é tratado como “background”. Entretanto, a análise do espalhamento difuso é de grande interesse e permite investigar vários tipos de desordem em cristais, como a desordem estática (vacâncias e defeitos de empilhamento), desordem dinâmica (reorientação das moléculas e desordem devido vibrações), desordem orientacional e desordem magnética (em difração de nêutrons).

A PDF fornece a possibilidade de investigar a estrutura local através da probabilidade de encontrar dois átomos separados por uma distância  $r$ , ao analisar tanto o espalhamento de Bragg quanto o difuso, via a aplicação da transformada de Fourier na função de espalhamento coerente (Coduri, 2012; Egami e Billinge, 2003).

A intensidade do espalhamento coerente é definida como uma das componentes da intensidade do espalhamento total de raios-x  $I_{\text{Total}}(\mathbf{Q})$ , que é escrita em função do ângulo de espalhamento  $2\theta$  e o comprimento de onda da radiação  $\lambda$ , como apresentado na **Equação 3.2** para o caso de um espalhamento elástico. E por condições experimentais e fenomenológicas deve incorporar outras contribuições, como as expressas abaixo:

$$I_{\text{Total}}(\mathbf{Q}) = I_{\text{C}}(\mathbf{Q}) + I_{\text{IC}}(\mathbf{Q}) + I_{\text{MC}}(\mathbf{Q}) + I_{\text{BG}}(\mathbf{Q}) \quad \text{Equação 3.12.}$$

Onde  $I_{\text{C}}(\mathbf{Q})$  é a intensidade do espalhamento coerente,  $I_{\text{IC}}(\mathbf{Q})$  intensidade do espalhamento incoerente,  $I_{\text{MC}}(\mathbf{Q})$  é a intensidade do espalhamento múltiplo e  $I_{\text{BG}}(\mathbf{Q})$  é a intensidade do background.

O espalhamento incoerente tem origem no espalhamento Compton. O espalhamento múltiplo ocorre principalmente com a amostra, em algumas análises deve se considerar o espalhamento duplo, que envolve tanto a amostra quanto as condições do ambiente. A

intensidade do background neste caso não possui informações da amostra, mas sim de agentes externos como efeitos do porta amostra, o ar, sistemas ópticos e etc. É importante ressaltar que este background não é o mesmo tratado em análises cristalográficas, que se apresenta entre os picos de Bragg, conhecido como espalhamento difuso da amostra, responsável por fornecer informações da desordem do material.

Para obter a função de distribuição por pares (PDF) deve-se aplicar a transformada de Fourier na função estrutural de espalhamento total  $S(\mathbf{Q})$ , que é uma normalização onde se inclui o espalhamento coerente do material através da equação (Farrow et al., 2007):

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{I_c(\mathbf{Q}) - \sum_i c_i |f_i(\mathbf{Q})|^2}{\sum_i c_i |f_i(\mathbf{Q})|} + 1 \quad \text{Equação 3.13.}$$

Onde  $c_i$  é o fator de concentração atômica e  $f_i$  o fator de forma para os átomos do tipo  $i$  em função de  $\mathbf{Q}$ . Portanto, a transformada de Fourier da **Equação 3.13** fornece a função de distribuição por pares  $G(r)$  (Lucas, 2013), de acordo com a definição da transformada:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \mathbf{Q}[S(\mathbf{Q}) - 1] \text{sen}(\mathbf{Qr}) d\mathbf{Q} \quad \text{Equação 3.14.}$$

Definindo  $\mathbf{Q}[S(\mathbf{Q}) - 1] = F(\mathbf{Q})$ , como a função estrutural reduzida, temos

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F(\mathbf{Q}) \text{sen}(\mathbf{Qr}) d\mathbf{Q} \quad \text{Equação 3.15.}$$

Os limites de integração  $\mathbf{Q} = 0 \text{ \AA}^{-1}$  e  $\mathbf{Q} = \infty \text{ \AA}^{-1}$  são uma exigência da transformada de Fourier nas **Equações 3.14** e **3.15**. Porém, estas são condições estabelecidas pelo aparato experimental, definidas como  $\mathbf{Q}_{\min}$  e  $\mathbf{Q}_{\max}$ , respectivamente. O valor do  $\mathbf{Q}_{\min}$  não é possível ser medido abaixo de  $0 \text{ \AA}^{-1}$ , pois durante a medida o feixe é bloqueado pela amostra para baixos valores de  $\mathbf{Q}$ , com isto, em geral o valor utilizado é  $\mathbf{Q}_{\min} \geq 0$ . Já o  $\mathbf{Q}_{\max}$  está relacionado com o comprimento de onda e a energia da radiação utilizada, e ele implica na amplitude da ondulação da função  $G(r)$  de maneira que, quanto menor o valor do  $\mathbf{Q}_{\max}$ , menor será amplitude em altos valores de  $r$ . Ultimamente, estudos com PDF tem utilizado valores  $\geq 20 \text{ \AA}^{-1}$  e os resultados tem sido satisfatórios (Lucas, 2013).

A definição apresentada na **Equação 3.15** é escrita em termos do espaço recíproco através do vetor difração  $\mathbf{Q}$ . Entretanto, uma outra função  $g(r)$  também conhecida como função de distribuição por pares (PDF) é definida diretamente em termos da função de densidade de pares

do espaço real  $\rho(r)$  (Farrow e Billinge, 2009). O comportamento da PDF é descrito pela distância  $r$ , de maneira que  $g(r) \rightarrow 1$  para  $r \rightarrow \infty$  e  $g(r) \rightarrow 0$  quando os pares atômicos estão muito próximos. E isto está relacionado pela função de distribuição por pares, por meio da expressão  $\rho(r) = \rho_0 g(r)$ . Sendo que  $\rho(r)$  varia entre  $\rho_0$  para altos valores de  $r$  e zero quando  $r$  tende a zero. Onde  $\rho_0$  é o número de densidade média de pares do material. A função que relaciona estas condições é dada por:

$$G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0) \quad \text{Equação 3.16.}$$

Pela condição  $\rho(r) = \rho_0 g(r)$

$$G(r) = 4\pi r(\rho_0 g(r) - \rho_0)$$

$$G(r) = 4\pi \rho_0 r(g(r) - 1)$$

E por fim a função de distribuição radial (RDF) é definida como

$$R(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad \text{Equação 3.17.}$$

Que tem sua relação com a função de distribuição por pares (PDF) através da **Equação 3.16**, dado por

$$G(r) = \frac{R(r)}{r} - 4\pi r \rho_0 \quad \text{Equação 3.18.}$$

A função de distribuição radial é extremamente útil para determinar a estrutura física do material através do termo  $R(r)dr$  que fornece o número de átomos em uma casca esférica de raios  $r$  e espessura  $dr$ . Por exemplo, o número de coordenação ou o número de vizinhos,  $N_C$ , é dado por:

$$N_C = \int_{r_1}^{r_2} R(r) dr \quad \text{Equação 3.19.}$$

Onde  $r_1$  e  $r_2$  definem a posição inicial e final, respectivamente, da função de distribuição radial, correspondente a coordenação em questão.



