

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
VIBRACIONAIS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS EM
AMOSTRAS DE $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$: TRANSIÇÃO DE FASE
INDUZIDA POR COMPOSIÇÃO, TEMPERATURA E
PRESSÃO**

THIAGO RODRIGUES DA CUNHA

São Carlos - SP
Março de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
VIBRACIONAIS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS EM
AMOSTRAS DE $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$: TRANSIÇÃO DE FASE
INDUZIDA POR COMPOSIÇÃO, TEMPERATURA E
PRESSÃO**

THIAGO RODRIGUES DA CUNHA

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

ORIENTADOR: PROF. DR. PAULO SERGIO PIZANI

São Carlos - SP
Março de 2019

Folha de Aprovação



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Thiago Rodrigues da Cunha, realizada em 29/03/2019:

Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani
UFSCar

Prof. Dr. Narcizo Marquês de Souza Neto
CNREM

Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
UNESP

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris
EMBRAPA

Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues
UFSCar

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e a minha noiva!

Obrigado por serem minha fonte de energia, meus exemplos de força e superação, meu motivo de acreditar na vida! Amo vocês!

AGRADECIMENTO

É chegado o momento que pode revelar a mais pura essência do ser humano, o momento de agradecer. A gratidão é algo intransferível, inegociável e que não perde o valor, quando é verdadeira.

Agradeço a Deus, pelo dom da vida, pelas oportunidades e pelas pessoas maravilhosas que colocou em meu caminho. Fé se sente, aprendi que toda fé deve ser respeitada, inclusive a negação a ela.

Agradeço a meus pais e irmãos, em uma família muito simples e com histórico de baixa escolarização, foram criados cidadãos com caráter, respeito e valores, que nem sempre são encontrados nos ambientes de mais elevado nível de formação. O amor que tenho por vocês me move e me encoraja a encarar o mundo e seus desafios.

Agradeço a minha noiva e colega de profissão, Ivani. Minha vida acadêmica não seria a mesma sem seus exemplos de superação, disposição e vontade de vencer. Minha vida ganhou um novo e bom sentido graças a você. Te amo!

Agradeço aos demais familiares e amigos, os quais sinto que torcem e oram por mim e acreditam no meu exemplo como mensagem para as próximas gerações, menos por mim e mais pela mudança que minha entrada no ensino superior representa.

Ao amigo Renilton (e sua linda família). Louvo a Deus pela sua vida e pela pessoa verdadeiramente boa que você é, sei que minha sorte não seria a mesma sem você. Você é “um cabra bom”.

Aos colegas do grupo Ana Laura, Benjamin, David, Jaldair, João Elias, Rafaella, Renan e Thiago Toledo. Aos colegas da pós-graduação, Helena (minha irmãzinha), Fernando, Dani, Estácio, Drica, Gustavo e Diego. Aos técnicos Natália, Edgar, Roberto, Marcos, Terezinha, Alice e Eloisa. Foi sempre uma felicidade ímpar ter tido cada um de vocês em meu convívio.

Aos professores, Ariano, José Waldo, Chiquito, Marcio Godoy e em particular ao professor Alexandre pelo suporte com as medidas no SQUID. Bem como ao pessoal que trabalha na linha XDS do LNLS, nas pessoas do Narciso e do Ricardo, pelo suporte durante minhas horas de uso do feixe.

Agradeço em especial ao professor, colega de trabalho e amigo, Pizani. O senhor mudou meus conceitos acerca desta profissão, e me provou que para ser o melhor que podemos ser é

preciso amar o que se faz e ter respeito para com todo e qualquer outro ser humano, de qualquer profissão e formação. Meu muito obrigado.

Por fim agradeço a UFSCar pela estrutura, a CAPES, ao CNPq e a FAPESP, pelo suporte financeiro.

Para ser feliz é preciso estar apaixonado, pelo trabalho, por um projeto, por uma pessoa, pela vida, ou melhor ainda, por tudo isso!

P. S. Pizani

LISTA DE PUBLICAÇÕES

1 – Trabalhos publicados durante o Doutorado relacionados ao tema de Tese:

- [1] **T.R. Cunha**, A.D. Rodrigues, J.E. Rodrigues, D. V Sampaio, B.J.A. Moulton, R.C. da Costa, P.S. Pizani, Thermal expansion, compressibility and bulk modulus of ilmenite-type CoTiO₃: X-ray diffraction at high pressures and temperatures, *Solid State Sci.* 88 (2019) 1–5. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.12.005.
- [2] **T.R. Cunha**, A.D. Rodrigues, J.E. Rodrigues, R.C. da Costa, T.A. Toledo, P.S. Pizani, Combining XRD and Raman spectroscopy techniques to probe the solid solution and composite forms of Pb_{1-x}CoxTiO₃ systems, *Mater. Res. Bull.* 107 (2018) 462–467. doi:10.1016/j.materresbull.2018.08.007.
- [3] R.C. da Costa, J.E. Rodrigues, A.J. Gualdi, **T.R. Cunha**, A.D. Rodrigues, P.W. Marques, A.C. Hernandez, P.S. Pizani, Dielectric and Magnetic Properties of NixPb_{1-x}TiO₃ Solid Solution and Composite: Coexistence of Ferroelectric and Antiferromagnetic Order, *J. Alloys Compd.* 739 (2018) 600–606. doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.273.
- [4] R.C. da Costa, A.D. Rodrigues, **T.R. Cunha**, J.W.M. Espinosa, P.S. Pizani, Raman scattering and phonon anharmonicity as a tool for assisting TiO₂-based ceramics synthesis, *Ceram. Int.* 43 (2017) 116–120. doi:10.1016/j.ceramint.2016.09.119.
- [5] J.E. Rodrigues, M.M. Ferrer, **T.R. Cunha**, R.C. Costa, J.R. Sambrano, A.D. Rodrigues, P.S. Pizani, First-principles calculations and Raman scattering evidence for local symmetry lowering in rhombohedral ilmenite: temperature- and pressure-dependent studies, *J. Phys. Condens. Matter.* 30 (2018) 485401. doi:10.1088/1361-648X/aae803.

2 – Demais trabalhos publicados durante o Doutorado:

- [1] I. da S. Carvalho, A.I. dos S. Barbosa, A.J.S. Silva, P.A.M. Nascimento, A.B. Andrade, D. V Sampaio, D.O. Junot, **T.R. da Cunha**, L.M. Jesus, R.S. Silva, M. V dos S. Rezende, Structural and photoluminescence properties of Eu³⁺-doped (Y_{2.99-x}Gdx)Al₅O₁₂ phosphors under vacuum ultraviolet and ultraviolet excitation, *Mater. Chem. Phys.* 228 (2019) 9–14. doi:https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.035.
- [2] B.J.A. Moulton, A.M. Rodrigues, D. V Sampaio, L.D. Silva, **T.R. Cunha**, E.D. Zanotto, P.S. Pizani, The origin of the unusual DSC peaks of supercooled barium disilicate liquid, *CrystEngComm.* 21 (2019) 2768–2778. doi:10.1039/C8CE02054J.

- [3] T. A. de Toledo, R. R. F. Bento, **T. R. Cunha**, P. S. Pizani, High pressure and temperature effects on the molecular crystal 2-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole, *J. Raman Spectrosc.* 49 (2018) 1713–1721. doi:10.1002/jrs.5451.
- [4] Y.G.S. Alves, D. V. Sampaio, N.R.S. Souza, D.C. Silva, **T.R. Cunha**, C.T. Meneses, E.J.S. Fonseca, R.S. Silva, Persistent luminescence properties of SrBxA12–XO4:Eu,Dy laser-sintered ceramics, *Opt. Mater. (Amst)*. 70 (2017) 63–68. doi:10.1016/j.optmat.2017.05.017.

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo do processo de síntese e caracterização de propriedades estruturais, vibracionais, ópticas e magnéticas do composto $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$ (PCoT). As amostras de PCoT foram sintetizadas através do método da Reação do Estado Sólido, com o uso de um moinho vibratório, em um intervalo de composições em x que vai desde o puro $PbTiO_3$ (PT, $x = 0$) ao puro $CoTiO_3$ (CoT, $x = 1$), ($0 \leq x \leq 1$), passando pela região de solução sólida, onde os íons de Co se encontram diluídos na matriz de PT ($x < 0,1$), avançando para a região de compósito, onde a inserção de Co satura a matriz de PT e a fase de CoT começa a se formar. Estas amostras foram caracterizadas, inicialmente, por espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX) em condições ambiente (temperatura e pressão), para determinar as condições ideais para a formação de cada composição PCoT sem a segregação de fases espúrias, bem como para quantificar as porções de PT e CoT formadas e analisar de forma quantitativa os efeitos da substituição de Pb por Co nas propriedades estruturais e vibracionais dessas amostras. Através de medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura ou da pressão, foi possível determinar a influência da composição na temperatura (T_C) ou pressão (P_C) de transição da fase de PT (tetragonal para cúbica), que apresentou um mínimo de T_C e P_C em 720 K e 9 GPa, respectivamente, nas composições do intervalo $0,3 \leq x \leq 0,5$. Através de medidas de DRX em função da pressão foi possível confirmar o efeito da composição na P_C e estimar os valores de compressibilidade e do módulo volumétrico (B_0) para diferentes composições do PCoT, de forma que B_0 , inicialmente 103 GPa ($x = 0$), reduziu para 84 GPa em $x = 0,5$, confirmando uma maior compressibilidade induzida pela substituição de Pb por Co. Medidas de absorção de luz na região do UV-Vis mostram que a substituição de Pb por Co resulta na redução do gap óptico das amostras, de 3,1 eV no PT ($x = 0$) para 2,5 eV na amostra $x = 0,1$, enquanto a amostra de CoT possui um gap de 2,6 eV. A análise das propriedades magnéticas feita através de medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura ($\chi \times T$) e da magnetização em função do campo magnético ($M \times H$), sugere que para baixas concentrações de Co ($x < 0,1$) há um comportamento típico de materiais paramagnéticos, enquanto acima de $x = 0,1$ é possível observar a presença e estabelecimento da fase de CoT, devido a confirmação da T_N de 38 K, típica de materiais com ordem antiferromagnética. Em $T = 5$ K as amostras com composição $x < 0,4$ exibem campo coercitivo (H_C) e magnetização remanente nas medidas de $M \times H$, com H_C da ordem de 1500 Oe, sugerindo a presença de ferromagnetismo fraco nesta temperatura devido a uma possível interação entre íons de Co diluídos na matriz de PT.

Palavras-chave: Titanato de chumbo (PT), titanato de cobalto (CoT), titanato de chumbo e cobalto (PCoT), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), temperatura de transição (T_C) e pressão de transição (P_C).

ABSTRACT

This work presents a study of the synthesis and characterization of structural, vibrational, optical and magnetic properties of the compound $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ (PCoT). The PCoT samples were synthesized using the Solid State Reaction method using a vibratory mill in the range of compositions at x ranging from pure PbTiO_3 (PT, $x = 0$) to pure CoTiO_3 (CoT, $x = 1$), ($0 \leq x \leq 1$), passing through the solid solution region, where the Co ions are diluted in the PT matrix ($x < 0.1$), advancing to the composite region, where the insertion of Co saturates the PT matrix and the CoT phase begins to form. These samples were initially characterized by Raman spectroscopy and x-ray diffraction (XRD) at ambient conditions (temperature and pressure) to determine the ideal conditions to synthesize each PCoT composition without spurious phase segregation, as well as to quantify the PT and CoT portions formed and analyze the effects of Pb-Co substitution on the structural and vibrational properties of these samples. Through Raman spectroscopy measurements as a function of temperature or pressure, it was possible to determine the influence of the composition on the PT (tetragonal to cubic) phase temperature (T_C) or pressure (P_C) transition, which presented a minimum of T_C and P_C at 720 K and 9 GPa, respectively, in the range of $0.3 \leq x \leq 0.5$. Through XRD measurements as a function of pressure, it was possible to confirm the effect of the composition on the P_C and to estimate the compressibility values and the bulk modulus (B_0) for different PCoT compositions, so that B_0 , initially 103 GPa ($x = 0$), reduced to 84 GPa at $x = 0.5$, confirming an improve of compressibility induced by the Pb-Co substitution. Light absorption measurements in the UV-Vis region show that Pb-Co substitution reduces the optical gap of samples from 3.1 eV in the PT ($x = 0$) to 2.5 eV in the sample $x = 0.1$, while the CoT sample shows energy gap of 2.6 eV. The analysis of the magnetic properties through measurements of magnetic susceptibility as a function of temperature ($\chi \times T$) and measurements of magnetization as a function of the magnetic field ($M \times H$), suggest that for low concentrations of Co ($x < 0.1$) there are a typical behavior of paramagnetic materials, while above $x = 0.1$ it is possible to observe the presence and establishment of the CoT phase formation due to the confirmation of the T_N (38 K), typical of materials with antiferromagnetic order. Furthermore, at $T = 5$ K samples with composition $x < 0.4$ exhibit coercive field (H_C) and remaining magnetization through $M \times H$ measurements, with 1500 Oe of H_C , suggesting the presence of weak ferromagnetism at this temperature due to the possibility of interaction between Co ions diluted in the PT matrix.

Keywords: Lead titanate (PT), cobalt titanate (CoT), lead-cobalt titanate (PCoT), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), temperature of transition (T_C) and pressure of transition (P_C).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Padrão de DRX para o composto PbTiO_3 em sua fase tetragonal de grupo espacial $P4mm$, tal como reportado na literatura e disposto nos bancos de dados (JCPDS: 06-0452 e ICSD: 061168).....	16
Figura 1.2: Arranjo cristalino de uma cela unitária referente a uma simetria tetragonal de grupo espacial $P4mm$, para o PbTiO_3 . A seta em azul indica uma polarização elétrica espontânea típica deste arranjo estrutural [10]. Figura feita utilizando o <i>software</i> VESTA [24]......	17
Figura 1.3: Modos vibracionais do PbTiO_3 ativos na espectroscopia Raman, obtido por Yuzyuk em regiões diferentes de uma amostra cerâmica, em acordo com os modos observados por Freire e Katiyar. Figura adaptada da referência [26].	19
Figura 1.4: Estrutura de uma cela unitária referente a uma simetria romboédrica de grupo espacial $R-3$, para o CoTiO_3 . Figura feita utilizando o <i>software</i> VESTA [24].	21
Figura 1.5: Difratograma padrão referente ao composto CoTiO_3 , com sistema cristalino romboédrico de grupo espacial $R-3$ disposto nos bancos de dados (JCPDS: 77-1373 e ICSD: 048107).....	21
Figura 1.6: Modos vibracionais do CoTiO_3 ativos na espectroscopia Raman, obtido por Sharma e colaboradores em uma amostra policristalina, em acordo com os modos observados por Baraton e por Busca e seus respectivos colaboradores. Figura adaptada da referência [48].	23
Figura 2.1: Esboço gráfico de uma cela unitária cúbica, com o destaque em vermelho (linhas tracejadas) para a formação de um plano cristalino, suas intercepções na cela e os índices de Miller relacionados a este plano. Adaptado da referência [67].	26
Figura 2.2: Esboço do fenômeno da difração de raios X proposto por Bragg. Destacando os ângulos de Bragg (θ e 2θ), a distância interplanar (d_{hkl}) e a diferença de caminhos (δ) [65]...	28
Figura 2.3: Espectros Raman de uma amostra de PbTiO_3 , nos processos anti-Stokes e Stokes, em temperatura de 10, 100, 200 e 295 K.....	32
Figura 3.1: Análise feita nos reagentes utilizados nas sínteses: PbO , TiO_2 e CoO , através de medidas de DRX (a) e medidas de espectroscopia Raman (b).....	35
Figura 3.2: Imagem ilustrativa com o desenho de um moinho vibratório, desenvolvido por Carvalho et al., análogo ao utilizado na preparação das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ pelo método da Reação do Estado Sólido, junto a um fluxograma com os passos para realizar a síntese. ..	36
Figura 3.3: Desenho do arranjo interno de um par de diamantes em uma cela do tipo DAC, com destaques para os diamantes, a gaxeta, a amostra, o rubi e o MTP, (a). Imagem ilustrativa de uma cela de pressão do tipo DAC, com sistema de membranas de gás para aplicar a força nos diamantes, (b).....	43

- Figura 3.4:** Foto da linha de luz XDS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), destacando o caminho do feixe incidente, o suporte para a DAC e o detector de área. 45
- Figura 3.5:** Desenho esquemático do fenômeno de difração no modo de transmissão, ilustrando a interação entre o feixe incidente e a amostra, resultando em cones de difração concêntricos (a). Imagem de anéis concêntricos, resultante da difração, coletados no detector de área (b). 46
- Figura 3.6:** Medidas de difração de raios X (pontos em \times), seguidas de seus respectivos refinamentos pelo método Rietveld (linhas sólidas vermelhas) e as curvas de resíduo (linhas sólidas azuis), de uma amostra de CoTiO_3 , realizadas no Síncrotron (a) e no difratômetro convencional da Shimadzu (b). 46
- Figura 3.7:** Fotografias feitas no espectrômetro Raman com destaques para o micro forno (a) e para o criostato e seu porta amostras (b). 51
- Figura 3.8:** Fotografia ilustrativa da DAC do tipo Diacell B-05 (cilindro e pistão) e sua prensa mecânica (a). Posicionamento da DAC no espectrômetro Raman (b). 52
- Figura 3.9:** Fotografia ilustrativa da DAC com foco na câmara de pressão, feito através do microscópio óptico acoplado ao espectrômetro Raman, destacando a gaxeta metálica, o furo de 120 μm de diâmetro, a amostra, o cristal de rubi e o MTP, para a câmara em 0 GPa (a) e em 19 GPa (b). 53
- Figura 3.10:** Espectros de fluorescência do rubi usado como instrumento para aferir a pressão na câmara de pressão, em pressões de 0, 7, 10, 16 e 19 GPa. 54
- Figura 3.11:** Imagem de MEV feita em uma amostra de PCoT ($x = 0,5$) com seu respectivo espectro de EDS. 59
- Figura 3.12:** Representação esquemática para o diagramas de bandas de energia em materiais condutores, semicondutores e isolantes, em $T = 0$ K, adaptado da referência [14]. 60
- Figura 3.13:** Representação gráfica da susceptibilidade magnética em materiais com ordem antiferromagnética, bem como sua inversa, em função da temperatura (a) e representação esquemática das sub redes magnéticas adjacentes neste tipo de material (b). Estão representados o θ de Curie-Weiss, a temperatura de Néel (T_N) e as regiões em temperatura que definem o estado ordenado (AF) e o estado em regime paramagnético (P). Adaptado da referência [111]. 64
- Figura 4.1:** Difrátogramas das amostras de referência PbTiO_3 (a) e CoTiO_3 (b). Sendo as curvas estabelecidas por símbolos (\times) referentes às intensidades observadas durante as medidas, seguidas de seus respectivos ajustes utilizando o método Rietveld (linhas sólidas vermelhas) e seus respectivos resíduos (linhas sólidas azuis). 67
- Figura 4.2:** Medidas do espectro Raman para as amostras de PbTiO_3 (a) e CoTiO_3 (b), respectivamente. 69
- Figura 4.3:** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras de PbTiO_3 (a) e CoTiO_3 (b) respectivamente. 70

- Figura 4.4:** Medidas de DRX aliadas ao refinamento Rietveld feitas em amostras de $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$ para valores de x equivalentes a 0,0; 0,06; 0,2; 0,5; 0,7; 0,94 e 1,0. A curva estabelecida por símbolos (\times) é referente às intensidades observadas durante as medidas, a curva sólida vermelha representa os respectivos refinamentos e a curva sólida azul representa o resíduo entre as intensidades observadas e calculadas. 71
- Figura 4.5:** Evolução dos parâmetros de rede para ambas as estruturas $PbTiO_3$ e $CoTiO_3$, no sistema $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$, em função do aumento da concentração de cobalto..... 73
- Figura 4.6:** Análise Quantitativa de Fases (AQF) para a porção de fases de PT (esferas escuras) e CoT (quadrados ciano escuros) no sistema PCoT em função da concentração de Co. 74
- Figura 4.7:** Estimativa do tamanho médio de cristalitos (TMC) calculados através de parâmetros obtidos no refinamento Rietveld e através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em função da concentração de Co (a) e estimativa da microdeformação das estruturas cristalinas (b)..... 75
- Figura 4.8:** Imagens feitas por MEV em amostras de $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$ para valores de x equivalentes a 0,1 (a); 0,2 (b); 0,3 (c); 0,5 (d); 0,7 (e) e 0,94 (f)..... 77
- Figura 4.9:** Espectros Raman feitos nas amostras do sistema $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$), do puro $PbTiO_3$ ($x = 0$) ao puro $CoTiO_3$ ($x = 1$), de baixo para cima (a). Destaque na região do modo mole $E(TO_1)$ da fase de PT, em (b). 79
- Figura 4.10:** Evolução da posição dos picos referentes aos modos Raman das fases de $PbTiO_3$ e $CoTiO_3$, em função da concentração de cobalto, para as amostras do sistema $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). 80
- Figura 4.11:** Evolução da posição (ω) e largura a meia altura (FWHM) do modo mole $E(TO_1)$ referente a fase de PT, em função da concentração de cobalto, para as amostras do sistema $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,94$). 81
- Figura 4.12:** Espectros Raman do $PbTiO_3$ tomados em função da temperatura, no intervalo de 10 a 760 K em pressão ambiente (a), com destaque para o modo mole $E(TO_1)$ em (b). 84
- Figura 4.13:** Posição dos modos Raman do $PbTiO_3$ tomados em função da temperatura, no intervalo de 10 a 760 K em pressão ambiente (a), com destaque em (b) para a evolução da posição do modo mole $E(TO_1)$ ajustado a uma função de *Voigt* para extrapolar a T_C 85
- Figura 4.14:** Espectros Raman do $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$ tomados em função da temperatura, no intervalo de 19 a 740 K, em pressão ambiente, para as amostras de composição $x = 0,1$ (a), $x = 0,2$ (b), $x = 0,3$ (c) e $x = 0,5$ (d). 86
- Figura 4.15:** Evolução da posição do modo $E(TO_1)$ da fase de $PbTiO_3$ tomada em função da temperatura, no intervalo aproximado de 10 K a 740 K, em pressão ambiente, para as amostras do sistema $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,9$), seguido da representação de ajustes com uma função de *Voigt* (linhas vermelhas) para estimar a T_C 87
- Figura 4.16:** Valores estimados da T_C em função da concentração de Co, no sistema $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$, através da posição do modo $E(TO_1)$ em função da temperatura de medida dos espectros. 88