### 3.5. ESPALHAMENTO RAMAN.

Em 1928, Chandrasekhara Ventaka Raman descobriu o espalhamento da luz em comprimentos de onda finitos, usando somente o sol como fonte de luz, um telescópio como coletor e os olhos como detector. O fenômeno observado por ele consiste no espalhamento inelástico da luz, já que o espalhamento elástico era conhecido como espalhamento de Rayleigh. Espalhamento inelástico é denominado desta forma porque os fótons espalhados possuem energia maior ou menor que os fótons incidentes e esta diferença é proporcional a energia dos fônos no material (Breucop, 2012).

Desde a invenção da fonte de luz “laser”, o espalhamento Raman tornou-se uma das técnicas mais usuais para a obtenção de informações físicas e químicas dos materiais. Ao contrário da difração de raios X, a qual só é possível analisar o comportamento da estrutura em alcances médios, o espalhamento Raman atua localmente e permite determinar heterogeneidade, tensão local, ausência de cristalinidade e etc. (Cantarero, 2015). Este fenômeno consiste na absorção do fóton e, conseqüentemente, a emissão ou absorção de um fônon e, finalmente, a emissão de um fóton. No caso de emissões de fônos, o processo é chamado Stokes, já no caso de absorção de um fônon é chamando anti-Stokes. No processo Stokes a energia do fóton emitido é menor que a energia do fóton absorvido, ou seja, os fótons são deslocados para comprimentos de onda maiores. Caso contrário ocorre no anti-Stokes, onde o fóton emitido possui energia maior, isto é, os fótons são deslocados para comprimentos de onda menores (Breucop, 2012).

As medidas do espalhamento Raman são apresentadas em um espectro que relaciona a intensidade da radiação Raman espalhada com a diferença de frequência da radiação incidente (dada em número de onda  $\text{cm}^{-1}$ ). Com isto, o espectro mostra os picos dos níveis de energia equivalentes a frequência da energia associada ao modo vibracional do material. Estes picos dependem do cristal e do seu estado de simetria vibracional. Em geral, no processo de espalhamento, os fônos envolvidos são classificados como acústicos ou ópticos. O primeiro é de denominado espalhamento de Brillouin e o segundo com espalhamento Raman, sendo que a mudança de energia do fônon é uma medida direta do fônon óptico (Sólyom, 2007).

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS.

A Síntese dos pós foi realizada utilizando o método dos precursores poliméricos (método Pechini) para a obtenção do titanato de bário utilizando como precursores,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$ ,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Inicialmente os precursores ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$  e  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ) foram pesados na proporção estequiométrica para  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ , previamente dissolvido em água destilada ( $\sim 0.1 \text{ g/mol}$ ), foi adicionado ácido cítrico (AC) na razão molar de 1:3 AC/ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e AC/ $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$  e 1:6 AC/ $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ . As soluções resultantes foram mantidas sob agitação e aquecidas ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ) até a dissolução dos cátions. Em seguida, foi adicionado etileno glicol (EG), na razão em massa AC:EG = 3:2, as soluções foram misturadas e após a completa homogeneização, a temperatura foi elevada para  $100^\circ\text{C}$  para retirada do excesso de água e polimerização. Durante todo o processo de síntese a solução foi mantida sob agitação. A solução foi pré-calcinada a  $700^\circ\text{C}/4\text{h}$ .

### 4.2. TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA DTA, TG E DSC.

A termogravimetria (TG) é uma técnica que fornece informações a respeito da variação da massa de uma amostra, quando está submetida a uma variação de temperatura sob taxa de aquecimento pré-estabelecida, sendo útil na compreensão de processos de decomposição térmica dos pós precursores. A técnica de DTA estuda a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência inerte, ambas submetidas ao mesmo programa de aquecimento. Combinadas, as técnicas de DTA/TG compoem uma análise térmica que pode auxiliar na produção do material e na escolha de parâmetros a serem utilizados na síntese.

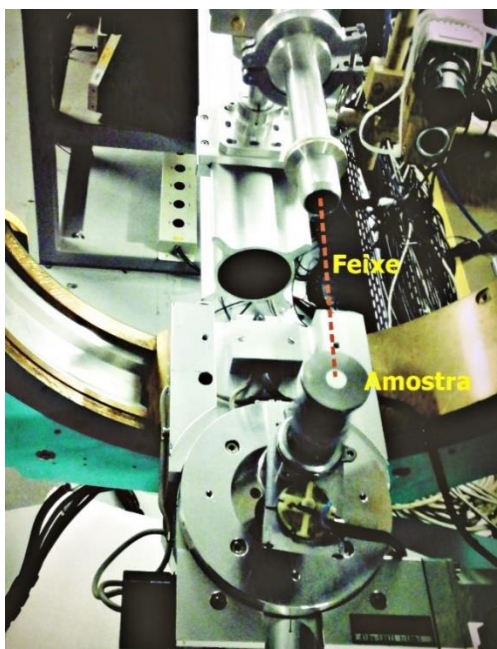
As medidas de TG e DTA dos pós precursores foram realizadas simultaneamente em um equipamento SDT 2960 da TA Instrumentos sob uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , com fluxo de ar sintético de  $100 \text{ ml}/\text{min}$  da temperatura ambiente até  $1200^\circ\text{C}$ . A Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) é comumente utilizada para estudar processos onde ocorrem variação da entalpia. A potência cedida pelos aquecedores visa manter a amostra e a referência na mesma temperatura, relacionada com a energia envolvida nos processos endotérmicos ou exotérmicos. A técnica de DSC foi utilizada para determinar a temperatura de transição de fase (ferroelétrica/paraelétrica) utilizando um calorímetro da TA Instruments, seguindo uma taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  com fluxo de ar sintético.

#### 4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).

O padrão de difração de raios X da amostra Titanato de Bário dopado com Lantânio BLT, foi obtido em um difratometro modelo D8 DISCOVER da Bruker de geometria Bragg-Brentano e radiação de  $\text{Co K}\alpha$  ( $\lambda=1.7893 \text{ \AA}$ ), operando em voltagem e corrente de 40 kV e 25mA, respectivamente. Os dados foram coletados em ângulos  $2\theta$  no intervalo entre 20 a  $100^\circ$  em passos de  $0.02^\circ$  a cada 5 s. A estrutura e os parâmetros microestruturais foram determinados através do refinamento Rietveld, com auxílio do programa Fullprof. Os parâmetros refinados foram o fator de escala, parâmetros de rede, perfil de largura a meia altura dos picos (u, v e w), posições atômicas e occ.

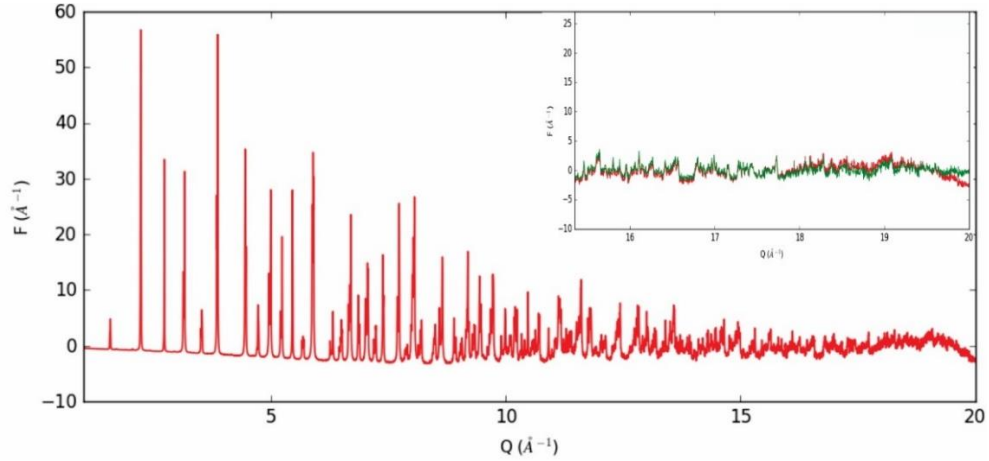
#### 4.4. FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO POR PARES (PDF).