- Figura 4.17:** Espectros Raman do CoTiO_3 tomados em função da temperatura, no intervalo de 10 a 1073 K, em pressão ambiente (a), com destaque para a evolução da posição do modo A_g de maior intensidade (b) e ajustes com a equação de Balkanski e uma função linear em alta temperatura (c)..... 89
- Figura 4.18:** Espectros Raman do PbTiO_3 tomados em função da pressão, no intervalo de 0 a 13,4 GPa em temperatura ambiente (a). Destaque para os espectros de fluorescência do rubi no mesmo intervalo (b) e o destaque para a evolução do quadrado do número de onda do modo $E(\text{TO}_1)$ em função da pressão com seu respectivo ajuste linear (c). 91
- Figura 4.19:** Espectros Raman das amostras de PCoT em função da pressão, no intervalo entre 0 e aproximadamente 22 GPa, para as amostras com $x = 0,1$ (a), $x = 0,3$ (b), $x = 0,5$ (c) e $x = 0,7$ 92
- Figura 4.20:** Evolução do quadrado (ω^2) do número de onda associado ao modo $E(\text{TO}_1)$ em função da pressão, para as amostras de composição $x = 0$ e $x = 0,3$ (a), $x = 0,2$ (b) e $x = 0,7$ (c). Valores de P_C estimados para diferentes concentrações de Co (d)..... 93
- Figura 4.21:** Espectros Raman da amostra CoTiO_3 ($x = 1$) em função da pressão, no intervalo entre 0 e 19,5 GPa (a). Com detalhe para o espectro de fluorescência do rubi (b) e para a evolução de ω do modo A_g de maior intensidade (c), no mesmo intervalo. 94
- Figura 4.22:** Experimentos de difração de raios X em função da pressão, para a amostra de PT ($x = 0$), no intervalo entre 0 e 9,5 GPa (a), em temperatura ambiente. Com detalhe para os planos (101) e (110), baixo ângulo θ , e planos (112) e (211), alto ângulo θ em (b)..... 96
- Figura 4.23:** Experimentos de DRX em função da pressão, seguidos de seus respectivos refinamentos com o método Rietveld para a amostra de PT ($x = 0$), nos pontos em 0 GPa (a) e 9,5 GPa (b). Com detalhe para os planos (112) e (211) em alto ângulo θ 97
- Figura 4.24:** Representação gráfica dos parâmetros de rede c e a e do volume da cela unitária em função da pressão (a) e evolução da razão c/a (b), seguido de seus respectivos ajustes com uma função polinomial (linhas vermelhas). Ajuste com a BM EOS (c) para estimativa do módulo volumétrico (B_0). Referentes a amostra de PT ($x = 0$). 98
- Figura 4.25:** Experimentos de difração de raios X em função da pressão para a amostra de composição $x = 0,1$, no intervalo de 0 a 8,2 GPa (a). Detalhe para os planos (112) e (211) em alto ângulo θ (b)..... 99
- Figura 4.26:** Experimentos de DRX em função da pressão para a amostra de composição $x = 0,7$, no intervalo de 0 a 9,0 GPa (a). Detalhe para os planos (112) e (211) em alto ângulo θ (b). 100
- Figura 4.27:** Representação gráfica dos parâmetros de rede c e a e do volume da cela unitária em função da pressão, seguidos de seus respectivos ajustes com funções polinomiais (linhas vermelhas), para as amostras de composição $x = 0,1$, $x = 0,2$, $x = 0,5$ e $x = 0,7$ 101
- Figura 4.28:** Evolução das razões V/V_0 em função da pressão, seguidas de seus respectivos ajustes com o modelo de EOS de Birch-Murnaghan (linhas vermelhas), feitos para as amostras

do PCoT de composição $x = 0,1$, $x = 0,2$, $x = 0,5$ e $x = 0,7$, para a estimativa do módulo volumétrico da fase de PT.	102
Figura 4.29: Experimentos de DRX em função da pressão, no intervalo entre 0 e 24,6 GPa para o CoT (a). Exibição do refinamento Rietveld feito nas medias em 0, 10,9 e 20 GPa (b).	103
Figura 4.30: Evolução dos parâmetros de rede (c e a) e volume da cela unitária da amostra de CoTiO_3 em função da pressão (a), seguido de ajustes lineares. Evolução da razão V/V_0 em função da pressão para estimativa do módulo volumétrico B_0 , através do ajuste com a EOS de BM (b).	104
Figura 4.31: Evolução dos parâmetros de rede (c e a) e volume da cela unitária em função da pressão, referentes a fase de CoTiO_3 , para as amostras de puro CoT e 70% de Co, seguidos de ajustes lineares.	105
Figura 4.32: Evolução da razão V/V_0 em função da pressão para estimativa do módulo volumétrico B_0 , através do ajuste com a EOS de BM, para as amostras $x = 1$ e $x = 0,7$	106
Figura 4.33: Experimentos de DRX e seus respectivos refinamentos, em função da temperatura (de 298 a 723 K) em pressão ambiente para a amostra de CoT.	107
Figura 4.34: Evolução dos parâmetros de rede (c e a), sua razão (c/a) e volume da cela unitária em função da temperatura, à pressão ambiente, para a amostra de CoT puro ($x = 1$).	108
Figura 4.35: Medidas de absorção de luz na região do ultravioleta ao visível (UV-Vis) com a aplicação do método de Tauc para estimativa do gap óptico (linha vermelha).	109
Figura 4.36: Medidas de absorção de luz na região do ultravioleta ao visível (UV-Vis) com a aplicação do método de Tauc para estimativa (linha vermelha) do gap óptico, para as amostras de PCoT ($x = 0$; $x = 0,04$; $x = 0,06$; $x = 0,1$ e $x = 0,2$).	110
Figura 4.37: Medidas de absorção de luz na região do ultravioleta ao visível (UV-Vis) com a aplicação do método de Tauc para estimativa de valores do gap óptico das amostras de PCoT ($x = 0$; $x = 0,1$; $x = 0,3$; $x = 0,5$; $x = 0,7$ e $x = 1$), em (a). Gráfico da evolução do valor do gap óptico com o aumento da concentração de Co, em (b).	110
Figura 4.38: Medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras de PCoT ($0 \leq x \leq 1$) no intervalo entre 2 a 300 K (a). Destaque para as amostras $x \leq 0,1$ (b) e destaque para as composições $0,2 \leq x \leq 0,5$ (c).	111
Figura 4.39: Medida da susceptibilidade magnética (escala à esquerda) e representação gráfica de seu inverso (escala à direita) em função da temperatura, no intervalo entre 2 a 300 K para a amostra de CoT ($x = 1$), seguidas de seus respectivos ajustes: com a lei de Curie-Weiss em χ (linha sólida vermelha) e uma reta em $1/\chi$ (linha tracejada vermelha).	113
Figura 4.40: Medidas da susceptibilidade magnética (escalas à esquerda) e seu inverso (escalas à direita) em função da temperatura, no intervalo entre 2 a 300 K, para as amostras de PCoT ($x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,5$ e $x = 0,9$), seguidas de seus respectivos ajustes: com a lei de Curie-Weiss em χ (linha sólida vermelha) e uma reta em $1/\chi$ (linha tracejada vermelha).	114

- Figura 4.41:** Medidas da susceptibilidade magnética (escalas à esquerda) e seu inverso (escalas à direita) em função da temperatura, no intervalo entre 2 a 300 K, para as amostras de PCoT ($x = 0,04$; $x = 0,06$), seguidas de seus respectivos ajustes: com a lei de Curie-Weiss em χ (linha sólida vermelha) e uma reta em $1/\chi$ (linha tracejada vermelha). 115
- Figura 4.42:** Medidas da magnetização em função do campo ($M \times H$), no intervalo de -7 a 7 Tesla, em temperatura de 5 K, com destaques para a região de baixo campo para exibir a presença de M_R e H_C , feitas nas amostras de PCoT em baixa (a) e alta (b) concentração de Co. 117
- Figura 4.43:** Medidas da magnetização em função do campo ($M \times H$), no intervalo de -7 a 7 Tesla em temperatura ambiente ($T = 300K$), com destaques para a região de baixo campo para destacar os valores de M_R e H_C , feitas nas amostras de PCoT em baixa (a) e alta (b) concentração de Co. 118
- Figura 4.44:** Gráficos dos valores de M_R e H_C para as amostras do PCoT, observados nas curvas de $M \times H$, em 5 K (esquerda) e 300 K (direita). 119

LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1:** Valores obtidos através dos refinamentos para as amostras de PbTiO_3 e CoTiO_3 , como indicadores de qualidade (S , R_{wp} e R_{exp}), parâmetros de rede da cela unitária e volume da mesma (a , b e c ; V). 68
- Tabela 4.2:** Valores de ω_0 (em $T \sim 0$ e $P \sim 0$), $\partial\omega/\partial T$, $\partial\omega/\partial P$, T_C e P_C , para o modo mole $E(\text{TO}_1)$, em função da concentração de Co para $x = 0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$; $x = 0,5$ e $x = 0,7$ 95
- Tabela 4.3:** Valores das constantes c_0 , a_0 e V_0 , da compressibilidade volumétrica e por parâmetro de rede (β_V , β_c e β_a), pressão de transição (P_C) e módulo volumétrico (B_0), para a fase de PT das amostras $x = 0$; $x = 0,04$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,5$ e $x = 0,7$ e para a fase de CoT ($x = 1$). 106
- Tabela 4.4:** Valores da constante de Curie (C), número total de moléculas de CoTiO_3 em regime paramagnético para cada mol do composto medido (N), número efetivo de moléculas em porcentagem (n) e temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}), extraídos a partir do ajuste com a Lei de Curie-Weiss nas medidas de $\chi \times T$, feitas nas amostras de PCoT ($x = 1$; $x = 0,9$; $x = 0,7$; $x = 0,5$; $x = 0,3$; $x = 0,2$ e $x = 0,1$). 116

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	13
1.1 Contexto	13
1.2 Titanato de chumbo	16
1.3 Titanato de cobalto	20
1.4 Objetivos.....	24
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1 Estruturas cristalinas.....	25
2.1.1 Difração de raios X.....	26
2.2 Espectroscopia Raman.....	29
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL (SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO)	33
3.1 Síntese dos compostos $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$	33
3.2 Caracterização estrutural por DRX e refinamento Rietveld.....	37
3.2.1 Refinamento Rietveld	38
3.2.2 Medidas de DRX em função da pressão hidrostática	42
3.3 Caracterização estrutural por espectroscopia Raman	49
3.3.1 Espectros Raman em função da temperatura.....	50
3.3.2 Espectros Raman em função da pressão hidrostática	51
3.3.3 O modo mole (<i>soft mode</i>)	56
3.4 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
3.5 Medidas de absorção óptica na região UV-Vis	59
3.6 Magnetometria com magnetômetro SQUID.....	61
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 Amostras de referência: $PbTiO_3$ e $CoTiO_3$	66
4.2 Composição $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$: Análise estrutural em condições ambiente usando DRX.....	70
4.3 Composição $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$: Análise dos modos vibracionais usando espectros Raman....	78
4.3.1 Conclusões parciais: $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$ em condições ambiente	82
4.4 Espectros Raman em função da temperatura.....	83

4.5 Espectros Raman em função da pressão.....	89
4.6 Análise estrutural do $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ por DRX em função da pressão	95
4.7 Espectros de absorção do $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ na região UV-Vis.....	108
4.8 Análise das propriedades magnéticas do $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$	111
CONCLUSÕES.....	120
REFERÊNCIAS	122

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A primeira subseção deste capítulo destaca o contexto no qual o trabalho está inserido e traz um apanhado geral do que há de mais relevante em relação aos materiais estudados. As subseções seguintes trazem uma descrição geral sobre os materiais definidos como de referência, PbTiO_3 e CoTiO_3 , com base em suas propriedades estruturais, vibracionais, ópticas, elétricas e magnéticas e nos métodos utilizados para as análises. Na subseção final serão listados os objetivos a serem alcançados neste trabalho.

1.1 Contexto

O desenvolvimento e aprimoramento de novos materiais foi responsável pelo desenvolvimento humano ao longo dos séculos, de maneira que nos primórdios os períodos históricos da civilização foram batizados com nome de materiais, a exemplo da idade da pedra e idade dos metais, com intervalos de tempo milenares entre um período e outro, até que se verifique o descobrimento e aprimoramento de novos materiais. Em tempos atuais a descoberta de novos materiais se dá de forma muito rápida e o estudo das condições de produção e aplicação destes se dá em intervalo de anos. Com novos avanços a ciência vive atualmente uma corrida tecnológica para descobrir, caracterizar e finalmente produzir um material com propriedades físicas estabelecidas para uma determinada aplicação, entretanto, é entre a verificação da propriedade em laboratório e a produção final do material para a aplicação que está o principal desafio [1].

Dentro das diversas áreas do conhecimento científico, no último século tem crescido bastante o estudo de materiais em condições extremas de temperatura e pressão. A demanda

por estes trabalhos se justifica devido crescente necessidade que o homem tem de explorar ambientes com elevadas temperaturas e pressões, a exemplo do próprio subsolo terrestre, além do desenvolvimento de materiais altamente resistentes a variações bruscas destas variáveis de estado, sob pretexto de aplicação na construção civil, indústria automobilística, aeronáutica, defesa governamental, entre outras [1,2].

O estudo de propriedades físicas e ou químicas de materiais cristalinos, bem como os processos que envolvem a síntese e caracterização destes, têm sido objeto de pesquisa para áreas da física, química e engenharia há décadas [3,4]. De maneira geral os materiais estudados podem ser classificados de várias maneiras, que variam de acordo com suas propriedades e suas necessidades de aplicação, que podem ir desde materiais particulados (na forma de pós), a exemplo de nanopartículas, nanofios, filmes finos, entre outros, a materiais cerâmicos com formas densas e de dimensões da ordem de centímetros [5–8].

Do ponto de vista de sua estrutura, forma como os elementos se ligam e se estabelecem em um sólido, os materiais cristalinos são aqueles que possuem periodicidade nas posições atômicas dos elementos que os compõem e obedecem algumas regras e operações de simetria conhecidas. Desta forma, podem estar distribuídos nos 32 grupos pontuais existentes, onde 11 desses são considerados centrossimétricos, que os condiciona a classe de não polarizados (não possuem momento de dipolo elétrico espontâneo ou intrínseco ao seu arranjo estrutural), enquanto que os outros 21 grupos não apresentam centro de simetria, permitindo a estes uma polarização elétrica espontânea não nula, sendo que 20 destes possuem efeitos piezoelétricos, com exceção de sistemas que se organizam em arranjos cristalinos cúbicos [9].

Dentre os materiais cristalinos que não possuem centro de simetria, podem ser encontrados materiais que apresentem propriedades elétricas de interesse em aplicações como capacitores, atuadores, transdutores ultrassônicos, memórias ferroelétricas, etc, uma vez que estes possuem constante dielétrica alta. A exemplo, são reportados os materiais óxidos do tipo perovskita, CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 e os sistemas baseados nestas perovskitas, como $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$, entre outros [9–11].

Na subclasse de materiais cristalinos centrossimétricos destacam-se os que possuem presença de ordenamento magnético, como é o caso de materiais óxidos baseados em ferritas, MTFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ni}$) [9], aplicáveis em motores elétricos, alto falantes, memórias magnéticas e antenas, por exemplo. Além destes, materiais do tipo ABO_3 , como os MTiO_3 (M

= Co, Ni, Fe, Mn), se destacam por possuírem transições de ordem magnética a baixas temperaturas [12] e por serem aplicados, por exemplo, em catálise de gases como CO₂ [13].

A estrutura cristalina de um material, assim como sua composição química, é determinante nas propriedades físicas do mesmo. No entanto, é importante atentar para o fato de que um determinado arranjo cristalino sempre está sujeito a mudanças, que podem ser estimuladas por meio de alterações das variáveis de estado nas quais o material se encontra, como temperatura e/ou pressão, por exemplo. Em condições ditas críticas, como temperaturas e pressões de transição, ou mesmo em condições extremas (altos valores de temperatura e ou pressão) a ponto de mudar o estado físico de um material em análise, suas propriedades podem sofrer mudanças.

Outra classificação importante dos sólidos cristalinos diz respeito a sua estrutura eletrônica, uma vez que os átomos que compõem um sólido não mais dispõem de níveis energéticos isolados, mas bandas de energia após a composição. Essa formação de bandas de energia pode dividir os materiais em três classes principais: a dos condutores, semicondutores e isolantes [14]. Materiais óxidos tal como os já mencionados podem ser classificados como semicondutores, que apresentam um gap óptico não nulo entre as bandas de valência e de condução, mas limitado a um valor tal que em certas condições, de temperatura por exemplo, a promoção de elétrons entre as bandas possa ocorrer [14]. Neste sentido, o estudo dos processos de dopagem ou substituição de um elemento da matriz cristalina de um óxido, por exemplo, abre caminho para investigação da variação deste gap, proporcionando novas aplicações a estes óxidos [15].

Nas últimas décadas tem crescido a pesquisa voltada à obtenção de materiais com multifunções, ou seja, que apresentem mais de uma propriedade física, química ou ambas, ampliando assim seu leque de prováveis aplicações. A coexistência de ordenamento elétrico e magnético, por exemplo, bem como a mudança nas propriedades ópticas do mesmo, advinda de um material estruturalmente modificado, quer seja por dopagem, quer seja pela junção de dois ou mais materiais com propriedades distintas, tem sido vertentes que podem levar a novos materiais [16].

O titanato de chumbo (de fórmula PbTiO₃ ou sigla PT), em particular, tem sido bastante explorado, uma vez que sua estrutura é bastante conhecida. A busca por submeter sua estrutura a processos de desordem química e física [16], vem aumentando nas últimas décadas, a exemplo

de trabalhos abordando sua dopagem com metais de transição [17], ou o submetendo a interação com outros materiais de propriedades distintas, visando um compósito [18].

1.2 Titanato de chumbo

O titanato de chumbo é um composto de fórmula ABO_3 ($A = Pb^{2+}$ e $B = Ti^{4+}$) pertencente a classe das *perovskitas* [19], com fator de tolerância de *Goldschmidt* da ordem 1,02. Para além de seu vasto campo de aplicações tecnológicas, o $PbTiO_3$ também é bastante útil do ponto de vista acadêmico para a pesquisa de suas propriedades fundamentais [20].

Em condições ambiente ($T \sim 300$ K e $P \sim 0$ GPa) o PT dispõe de um arranjo cristalino tetragonal, com grupo espacial $P4mm$, ou de número 99. Tal arranjo dispõe de parâmetros de rede $a = b = 3,8993$ Å e $c = 4,1532$ Å, sendo seus ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e uma fórmula química por cela unitária ($Z = 1$), de acordo com os bancos de dados citados na literatura, JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) e ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), JCPDS: 06-0452 e ICSD: 061168 [21]. A Figura 1.1 exibe o padrão de DRX esperado para este material em termos de suas intensidades relativas em função do ângulo de difração (2θ). Em termos de sua dureza, o PT tetragonal possui módulo volumétrico entre 100 e 107 GPa [22,23].

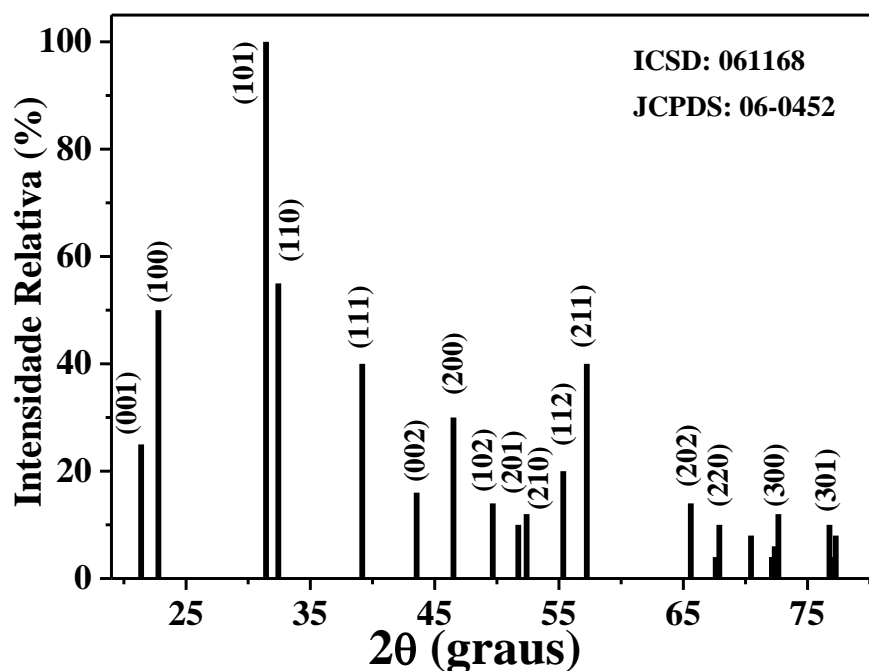


Figura 1.1: Padrão de DRX para o composto $PbTiO_3$ em sua fase tetragonal de grupo espacial $P4mm$, tal como reportado na literatura e disposto nos bancos de dados (JCPDS: 06-0452 e ICSD: 061168).

Quanto a estrutura local do PbTiO_3 , esta pode ser observada na Figura 1.2, onde os eixos a, b e c indicam os parâmetros de rede. Na Figura 1.2 (a) é possível notar a equivalência entre os parâmetros a e b, enquanto na Figura 1.2 (b) é possível ver o ligeiro aumento de c em relação aos parâmetros a e b, fazendo com que o Ti encontre-se ligeiramente deslocado em relação ao centro, conferindo uma polarização elétrica local a esta cela unitária [10], polarização esta que o confere um ordenamento elétrico por toda estrutura. Nestas condições estruturais o PT apresenta resposta típica de materiais ferroelétricos. Em tal configuração os átomos de Pb devem estar coordenados com 12 átomos de O, enquanto os átomos de Ti devem estar coordenados a 6 átomos de O [16].