As medidas de espalhamento total da radiação síncrotron foram obtidas no feixe da linha X-ray Diffraction and Spectroscopy (XDS) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando feixes de raios X de energia em 30 keV e comprimento de onda  $\lambda=0.6173 \text{ \AA}$ . Os raios X de alta energia foram utilizados para obter dados de difração para altos valores do vetor difração Q, este é essencial para análises satisfatórias de PDF. O valor do parâmetro instrumental  $Q_{\text{max}}$  foi de  $20 \text{ \AA}^{-1}$ . O nanopó de BLT foi depositado em um porta amostra giratório de aço, com o objetivo melhor estaticamente os dados obtidos **Figura 4**.



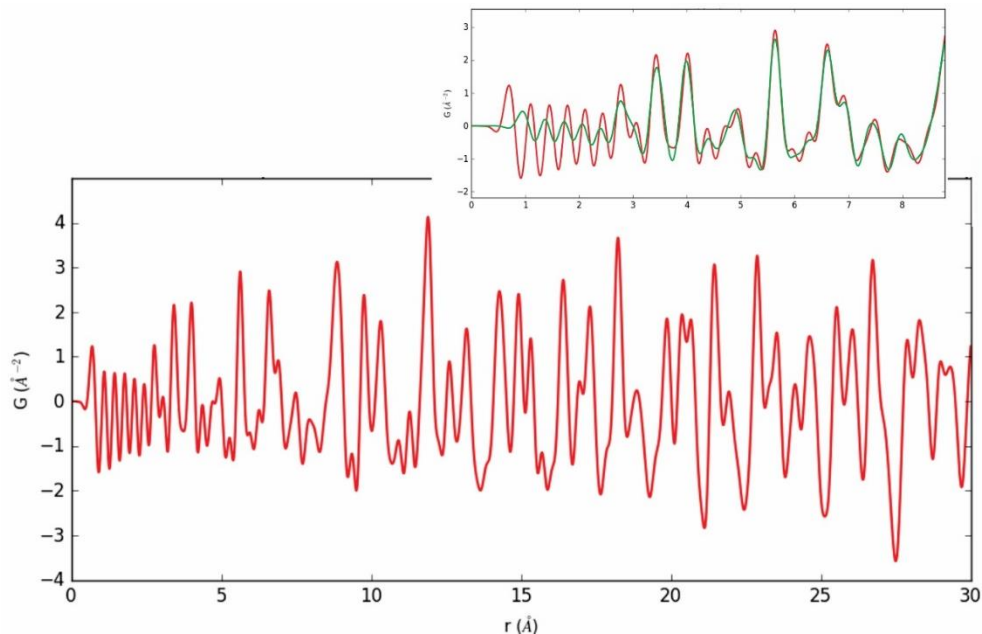
**Figura 4.** Detalhe do aparato experimental utilizado, mostrando o canhão do feixe de raios-x e o porta amostra giratório, o qual foi depositado o nanopós de titatano de bário dopado com lantânio BLT.

O programa PDFgetX3 (Juhás et al., 2013) foi usado para correção e normalização dos dados de difração e para obter a transformada de Fourier  $G(r)$  do espalhamento total. Com isto, o arquivo de dados contendo duas colunas, sendo o ângulo de espalhamento  $2\theta$  e a intensidade de raios X foi convertido na função de espalhamento total na forma reduzida  $F(Q)$ , escrita em função do vetor difração  $Q$  **Figura 5**.



**Figura 5.** Função reduzida  $F(Q)$  do espalhamento total para o BLT.

Observou-se que a função de espalhamento total  $F(Q)$  apresentou uma falha no background para o  $Q$  próximo de  $20 \text{ \AA}^{-1}$ . Isto é atribuído a falhas na medida pelo detector de raios X que se encontra posicionado em altos ângulos  $2\theta \geq 160^\circ$ . E deve ser corrigido antes da conversão para a função PDF  $G(r)$ . O método utilizado para corrigir este erro instrumental foi a aplicação da função  $r_{\text{poly}} = \pi n / Q_{\text{maxinst}}$ , que é uma função polinomial, onde especifica-se o valor máximo do parâmetro instrumental (Juhás et al., 2013). No caso deste trabalho, o valor fixado foi  $Q_{\text{maxinst}} = 20 \text{ \AA}^{-1}$ . No display superior da **Figura 5** é mostrada a correção aplicada sobre o background do espalhamento total. Por fim, a função  $F(Q)$  foi transformada na  $G(r)$  **Figura 6**.



**Figura 6.** Função PDF  $G(r)$  obtida via transformada de Fourier do função de espalhamento total  $F(Q)$ . O display superior apresenta o resultado da correção instrumental aplicada sobre  $F(Q)$ , sendo a linha verde o novo perfil.

Após a obtenção da função PDF  $G(r)$ , o arquivo gerado foi carregado no PDFgui. O PDFgui é uma interface gráfica para o PDFfit2, que é um programa usado para refinar estruturas cristalinas no espaço real com base na função de distribuições por pares (PDF), escrito em linguagem C++ e acessado com o uso do Python. O PDFfit2 é capaz de refinar estruturas cristalinas em três dimensões com base nos dados da PDF. Ele também é ideal para investigações em nanoescala. Com este programa é possível estimar parâmetros de rede, posições atômicas, parâmetro de deslocamento atômico anisotrópico, correlação com movimento atômico e outros fatores experimentais que influenciam nos dados (Farrow et al., 2007).

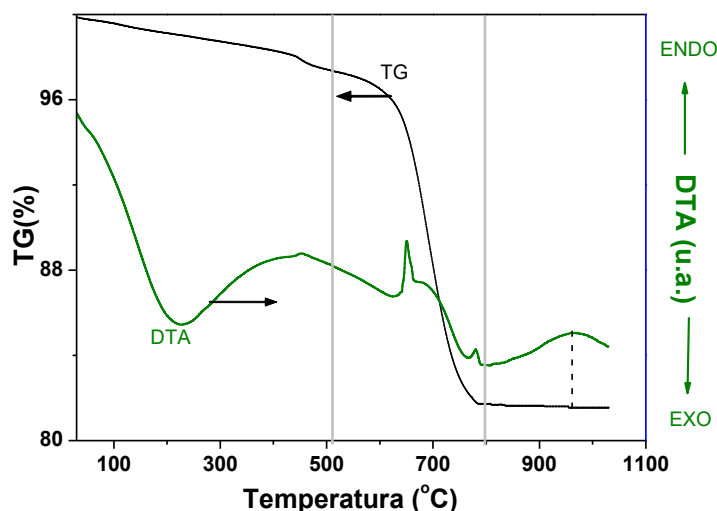
#### 4.5. ESPALHAMENTO RAMAN.