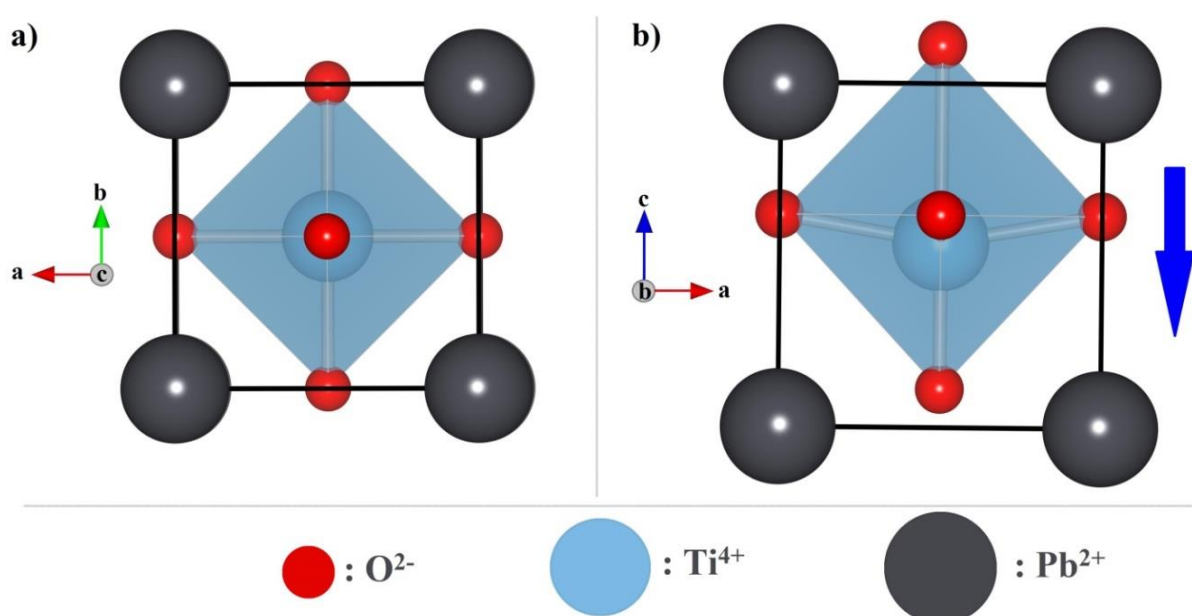


Figura 1.2: Arranjo cristalino de uma cela unitária referente a uma simetria tetragonal de grupo espacial $P4mm$, para o PbTiO_3 . A seta em azul indica uma polarização elétrica espontânea típica deste arranjo estrutural [10]. Figura feita utilizando o *software* VESTA [24].

O material em questão possui uma transição de fase estrutural quando submetido, em pressão ambiente, a uma temperatura de aproximadamente 490°C [25,26], conhecida como T_C (temperatura de Curie, ou temperatura crítica), ou quando em temperatura ambiente é submetido à, aproximadamente, 12 GPa de pressão [27], conhecida como P_C (pressão crítica). É importante mencionar que não há relatos de transições de fase estrutural em baixas temperaturas. Acima desses valores críticos o arranjo cristalino passa de tetragonal para cúbico, (JCPDS: 40-0099, ou ICSD: 153406) [28], de grupo espacial $Pm-3m$ (nº 221), perdendo assim a polarização elétrica espontânea exibida na Figura 1.2, tornando-se paraelétrico. É importante ressaltar que o PT possui isomorfia com outros titanatos de estrutura do tipo perovskita, com

fórmula ABO_3 , sendo $B = Ti^{4+}$ e $A = Pb^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}$, por exemplo [26,29], diferenciando se destes nos intervalos de temperatura e pressão onde estas transições ocorrem.

O fator de tetragonalidade (razão c/a) é um parâmetro bem conhecido e utilizado para dar ênfase às mudanças no arranjo cristalino e à transição de fase, que pode ser observada no $PbTiO_3$ [16]. Seu valor é apontado na literatura como aproximadamente “1,064” nos casos de mais alta tetragonalidade, em situações onde o arranjo cristalino não tenha sido modificado significativamente por defeitos, tais como os causados por substituição química, ou por variação de temperatura e atinge o valor “1” após a devida transição de fase, de tetragonal para cúbica.

Ainda no que diz respeito a esta transição, estudos feitos com espalhamento Raman apontam que é possível observar mudanças significativas no espectro do PT em função da temperatura, tal como apontam *Burns* e colaboradores [25,27], entre as quais se destaca o deslocamento de alguns modos ativos no espalhamento Raman para baixos números de onda, tendendo a zero em temperaturas ou pressões próximas aos valores críticos (T_C e P_C) [26]. A estes modos são dados o nome de modos moles (do inglês: *soft mode* - SM).

No caso do $PbTiO_3$, o modo $E(TO_1)$ é um dos principais exemplos de modo mole. Numa amostra com alto grau de cristalinidade, ou seja, com pouca concentração de defeitos cristalinos, o $E(TO_1)$ é encontrado em aproximadamente 89 cm^{-1} , em condições ambiente, caso a estrutura ainda não tenha sido modificada por defeitos ou outros estímulos (T e P). O espectro Raman do $PbTiO_3$, na fase tetragonal-ferroelétrica é bastante conhecido e foi objeto de estudo de muitos trabalhos encontrados na literatura [18,30–32].

Em um trabalho publicado por J. D. Freire e R. S. Katiyar, foram descritos e detalhados todos os modos ativos no espectro Raman para o $PbTiO_3$ [33], são eles: $E(TO_1)$ em 89 cm^{-1} , $E(LO_1)$ em 128 cm^{-1} , $A_1(TO_1)$ em 147 cm^{-1} , $A_1(LO_1)$ em 189 cm^{-1} , $E(TO_2)$ em 220 cm^{-1} , B_1 em 289 cm^{-1} , $E(LO_2)$ em 289 cm^{-1} , $E(TO_3)$ em 289 cm^{-1} , $A_1(TO_2)$ em 359 cm^{-1} , $E(LO_3)$ em 439 cm^{-1} , $A_1(LO_2)$ em 465 cm^{-1} , $E(TO_4)$ em 505 cm^{-1} , $A_1(TO_3)$ em 646 cm^{-1} , $E(LO_4)$ em 723 cm^{-1} e $A_1(LO_3)$ em 796 cm^{-1} , onde E , A_1 e B_1 indicam a simetria do modo, TO e LO significam transversal óptico e longitudinal óptico, respectivamente. A Figura 1.3 exibe a atribuição dos modos através de espectros Raman obtido por *Yuzzyuk* [26].

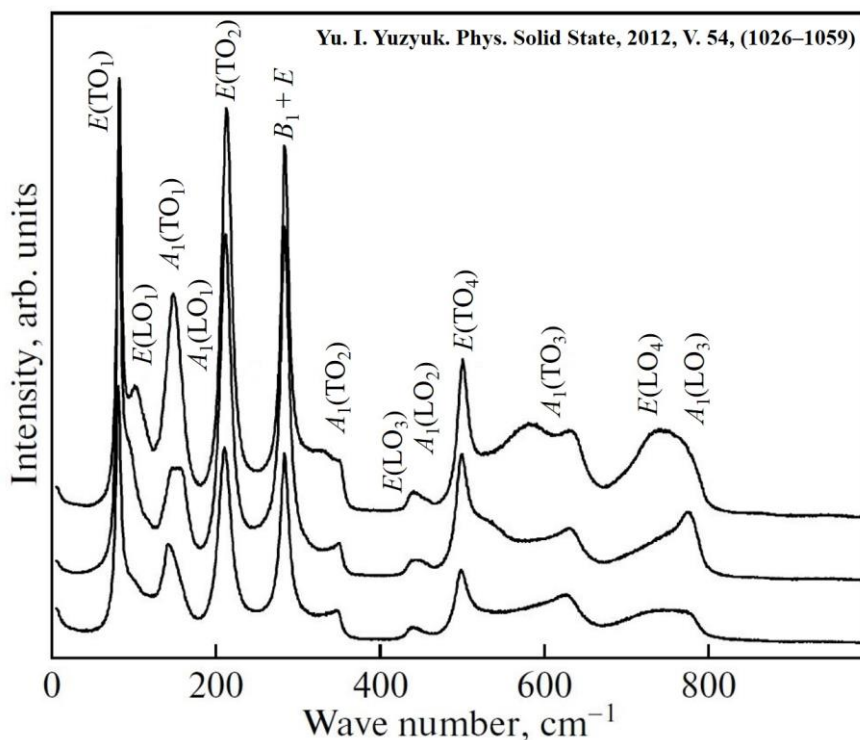


Figura 1.3: Modos vibracionais do PbTiO_3 ativos na espectroscopia Raman, obtido por Yuzyuk em regiões diferentes de uma amostra cerâmica, em acordo com os modos observados por Freire e Katiyar. Figura adaptada da referência [26].

Outros efeitos como a redução do tamanho médio de cristalitos (TMC), podem influenciar significativamente nos valores da razão c/a e na posição do modo mole, indicando assim mudanças na estrutura do PT. Trabalhos mostram que a redução do TMC pode reduzir os valores desses parâmetros, de maneira que a depender do método de síntese utilizado e da variação de alguns parâmetros de síntese como temperatura, pH da solução e reagentes aditivos, é possível ter um controle desses tamanhos e sua distribuição [16,26,34].

Outro ponto bastante explorado na literatura, é a dopagem ou processos de substituição catiônica na estrutura do PbTiO_3 , quer seja no sítio do Pb ou quer seja no sítio do Ti, provocando mudanças nas propriedades físicas e químicas do material. A substituição do Pb por elementos de mesma valência, como por exemplo o Sr, Ba e Ca, são casos clássicos [35–37], que permitem entre outras observações, a redução na temperatura ou pressão de transição do PT (T_C e P_C). No entanto, para além destes exemplos, nos últimos anos tem crescido o número de trabalhos propondo a substituição de Pb ou Ti por metais de transição ou terras raras [38–40].

Do ponto de vista eletrônico, o titanato de chumbo pode ser classificado como um semicondutor, que dispõe de um gap direto com valores entre 2,8 e 4,5 eV [41–43], aproximadamente. Neste sentido, há trabalhos propondo a dopagem ou substituição do íon de

chumbo ou de titânio por metais de transição ou terras raras, com o objetivo de analisar tal influência em suas propriedades ópticas, por meio de mudanças no valor estimado do gap, na maioria dos casos reduzindo seu valor [17,44].

Do ponto de vista magnético, a inserção destes metais de transição, que possuem momento magnético de spin não nulo, pode induzir mudanças nas propriedades magnéticas intrínsecas à matriz de PT, no caso de dopagem, ou permitir a obtenção de uma amostra com dois ou mais materiais, cada um de aplicação diferente, levando a formação de compósitos. Neste sentido um material baseado em PT, ferroelétrico, pode passar a exibir também ordem magnética devido a estas mudanças assumindo a característica de materiais com ambas as ordens, também conhecido como multiferróicos, de ordem elétrica e magnética [17,38,44,45].

De forma geral, o PbTiO_3 tem sido bastante investigado e reportado em um vasto número de trabalhos, cujo interesse vai desde a exploração de suas propriedades físicas estruturais, elétricas, mecânicas, ópticas e magnéticas até sua aplicação em novos materiais [9,26,46].

1.3 Titanato de cobalto

O Titanato de Cobalto (de fórmula CoTiO_3 ou sigla CoT) é um composto do tipo ABO_3 ($A = \text{Co}^{2+}$ e $B = \text{Ti}^{4+}$) pertencente à classe de estruturas do tipo Ilmenita. As informações a respeito de seu arranjo cristalino podem ser encontradas na literatura através dos bancos de dados como JCPDS: 77-1373 e ICSD: 048107 [47]. Sua cela unitária possui simetria romboédrica, com grupo espacial $R\bar{3}$, ou de número 148, com parâmetros de rede $a = b = 5,0662 \text{ \AA}$ e $c = 13,9180 \text{ \AA}$, com $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ e seis fórmulas químicas por cela unitária ($Z = 6$). A Figura 1.4 exibe a configuração da cela unitária característica do CoTiO_3 , produzida utilizando o *software* VESTA [24].

A Figura 1.5 exibe o difratograma esperado para este tipo de estrutura cristalina, com seus principais planos cristalinos indexados por seus respectivos índices de Miller (hkl), além das principais posições dos picos de difração (2θ) e seus respectivos valores de intensidades relativas. Como pode ser visto, foram indexados apenas os planos com intensidade difratada superior ou da ordem de 10%.

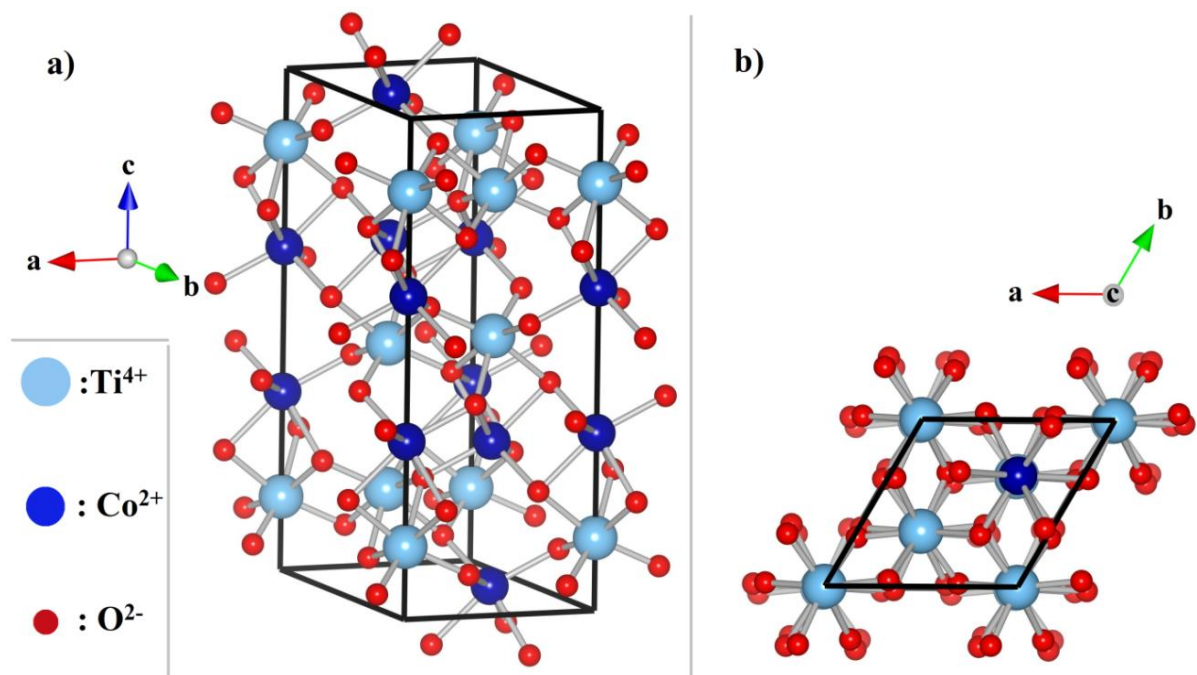


Figura 1.4: Estrutura de uma célula unitária referente a uma simetria romboédrica de grupo espacial R-3, para o CoTiO_3 . Figura feita utilizando o *software* VESTA [24].

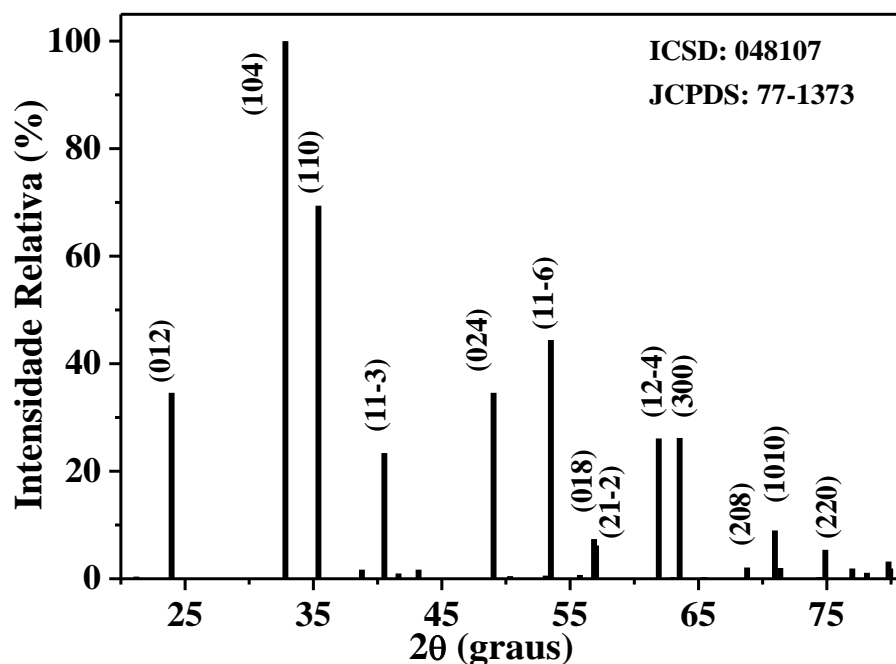


Figura 1.5: Difratoograma padrão referente ao composto CoTiO_3 , com sistema cristalino romboédrico de grupo espacial R-3 disposto nos bancos de dados (JCPDS: 77-1373 e ICSD: 048107).

O CoTiO_3 com estrutura cristalina tal como a mostrada acima apresenta isomorfia a outros materiais, uma vez que a estrutura do tipo Ilmenita possui uma ampla observação em materiais de composição MTiO_3 ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ e Cd) [48–50]. Na natureza a

Ilmenita é um mineral encontrado em rochas e areia, com a composição FeTiO_3 [51] e possui uma reserva natural em *Chelyabinsk Oblast*, Rússia, lugar onde foi descoberto [52].

No tocante a transições de fase estrutural, o CoTiO_3 não dispõe de trabalhos publicados na literatura, relatando análises de sua estrutura em função da temperatura e/ou pressão, que apontem as possibilidades de mudança ou estabilidade na simetria cristalina do material, ou mesmo que propusessem constantes termodinâmicas como expansão térmica (α), compressibilidade (β) e módulo volumétrico (B_0), por exemplo, até o presente trabalho de Tese. No entanto, para compostos isomorfos, ($M = \text{Mn, Fe, Ni, Cd, Zn}$), a exemplo do FeTiO_3 explorado por *Wechsler e Prewitt* em condições de altas temperaturas (~ 1323 K) e altas pressões ($\sim 4,6$ GPa), algumas dessas constantes foram derivadas [51], abrindo uma perspectiva para as demais composições de estrutura ilmenita.

Em relação ao espectro de fônons, não há constatação até o momento de trabalhos que reportem o espectro vibracional do CoTiO_3 em função da temperatura ou pressão. *Baraton et al.* e logo na sequência *Busca et al.* [53,54], publicaram os primeiros trabalhos com a descrição dos modos vibracionais ativos por espectroscopia no infravermelho e por espectroscopia Raman, em temperatura ambiente, onde foram identificados um total de vinte modos vibracionais, sendo dois acústicos, oito ativos no infravermelho e dez ativos no Raman. Destes dez modos ativos no Raman, cinco possuem simetria A_g e os outros cinco possuem simetria E_g . A Figura 1.6 exibe um espectro Raman para o CoT obtido por *Sharma et al.* [48], em concordância com o trabalho de *Baraton, Busca* e colaboradores.

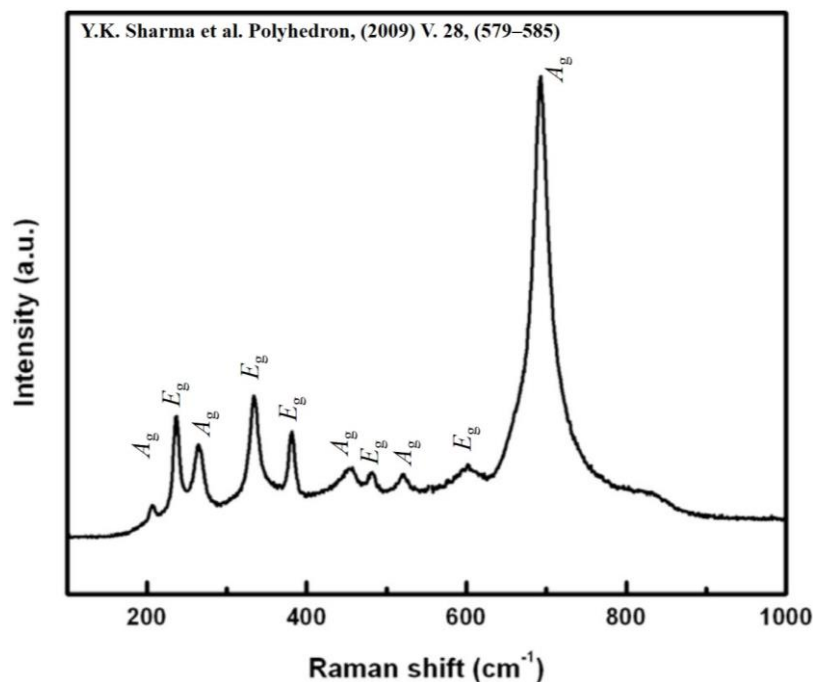


Figura 1.6: Modos vibracionais do CoTiO_3 ativos na espectroscopia Raman, obtido por *Sharma* e colaboradores em uma amostra policristalina, em acordo com os modos observados por *Baraton* e por *Busca* e seus respectivos colaboradores. Figura adaptada da referência [48].

Como mencionado, para o titanato de cobalto não há trabalhos que explorem o comportamento destes modos vibracionais em função da temperatura ou pressão, quer seja no Raman ou infravermelho, até o presente trabalho de Tese. No entanto, *Rodrigues* e colaboradores publicaram um trabalho detalhando o comportamento dos modos de uma estrutura isomorfa, o CdTiO_3 ilmenita, em função destas variáveis de estado (T e P), exibindo através destes experimentos o comportamento anarmônico de seus modos [55], trabalho este que serve de comparativo para os modos do CoTiO_3 .

Do ponto de vista óptico e eletrônico o CoTiO_3 é bastante explorado por vários grupos de pesquisa espalhados pelo mundo em virtude de seu potencial em aplicações. Este material é bastante empregado em estudos que envolvem sensores de gás e catalisadores [56–58]. O mesmo também é considerado um semicondutor de gap direto, da ordem de 2,5 eV [59], que o confere viabilidade à aplicação em pigmentos [60].

Em outras áreas de pesquisa, o material é explorado por apresentar um ordenamento do tipo antiferromagnético, com T_N (Temperatura de Néel) da ordem de 38 K [12,61,62], temperatura na qual o material transita de antiferromagnético para paramagnético, podendo ser observado magnetismo fraco em temperatura ambiente associado a defeitos estruturais [63]. Tal ordenamento é atribuído ao fato dos spins dos íons de Co^{2+} estarem arrançados na estrutura de forma antiparalela, abaixo da T_N .

Esta revisão abre o precedente para o estudo de materiais com multifuncionalidades, ou seja, com modificações propositais em sua composição e estrutura, que permitam a obtenção de materiais com propriedades físicas distintas das observadas em materiais como o PbTiO_3 puro ou o CoTiO_3 puro.

1.4 Objetivos

Com base na revisão bibliográfica feita e nas propriedades físicas que podem ser abordadas com o PbTiO_3 dopado com metais de transição e com amostras de compósitos, $\text{PbTiO}_3\text{-CoTiO}_3$, é possível apontar objetivos para análises das propriedades estruturais, vibracionais, ópticas e magnéticas, utilizando como objeto de análise amostras de composição $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$. Desta forma foram traçados os seguintes objetivos:

- A síntese de uma série de amostras definida por $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ (PCoT), com $0 \leq x \leq 1$, ou seja, do puro PbTiO_3 ($x = 0$) ao puro CoTiO_3 ($x = 1$), através do método de Reação do Estado Sólido, utilizando um moinho vibratório de alta energia.
- Análise estrutural das amostras de PCoT através de medidas de difração de raios X (DRX) aliada ao método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas, visando o controle da formação de fases e estimativa de variáveis como parâmetros de rede, os quais permitem avaliar os efeitos da substituição de Pb por Co na rede cristalina do PT.
- Análises envolvendo espectroscopia Raman, em função da temperatura e/ou pressão, para observar os efeitos da substituição química nos valores de temperatura e pressão de transição de fase associados ao PT.
- Executar medidas de DRX em função da pressão para analisar os efeitos desta substituição também nos valores de compressibilidade e módulo volumétrico das estruturas de PT.
- Através de medidas de absorção de luz UV-Vis, estimar os valores do gap de energia das amostras de PCoT.
- Caracterizar as propriedades magnéticas do PCoT para verificar se há amostras com ordem magnética e em que condições, composição química e temperatura, esta ordem pode ser observada.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão explorados os conceitos físicos que definem as propriedades estruturais e vibracionais dos materiais de forma genérica, determinantes para a análise das demais propriedades: óptica, elétrica, mecânica e magnética.

2.1 Estruturas cristalinas

Para entender a origem das propriedades físicas de um dado material é necessário conhecer, além de sua composição, a forma em que seus átomos constituintes estão dispostos. Em materiais no estado sólido, por exemplo, uma amostra analisada pode dispor de átomos desordenados, ou seja, sem que haja uma dada simetria e periodicidade na qual estes elementos se arranjam quando olhados sob uma perspectiva de longo alcance (por todo o material): a estes são dados o nome de materiais amorfos ou estruturalmente desordenados. Por outro lado, existem amostras que possuem um arranjo atômico bem definido, onde os elementos constituintes apresentam uma distância média de ligação bem definida e se repetem periodicamente por toda a rede de elementos químicos ligados: estes materiais são definidos como materiais cristalinos, aos quais é possível se fazer análises e classificar o quão cristalino um espécime estudado se encontra [64,65]. De forma intermediária, materiais podem apresentar estados vítreos, que demandam uma discussão mais elaborada e específica, uma vez que estes podem não apresentar ordem cristalina de longo alcance, mas arranjos bem definidos localmente [66].

Dentro da classe de materiais cristalinos existem sete tipos de arranjos ou sistemas cristalinos, que são diferenciados por sua simetria, sendo eles: cúbico, tetragonal, hexagonal,

romboédrico (trigonal), ortorrômbico, monoclinico e triclínico. Esta distinção se dá por meio da definição do comprimento de seus parâmetros de rede, ou seja, das arestas destas figuras geométricas (a , b e c), bem como pelos ângulos que as arestas formam entre si (α , β e γ) admitindo ou não a presença de um átomo em cada vértice.

Estas figuras geométricas representam a menor divisão de um arranjo cristalino e são denominadas por celas unitárias. As celas se repetem por toda a extensão de um sólido cristalino em uma, duas ou três dimensões, formando assim o que se chama de uma rede cristalina. A Figura 2.1 exibe o exemplo de uma cela unitária cúbica ($a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), com um plano que interceptada a cela em $1/4$, $1/2$ e $1/1$ em relação aos parâmetros de rede a , b e c , respectivamente. A partir desta interceptação é possível definir os índices de Miller (h , k , l) relacionados a este plano, por meio do inverso destes valores interceptados, de maneira que $h = 4$, $k = 2$ e $l = 1$. Os índices de Miller são importantes na definição de uma estrutura cristalina, bem como na distinção entre fases formadas [65,67].

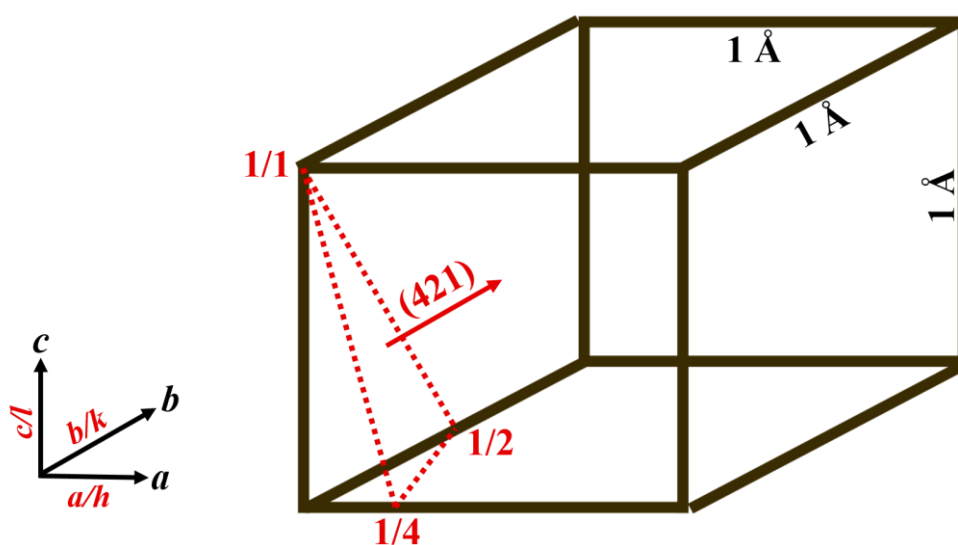


Figura 2.1: Esboço gráfico de uma cela unitária cúbica, com o destaque em vermelho (linhas tracejadas) para a formação de um plano cristalino, suas interceptações na cela e os índices de Miller relacionados a este plano. Adaptado da referência [67].

2.1.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica fundamental para a determinação da estrutura cristalina associada a uma amostra analisada. Sua aplicação se viabiliza pelo espalhamento elástico ao qual a radiação X (feixes de raios) sofre ao interagir com a nuvem eletrônica dos

átomos presentes na rede cristalina (descritos com simetria e periodicidade). O comprimento de onda da radiação X se encontra no espectro eletromagnético da luz entre 10^{-2} Å (raios X duros) a 10^2 Å (raios x moles), sendo o intervalo entre 0,5 – 2,5 Å mais utilizado entre os experimentos de difração [67].

A radiação X foi descoberta por Wilhelm Conrad Roentgen em 1895, um físico alemão, que ganhou o prêmio Nobel em 1901 por tal contribuição dada a ciência. No entanto somente a partir 1912 o fenômeno da difração de raios X por cristais foi descoberto, desta vez pelo físico alemão Max Von Laue, o primeiro a dar uma descrição matemática ao fenômeno. Tal feito também resultou em um prêmio Nobel na sequência (1914) [64].

Laue propôs três equações que descrevem o fenômeno de difração e interferência observado nos padrões de difração, desta forma ele deduziu que em um cristal onde seus átomos são espaçados periodicamente em três dimensões (com métricas a , b e c para cada direção), haverá sempre o máximo de difração (observado no resultado da interferência entre ondas difratadas), quando a diferença angular entre o feixe de raios x incidente e o feixe difratado for um número inteiro do comprimento de onda utilizado (λ), para valores de ângulo incidente (Ψ) e difratado (Φ) específicos, medidos em relação uma dada coluna de átomos nas três direções [65]. A Equação 2.1 traz esta descrição, sendo a , b e c os parâmetros de rede da estrutura e h , k e l os índices de Miller do plano espalhador da radiação.

$$\begin{aligned} a(\cos \Psi_1 - \cos \Phi_1) &= h\lambda \\ b(\cos \Psi_2 - \cos \Phi_2) &= k\lambda \\ c(\cos \Psi_3 - \cos \Phi_3) &= l\lambda \end{aligned} \tag{2.1}$$

Além de Laue, outros físicos também trabalharam na descrição da difração de raios X por materiais cristalinos. Em 1915, William Henry Bragg (pai) e William Lawrence Bragg (filho) formularam uma descrição matemática mais simples e objetiva para o fenômeno, que passou a ser chamada de Lei de Bragg, feito que também os laureou com o prêmio Nobel [64].

Bragg descreveu a relação entre o feixe de raios X incidente e o feixe difratado como sendo típica de uma reflexão do tipo especular, onde o ângulo de incidência (θ) entre o feixe incidente em um dado plano de átomos é o mesmo que o ângulo formado entre o feixe difratado (ou espalhado) e este mesmo plano (θ), formando então um ângulo 2θ entre os feixes incidente e espalhado [65]. A Figura 2.2 ilustra este fenômeno.

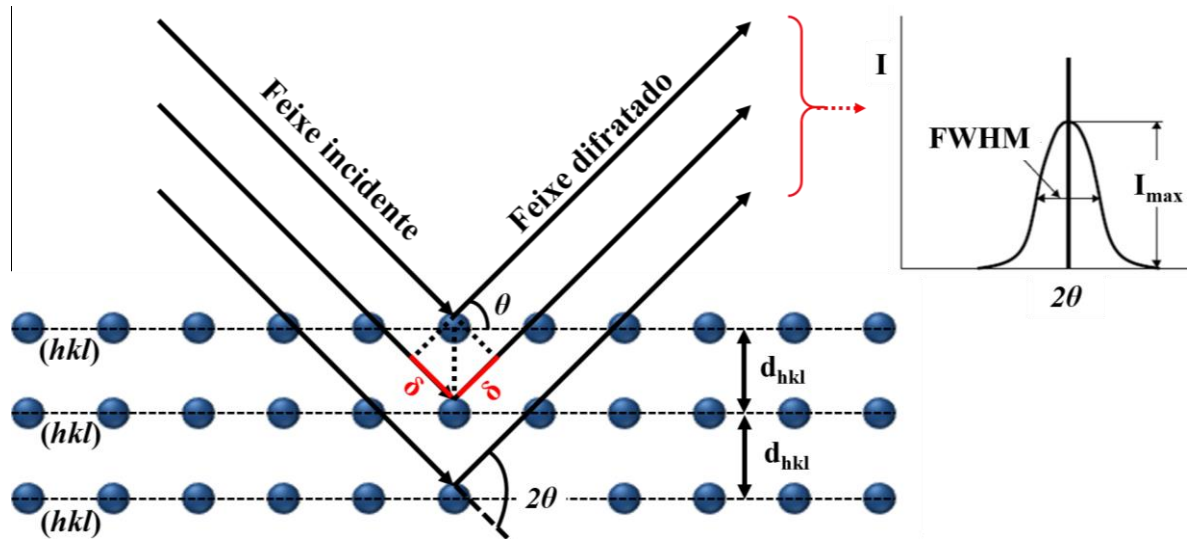


Figura 2.2: Esboço do fenômeno da difração de raios X proposto por Bragg. Destacando os ângulos de Bragg (θ e 2θ), a distância interplanar (d_{hkl}) e a diferença de caminhos (δ) [65].

A descrição matemática deduzida por Bragg para o fenômeno da difração de raios X é dada pela Equação 2.2, onde a diferença de caminhos 2δ (sendo $\delta = d_{hkl} \sin\theta$) entre o feixe incidente com o feixe difratado, deve ser dada por números inteiros ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) de comprimentos de onda (λ), para que haja interferência construtiva entre os raios difratados por um mesmo plano (hkl). O resultado são máximos e mínimos de difração, ou seja, ou interferência construtiva ou destrutiva, tal como sugere a Figura 2.2 [65].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.2)$$

Desta maneira Bragg simplificou o entendimento sobre o fenômeno, que hoje é tido como ferramenta consolidada e amplamente difundida no meio científico para a análise de estruturas cristalinas. Existe, portanto, uma variedade de equipamentos, como é o caso de difratômetros, nos quais podem ser obtidos padrões de difração (difratogramas) bidimensionais, que fornecem as intensidades difratadas em função dos respectivos ângulos de Bragg, que permitem a identificação do(s) composto(s) formado(s) em uma amostra, bem como suas características físicas estruturais [65].

Existem vários fatores que contribuem para uma completa descrição de um difratograma e, por consequência, para a descrição das características estruturais de uma amostra. Muitos destes fatores são de natureza física, intrínseca da estrutura cristalina, como é o caso do Fator de Estruturas, Fator de Forma Atômica, entre outros, bem como aspectos característicos associados às dimensões do volume cristalino (tamanho de cristalito, por exemplo) e os defeitos físicos em seus planos cristalinos (microdeformação), que podem resultar no alargamento dos

picos de difração. Além desses, existem os fatores associados ao instrumento usado (difratômetro), por meio de sua geometria e acessórios [65]. Estes fatores serão abordados, na seção destinada ao Método de Rietveld para o refinamento de estruturas cristalinas.

2.2 Espectroscopia Raman

O Espalhamento Raman foi observado pela primeira vez C. V. Raman e K. S. Krishnan em 1928 [68], em um trabalho que relatava a observação de um novo tipo de radiação secundária, quando foi observado mudanças de cor na luz (solar) espalhada por filtros ópticos de um aparato experimental (mudança no comprimento de onda da luz incidente). Antes desta observação o fenômeno havia sido previsto teoricamente por A. Smekal em 1923 [69].

De maneira sucinta a espectroscopia Raman é definida como um fenômeno atribuído a possibilidade da ocorrência de espalhamento inelástico de uma radiação, como por exemplo a luz visível, por um meio material (meio espalhador), aumentando (Raman anti-Stokes) ou diminuindo (Raman Stokes) a frequência inicial da radiação utilizada no experimento. A este processo foi atribuído o nome de espalhamento Raman. Além do espalhamento Raman, ao interagir com o meio espalhador a radiação pode ser em parte espalhada elasticamente, com mesma frequência e comprimento de onda da radiação incidente (espalhamento Rayleigh), sem descartar a possibilidade dos demais efeitos como reflexão, absorção e transmissão [70].

Do ponto de vista físico o campo elétrico da luz interage com o material em análise produzindo uma polarização elétrica, de maneira que a proporcionalidade entre o vetor Polarização (\vec{P}) e o vetor campo elétrico da luz (\vec{E}) é feita pelo tensor polarizabilidade eletrônica ($\vec{\alpha}$), como na Equação 2.3.

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

Considerando $\vec{E} = E_0 \cos(\omega_0 t)$, para o campo elétrico oscilante da luz, o momento de dipolo induzido (\vec{P}) deve oscilar com a mesma frequência ω_0 da luz incidente e,

consequentemente, o material deve emitir a radiação com a mesma frequência ω_0 da radiação incidente (espalhamento Rayleigh).

Entretanto, leva-se em consideração que a polarizabilidade eletrônica também pode variar com as vibrações dos íons e, de forma geral, assume-se que estas vibrações são regidas por movimentos harmônicos, cujas componentes do vetor posição (u_k) conferem um deslocamento máximo relativo à posição de equilíbrio dos centros atômicos, de frequência ω_k , que pode ser escrito como em 2.4.

$$u_k = u_k^0 \cos(\omega_k t) \quad (2.4)$$

Uma vez que tais oscilações são pequenas em torno da posição de equilíbrio dos centros atômicos, as componentes da polarizabilidade (a_k) podem ser expandidas em série de Taylor em relação à u_k , obtendo assim a seguinte expressão para a polarizabilidade (2.5):

$$a_k = a_0 + \left(\frac{\partial a}{\partial u_k} \right) u_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial u_k \partial u_l} \right) u_k u_l + \dots \quad (2.5)$$

Como consequência o meio espalhador da radiação terá um momento de dipolo induzido que pode ser escrito com as seguintes componentes (2.6):

$$P_k = \left[\begin{array}{l} a_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial a}{\partial u_k} \right) u_k E_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_k t) + \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial u_k \partial u_l} \right) u_k u_l \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_k t) \cos(\omega_l t) + \dots \end{array} \right]. \quad (2.6)$$

Considerando a relação entre os cossenos, $\cos(x)\cos(y) = \frac{1}{2}[\cos(a + b) + \cos(a - b)]$, a equação para os termos P_k passa a ser escrita como (2.7):

$$P_k = \left[\begin{array}{l} a_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a}{\partial u_k} \right) u_k E_0 \cos[(\omega_0 \pm \omega_k)t] + \\ + \frac{1}{8} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial u_k \partial u_l} \right) u_k u_l E_0 \cos[(\omega_0 \pm \omega_k \pm \omega_l)t] + \dots \end{array} \right] \quad (2.7)$$

Desta forma, separando os termos da Equação 2.7, o primeiro deles não exhibe qualquer modificação sofrida na frequência da luz incidente ω_0 , o que o classifica como um espalhamento elástico (Rayleigh). O segundo termo por sua vez exhibe mudanças ($\omega_0 \pm \omega_k$) que caracterizam

o espalhamento Raman de primeira ordem, Stokes (-) e anti-Stokes (+). O terceiro termo por sua vez se refere ao espalhamento Raman de segunda ordem e assim por diante [70].

O espalhamento Raman então fica associado às vibrações dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio em um dado material, cujas energias são associadas aos fônons (quantum de energia associado a vibração). A população desses fônons é determinada pela estatística de Bose-Einstein, de forma que a temperatura a qual o material se encontra influencia na observação do espectro Stokes ou anti-Stokes. A Equação 2.8 fornece uma descrição para a ocupação dos níveis de energia associados a estes estados de vibração da rede:

$$N(\hbar\omega) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.8)$$

Onde N é o fator de ocupação de Bose-Einstein para cada nível $\hbar\omega$, \hbar é a constante de Planck, ω é a frequência de vibração de um nível, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Dado que a estatística define os fônons em um material como partículas indistinguíveis e permite que todos ocupem o mesmo nível simultaneamente, a probabilidade de um fônon excitado por um fóton (ω_0) decair para um estado de energia maior ou menor que o seu estado inicial depende da disponibilidade desse estado, em outras palavras, estados menos ocupados tem maior probabilidade de receber o fônon após o seu decaimento. Neste sentido, a temperatura na qual o material se encontra é determinante para a definição de estados ocupados e vazios.

Desta forma, o processo que envolve o Raman Stokes, onde o fônon após ser excitado decai em um estado de maior energia, diminuindo a frequência inicial associada ao comprimento de onda inicial ($\omega_0 - \omega_k$), criando assim outro fônon na rede, é mais provável (ou favorecido) em temperaturas mais baixas, visto que neste estado (próximo ao fundamental, $T \sim 0$) os níveis energéticos de maior temperatura estão menos populados. Enquanto o processo que envolve o Raman anti-Stokes apresenta menor probabilidade (ou quase nula) de acontecer no estado fundamental, uma vez que para este processo o fônon excitado deveria sair de um estado inicial e decair em um estado de menor energia, fazendo com que a rede perca um fônon e ceda energia para o fóton ($\omega_0 + \omega_k$), o que é impossível se todos os fônons da rede já estiverem inicialmente no estado fundamental. Neste sentido o Raman Stokes é favorecido em baixas temperaturas e o anti-Stokes em altas.

A Figura 2.3 exibe um exemplo de espectro Raman envolvendo ambos os processos, em uma amostra de PbTiO_3 (PT), destacando o aumento na intensidade dos modos vibracionais observados no Raman anti-Stokes, com o aumento da temperatura, no intervalo de 10 K a 295 K. Por este motivo espectros reportando o Raman Stokes são mais frequentes na literatura.

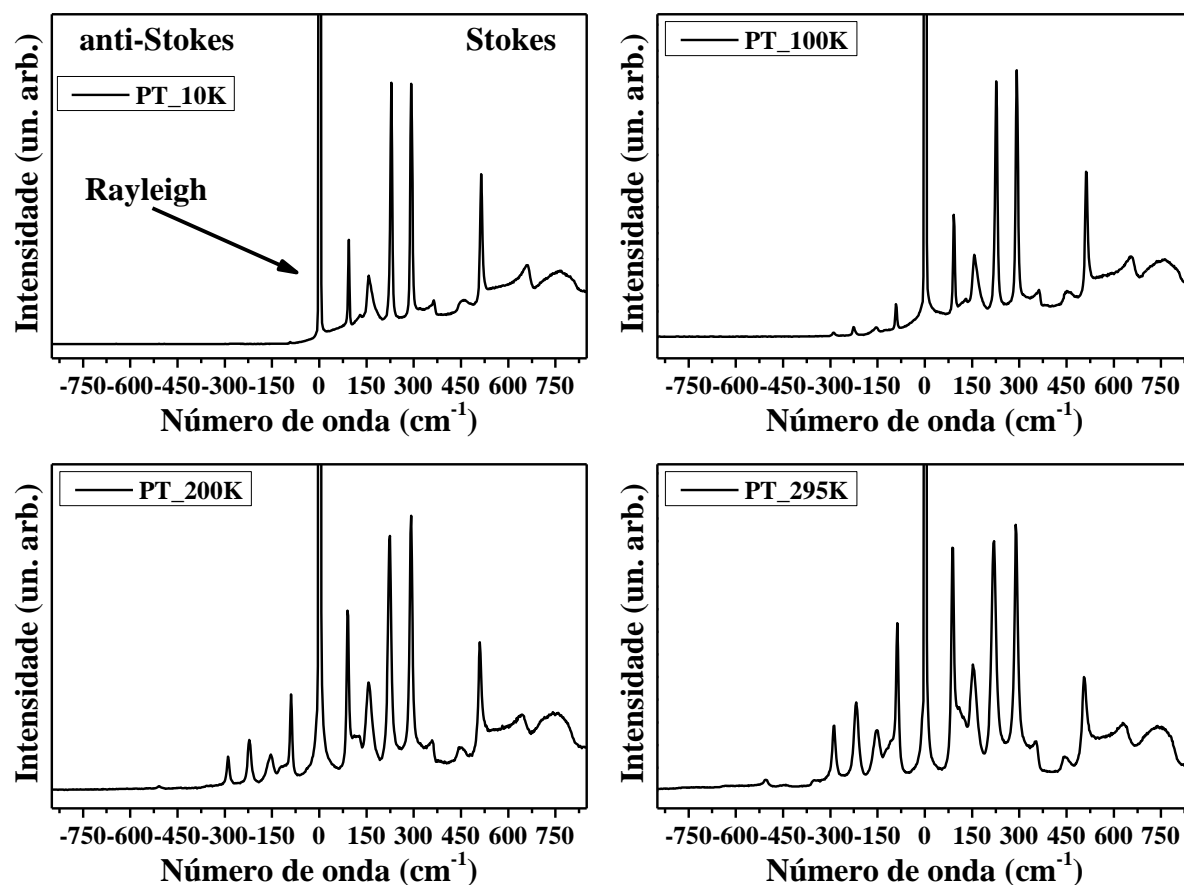


Figura 2.3: Espectros Raman de uma amostra de PbTiO_3 , nos processos anti-Stokes e Stokes, em temperatura de 10, 100, 200 e 295 K.

Capítulo 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL (SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO)

O presente capítulo detalha os procedimentos experimentais usados para a síntese e para a caracterização das amostras de composição $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Começando pelo método de síntese, serão descritos os detalhes para a obtenção de amostras puras. Na sequência serão abordadas as técnicas de caracterização das amostras: difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, espectrofotometria no intervalo do ultravioleta ao visível e medidas da susceptibilidade magnética.