O espectro Raman do titanato de bário dopado com lantânio (BLT) foi obtido por um espectrômetro Raman modelo inVia Raman Microscope da fabricante RENISHAW e um microscópio óptico usado para focalizar o laser na amostra. A fonte de excitação foi a radiação de 514 nm de um laser de Argônio e potência de 150 W. Os dados foram coletados entre os deslocamentos de 120 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  em temperatura ambiente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

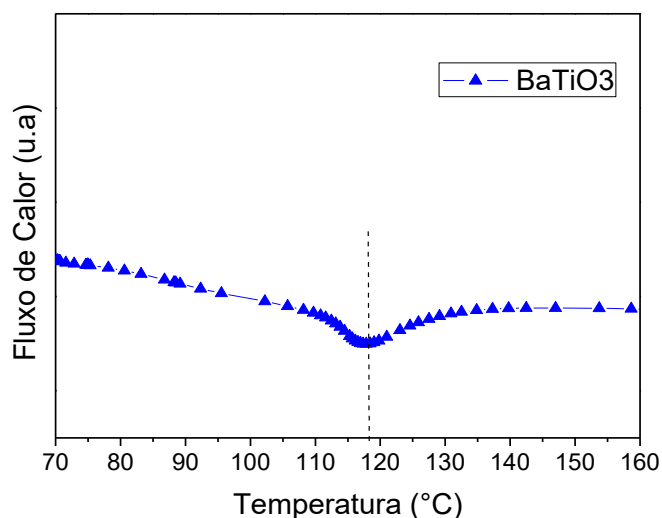
### 5.1. ANÁLISES TÉRMICAS.

A **Figura 7** apresenta as curvas de DTA e TG do xerogel contendo os precursores do BaTiO<sub>3</sub> após a primeira secagem. Observa-se na curva de TG uma perda de massa de aproximadamente 3% até cerca de 100 °C atribuída a eliminação de água ainda presente na amostra e eliminação do orgânicos oriundos do etilenoglicol é caracterizada pelo pico endotérmico na curva de DTA com *onset* em 553 °C. No intervalo de 500 a 800 °C, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 16% com a presença de um pico endotérmico com *onset* em 804 °C, correspondendo à decomposição do BaCO<sub>3</sub> em BaO e CO<sub>2</sub> gasoso. Em 965° C (*onset*) é observado um pequeno pico endotérmico, provavelmente relacionado com a formação da fase BaTiO<sub>3</sub>, que confirmaremos com os resultados de difração de raios X. Acima de 965°C praticamente não se observa perda de massa.



**Figura 7.** Curvas de análise térmica (DTA/TG) dos precursores do BaTiO<sub>3</sub>.

Com base nestes resultados, os pós foram calcinados a 1100°C por 5 horas, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Para determinar a Temperatura de Curie ( $T_c$ ) da amostra estudada, foi utilizada a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A **Figura 8** apresenta a curva de DSC. O pico endotérmico, centrado a 118 °C está relacionado com a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.



**Figura 8.** Curvas de DSC do titanato de bário dopado com lantânio.

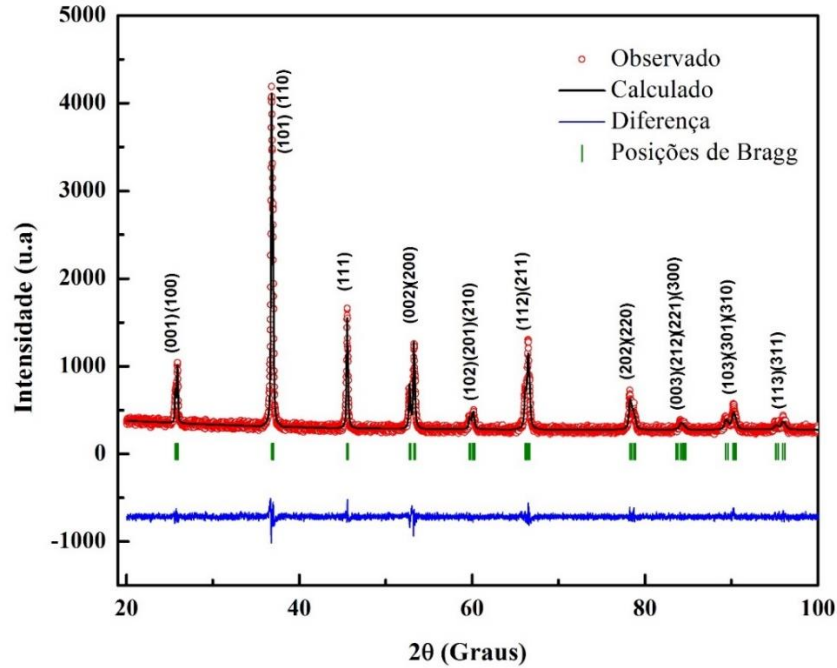
## 5. 2. ESTUDO CRISTALOGRÁFICO POR DRX.

As informações cristalográficas de nanopartículas de Titanato de Bário dopados com Lantânio (BLT) foram determinadas através da análise do refinamento Rietveld do padrão de difração de raios X. Este método possibilitou relacionar os dados experimentais com o modelo teórico, o qual é apresentado na (**Figura 9**), assim como, os valores dos parâmetros refinados na **Tabela 1**. Para isto, os picos de Bragg foram modelados com a função pseudo-voigt de Thompson-Cox-Hastings (Thompson et al. 1987) e o background foi estimado pela interpolação linear sobre a seleção de pontos no padrão observado.

Os picos do padrão foram indexados de acordo com o arquivo ICDD de nº 31890, que corresponde a estrutura cristalina tetragonal do grupo espacial  $P4mm$ , característica de uma das fases da perovskita do tipo  $ABO_3$  (Page et al. 2010). Com isto, é possível observar que não existe a evidência de qualquer fase secundária na estrutura, porém, deve-se ressaltar que esta técnica não é muito sensível para determinar informações estruturais em regiões cristalinas locais e este fato exige a utilização de outras técnicas para a obtenção de resultados mais confiáveis sobre a presença da fase única (Ávila et al. 2011; Ianculescu et al. 2011).

A análise do refinamento Rietveld permite fazer considerações sobre a estrutura do BLT. Como se observa no padrão de difração (**Figura 9**), os picos em  $2\theta$  entre os ângulos  $50-55^\circ$ , que foram indexados com os respectivos planos (002) e (200), são uma assinatura da estrutura tetragonal para o material em estudo (Kim et al. 2004; Torres-Heredia et al. 2005; Ávila et al. 2011). Além disto, o valor obtido através da razão entre os parâmetros de rede  $c$  e  $a$ , presente

na **Tabela 1**, está próximo do valor 1.01, que é o esperado para a estrutura tetragonal do titanato puro (Maxim et al. 2008; Mat Zali et al. 2014). A célula unitária da estrutura tetragonal do BLT é apresentada na **Figura 10 a**), mostrando também que na posição de Wyckoff 1a, o cátion  $Ba^{2+}$  foi substituído pelo  $La^{3+}$ . Consequentemente, alterando a distribuição eletrônica no material.



**Figura 9.** Refinamento Rietveld dos dados de difração de raios-x da amostra policristalina  $Ba_{1-x}La_xTiO_3$  com ( $x=0.002$ ).