3.1 Síntese dos compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$

Para uma análise criteriosa, que se objetiva em definir quais são as reais causas das mudanças nas propriedades físicas de um material, é necessário ter o conhecimento e controle das condições em que o material em estudo foi sintetizado. Por este motivo, vários métodos de síntese foram concebidos e aprimorados nas últimas décadas, todos com a proposta de controle das condições e variáveis a serem consideradas, a fim de obter sempre um material com propriedades físicas bem definidas e passíveis de serem reproduzidas. Uma vez controladas as condições para a obtenção de uma amostra pura, a exemplo de uma amostra de PbTiO_3 com alto grau de cristalinidade, é possível, por exemplo, mantendo as condições de síntese da amostra pura, iniciar um processo de substituição de um ou mais íons em seus respectivos sítios cristalinos, podendo então atribuir eventuais variações na estrutura cristalina e demais propriedades físicas a esta substituição.

Dentre os métodos de síntese mais conhecidos e consolidados, pode-se destacar alguns métodos físicos tais como: Reação do Estado Sólido, Vapor-Líquido-Sólido (VLS), Deposição por Laser Pulsado (do inglês: *Pulsed Laser Deposition* - PLD) e Epitaxia por Feixe Molecular (do inglês: *Molecular Beam Epitaxy* - MBE) [71–76], sendo o PLD e o MBE voltados principalmente à deposição de filmes finos. Além dos métodos físicos, métodos químicos também são bastante conhecidos e apresentam um vasto número de variações por meio de mudanças nas suas formas de execução, são exemplos: o método dos precursores poliméricos (método Pechini), o método Sol-Gel, o método de co-precipitação e a síntese hidrotermal [16,77].

Um dos principais desafios para os métodos químicos consiste na completa eliminação de resíduos das sínteses, uma vez que os reagentes utilizados, apesar de disponíveis comercialmente com alto grau de pureza, podem ter sua estequiometria alterada facilmente se não forem seguidas as devidas regras ou procedimentos de precaução durante sua manipulação, por exemplo, compostos organometálicos e sais a base de cloretos e nitratos podem ser altamente higroscópicos, podendo absorver rapidamente a água presente no ar, aumentando assim sua massa em uma quantidade desconhecida, resultando em uma imprecisão na quantidade dos elementos base do reagente, que pode influenciar na estequiometria final do material a ser sintetizado [59]. Por outro lado, além de viáveis quando tomadas as precauções necessárias, rotas químicas permitem também a obtenção de materiais com alto grau de cristalinidade e são ótimas alternativas para o controle da morfologia e distribuição do tamanho de partículas [78].

Dentro dos métodos físicos destacados acima, o método da Reação do Estado Sólido é um dos mais utilizados. Em geral, envolve reagentes e instrumentos de baixo custo para a obtenção de amostras com alto grau de cristalinidade e reprodutibilidade, cujos rejeitos podem ser facilmente descartados, uma vez que por regra não envolve processos de lavagem das amostras. Dentre os reagentes destacam-se os óxidos ou carbonatos precursores. Como instrumentos para a síntese destacam-se almofarizes, estufas, moinhos, potes de teflon e fornos do tipo mufla ou tubulares (para o caso de controle da atmosfera) [79].

Neste trabalho, as amostras objeto de análise foram sintetizadas via Reação do Estado Sólido, utilizando um moinho de bolas vibratório de alta energia, para homogeneização, moagem e redução do tamanho de partículas dos óxidos precursores, procedimento que permite a obtenção de nanopartículas dos reagentes, permitindo a redução do tempo e temperatura de

síntese das amostras [32], quando comparado ao modo convencional que consiste apenas na mistura dos óxidos em almofariz, seguido de tratamento térmico [12,16,59].

Sendo assim, para obtenção das amostras do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), foram utilizados os seguintes reagentes: óxido de chumbo (PbO), óxido de cobalto (CoO) e dióxido de titânio (TiO_2), provenientes do fabricante Sigma-Aldrich, com grau de pureza superior a 99,9%. Os reagentes foram analisados previamente, via medidas de DRX (Figura 3.1 (a)) e espectroscopia Raman (Figura 3.1 (b)), para ter uma maior segurança da qualidade dos precursores e evitar a segregação de fases espúrias. A Figura 3.1 exibe essas medidas, onde mostram um PbO com estrutura cristalina do tipo tetragonal, de grupo espacial P4/nmm (nº 129), um TiO_2 do tipo Anatase, com estrutura cristalina tetragonal, de grupo espacial I41/amd (nº 141), e um CoO com estrutura cristalina cúbica, de grupo espacial Fm-3m (nº 225). A exibição destes padrões de difração e dos espectros Raman se encontram com os respectivos picos mais intensos indexados, para servir de comparação às amostras do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$, garantindo a obtenção de amostras puras.

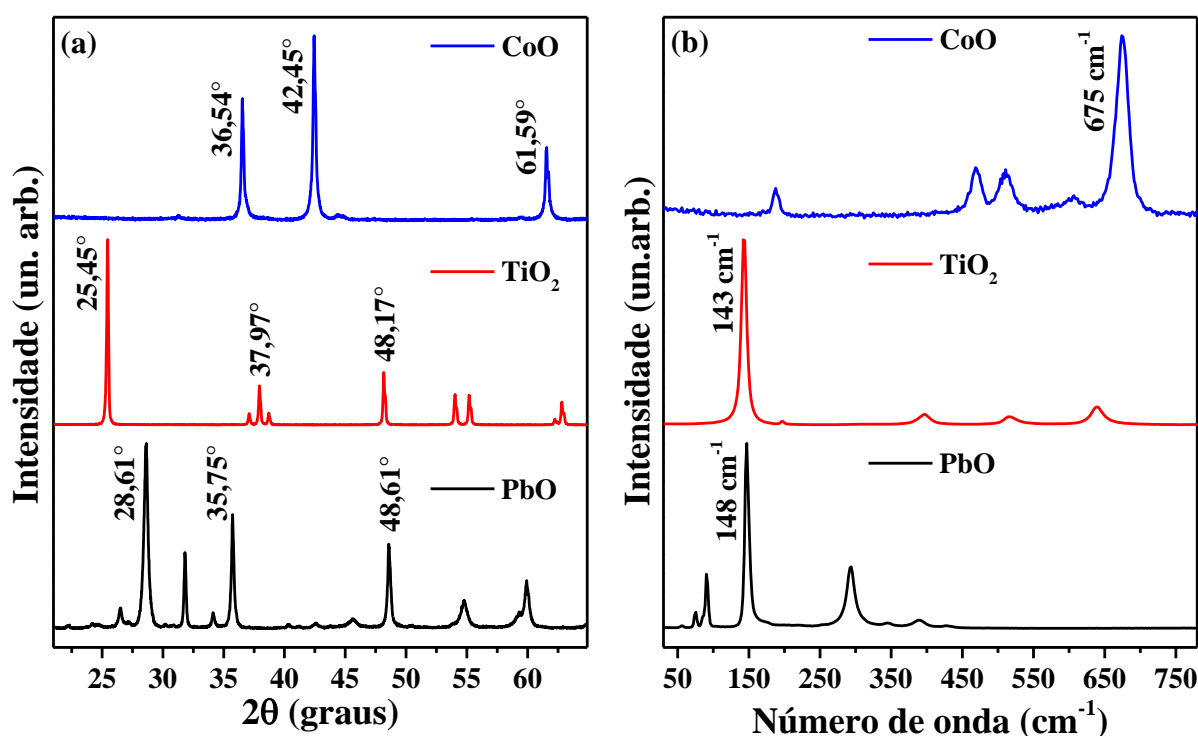


Figura 3.1: Análise feita nos reagentes utilizados nas sínteses: PbO, TiO_2 e CoO, através de medidas de DRX (a) e medidas de espectroscopia Raman (b).

O processo de síntese consiste na pesagem de quantidades estequiométricas dos reagentes de partida, por exemplo, utilizando PbO e/ou CoO ($\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$) na razão de 1:1 mol com TiO_2 para a obtenção do PbTiO_3 ($x = 0$) e CoTiO_3 ($x = 1$), respectivamente, e ainda para

as amostras da composição $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Após a pesagem são colocados no pote: os reagentes, esferas de zircônia (2 mm de diâmetro) e uma quantidade pequena de álcool isopropílico (até o limite da borda do pote de 25 ml de capacidade), para dar início à moagem. Durante duas horas os reagentes são moídos e homogeneizados, num movimento vibratório de 1720 rotações por minuto. A Figura 3.2 ilustra o desenho de um moinho análogo ao utilizado, desenvolvido por Carvalho et al. [80], bem como um fluxograma com as principais etapas da síntese.

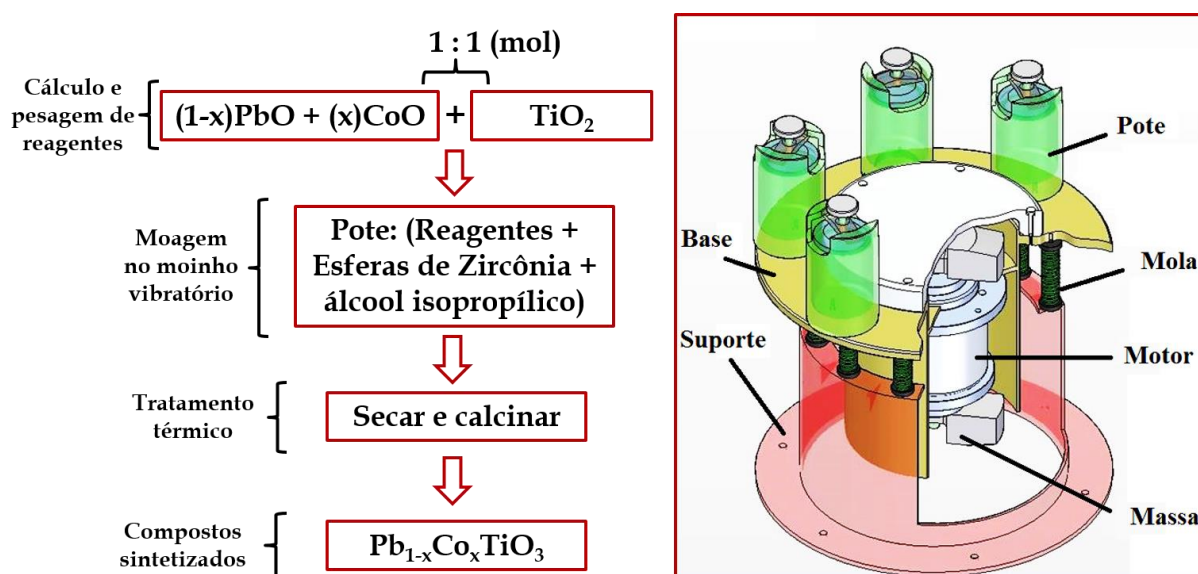


Figura 3.2: Imagem ilustrativa com o desenho de um moinho vibratório, desenvolvido por Carvalho et al., análogo ao utilizado na preparação das amostras de $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$ pelo método da Reação do Estado Sólido, junto a um fluxograma com os passos para realizar a síntese.

Após a moagem o produto da mistura dos óxidos é secado em estufa à $80^\circ C$ e em seguida tratado termicamente, durante uma hora (período fixo), em temperaturas de 500 a $1000^\circ C$ para obtenção de amostras puras de $PbTiO_3$, entre 800 e $1100^\circ C$ para obtenção de amostras puras de $CoTiO_3$ e temperaturas entre 800 e $900^\circ C$ para amostras de $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$, com incremento de $10^\circ C$ a cada 10% de Co adicionado. Tal variação se dá admitindo como premissa a obtenção de amostras do sistema $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$, com a menor temperatura necessária para obtenção de amostras puras, ou seja, sem que haja resíduos de reagentes no produto final ou observação de perdas de chumbo [81].

3.2 Caracterização estrutural por DRX e refinamento Rietveld

Dada a importância da técnica de Difração de raios X, seguindo uma metodologia adequada, esta ferramenta possibilita uma análise qualitativa e quantitativa que vai desde a observação da(s) fase(s) formada(s), ao conhecimento de parâmetros fundamentais para a definição de uma estrutura cristalina, como parâmetros de rede, posições atômicas, ocupação atômica, quantificação de fases, entre outras, que permite ao final da análise associar uma possível variação estrutural a uma mudança em outras propriedades físicas (óptica, elétrica, magnética, vibracional, etc.) associadas ao material ou composto estudado.

Em geral estas análises demandam a utilização de modelos matemáticos para simular um difratograma e obter assim dados mais precisos. Uma ferramenta bastante consolidada é o refinamento Rietveld para estruturas cristalinas, o qual será abordado mais adiante.

As medidas de DRX foram inicialmente coletadas em um difratômetro modelo 6100 da Shimadzu, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar, com geometria Bragg-Brentano, utilizando radiação K_{α} do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com 40 keV de tensão e 30 mA de corrente, operado em modo de varredura contínuo, sempre num intervalo (2θ) de 20° a 81° , com passo de $0,02^{\circ}$ e velocidade de $0,5^{\circ}$ por minuto. Neste intervalo, é possível observar os principais e mais intensos picos de difração das fases cristalinas envolvidas nas amostras do trabalho e, associado a esta velocidade de varredura, é possível obter uma boa estatística (número de pontos), para serem feitas análises mais precisas.

Para uma análise confiável nas mudanças estruturais, oriundas de mudanças no ambiente químico, a exemplo da substituição de Pb por Co, os componentes instrumentais como fendas, filtros, cristais monocromadores e outros foram mantidos fixos. Quanto a preparação das amostras, estas foram medidas na forma de pó. Os pós de cada amostra foram dispersos em isopropanol (20 mg em 1 ml) e depositados em lâminas de vidro, para formar uma camada homogênea de amostra com partículas distribuídas sem orientação preferencial de seus cristalitos. Após algumas horas secando numa estufa a 70°C dá-se início aos procedimentos de medida.

3.2.1 Refinamento Rietveld

O método Rietveld para o refinamento de estruturas cristalinas foi desenvolvido pelo físico holandês e cristalógrafo Hugo M. Rietveld, que o publicou pela primeira vez em 1969 [82]. Rietveld já havia criado uma ferramenta semelhante mas com modelos apenas para a forma (perfil) dos picos de difração em 1967 [83]. O modelo de Rietveld foi o primeiro a considerar os principais fatores que influenciam na construção de um difratograma. Contendo informações diretas da estrutura cristalina, como parâmetros de rede e posições atômicas, bem como modelos matemáticos que melhor descrevem o formato dos picos de difração [84].

O refinamento Rietveld é baseado no método dos mínimos quadrados e consiste na elaboração de um modelo matemático que simule um difratograma experimental, ou seja, a partir de uma equação genérica com fatores intrínsecos à estrutura cristalina, alcançar os valores numéricos para estes fatores, de forma a obter para cada ponto experimental do difratograma um ponto calculado pelo método, de mesma intensidade e posição do dado experimental [84]. A Equação 3.1 mostra a equação relacionada ao método.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.1)$$

Sendo o sub-índice i relacionado ao i -ésimo ponto do padrão de difração analisado, y_i a intensidade experimental, y_{ci} a intensidade calculada, w_i o peso de cada ponto observado e S_y a função a ser minimizada pela diferença entre essas intensidades (também conhecida como resíduo).

O método propõe uma equação genérica para o cálculo das intensidades baseada em uma combinação de fatores, com parâmetros refináveis, que contribuem para a resolução de um pico de difração, como sugere a Equação 3.2.

$$y_{ci} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (3.2)$$

Sendo o sub-índice K relacionado aos índices de Miller (hkl), das reflexões de Bragg observadas (picos de difração). S é o fator de escala, associado a fase cristalina analisada e que é usado para o cálculo da quantificação de fases, L_K é o fator de Lorentz, que corrige a influência do alargamento do pico em função do avanço em 2θ , P_K é a função para correções que envolve o crescimento preferencial de um plano (hkl) em detrimento de outro, A é a função que corrige a assimetria dos picos (observado principalmente em baixos valores de 2θ) e y_{bi} é a função de radiação de fundo em geral descrita por uma função polinomial como os polinômios de

Chebyshev [85]. F_K e $\phi(\theta)$ são o Fator de estrutura relacionado as reflexões de Bragg (hkl) e a função de perfil do pico, respectivamente [84]. Estes dois últimos são de extrema importância para analisar os aspectos intrínsecos do cristal (amostra) formado.

O fator de estrutura contém informações relacionadas a posição dos átomos em seus respectivos sítios, além de envolver outros fatores associados a composição da amostra e deslocamento atômico, como traz a Equação 3.3.

$$F_k = \sum_j N_j F_j T_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (3.3)$$

Sendo o sub índice j o indicador para o j -ésimo átomo na cela unitária, h , k e l os índices de Miller para cada reflexão de Bragg e x_j , y_j e z_j as posições atômicas relacionadas ao átomo j [65]. O termo N_j é referente a ocupação do sítio atômico ($N_j = 1$ para sítios completamente ocupados), F_j é o fator de espalhamento atômico, que relaciona a intensidade de do feixe difratado ao número de elétrons espalhadores de radiação X pertencentes ao átomo j em seu sítio, e por fim, T_j é o fator deslocamento atômico, dado por uma função exponencial $\exp[-B_j(\sin^2\theta/\lambda^2)]$, este parâmetro introduz uma correção para a redução na intensidade dos picos ao passo em que o ângulo de Bragg observado aumenta [65].

Uma vez que a intensidade de um pico de difração é diretamente proporcional ao quadrado do valor absoluto do Fator de Estrutura, $I \propto |F_K|^2$, os parâmetros contidos no fator de estrutura devem ser refinados para uma melhor aproximação entre os pontos experimentais (y_i) e calculados (y_{ci}) pelo refinamento [65].

Em relação a função de perfil, $\phi(\theta)$, é necessário encontrar uma função que melhor descreva o formato de um pico de difração. Existem várias funções para o formato de um pico ou distribuição, entre as mais conhecidas estão a função distribuição de Gauss (**G**), a função distribuição de Lorentz (**L**) e as distribuições do tipo Voigt que são funções oriundas de uma convolução entre as funções de Lorentz e Gauss [66].

Uma das funções mais utilizadas é a pseudo-Voigt modificada por Thompson, Cox e Hastings (TCHZ) [86], descrita por $TCHZ = \eta L + (1-\eta)G$, onde η é o fator ponderação entre as funções de Gauss e Lorentz. Uma vez obtido um bom ajuste para o perfil dos picos, é a partir das informações relacionadas a largura total à meia altura (do inglês: *Full Width at Half Maximum* - FWHM) que duas das principais informações referentes a estrutura cristalina são derivadas, são elas o tamanho médio do cristalito e a microdeformação [85]. A Equação 3.4

mostra uma equação para o FWHM total (Γ), com a contribuição do alargamento devidos as funções **G** (Γ_G) e **L** (Γ_L).

$$\Gamma = \sqrt[5]{\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5} = H_k \quad (3.4)$$

Onde k representa os índices de Miller, tendo como constantes: $A = 2,69269$, $B = 2,42843$, $C = 4,47163$ e $D = 0,07842$.

As expressões para a FWHM das funções **G** e **L** por sua vez são como mostradas nas equações 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$\Gamma_G = \sqrt[2]{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P / \cos^2 \theta} \quad (3.5)$$

$$\Gamma_L = X / \cos \theta + Y \tan \theta \quad (3.6)$$

Onde U , V , W , P , X e Y , são parâmetros refináveis nos programas e interfaces para o refinamento Rietveld.

Considerando a necessária remoção do alargamento instrumental, feita descontando dos valores destes parâmetros os valores obtidos para os mesmos no refinamento de uma amostra padrão (silício policristalino no caso deste trabalho), é possível associar o tamanho médio do cristalito (D) ao parâmetro X corrigido ($X - X_i$) e a microdeformação (ε) ao parâmetro U também corrigido ($U - U_i$), como exibido nas equações 3.7 e 3.8, respectivamente [85].

$$D = \frac{18000K\lambda}{\pi X} \quad (3.7)$$

$$\varepsilon = \frac{\pi}{18000} \sqrt{(8 \ln 2)(U - U_i)} \times 100\% \quad (3.8)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação X usada no experimento e K é a constante de Scherrer (ou constante de forma) que vale 0,9 para partículas com formatos aproximadamente esféricos [87]. É importante pontuar que o aumento da largura da contribuição Lorentziana é proporcional ao aumento do parâmetro X , possibilitando a indicação de crescimento ou diminuição do tamanho dos cristalitos, em um sistema de amostras, uma vez que o tamanho é inversamente proporcional a X .

Para a quantificação das porções de fases formadas o refinamento Rietveld fornece uma estimativa confiável, que serviu como ferramenta em milhares de publicações. Através do fator de escala S da equação proposta para as intensidades calculadas (y_{ci}). A Equação 3.9 exhibe esta estimativa da fração de massa (do inglês: Weight fraction - W_P) para a Análise Quantitativa de Fases (AQF).

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i} \times 100\% \quad (3.9)$$

Onde o sub índice P é referente a uma determinada fase, n o total de fases analisadas, Z é o número de fórmulas do compostos na cela unitária, M é a massa molecular de uma unidade (molécula) e V é o volume da cela unitária da enésima fase [65].

Uma última consideração importante a respeito do refinamento Rietveld diz respeito aos indicadores de qualidade do refinamento. Existem diferentes expressões para estes indicadores, entretanto três delas são bastante objetivas e amplamente citadas na literatura, são elas o perfil residual ponderado (do inglês: *weighted profile residual* - R_{wp}), o perfil residual esperado (do inglês: *expected profile residual* - R_{exp}) e a expressão do indicador qualidade do ajuste (do inglês: *goodness of fit* - S), escritos nas equações 3.10, 3.11 e 3.12, respectivamente.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (y_i)^2} \right]^{1/2} \times 100\% \quad (3.10)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (y_i)^2} \right]^{1/2} \times 100\% \quad (3.11)$$

$$S = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (3.12)$$

Sendo n o número total de pontos do padrão de difração e p o número de parâmetros refinados [65,66,84]. Para que se tenha um bom ajuste é necessário alcançar valores de R menores que 10% e S aproximadamente 1, tornando confiáveis os valores dos parâmetros refinados [84,88].

Para o refinamento das fases cristalinas das amostras PCoT foi utilizado um *software* gratuito, o GSAS (*General Structure Analysis System*) [89], operado via uma interface gráfica auxiliar, o EXPGUI [90]. Em adição, para confirmação dos dados estruturais obtidos no GSAS, um outro programa para refinamentos, o DBWS [91], foi utilizado algumas vezes. Desta forma, os refinamentos se deram respeitando a rotina sugerida nos respectivos manuais e os indicadores de qualidade.

3.2.2 Medidas de DRX em função da pressão hidrostática

Uma segunda abordagem muito importante neste trabalho diz respeito a análise do comportamento das estruturas cristalinas formadas nas sínteses, $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ (PCoT), em função da pressão hidrostática. Esta abordagem se deu por meio de duas técnicas, a espectroscopia Raman e a difração de raios X, ambas em função da pressão (em regime hidrostático), não simultaneamente, mas no mesmo conjunto de amostras PCoT. No primeiro momento, via espectroscopia Raman, para avaliar a influência da substituição de Pb por Co na pressão de transição (P_C), que será abordada na próxima subseção. No segundo momento, via DRX, para avaliar as mudanças no módulo volumétrico e nos coeficientes de compressibilidade dessas estruturas, por meio de mudanças nos parâmetros de rede em função da pressão.

No último século tem crescido o número de trabalhos voltados ao estudo de materiais em condições de temperatura e/ou pressão, acima das condições ambiente ($T \sim 300$ K e $P \sim 0,1$ MPa), para a observação de possíveis transições de fase e conseqüentemente mudanças nas propriedades físicas e químicas, causadas por estes estímulos [92]. Em paralelo há uma dedicação especial dada ao desenvolvimento das técnicas e do aparato instrumental que viabilizam a simulação dessas condições [2].

A justificativa para estes trabalhos são as mais variadas, que vão desde analisar a interação de um fármaco com um organismo em um ambiente com temperatura e pressão da ordem da corrente sanguínea [93], ao comportamento de um material usado para sondar ou explorar o subsolo e mesmo camadas mais internas da terra (ou outros planetas, no futuro) [92]. Sendo o primeiro exemplo com condições de simulação experimental menos difíceis, mas mais sensíveis, visto os valores de temperatura e pressão pouco acima de condições ambiente. E o segundo um pouco mais desafiador, uma vez que o limite encontrado para o interior da Terra, por exemplo, consta de temperaturas da ordem de 4000 K e pressões da ordem de 360 GPa [94].

No que diz respeito a condições extremas de temperatura, ferramentas como lasers de alta potência ganham destaque e podem ser usados como fonte de aquecimento para as amostras [95], a exemplo de lasers de CO_2 . Para experimentos com pressão, o desenvolvimento e utilização de celas de alta pressão, do tipo bigorna de diamante (do inglês: *Diamond anvil cell* - DAC) [92], são os instrumentos mais solicitados.

Tal como exibido na Figura 3.3 (a), uma DAC é composta de dois diamantes, fixados a um cilindro e um pistão (como ilustrado na Figura 3.3 (b)), as setas em vermelho indicam a direção e sentido da força a ser aplicada para se estabelecer a pressão (também indica o caminho por onde a radiação se propaga), este movimento dos diamantes pode ser garantido aplicando uma pressão de ar comprimido na membrana para gás expansível.

No detalhe da Figura 3.3 (a), é possível observar a ponta do diamante (também conhecida como “*culet*”) entrando num material cinza, conhecido como gaxeta metálica. Dentro da gaxeta é possível observar uma abertura (um furo cilíndrico) onde deve ser colocado: um pedaço de rubi (esferas micrométricas de cor vermelha) utilizado para aferir a pressão dentro da câmara, um pedaço de amostra (ilustrado pela esfera de cor ciano escuro) e um meio transmissor de pressão (MTP), ilustrado em azul. O MTP pode ser composto de líquidos como álcoois e água (ou uma mistura dessas soluções), de líquidos oleosos (por exemplo óleos minerais) e até mesmo de gases como Ar, He, Ne, entre outros [96].

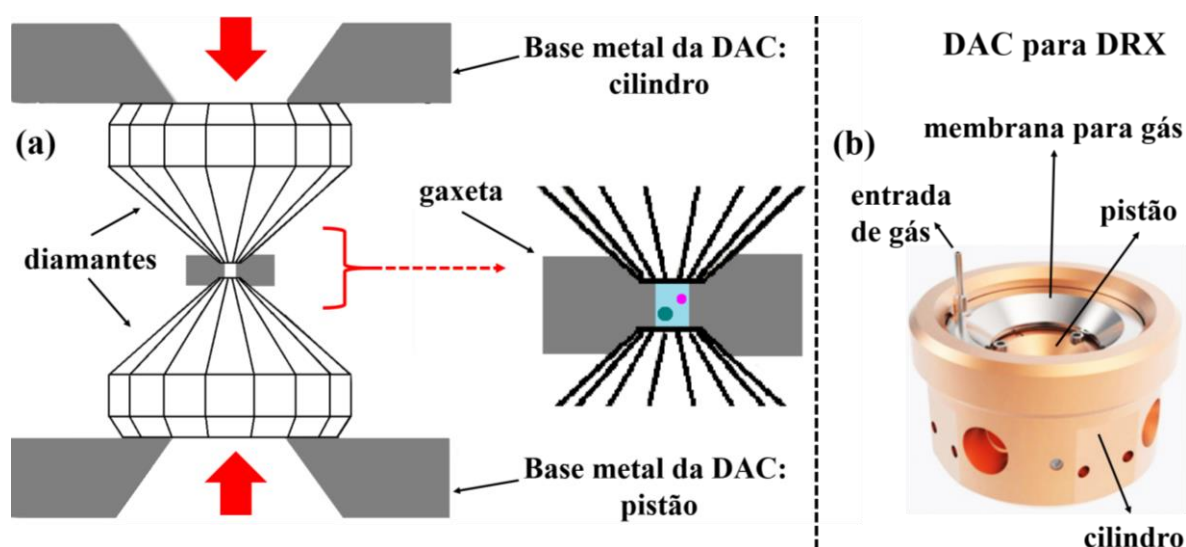


Figura 3.3: Desenho do arranjo interno de um par de diamantes em uma cela do tipo DAC, com destaques para os diamantes, a gaxeta, a amostra, o rubi e o MTP, (a). Imagem ilustrativa de uma cela de pressão do tipo DAC, com sistema de membranas de gás para aplicar a força nos diamantes, (b).

O processo de montagem deste aparato, em geral, é feito de forma manual, com poucos processos automatizados. Inicialmente é preciso ter a cela de diamantes limpa e com os *culets* (faces ou pontas) dos diamantes alinhados. Na sequência uma gaxeta metálica virgem (sem deformações aparentes) é colocada entre os diamantes. Através da aplicação de força (no sistema de membranas, ou em um aparato manual por uso de parafusos) é necessário pré endentar a gaxeta, levando sua espessura inicial de 200 μm para algo em torno de 60 a 40 μm . Após a endentação a gaxeta fica deformada localmente pelos *culets* dos diamantes, então é

necessário remove-la da cela e fazer um furo, no centro da endentação, com o diâmetro da ordem de micrômetros. Feitos a endentação e o furo, a gaxeta volta para o *culet* de um dos diamantes para iniciar o processo de carregamento da câmara de pressão (este furo onde são colocados o rubi, a amostra e o MTP). Feito o carregamento fecha-se a câmara posicionando o outro diamante.

Para atingir pressões altas, faz-se necessário atentar para a relação que há entre a pressão com a força e a área na qual a força está sendo aplicada ($P = F/A$). Por esta razão foi necessário o desenvolvimento de diamantes com *culets* cada vez menores ao longo das últimas décadas, para realizar experimentos com limites de pressão cada vez maiores [92]. Neste sentido o presente trabalho dispôs de diamantes com *culets* de 350 μm de diâmetro, do tipo *Ilas Boehler-Almax design*, transparentes a radiação X usada, fixados em uma DAC de fabricação própria dos pesquisadores da linha XDS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas-SP. Para confecção das câmaras de pressão foram usadas gaxetas de aço inox *T304* com espessura inicial de 200 μm e endentação de aproximadamente 60 μm , com furo da ordem de 150 μm de diâmetro. Os furos nas gaxetas são feitos com o uso de uma furadeira à eletro-erosão, através da corrente elétrica que atravessa um eletrodo (fio de tungstênio com 150 μm de diâmetro) em contato com a gaxeta no local onde se deseja fazer o furo.

É importante ressaltar que o procedimento de carregamento da DAC, para realizar os experimentos, também é feito de forma manual. Utilizando-se de um microscópio óptico e pequenas agulhas ou espinhos (com ponta micrométrica) para levar as partículas de amostra e rubi para dentro da câmara de pressão, bem como seringas contendo o MTP (neste caso uma solução de 4:1 metanol-etanol) a ser gotejado dentro da câmara (1 micro gota). Este procedimento pode levar minutos, horas ou dias (a depender de vários fatores humanos). Há laboratórios que dispõem de robôs controlados via *software* para este carregamento (a exemplo do LNLS), mas a opção de carregamento manual ainda é a mais utilizada no meio acadêmico, inclusive no próprio LNLS.

O comprimento de onda da radiação X utilizada foi de 0,6199 Å (~ 20 keV de energia), disponível na estação XDS do LNLS, que usa como fonte de radiação a luz Síncrotron produzida no anel do laboratório por meio da deflexão do feixe de elétrons acelerados que circulam dentro do anel. Desta forma o experimento de DRX se deu no modo transmissão, onde o feixe de raios X incidente atravessa a amostra, sendo difratado por ela. Após a difração, o feixe é coletado num detector de área de modelo MX225 fabricado pela Rayonix. É importante

ressaltar que o feixe é focalizado na amostra com uma abertura da ordem de 100 a 120 μm , para evitar interação do feixe com a gaxeta. A Figura 3.4 exibe uma fotografia de parte do aparato disponível na linha XDS.



Figura 3.4: Foto da linha de luz XDS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), destacando o caminho do feixe incidente, o suporte para a DAC e o detector de área.

No experimento de difração por transmissão, diferentemente do experimento de DRX em instrumentos convencionais, tal como o difratômetro da Shimadzu, descrito no início da seção, os fótons difratados coletados no detector não são provenientes de uma reflexão do tipo especular, mas de interações da radiação com os centros espalhadores (átomos posicionados na estrutura cristalina), desta vez enquanto atravessa o material. Este fenômeno de difração é melhor descrito pelas equações de Laue, descritas no capítulo anterior e, o resultado deste método de difração são anéis concêntricos, formados pela interferência construtiva da radiação difratada, num anteparo (detector de área) localizado atrás do experimento.

A Figura 3.5 exibe uma ilustração para experimentos de difração neste tipo de aparato, o qual fora utilizado no LNLS para analisar as estruturas cristalinas das amostras de PCoT, em experimentos de DRX em função da pressão. O cilindro amarelo na Figura 3.5 (a) representa a amostra difratando a radiação X, enquanto a Figura 3.5 (b) destaca a representação dos anéis de difração resultado da passagem do feixe incidente pela amostra.

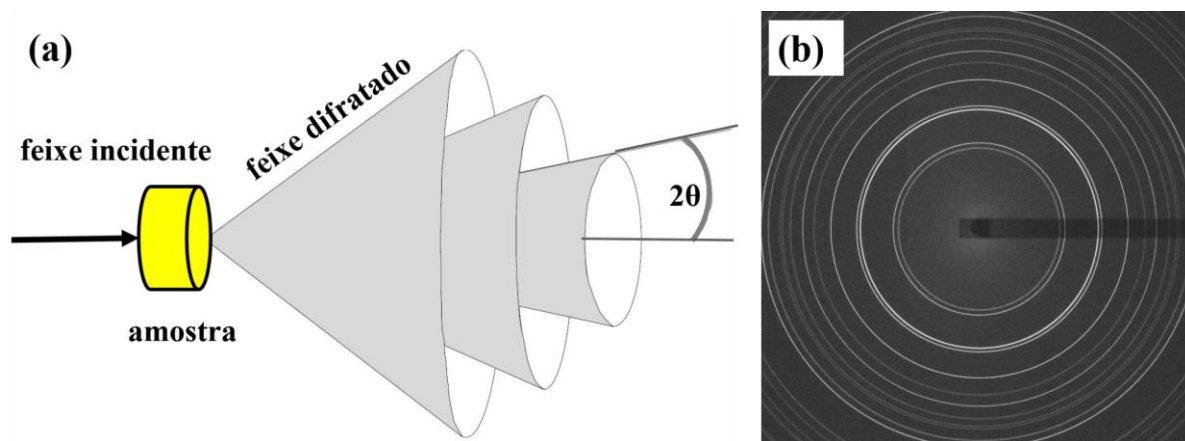


Figura 3.5: Desenho esquemático do fenômeno de difração no modo de transmissão, ilustrando a interação entre o feixe incidente e a amostra, resultando em cones de difração concêntricos (a). Imagem de anéis concêntricos, resultante da difração, coletados no detector de área (b).

Os padrões de difração obtidos em forma de anéis concêntricos são registrados pelo detector de área e convertidos em imagens (com extensão .tiff), estas imagens são tratadas em um *software*, o FIT2D [97], para que sejam convertidas em padrões de difração do tipo 2θ -Intensidade, tal como os obtidos em difratômetros convencionais de geometria Bragg-Brentano. A partir desta conversão, todas as análises quantitativas, obtidas através do refinamento Rietveld, por exemplo, são aplicáveis. A Figura 3.6 exibe uma comparação entre medidas de DRX feitas na linha XDS (a) e no difratômetro convencional Shimadzu (b), para uma amostra de CoTiO_3 , seguidas de seus respectivos refinamentos com o método Rietveld.

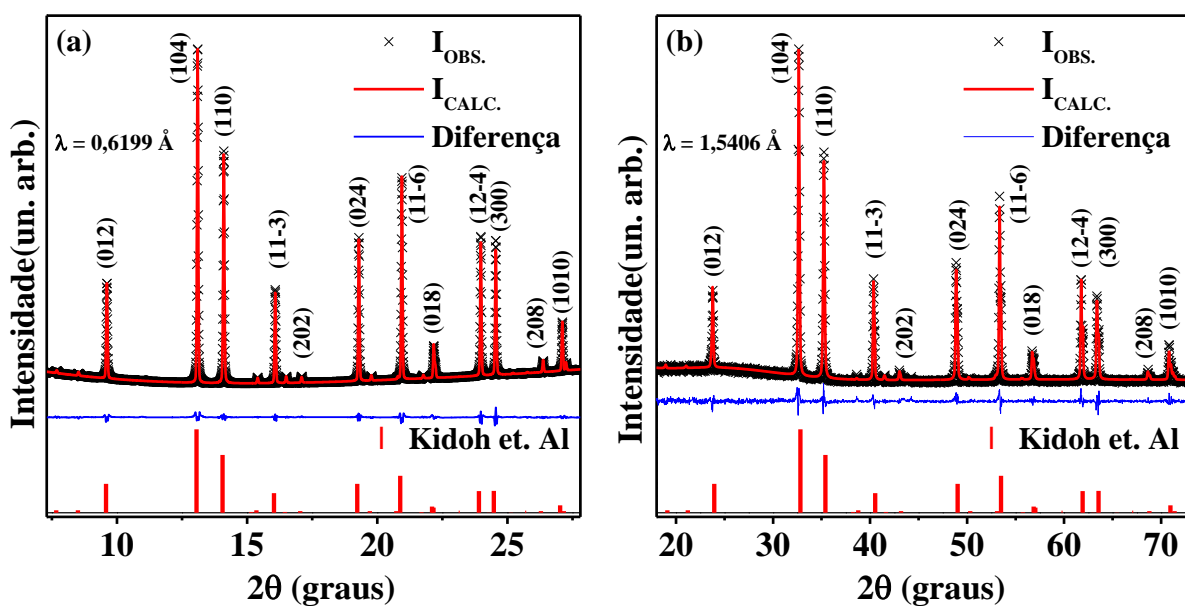


Figura 3.6: Medidas de difração de raios X (pontos em \times), seguidas de seus respectivos refinamentos pelo método Rietveld (linhas sólidas vermelhas) e as curvas de resíduo (linhas sólidas azuis), de uma amostra de CoTiO_3 , realizadas no Sincrotron (a) e no difratômetro convencional da Shimadzu (b).

Como pode ser observado há uma diferença na posição angular (2θ) onde os picos de difração são exibidos, mas o número de planos de difração observados é o mesmo. Essa diferença é descrita pela lei de Bragg (Equação 2.2), uma vez que as distâncias interplanares não variam de uma medida para a outra (por se tratarem da mesma amostra) e que λ e θ são diretamente proporcionais, as posições dos ângulos de Bragg devem ser deslocadas para valores de 2θ menores devido ao uso de um comprimento de onda menor ($\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$).

Uma última observação importante quanto a instrumentação desta técnica, diz respeito ao método de aferição da pressão. A aferição da pressão é realizada pela medida do deslocamento dos picos (R_1 e R_2) da fluorescência do rubi em função da pressão aplicada, que é registrado simultaneamente com as medidas de DRX, através de um espectrômetro óptico acoplado ao aparato experimental da linha XDS. Este método será detalhado na seção 3.3.2.

O estudo de propriedades físicas estruturais de materiais em condições extremas de temperatura e pressão assume então um papel importante por permitir a análise de eventos como mudanças na estrutura, transições de fase e a estimativa de algumas constantes termodinâmicas fundamentais, relacionados a expansão ou compressão de uma dada estrutura cristalina, como por exemplo coeficientes de expansão térmica isobárico (α) e, coeficientes de compressão isotérmicos como a compressibilidade (β) e módulo volumétrico (do inglês: *bulk modulus* - B_0) [98].

Para estimativa destas constantes termodinâmicas é preciso atentar para as equações de estado (do inglês: *equation of states* - EOS) que envolvem cada uma delas. Existem vários modelos que descrevem a evolução de uma estrutura cristalina com a variação da temperatura e/ou pressão, que viabilizam estas estimativas. Tais modelos vão desde a aplicação de equações polinomiais com polinômios de segunda e terceira ordens [98], para determinação de coeficientes de compressão e ou expansão, a modelos mais elaborados como as EOS isotérmicas do modelo de Birch-Murnaghan (BM), por exemplo, para o cálculo do módulo volumétrico (B_0) [99]. As equações 3.13 e 3.14 se referem as equações polinomiais que podem ser utilizadas no ajuste para o perfil da curva que representa a evolução dos parâmetros de rede e volume da cela unitária sob estímulos de temperatura (T) e pressão (P), respectivamente.

$$\alpha(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 + \dots \quad (3.13)$$

$$\beta(P) = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots \quad (3.14)$$

O grau do polinômio pode variar com o perfil da curva dos parâmetros de rede e volume da cela unitária em função da temperatura ou pressão, de modo que em alguns casos, onde há um comportamento linear, os termos segundo grau em diante tornam-se nulos.

De maneira geral, o coeficiente linear A fornece o valor estimado para os parâmetros de rede ou volume da cela em T ou P nulos ou tendendo a zero. O coeficiente angular B indica a razão com a qual a rede cristalina expande ou comprime ($\partial\alpha/\partial T$ ou $\partial\beta/\partial P$) sob os estímulos de temperatura ou pressão. Desta forma a expansão térmica volumétrica e compressibilidade volumétrica podem ser descritas pelas equações 3.15 e 3.16, respectivamente, de acordo com as descrições de Brian J. Skinner e F. Birch [100,101].

$$\alpha_v = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.15)$$

$$\beta_v = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3.16)$$

Sendo V_0 os respectivos volumes da cela unitária em T ou P nulos, respectivamente, valores estes obtidos do coeficiente linear (A) e $\partial V/\partial T$ ou $\partial V/\partial P$ obtidos através dos coeficientes angulares (B). Estas mesmas equações se aplicam para estimativa da expansão térmica e compressibilidade em cada eixo da cela unitária, ou seja, para cada parâmetro de rede a , b e c .

Por fim, para a estimativa do módulo volumétrico (B_0), o modelo de equações de estado desenvolvido por F. Birch, derivado de um aprimoramento no modelo de F. D. Murnaghan, conhecido como Birch-Murnaghan EOS (BM-EOS), é um dos modelos mais utilizados e citados para esta estimativa e está descrito na Equação 3.17.

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] + \left\{ 1 + \frac{3}{4} + (B'_0 - 4) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right\} \quad (3.17)$$

Sendo B_0 o módulo volumétrico (bulk modulus) e B'_0 sua primeira derivada. Este módulo classifica o quão compressível (ou duro) é o material, tomando como referência o módulo volumétrico do diamante, um dos materiais mais duros, com valores superiores a 440 GPa [102], em comparação com o PT que na fase tetragonal possui valores entre 100 e 107 GPa [22,23].

Com base nos experimentos descritos acima, os difratogramas de amostras do sistema PCoT foram tomados na linha XDS do LNLS, no intervalo de 0 a aproximadamente 10 GPa, em regime hidrostático, usando a mistura 4:1 metanol-etanol como MTP.

3.3 Caracterização estrutural por espectroscopia Raman

A técnica da espectroscopia Raman tem se mostrado uma ferramenta muito importante para a caracterização das amostras neste trabalho. Sua eficiência se dá devido ao fato de, nas condições técnicas atuais, ser necessário quantidades ínfimas de amostra (microgramas) e poucos segundos para ter um espectro Raman caracterizando a amostra em análise. Tal praticidade economiza tempo e material até que sejam alcançadas condições otimizadas para obtenção de amostras com alto grau de pureza e reprodutibilidade, em maior quantidade [103].

O uso de microscópios ópticos acoplados aos espectrômetros, acompanhados de lentes objetivas para focalizar o feixe de luz (laser) em dimensões micrométricas de uma amostra, bem como o avanço no desenvolvimento de filtros ópticos cada vez mais eficientes, que permitem remover o espalhamento Rayleigh (frequência de linha do laser usado), são avanços muito importantes para esta técnica, permitindo um ganho de sinal (relação sinal ruído) em uma medida que leva segundos para caracterizar a amostra analisada.

Neste trabalho as medidas de espalhamento Raman foram realizadas em um espectrômetro *HR Evolution micro-Raman* da *HORIBA-JOBIN-YVON*, pertencente ao Grupo de Espectroscopias Óptica e Raman (GEOR) do Departamento de Física da UFSCar, equipado com filtros ópticos do tipo *Notch* e *ULF* (*ultra low filter*), que permitem observar modos ópticos em frequências próximas a linha do laser ($\sim 5 \text{ cm}^{-1}$), uma grade de difração de 1800 linhas/mm para dispersar o feixe vindo da amostra e um dispositivo de carga acoplada ou CCD (*Charged-Couple Device*), usado para a detecção dos espectros. O espectrômetro é acoplado a um microscópio óptico Olympus modelo BX 41, com lentes objetivas de magnificação de 10 X, 50 X e 100 X, com distância de trabalho de 11 mm, 18 mm e 1 mm respectivamente, possibilitando a focalização de áreas da ordem de até 1 μm nas amostras.

As medidas foram feitas usando a linha de comprimento de onda de 532 nm, de um laser de Nd-YAG, com potência inferior a 1 mW no local da amostra, no intervalo em número de

onda associado a frequência de 7 a 1000 cm^{-1} , com resolução da ordem de 2 cm^{-1} , aproximadamente. O controle dos parâmetros instrumentais e aquisição de dados se deu através do *software LabSpec 6* da *HORIBA*.

Neste ponto da abordagem da técnica de espectroscopia Raman faz-se necessário destacar que embora o termo “frequência” seja bastante encontrado para se referir a vibração de um determinado modo, espectroscopistas da área de Raman normalmente se referem aos modos de vibração relacionando-os a seus respectivos números de onda (em cm^{-1}), para a definição e distinção de picos relacionados a estes modos [104]. Por este motivo, a partir deste ponto as análises dos modos medidos experimentalmente se darão por seus respectivos números de onda.