**Tabela 1.** Parâmetros estruturais obtidos no refinamento Rietveld para o  $BaTiO_3$  dopado com La (BLT).

$Ba_{0,998}La_{0,002}TiO_3$  (BLT)

**Grupo Espacial:** P4mm (99)

**Parâmetro a=** 3.990629 Å

**Parâmetro c=** 4.026886 Å

**Razão (c/a) =** 1.009085

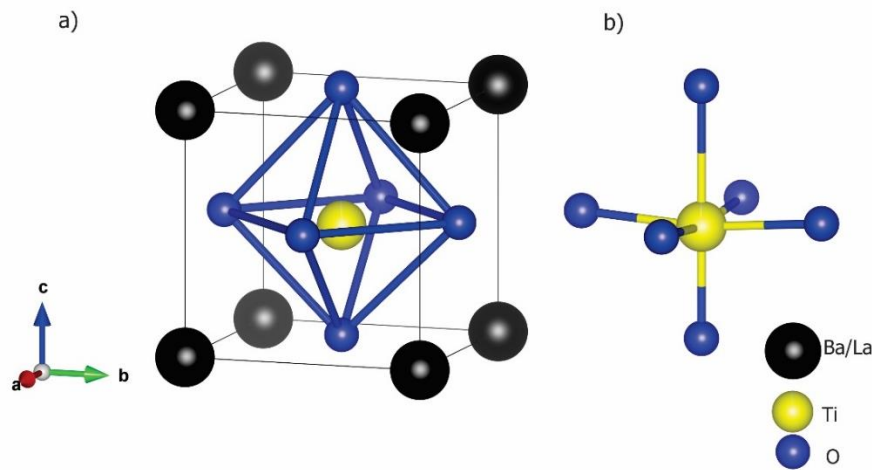
Átomos	Posições Wyckoff	x(Å)	y(Å)	z(Å)	Ocupação
Ba	1a	0	0	0	0.12475
La	1a	0	0	0	0.00025
Ti	1b	0.5	0.5	0.48284	0.12369
O1	1b	0.5	0.5	0.03941	0.13831
O2	2c	0.5	0	0.51924	0.25666

**Fatores R(%)**

$R_B$	2.70289	$R_{wp}$	2.22
$R_p$	3.80	$\chi^2$	1.35
$R_e$	1.91		



O arranjo cristalográfico obtido permite fazer considerações sobre a polarização na direção [001] da fase tetragonal do material. Essa polarização é devido a uma distorção estrutural que ocorre nos parâmetros de rede, de modo que os parâmetros correspondentes aos eixos **a** e **b** se ajustam com o outro parâmetro **c**. Isto implica em uma distorção estrutural do octaedro  $\text{TiO}_6$  que deve apresentar um alongamento mínimo de  $\sim 0.1 \text{ \AA}$  (West et al. 2004). Portanto, na fase tetragonal, o cátion de Ti localizado nas coordenadas (0.5, 0.5, z) sofre um alongamento na coordenada z (**Figura 10 b**). Esse comportamento é contrastante, por exemplo, o comportamento observado na fase cúbica, onde o átomo de Ti apresenta as coordenadas (0.5, 0.5, 0.5).



**Figura 10 a)** Célula unitária da estrutura cristalina tetragonal e **b)** distorção no octaedro  $\text{TiO}_6$  do BLT.

Este deslocamento no átomo de Ti no eixo **c** da posição centrossimétrica do octaedro produz a indução de dipolos elétricos permanentes em cada célula unitária. Sendo esse comportamento responsável pela criação de sítios ferroelétricos na rede cristalina do material. Portanto, o alongamento no eixo **c** e conseqüentemente o desvio da razão **c/a** das células unitárias da rede, são usadas como indicadores de uma fase ferroelétrica (Smith et al. 2008).

**Tabela 2.** Comprimentos das ligações para octaedro da amostra BLT, resultado obtido após o ciclo final do refinamento Rietveld.

Banda	Comprimento ( $\text{\AA}$ )
Octaedro $\text{TiO}_6$	
Ti-O(1)	1.7879
Ti-O(1)	2.2390
Ti-O(2) x 4	2.0006

Na fase tetragonal do BLT, os cátions de Ti são dispostos no centro do octaedro  $\text{TiO}_6$  pelo arranjo das coordenadas de quatro pares de Ti-O(2) e dois pares de Ti-O(1). Este último apresenta uma variação no comprimento da ligação, resultando em uma ligação de comprimento maior para o sexto oxigênio **Tabela 2**. Consequentemente é esperado que os cátions de Ti nas adjacências das células unitárias são dispostos na mesma direção, fornecendo assim, domínios em que os dipolos estão associados com uma distorção, devido a estes octaedros  $\text{TiO}_6$  assimétricos alinharem-se paralelamente (Kim et al. 2013; West et al. 2004).

Outra informação que pode ser extraída na análise do perfil dos picos de difração de raios X, é o tamanho do cristalito ( $D_{\text{drx}}$ ). Este parâmetro relaciona a largura à meia altura máxima (FWHM) e o ângulo de Bragg. O primeiro a fazer esta consideração foi Scherrer em 1918, ao observar que o alargamento dos picos de difração é correspondente a um cristal com tamanhos de cristalitos pequenos. Caso exista um estreitamento, os tamanhos dos cristalitos são maiores (Cullity, 2001). A equação capaz de calcular o tamanho do cristalito é dada por:

$$D_{\text{drx}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 5.1.}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento da radiação usada,  $\beta$  é a largura à meia altura máxima (FWHM),  $\theta$  é o ângulo de Bragg e  $k$  é o coeficiente da forma do ponto da rede recíproca (fixada como  $k=1$  ao considerar que os cristalitos tenham a forma esférica). O cálculo do tamanho médio de cristalito das nanopartículas de BLT foi feito através dos picos de maior representatividade no padrão de difração de raios-x (**Figura 9**), resultando em tamanho médio de cristalito na ordem de 52 nm.

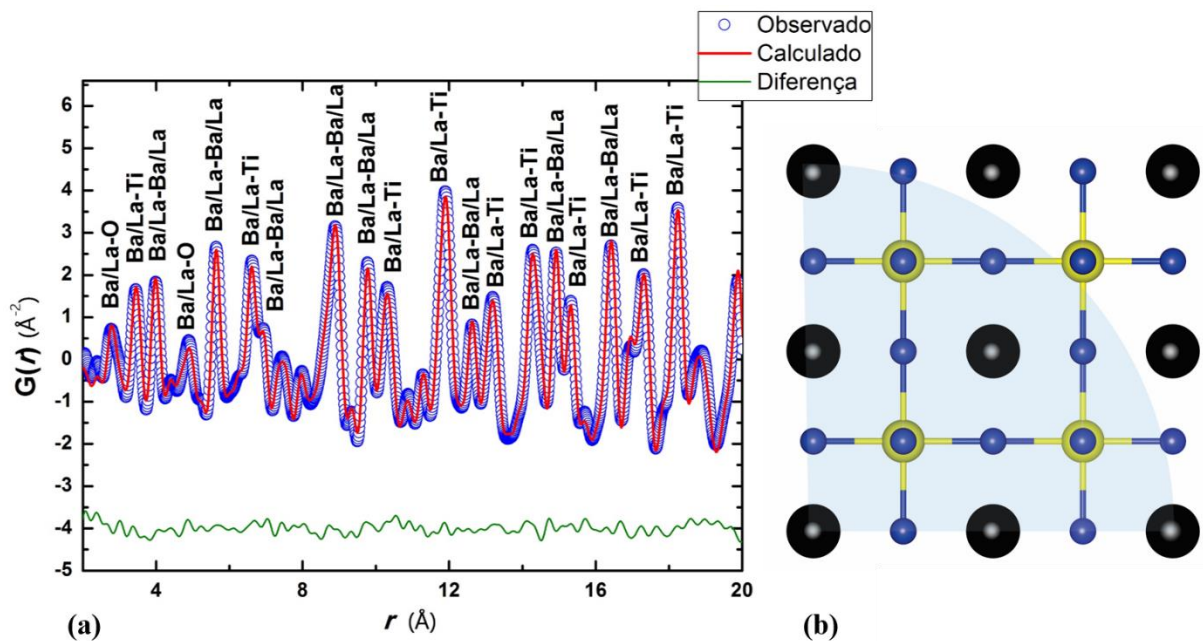
### 5. 3. ANÁLISE DA ESTRUTURA LOCAL.