Os espectros foram corrigidos, em termos da posição dos picos (cm^{-1}) referentes aos modos vibracionais, a partir de uma medida prévia feita em uma amostra padrão de silício (orientado em 100). O Si possui um pico em aproximadamente 520 cm^{-1} , referente a seus modos LO e TO [105], sendo importante que esta calibração seja feita sempre antes do início de uma análise nas amostras sintetizadas, para garantir que as possíveis mudanças observadas no espectro das mesmas sejam de fato referentes a variações na estrutura do material. O procedimento de calibração também se dá via *software*, de maneira automatizada.

3.3.1 Espectros Raman em função da temperatura

Para variar a temperatura na qual a medida deve ser feita é necessário o uso de estágios de temperatura, frio e quente, compatíveis com as características geométricas do espectrômetro. Neste sentido, foi usado um criostato para medidas a baixa temperatura ($10 \leq T \leq 295$ K), da marca *Janis*, modelo CCS-350S, que dispõe de um compressor do tipo *HELIX* 8200 (operando com um ciclo fechado de Hélio) e uma bomba de vácuo turbomolecular para obter uma atmosfera de baixa pressão, da ordem de 1×10^{-5} a 1×10^{-7} milibar. Para medidas em temperaturas acima da temperatura ambiente foi utilizado um micro forno TS15000 da *Linkam*, que pode operar na temperatura limite de 1500 °C.

A Figura 3.7 exhibe fotografias do espectrômetro e dos estágios de temperatura utilizados. Como pode ser visto, ambos os estágios possuem dimensões compatíveis com o espectrômetro. No caso do micro forno, uma janela de quartzo no centro do estágio quente, com abertura de 9 mm, permite a inserção de amostra garantindo também um controle maior de

temperatura, visto o baixo gradiente de temperatura esperado para uma região tão pequena. Na mesma perspectiva, o criostato dispõe de um porta amostras com 1 cm de diâmetro, onde foram feitos seis furos rasos (com 1 mm de abertura) viabilizando a montagem de seis experimentos simultâneos (seis amostras), em contato térmico com o dedo frio. Com esses dois sistemas, as medidas dos espectros Raman em função da temperatura foram tomadas no intervalo de 10 K a aproximadamente 760 K.

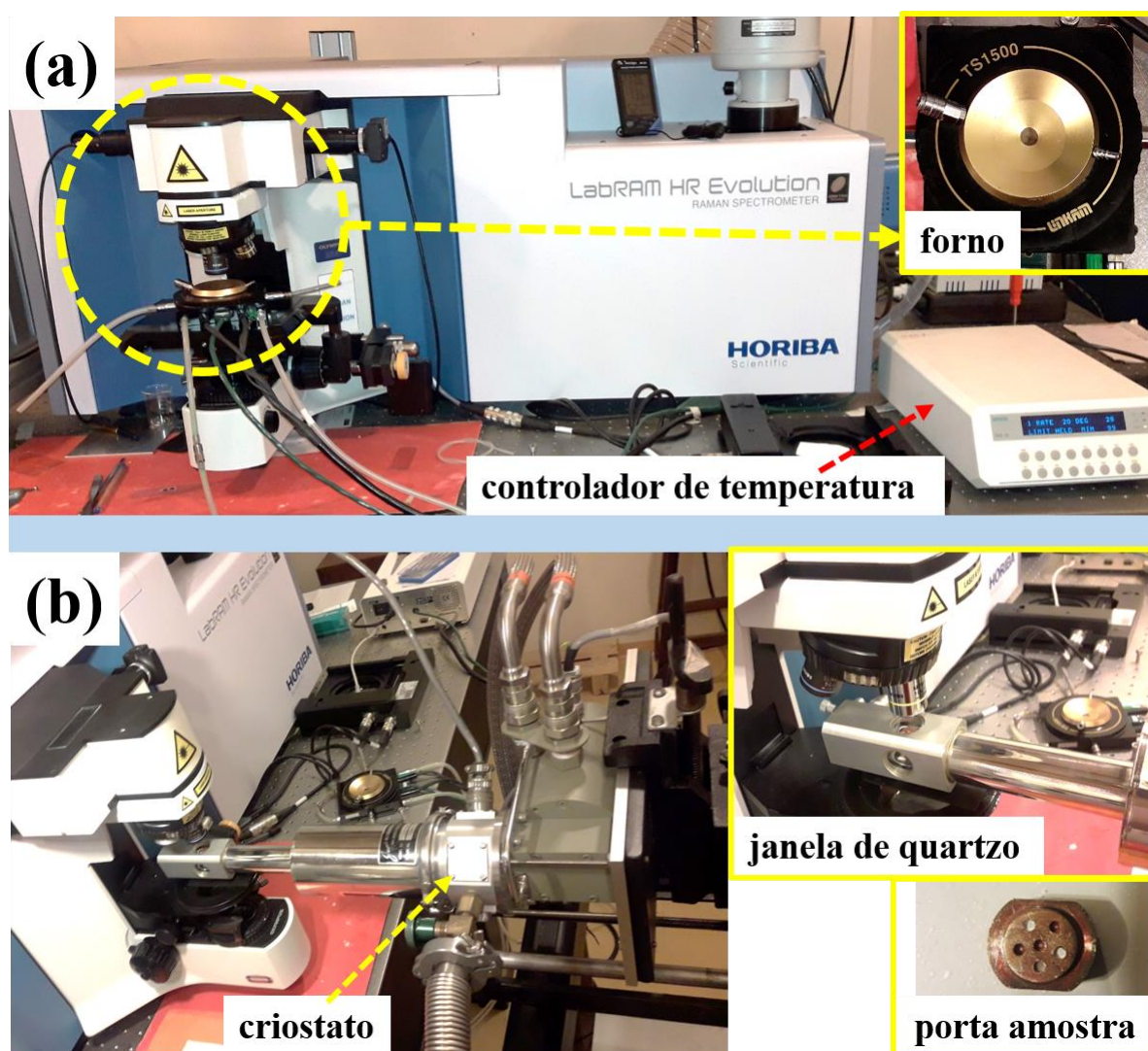


Figura 3.7: Fotografias feitas no espectrômetro Raman com destaques para o micro forno (a) e para o criostato e seu porta amostras (b).

3.3.2 Espectros Raman em função da pressão hidrostática

Para obtenção de espectros Raman das amostras de PCoT em função da pressão (em regime hidrostático), foi utilizada uma DAC do tipo Diacell B-05, tal como a ilustrada na Figura 3.8. O princípio que leva o aumento de pressão é o mesmo já discutido para a instrumentação

utilizada no LNLS (experimentos de DRX em alta pressão), ou seja, um par de diamantes pressionando uma câmara (gaxeta metálica furada munida com amostra, rubi e MTP). A diferença está nas características técnicas da Diacell B-05, diferentemente do sistema de membranas acoplado a DAC disponível no LNLS, no experimento de espectroscopia Raman a pressão se estabelece e pode ser controlada pela torção no parafuso ilustrado na fotografia da Figura 3.8 (a). O parafuso faz parte de um suporte metálico que desempenha o papel de uma prensa mecânica, desta forma, torcer o parafuso no sentido horário faz com que a prensa tenda a se fechar, aumentando a força que o diamante do pistão sofrerá em relação ao diamante do cilindro, aumentando assim a pressão na câmara. A Figura 3.8 (b) exibe uma fotografia indicando a forma como a DAC deve ser posicionada no espectrômetro Raman.

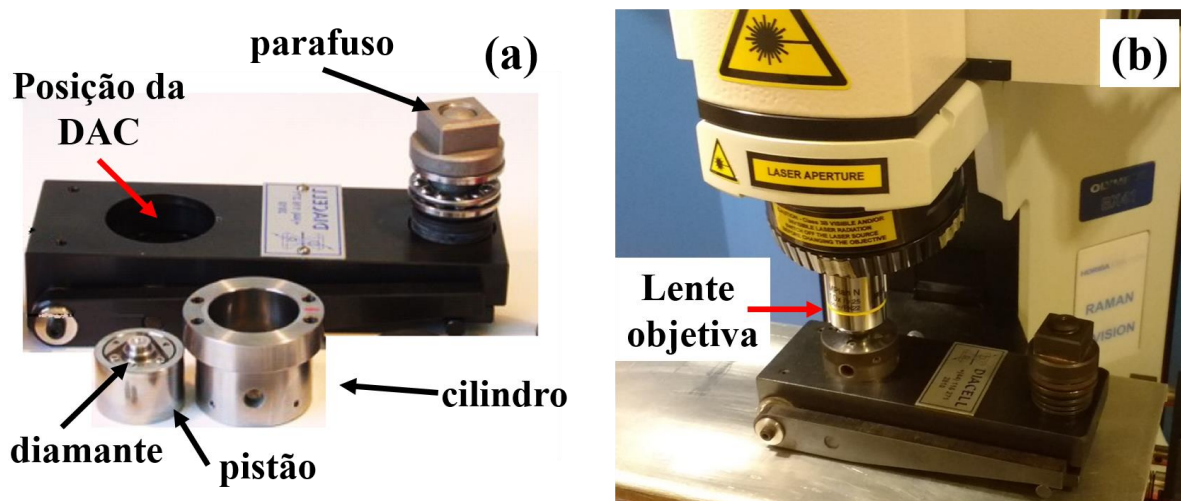


Figura 3.8: Fotografia ilustrativa da DAC do tipo Diacell B-05 (cilindro e pistão) e sua prensa mecânica (a). Posicionamento da DAC no espectrômetro Raman (b).

Por meio do microscópio óptico acoplado ao espectrômetro, pode ser observado o interior da câmara (furo na gaxeta carregado). A Figura 3.9 (a) exibe uma imagem do interior da câmara (em 0 GPa aproximadamente) montada para o experimento da amostra de CoTiO_3 em função da pressão. Como pode ser visto, há um furo de 120 μm de diâmetro feito em uma gaxeta metálica (aço inox do tipo inconel), um pedaço de amostra e uma pequena esfera de rubi, os demais espaços estão preenchidos pela solução 4:1 metanol-etanol usada como MTP. Na Figura 3.9 (b) o experimento está sob pressão de 19 GPa, bem acima do limite de hidrostática (10 GPa aproximadamente) [96], onde é possível observar a formação de cristais do MTP. Neste regime, não hidrostático, o material analisado pode responder exibindo uma compressão não homogênea ao longo de seus parâmetros de rede.

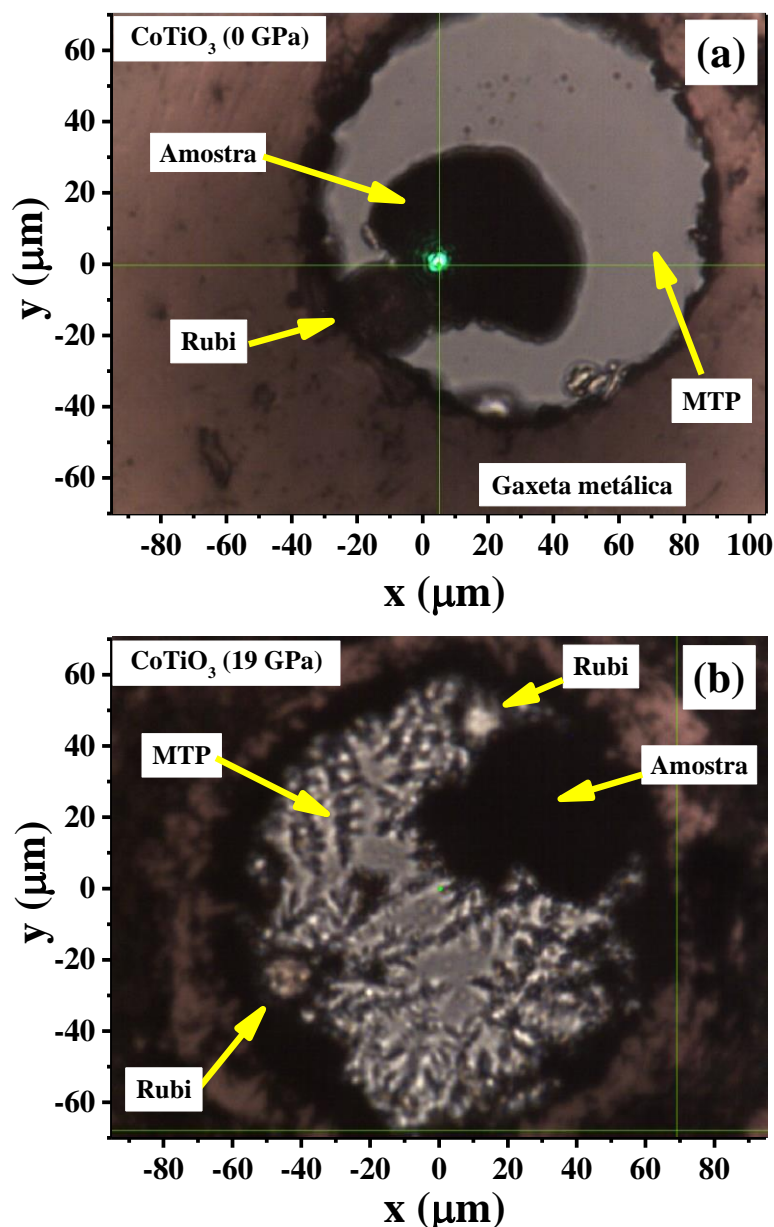


Figura 3.9: Fotografia ilustrativa da DAC com foco na câmara de pressão, feito através do microscópio óptico acoplado ao espectrômetro Raman, destacando a gaxeta metálica, o furo de 120 μm de diâmetro, a amostra, o cristal de rubi e o MTP, para a câmara em 0 GPa (a) e em 19 GPa (b).

Como já indicado previamente (subseção 3.2.2), o rubi é o material usado para indicar a pressão na câmara, por meio do deslocamento em suas linhas de emissão, uma vez que possui um espectro de fluorescência na região entre 690 a 698 nm, com dois picos bem definidos em 694,2 nm (R_1) e 692,8 nm (R_2), que no espectrômetro Raman, usando o a linha 532 nm como fonte de excitação, aparecem no intervalo de números de onda em $4389,1 \text{ cm}^{-1}$ e $4359,8 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Com o aumento da pressão as linhas exibem um deslocamento de aproximadamente $7,4 \text{ cm}^{-1}$ a cada 1 GPa de pressão. A Figura 3.10 exhibe espectros do rubi em função da pressão para o experimento feito na amostra de CoTiO₃.

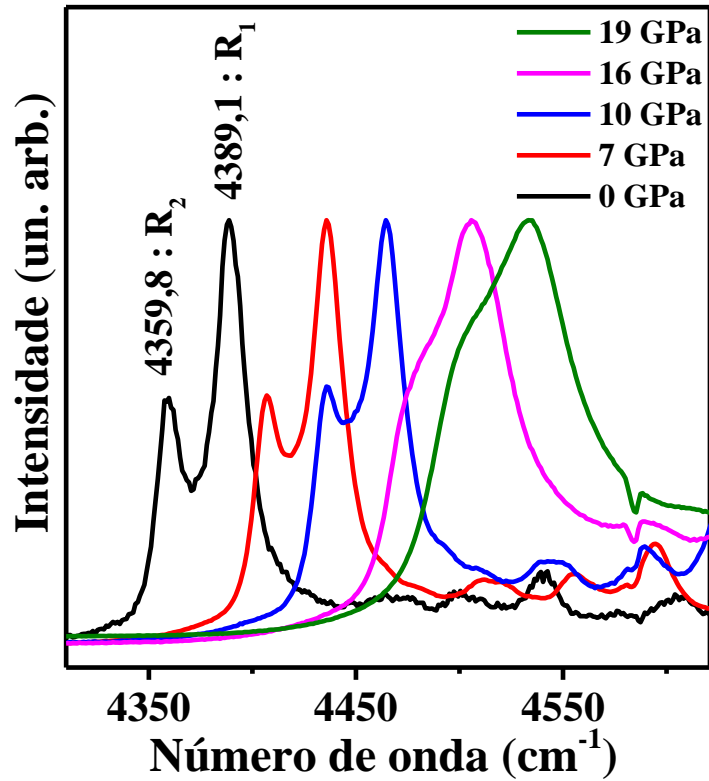


Figura 3.10: Espectros de fluorescência do rubi usado como instrumento para aferir a pressão na câmara de pressão, em pressões de 0, 7, 10, 16 e 19 GPa.

Sendo o limite de hidrostaticidade em aproximadamente 10 GPa, para a mistura de álcoois (4:1 metanol-etanol) usada como MTP, é conhecido na literatura que em regime não hidrostático, ambos, a amostra e o rubi, podem apresentar anomalias nos espectros (ou difratogramas quando for o caso) [96,106]. No caso do rubi é possível observar um alargamento das linhas R_1 e R_2 , ao passo em que ambas se sobrepõem, ficando R_1 mais evidente e observável que R_2 . Por este motivo os experimentos realizados neste trabalho estarão concentrados no regime hidrostático, abaixo de 10 GPa, apesar de os experimentos terem sido levados a limites da ordem de 20 a 22 GPa. Uma observação importante para as medidas acima é que já em aproximadamente 10 GPa os picos do rubi apresentam um ligeiro alargamento, ficando evidente no limite de 19 GPa, alcançado neste experimento.

A literatura dispõe de um vasto número equações para aferir com alguma precisão a pressão na câmara, relacionado a este espectro de fluorescência do rubi, uma das mais conhecidas é a de *Chijioka et al.* [106]. Esta equação relaciona a posição da linha R_1 , antes e após a aplicação de pressão, tal como indica a Equação 3.18.

$$P = a \left[\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda} + b \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (3.18)$$

Sendo λ_0 a posição inicial da linha R_1 (0 GPa), λ a posição no instante da medida e a e b constantes com valores $a = 1798$ (8,4) e $b = 8,57$ (0,15), respectivamente. A razão de $7,4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ possui boa concordância com esta equação.

Como mencionado na subsecção 3.2.2, a variação da temperatura e pressão pode induzir mudanças na estrutura cristalina de um dado material, como: variação nos parâmetros de rede e possíveis transições de fase. Estas mudanças também podem alterar o espectro de fônons do material, com mudanças na posição e na largura total à meia altura dos picos Raman, devido a anarmonicidade do potencial interatômico.

As equações que descrevem a variação da posição (ω) dos picos Raman de um material em função das variáveis de estado são análogas as utilizadas para α (3.13) e β (3.14), desta forma as equações 3.19 e 3.20 sugerem a forma polinomial com que a posição de um pico Raman, associado a um determinado modo de vibração, pode variar com temperatura ou pressão, respectivamente.

$$\omega(T) = A + BT + CT^2 + \dots \quad (3.19)$$

$$\omega(P) = A + BP + CP^2 + \dots \quad (3.20)$$

Na maioria dos casos os efeitos de segunda ordem em diante são desprezados, salvos alguns modelos como o de Balkanski [105], que leva em conta efeitos de ordem superior para a anarmonicidade dos modos. Os coeficientes lineares, denotados por A , proveniente dos ajustes polinomiais (ou lineares no caso de $C = 0$), fornecem o valor estimado para a posição do modo (cm^{-1}) em T ou P nulo ($T \sim 0 \text{ K}$ ou $P \sim 0 \text{ GPa}$) e os coeficientes angulares ($\partial\omega/\partial T$ ou $\partial\omega/\partial P$), denotados por B , fornecem informações da razão com a qual o número de onda de um modo evolui sob o estímulo de temperatura ou pressão (cm^{-1}/K ou $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$). O mesmo tratamento com estas funções pode ser dado a largura a meia altura dos picos Raman referentes aos modos vibracionais.

No caso de considerar efeitos de ordem superior, Balkanski formulou um modelo para a anarmonicidade, que considera a possibilidade do decaimento de fônons ópticos (criados no processo de espalhamento Raman) em outros dois, três ou quatro fônons acústicos, a partir do estudo dos espectros Raman de uma amostra de silício em função da temperatura (aplicado ao modo em 520 cm^{-1} do Si). As equações 3.21 e 3.22 descrevem esse modelo para a largura a meia altura $\Gamma(T)$ e o modelo para a posição deste pico Raman $\Omega(T)$, respectivamente:

$$\Gamma(T) = A \left[1 + \frac{2}{(e^x - 1)} \right] + B \left[1 + \frac{3}{(e^y - 1)} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (3.21)$$

$$\Omega(T) = \omega_0 + C \left[1 + \frac{2}{(e^x - 1)} \right] + D \left[1 + \frac{3}{(e^y - 1)} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (3.22)$$

Com $x = \hbar\omega_0/2k_B T$ e $y = \hbar\omega_0/3k_B T$, sendo \hbar a constante de Planck, ω_0 a posição do pico Raman associado ao modo em $T \sim 0$ K e k_B a constante de Boltzmann. As constantes A , B , C e D (em cm^{-1}) destacam o quão anarmônico é um determinado modo. Os valores dessas constantes para o silício, estimados por Balkanski, foram de 1,295, 0,105, -2,96 e -0,174 cm^{-1} , respectivamente [105].

3.3.3 O modo mole (*soft mode*)

A observação de modos moles em estudos de transição de fase foi reportado inicialmente em 1940, por C. V. Raman e T. M. K. Nedungadi, em um estudo de transição de fase ($\alpha \rightarrow \beta$) de uma amostra de Quartzo [107]. O primeiro estudo quantitativo direcionado ao comportamento de modos moles (do inglês: *soft mode* - SM) foi feito por R. H. Lyddane, R. G. Sachs e E. Teller (LST) [108], onde foi estabelecido um modelo que relaciona a frequência de vibração de modos ópticos transversais (ω_{TO}) e longitudinais (ω_{LO}) com a constante dielétrica, estática (ϵ_0) e a altas frequências (ϵ_∞), a partir de experimentos em materiais halogenetos alcalinos (NaCl, CsCl, KCl, por exemplo). A equação desenvolvida ficou conhecida como relação LST (Equação 3.23).