A análise da estrutura local do Titanato de Bário dopado com Lantânio (BLT), foi realizada através da Função de Distribuição por Pares (PDF), ajustada à estrutura pertencente ao grupo espacial  $P4mm$ , que permite refinar as posições dos átomos  $z(\text{Ti})$ ,  $z(\text{O}_1)$  e  $z(\text{O}_2)$ , característica da estrutura tetragonal. Sendo assim, os parâmetros obtidos após o ciclo do refinamento são apresentados na **Tabela 3**. Na **Figura 11 (a)**, observa-se a distribuição dos pares atômicos na estrutura do BLT ao longo de um raio de 20 Å. Informa-se aqui somente os primeiros picos observados, indicando o par átomo-átomo e sua correspondente distância aproximada **Ba/La-O** em  $r \sim 2.8$  Å, **Ba/La-Ti** em  $r \sim 3.5$  Å, **Ba/La-Ba/La** em  $r \sim 4$  Å, **Ba/La-**

**O** em  $r \sim 4.9$  Å, **Ba/La-O** em  $r \sim 5.6$  Å. Em todo o perfil, é possível observar uma maior presença dos metais **Ba/La** e **Ti**, isto é justificado pela natureza da radiação utilizada, pois os raios X confirmam melhor as posições atômicas entre metal-metal (Smith et al. 2008).

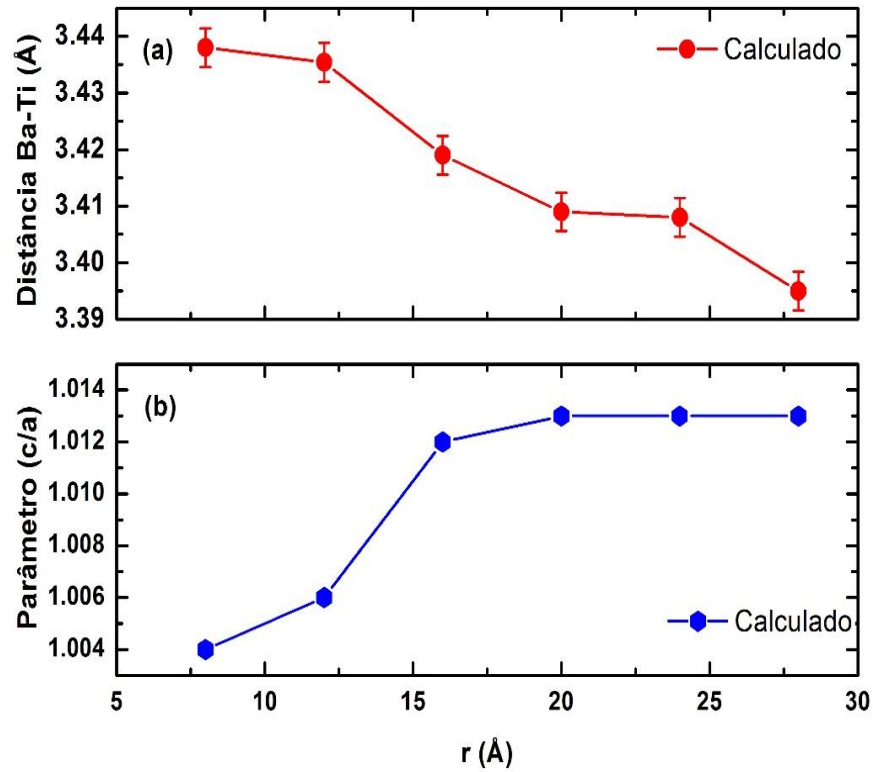
**Tabela 3.** Parâmetros estruturais obtidos no ajuste PDF do BaTiO<sub>3</sub> dopado com La (BLT).

Ba <sub>0,998</sub> La <sub>0,002</sub> TiO <sub>3</sub> (BLT)					
<b>Grupo Espacial:</b> P4mm (99)					
<b>Parâmetro a=</b> 3.97729 Å					
<b>Parâmetro c=</b> 4.01828 Å					
<b>Razão (c/a)</b> = 1.010306					
Átomos	Posições Wyckoff	x(Å)	y(Å)	z(Å)	Ocupação
<b>Ba</b>	1a	0	0	0	0.1247
<b>La</b>	1a	0	0	0	0.0003
<b>Ti</b>	1b	0.5	0.5	0.4855	0.1237
<b>O<sub>1</sub></b>	1b	0.5	0.5	0.0140	0.1383
<b>O<sub>2</sub></b>	2c	0.5	0	0.4749	0.1087
<b>Fator de temperatura isotrópico U<sub>iso</sub> (Å<sup>2</sup>)</b>					
<b>U<sub>iso</sub>(Ba/La)</b>	0.004474				
<b>U<sub>iso</sub>(Ti)</b>	0.012149				
<b>U<sub>iso</sub>(O<sub>1</sub>)</b>	0.012421				
<b>U<sub>iso</sub>(O<sub>2</sub>)</b>	0.010429				
<b>R<sub>w</sub> (%)</b>	9.2				



**Figura 11 (a).** Ajuste PDF do espalhamento total de raios-x da amostra BLT. Os círculos representam o perfil observado, a linha sólida vermelha o perfil calculado e a linha verde a diferença. Também são apresentadas as identificações dos picos com seus respectivos pares atômicos. **(b)** Ilustração da estrutura do BLT ao longo de um raio.

Com o intuito de analisar o comportamento dos parâmetros característicos da estrutura tetragonal do BLT ao longo da distância radial, refinou-se a estrutura em uma distância de 8 a 28 Å, com intervalos de 4 Å. Isto foi realizado através da opção *r-series* do software PDFgui. A **Figura 12 (a)** apresenta as posições determinadas entre os metais Ba-Ti ao longo de uma distância de 8 a 28 Å, sendo que foi mostrado apenas as distâncias mais curtas, pois na estrutura tetragonal são produzidas quatro distâncias curtas e quatro longas entre os átomos de bário e titânio, devido a este último apresentar um deslocamento em sua posição na direção de *z* (Page et al. 2010). Com isto, observa-se que o comprimento de ligação entre estes dois átomos tende a decrescer com o aumento de *r*. Comportamento semelhante foi observado por Smith et al. (2008) ao estudar a estrutura local de nanopartículas de 70nm à base de Titanato de Bário. Na **Figura 12 (b)**, é mostrado o comportamento do parâmetro *c/a*, que está relacionado com a tetragonalidade da estrutura, ao longo de um alcance entre 8 a 28 Å. Observa-se que o parâmetro de distorção é maior para maiores valores de *r* (Page et al. 2010).



**Figura 12.** Resultado do ajuste PDF com variação da distância  $r$ . (a) Distância calculada entre os metais **Ba-Ti** e (b) parâmetro de distorção da fase tetragonal ( $c/a$ ).

A função PDF  $G(r)$  também permite fazer considerações sobre o diâmetro da partícula. Isto porque o tamanho finito dos cristalitos e a desordem presente no material produzem uma atenuação na função  $G(r)$ , e esse comportamento é associado ao parâmetro “spdiâmetro” que é o diâmetro da partícula  $D_{PDF}$  para o PDF, que pode ser determinado através da forma de atenuação, sendo expresso por:

$$G(r, d) = f_e(r, D_{PDF}) * 4\pi[\rho(r) - \rho_0] = f_e(r, D_{PDF})G(r) \quad \text{Equação 5.2.}$$

Sendo  $f_e(r, D_{PDF})$  a função que envolve a atenuação do PDF, dada por:

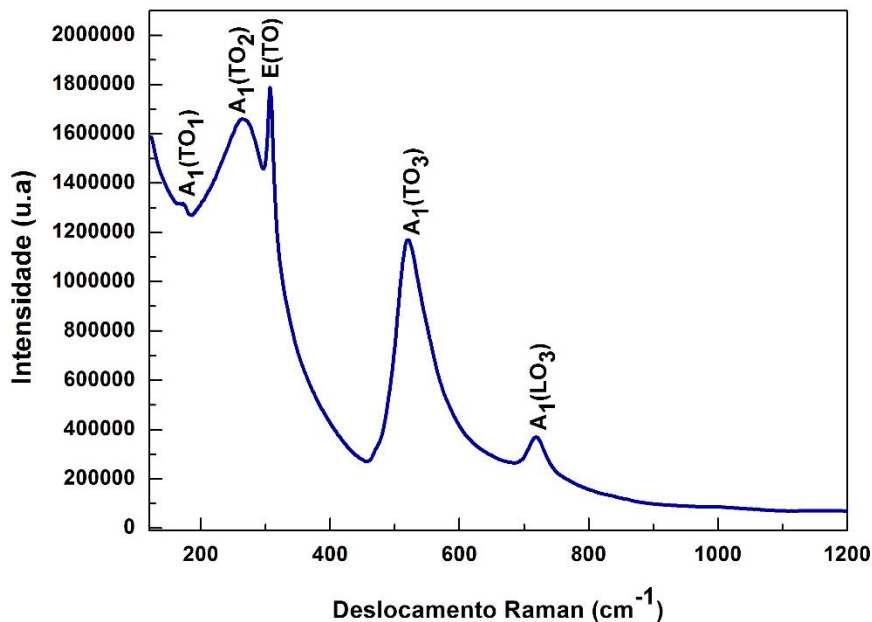
$$f_e(r, D_{PDF}) = \left[ 1 - \frac{3r}{2D_{PDF}} + \frac{1}{2} \left( \frac{r}{D_{PDF}} \right)^3 \right] \Theta(D_{PDF} - r) \quad \text{Equação 5.3.}$$

Onde  $\Theta(x)$  é a função degrau Heaviside (Hong, et al., 2016). O Valor obtido para o diâmetro da partícula do titanato de bário dopado com lantânio foi  $D_{PDF} = 58.8$  nm. Este valor foi extraído durante o refinamento no software PDFgui, a qual determinou-se os valores dos parâmetros

instrumentais  $Q_{\text{damp}}= 0.0281 \text{ \AA}^{-1}$  e  $Q_{\text{broad}}= 0.0013 \text{ \AA}^{-1}$ . Pois estes fatores possuem fortes influências nas formas dos picos da função  $G(r)$ .

#### 5. 4. ESPALHAMENTO RAMAN.

O espectro Raman em temperatura ambiente para a amostra de BLT é apresentado na **Figura 13**. Neste espectro, torna-se possível observar os modos Raman característicos de uma estrutura tetragonal com fator de grupo  $C_{4v}$  e grupo espacial  $P4mm$ . Com isto, os ramos acústicos e ópticos correspondentes a esta estrutura e suas respectivas posições foram identificados como  $A_1(\text{TO}_1)\sim 180 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_1(\text{TO}_2)\sim 256 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(\text{TO})\sim 305 \text{ cm}^{-1}$ , o de maior assimetria  $A_1(\text{TO}_3)\sim 517 \text{ cm}^{-1}$  e  $A_1(\text{LO}_3)\sim 715 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 13.** Espectro Raman em temperatura ambiente do nanopó de  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  com ( $x=0.002$ ).

No espalhamento Raman do BTL (**Figura 13**), o primeiro modo observado  $A_1(\text{TO}_1)$  em  $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$  é de perfil estreito, que combinado com o segundo modo  $A_1(\text{TO}_2)$  de perfil largo em  $\sim 256 \text{ cm}^{-1}$  produzem um efeito anti-ressonante em  $180 \text{ cm}^{-1}$ . A análise destes modos de espalhamento Raman fornecem informações sobre a estrutura da amostra, como reportado por Torres-Heredia et al. (2005), ao estudar filmes de  $\text{BaTiO}_3$  depositados em substratos de silício e cristalizados em temperatura mínima de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estes autores atribuíram a presença do modo  $E(\text{TO})$  no espalhamento Raman em  $\sim 305 \text{ cm}^{-1}$ , como sendo à característica da transição de fase

tetragonal-cúbica do material. Este mesmo modo é observado no nanopós de BLT, o que indica a formação assimétrica do octaedro  $\text{TiO}_6$  (Puli et al., 2015). O quarto modo,  $A_1(\text{TO}_3)$  em  $\sim 517 \text{ cm}^{-1}$ , também é atribuído a um comportamento assimétrico da estrutura. O último modo,  $A_1(\text{LO}_3)$ , que aparece entorno de  $715 \text{ cm}^{-1}$  na estrutura tetragonal do BLT é associado a propagação dos fônons ao longo do eixo-c (Dobal et al., 2007).

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a temperatura de calcinação entorno de 965 °C foi capaz de sintetizar nanopós de titanato de bário dopados com lantânio de  $Ba_{1-x}La_xTiO_3$  com concentração ( $x=0.002$ ). Assim como a temperatura de Curier  $T_c$ , que determina a temperatura crítica da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, que neste trabalho apresentou o valor próximo dos encontrados na literatura. A análise do padrão de difração de raios X, mostrou fase única do titanato de bário, identificado como uma estrutura tetragonal de grupo espacial  $P4mm$ , característico da fase ferroelétrica. O estudo da desordem local, através da função (PDF), mostrou que os pares atômicos são distribuídos ao longo de uma distância radial de  $20 \text{ \AA}^{-1}$ , tendo uma maior presença os pares Ba-Ti. E isto foi atribuído a sensibilidade da radiação utilizada, que é mais precisa para posições atômicas de metal-metal. Também foi possível mostrar que os valores dos parâmetros de rede, posições atômicas e o fator de ocupações dos sítios, se aproximaram dos valores estruturais obtidos no refinamento Rietveld. A função PDF possibilitou estudar o comportamento de parâmetros específicos da estrutura ao longo da distância radial de 8 a 28 Å. Foi mostrado que o comprimento de ligação entre Ba-Ti tende a diminuir e o parâmetro de distorção tetragonal  $c/a$  aumenta ao longo da distância. A análise do espalhamento Raman também confirmou a existência da estrutura tetragonal, sendo que todos modos ópticos e acústicos evidenciaram a existência da fase ferroelétrica. Com isto, as três técnicas de caracterização estrutural apresentaram resultados satisfatórios, visto que, em muitos estudos encontrados na literatura, é comum encontrar divergências entre estas técnicas.



## REFERÊNCIAS

Alan Hewat, William I. F. David and Lambert van Eijck. Hugo Rietveld (1932–2016). *Journal Appl. Cryst*, 49, 1394–1395, 2016.

Anthony R. West, Timothy B. Adams, Finlay D. Morrison, Derek C. Sinclair. Novel high capacitance materials:- BaTiO<sub>3</sub>:La and CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 1439-1448, 2004.

Ávila, H.A., Ramajo, L.A., Reboredo, M.M., Castro, M.S. e Parra, R. Hydrothermal synthesis of BaTiO<sub>3</sub> from different Ti-precursors and microstructural and electrical properties of sintered samples with submicrometric grain size. *Ceramics International*. 37, 2383–2390, 2011.

Bhalla, A.S. Ruyan G., Rustum R. The perovskite structure –a review of its role in ceramic science and technology. *Mat Res Innovat* 4:3–26, 2000.

Breucop, J. D. In situ Raman Spectroscopy of Lanthanum Strontium- Cobaltite Thin Films. Department of Materials Science and Engineering at the MIT, 2012.

Cantarero, A. Raman scattering applied to materials science. *Procedia Materials Science*, 9, 113-122, 2015.

Cullity, B. D., Stock, S. R., 2001, *Elements of X-ray Diffraction*. 3rd. New Jersey, Prentice-Hall.

Couri, M. Local disorder in doped ceria: a crystallographic study. *Models and methods for chemistry*. 2012.

Dobal, P. S., Dixit, A. e Katiyar, R. S. Effect of lanthanum substitution on the Raman spectra of barium titanate thin films. *Journal of Raman Spectroscopy*. 38, 142-146, 2007.

Egami, T. e Billinge, S. *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*. Pergamon Materials Series. V.7, 2003.

Farrow, C. L., Juhas, P., Liu J. W., Bryndin, D., Bozin, E. S., Bloch J., Proffen, Th. e Billinge, S. J. L. PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals, *Journal Physics Condense Matter*, 19, 335219, 2007.

Farrow, C. L. e Billinge, S. J. L. Relationship between the atomic pair distribution function and small-angle scattering: implications for modeling of nanoparticles. *Acta Crystallographica Section A*, 232- 239, 2009.

Georg Will. *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method*. Springer, 2005.

Hong, X., Ehm, L., Zhong, Z., Ghose, S., Duffy, T. S. e Weidner, D. J. High-energy X-ray focusing and applications to pair distribution function investigation of Pt and Au nanoparticles at high pressures. *Scientific Reports*, 6, 21434, 2016.

Ianculescu, A., Mocanu, Z. V., Curecheriu, L.P., Mitoseriu, L., Padurariu, L. e Truscă, R. Dielectric and tunability properties of La-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 10040-10049, 2011.

Juhás, P., Davis, T., Farrow, C. L. e Billinge, S. J. L. PDFgetX3: a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions. *Journal of Applied Crystallography*. 46, 560–566, 2013. *Scientific Reports*, 6: 21434, 2016.

Juhás, P., Davis, T., Farrow, C. L. & Billinge, S. J. L. *J. App. Cryst.* 46, 560–566, 2013.

Kwei, G. H., Lawson, A. C., Billinge, S.J.L., Cheong, S.-W. Structures of the Ferroelectric Phases of Barium Titanate. *Journal Physics Chemistry*. vol. 97, 2368-2377, 1993.

Lucas, T. *Pair Distribution Function Studies of Inorganic Materials Under Extreme Conditions*. University of Birmingham Research Archive. 2013.

Maxim F., Ferreira P., Vilarinho Paula M., and Ian Reaney. Hydrothermal Synthesis and Crystal Growth Studies of BaTiO<sub>3</sub> using Ti Nanotube Precursors. *Crystal Growth & Design*, Vol. 8, No. 9, 2008.

Matins, A. R. A Descoberta dos Raios X: O Primeiro comunicado de Röntgen. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. Vol. 20, n. 4, Dezembro, 1998.

Narazila Mat Zali, Che Seman Mahmood, Siti Mariam Mohamad, Choo Thye Foo and Julie Adrianny Murshidi. X-ray Diffraction Study of Crystalline Barium Titanate Ceramics. *AIP Conference Proceedings*. 1584, 160-163 (2014).

Puli, V. S., Li, P., Adireddy, S. e Chrisey. D. B. Crystal structure, dielectric, ferroelectric and energy storage properties of La-doped BaTiO<sub>3</sub> semiconducting cermics. *Journal of advanced Dielectrics*. Vol. 5, No. 3, 2015.

Page, K., Proffen, T., Niederberger, M. e Seshadri, R. Probing Local Dipoles and Ligand Structure in BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles. *Chem. Mater.* 22, 4386-4391, 2010.

Rieveld, H.M. The Rieveld Method- A Historical Perspective. *Australian Journal Physics*, 41, 113-16, 1988.

Smith, M. B., Page, K., Siegrist, T., Redmond, P. L., Walter, E. C., Seshadri, R., Brus, L. B. e Steigerwald, M. L. Crystal Structure and the Paraelectric-to-Ferroelectric Phase Transition of Nanoscale BaTiO<sub>3</sub>. *Jounal American Chemistry Society*, 130, 22, 2008.

Sólyom, J. *Fundamentals of the Physics of Solids. Volume 1 – Structure and Dynamics*. New York: Springer, 2007.

Torres-Heredia, V., Muñoz- Saldaña, J., Espinoza Beltrán, F.J., Márquez Herrera, A. e Zapata Navarro, A. Microstructural characterization of BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by RF-magnetron sputtering using sintered targets from high energy ball milled powders. *Adv. In Tech. Of Mat. And Mat. Proc. J. (ATM)*, vol. 7 (2), 105-110, 2005.

Thomposon, P., Cox, D. E., e Hastings, J.B. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Appl. Cryst*, 20, 79-83, 1987.

Vijatovic Petrovic, M. M., Bobic, J. D., Grigalaitis, R., B. D. Stojanovic, B. D. e Branys, J. La-doped and La/ Mn-co-doped Barium Titanate Ceramics. *Acta Physica Polonica A*, 124, 2013.

Young, R. A. *The Rieveld method*. Oxford: Oxford University Press, 1993.

Young-II Kim., Young-Hun Kim., Jong-Sook Lee. Crystal structure and dielectric behavior of pseudo-cubic perovskite oxides *Ceramics International*, 39, 5967–5971, 2013.

Yong. Il Kim, Jae Kap Jung, Kwon-Sang Ryu. Structural Study of nano  $\text{BaTiO}_3$  powder by Rietveld refinement. *Material Research Bulletin* , 39, 1045- 1053, 2004.