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} \right)^2 \quad (3.23)$$

Seguindo a relação LST, W. Cochran ampliou o estudo de modos vibracionais para materiais ferroelétricos [109], uma vez que um ferroelétrico obedece a lei de Curie-Weiss (Equação 3.24), onde C e T_C são as respectivamente a constante e a temperatura de Curie. Nestes materiais, quando a temperatura se aproxima de T_C , a constante dielétrica tende a infinito, motivo pelo qual, segundo a interpretação de Cochran para a relação LST, a frequência de um dos modos transversais ópticos, o de mais baixa frequência, tende a zero ($\omega_{TO} \rightarrow 0$) com

a proximidade de T_C , $(\omega_{TO})^2 \propto (T - T_C)$). A equação genérica de Cochran é descrita pela Equação 3.25, sendo i o número de modos.

$$\varepsilon_0 = \frac{C}{(T - T_C)} \quad (3.24)$$

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \prod_i \left(\frac{\omega_{LOi}}{\omega_{TOi}} \right)^2 \quad (3.25)$$

Anos depois, década de 1970, G. Burns e B. A. Scott fizeram um estudo detalhado dos modos vibracionais do PbTiO_3 . Por meio de experimentos de espectroscopia Raman em função da temperatura, onde foram identificados os modos moles deste material em um dos primeiros estudos de observação da transição ($T_C \sim 490 \text{ }^\circ\text{C}$) de fase tetragonal-ferroelétrica para cúbica-paraelétrica, destacando como principais modos moles os modos de mais baixa frequência, $E(\text{TO}_1)$ e $A_1(\text{TO}_1)$, os quais tiveram sua frequência de vibração quantitativamente observada e monitorada em função da temperatura da medida [25]. Na sequência, década de 1980, o mesmo tratamento dedicado a estes modos foi dado ao estudo da influência de pressão hidrostática na pressão de transição (P_C) do PT, utilizando espectroscopia Raman, por Sanjurjo et al. A Equação 3.26 trata do modelo proposto para a estimativa da pressão de transição [27].

$$(\omega_{TO})^2 = \omega_0^2 (1 - P / P_C) \quad (3.26)$$

Sendo ω_0 a frequência do modo em “condições zero” ($T \sim 0 \text{ K}$, $P \sim 0 \text{ GPa}$). Sanjurjo conduziu o experimento em regime hidrostático, reportando uma P_C de 12,1 GPa, com o detalhe para o fato de ter observado a sobreposição dos modos $E(\text{TO}_1)$ e $A_1(\text{TO}_1)$ entre 10,4 e 10,9 GPa em posição espectral de aproximadamente 20 cm^{-1} .

No presente trabalho a observação da evolução do modo $E(\text{TO}_1)$ foi a principal ferramenta para análise das influências dos efeitos de temperatura, pressão e composição química, nos coeficientes de anarmonicidade ($\partial\omega/\partial T$ e $\partial\omega/\partial P$), temperatura e pressão de transição (T_C e P_C), estimados via espectroscopia Raman.

3.4 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Em adição aos dados estruturais obtidos por difração de raios X, a técnica de microscopia eletrônica de varredura complementa a análise do material do ponto de vista de sua microestrutura. Com a ferramenta do MEV é possível observar a formação de partículas e analisar sua morfologia, suas dimensões em escala sub micrométrica e até mesmo sua composição. Neste trabalho as imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da ZEISS, de modelo Sigma 300 FEG-SEM, que pertence ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC), da Universidade de São Paulo (USP).

O microscópio ZEISS foi operado com tensão de até 10 kV e corrente de 0,2 mA, em um filamento de LaB₆, produzindo o feixe de elétrons que interage com a amostra, dando origem a diferentes fenômenos, sendo os principais os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e a produção de raios X por parte da amostra.

A detecção de elétrons secundários, ejetados das camadas mais externas dos átomos da amostra, é importante para a resolução morfológica das partículas, ou seja, nesta faixa de energia a detecção desses elétrons favorece a distinção do contorno das partículas. A detecção no modo de retroespalhamento, detecta elétrons ejetados em uma faixa de energia maior (camadas internas dos átomos) favorecendo a distinção de fases cristalinas, uma vez que um dado material com alta densidade eletrônica (a exemplo do PT) pode espalhar mais elétrons do que outro material de menor densidade (a exemplo do CoT), provocando um contraste de elétrons retro espalhados, possibilitando a distinção das fases. Por fim, a detecção de raios X provenientes das interações do feixe de elétrons com os elétrons de camadas atômicas dos diferentes elementos que compõem as amostras, fornecem um espectro de raios X (do inglês: *Energy dispersive X-ray spectroscopy* - EDS), no intervalo de energia de limite de 10 keV.

A Figura 3.11 exibe a aplicação destes três fenômenos em uma imagem de MEV, feita em uma amostra do sistema PCoT ($x = 0,5$). É possível observar a formação de nanopartículas facetadas (sem forma definida), de fases distintas com partículas claras (PT) da ordem de 100 nm e partículas escuras (CoT) da ordem de 220 nm. Acompanha a imagem um espectro de EDS, feito em toda área visível, com picos de emissão de raios X referente a energia (eV) das camadas atômicas dos elementos constituintes do PCoT, são eles: Pb ($M_{\alpha} = 2,34$ e $M_{\beta} = 2,44$), Co ($K_{\alpha} = 6,93$, $K_{\beta} = 7,65$ e $L_{\alpha} = 0,78$), Ti ($K_{\alpha} = 4,51$, $K_{\beta} = 4,93$ e $L_{\alpha} = 0,45$) e O ($K_{\alpha} = 0,53$).

Além desses, também são observados os picos referentes ao Si ($K_{\alpha} = 1,74$ e $K_{\beta} = 1,84$) e ao C ($K_{\alpha} = 0,28$), que podem ser atribuídos ao substrato de silício e ao álcool isopropílico, usado para dispersão das partículas dissolvidas sob o substrato.

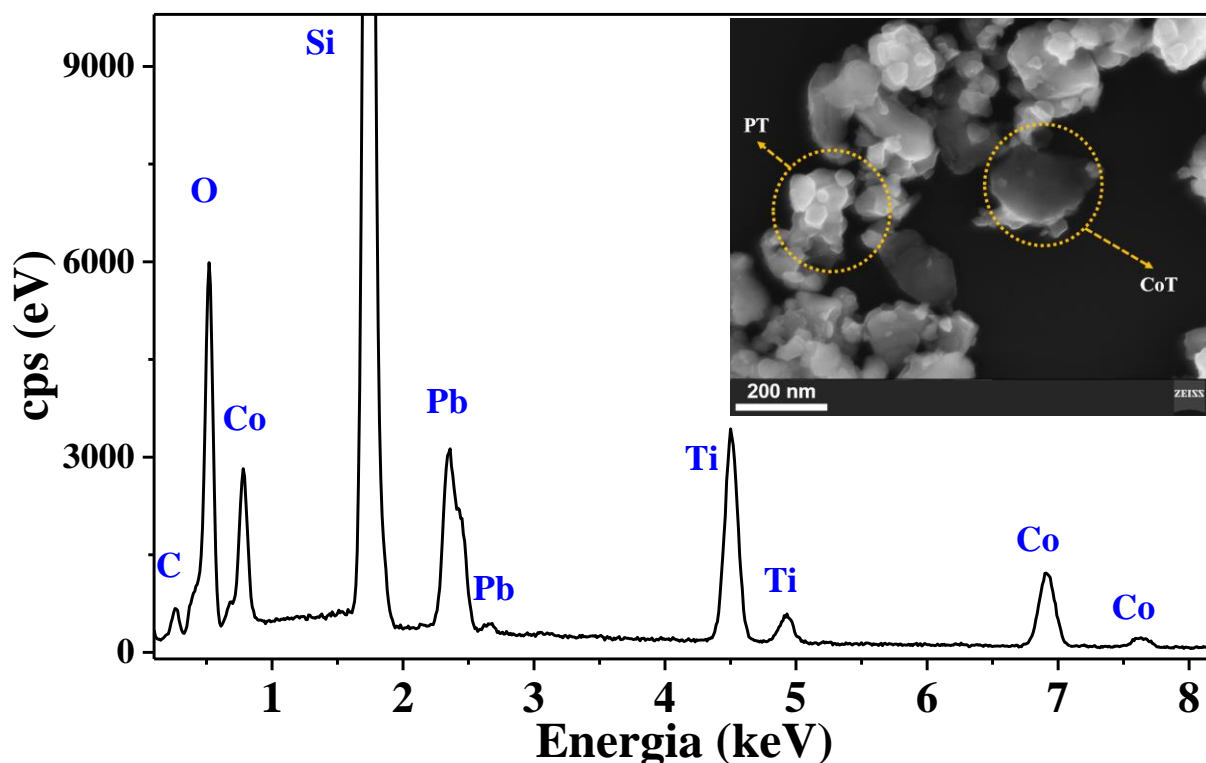


Figura 3.11: Imagem de MEV feita em uma amostra de PCoT ($x = 0,5$) com seu respectivo espectro de EDS.

3.5 Medidas de absorção óptica na região UV-Vis

A caracterização das propriedades ópticas do sistema de amostras PCoT foi feita através de medidas de absorção de luz, na região espectral que vai do ultravioleta ao visível (UV-Vis), em um intervalo de comprimentos de onda que vai de 225 nm a 800 nm. Nesta região espectral materiais semicondutores, como PbTiO_3 e CoTiO_3 , absorvem a luz em valores de energia da mesma ordem ou superior ao seu gap de energia, promovendo a excitação de portadores de carga (elétrons) de sua banda de valência para banda de condução. A substituição de Pb por Co nas sínteses possibilita analisar esta influência no gap de energia destas amostras.

A Figura 3.12 exhibe uma representação esquemática para os diagramas de bandas energia referentes a materiais condutores, semicondutores e isolantes, em $T = 0 \text{ K}$ [14]. BV

representa a banda de valência, BC a banda de condução, E_{gap} a energia de gap, E_V a energia do último nível (mais energético) da BV, E_C a energia do primeiro nível (menos energético) da BC e E_F a energia do nível de Fermi.

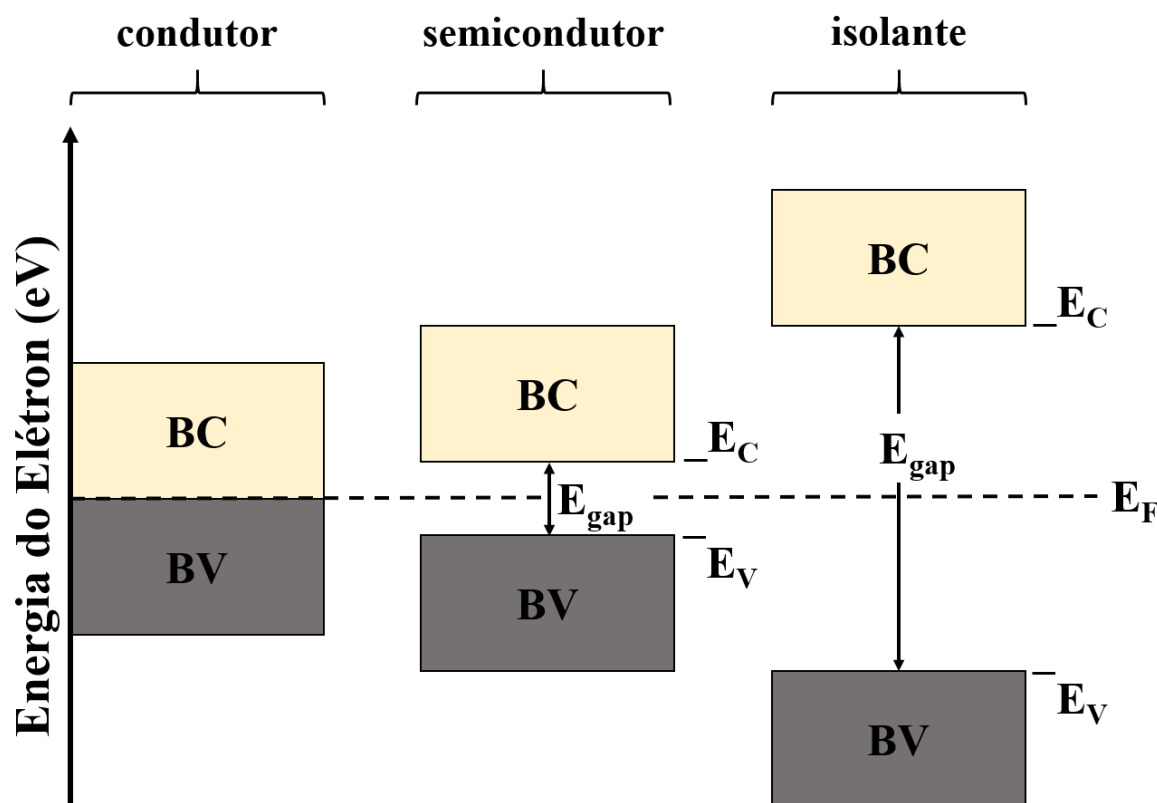


Figura 3.12: Representação esquemática para os diagramas de bandas de energia em materiais condutores, semicondutores e isolantes, em $T = 0$ K, adaptado da referência [14].

De acordo com a Teoria de Bandas, os materiais condutores (metais) são aqueles que apresentam a última banda de energia semipreenchida. O topo da banda de valência (E_V) e a borda da banda de condução (E_C) coincidem, de forma que o menor estímulo causado ao material permite a promoção de elétrons da BV para a BC. Os isolantes por sua vez, são caracterizados por bandas de energia totalmente cheias ou totalmente vazias, logo não há passagem de corrente elétrica quando um campo é aplicado. Os materiais semicondutores são aqueles que apresentam uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia a $T = 0$ K, separadas por um gap de energia relativamente pequeno. À temperatura ambiente, o número de elétrons na banda de condução é considerável, embora muito menor que o número de elétrons livres em metais, fazendo com que um semicondutor apresente uma condutividade intermediária entre a dos isolantes e a dos condutores. Em $T = 0$ K o material semicondutor é considerado um isolante [14,110,111].

Para executar as medias de absorção no UV-Vis foi utilizado um Espectrofotômetro UV-Vis da AGILENT, modelo *Cary 5000 UV-Vis-NIR*, equipado com lâmpadas de Deutério para emissão na região UV e de Mercúrio para emissão de luz visível, um detector HAMAMATSU R928 e um suporte para amostras contidas em cubetas de quartzo transparentes a radiação UV-Vis. Sendo as cubetas pequenas celas transparentes (dimensões: 1 cm x 1 cm x 3 cm), as amostras (pós) podem ser dissolvidas em isopropanol ao ponto de as partículas de PCoT ficarem diluídas no líquido. O feixe de luz é dividido em dois caminhos, um passando pela cubeta com isopropanol e amostras e outro passando em uma cubeta de referência (apenas com o isopropanol), para então chegar ao detector com as informações da diferença de intensidades absorvidas, entre a amostra e a referência, para um mesmo comprimento de onda, enquanto o espectrofotômetro varre a região de $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$, fornecendo um gráfico da absorvância em função do comprimento de onda ($\alpha \times \lambda$).

Com este experimento é possível observar a região espectral onde cada amostra do sistema PCoT absorve o máximo de luz, da qual pode ser obtido informações como a influência da substituição de Pb por Co no gap destes materiais. Neste sentido, o método de Wood e Tauc, Equação 3.29, é um dos mais conhecidos para a estimativa do valor do gap a partir destes experimentos [112].

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_{gap})^n \quad (3.29)$$

Sendo α o coeficiente de absorção, h a constante de Planck, ν ($\nu = c/\lambda$) os valores de frequência varridos e E_{gap} a energia de gap. O valor de n depende do tipo de transição, sendo $n = 1/2$ para a transição observada em semicondutores de gap direto [14].

3.6 Magnetometria com magnetômetro SQUID

Como mencionado na introdução deste trabalho, as propriedades magnéticas das amostras do PCoT são de grande importância, uma vez que o trabalho propõe a substituição de Pb por Co na matriz de PbTiO_3 e extrapola o limite de substituição (solução sólida) para a formação de compósitos $\text{PbTiO}_3\text{-CoTiO}_3$. Esta substituição pode permitir mudanças nas propriedades magnéticas das amostras com o aumento da concentração de Co. O PT é conhecido como um material diamagnético, no entanto, a inserção de Co^{2+} de maneira diluída

em sua rede cristalina, pode levar o PT a apresentar um comportamento típico de um paramagnético ou ferromagnético fraco, uma vez que a distribuição eletrônica para o cobalto neste estado é $[Ar] 4s^2 3d^5$, que confere um momento magnético de intrínseco $S = 5/2$ ($L = 0$). Por fim, no caso de formação de compósito as amostras podem apresentar ambas as ordens, elétrica devido a fase de PT (ferroelétrico) e magnética devido a fase de CoT (antiferromagnético).

A susceptibilidade magnética (χ) é a grandeza física que define a propriedade magnética de um material. De forma geral ela indica o quão magnetizável é um material mediante a aplicação de um campo magnético (H). Inicialmente os materiais podem ser divididos em duas classes em relação a suas propriedades magnéticas, os que não possuem ordem magnética, ou seja, materiais cujos momentos magnéticos presentes em suas estruturas não interagem (ou não se ordenam) e a classe dos materiais que possuem ordem magnética, onde os momentos magnéticos possuem uma interação entre si e estabelecem uma ordem magnética por todo o material [14].

Dentre os materiais que não possuem ordem magnética há duas subclasses: diamagnéticos e paramagnéticos. A Equação 3.30 trata da relação entre a magnetização com a susceptibilidade e o campo magnético nestes materiais.

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (3.30)$$

Para materiais diamagnéticos $\chi < 0$, uma vez que nestes a resposta dos momentos magnéticos à aplicação de um campo é de origem orbital, estes materiais tendem a expulsar as linhas de campo (H) a eles aplicado, de maneira que mediante a aplicação de campo magnético a magnetização registrada é negativa e aumenta linearmente com o campo. Já em materiais paramagnéticos $\chi > 0$, nestes a resposta dos momentos magnéticos à aplicação de campo é linear e no mesmo sentido, uma vez que a origem destes momentos é devido a íons com momento de Spin diferente de zero (a exemplo metais de transição e terras raras) presentes na rede, no entanto sem que haja interação entre eles [113].

Dentro da classe dos materiais paramagnéticos existem os que podem apresentar ordem magnética a depender da temperatura a qual o material está submetido. A susceptibilidade magnética destes materiais é descrita pela lei de Curie-Weiss escrita na Equação 3.31.

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (3.31)$$

Onde C é a constante de Curie e θ_{CW} a temperatura de Curie-Weiss. Nos casos onde $\theta_{CW} > 0$ os materiais apresentam ordenamento ferromagnético, e, para $\theta_{CW} < 0$ os materiais podem apresentar um ordenamento do tipo ferrimagnético ou antiferromagnético. Para o caso de $\theta_{CW} = 0$, o material paramagnético não pode apresentar ordem magnética de longo alcance, em qualquer intervalo de temperatura [113]. A representação gráfica do inverso da susceptibilidade, de forma geral, apresenta um comportamento linear em função da temperatura, de maneira que sua extrapolação (intersecção com o eixo T), também permite a estimativa do θ_{CW} para o material em análise.

De maneira geral, a ordem magnética de longo alcance divide o material em domínios magnéticos, de forma que no estado ordenado (abaixo de uma dada temperatura crítica) estes domínios interagem entre si e se orientam de forma que sua magnetização espontânea (sem aplicação de campo) não se anule. Nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos a temperatura crítica é conhecida como temperatura de Curie (T_C), onde acima dela o material transita do seu estado ordenado, onde apresenta uma histerese magnética em medidas da magnetização em função do campo ($M \times H$), para o regime paramagnético, apresentando um comportamento linear em medidas de $M \times H$ [113].

Nos materiais antiferromagnéticos, os íons magnéticos encontram-se em sub-redes adjacentes, alinhados de forma antiparalela, que resulta em spins orientados, mas com magnetização total nula, de forma que acima de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Néel (T_N), o material transita de seu estado ordenado para o regime paramagnético [113]. A Figura 3.13 exibe uma representação gráfica da susceptibilidade magnética e de seu inverso, em função da temperatura (a) e uma representação das sub-redes adjacentes (A e B), com íons magnéticos em orientação antiparalela (b), para um material antiferromagnético.

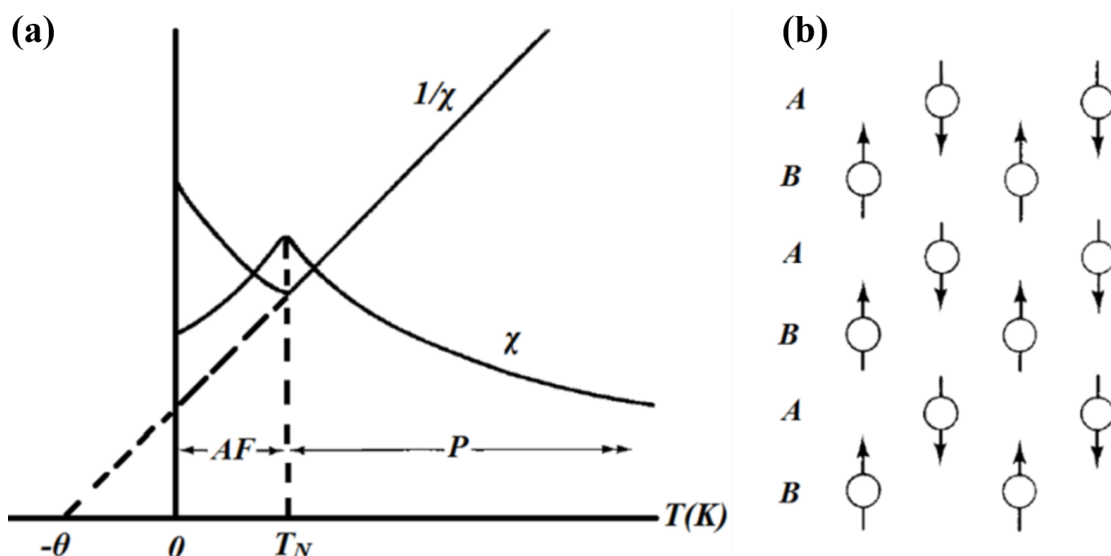


Figura 3.13: Representação gráfica da susceptibilidade magnética em materiais com ordem antiferromagnética, bem como sua inversa, em função da temperatura (a) e representação esquemática das sub redes magnéticas adjacentes neste tipo de material (b). Estão representados o θ de Curie-Weiss, a temperatura de Néel (T_N) e as regiões em temperatura que definem o estado ordenado (AF) e o estado em regime paramagnético (P). Adaptado da referência [113].

O ajuste com a função de Curie-Weiss em $\chi(T)$, feito no regime paramagnético, permite a estimativa da constante de Curie e do valor de θ_{CW} e, uma vez que a constante é proporcional ao número (N) de moléculas ou íons magnéticos (a depender da normalização feita em χ) que respondem de forma paramagnética, é possível estimar este número. A Equação 3.32 é referente descrição para a constante de Curie (C).

$$C = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad \text{ou} \quad N = \frac{3k_B C}{\mu_{eff}^2} \quad (3.32)$$

Onde μ_{eff} é o momento magnético efetivo do íon magnético na rede e k_B a constante de Boltzmann [113]. Para esta proporcionalidade entre C e N ser válida, a susceptibilidade precisa estar normalizada, pelo peso molecular do composto (amostra) ou peso atômico do íon magnético, de forma que quando N atinge o número de Avogadro (N_A) obtêm-se 100% ($n = N/N_A = 1$) dos íons magnético, e conseqüentemente moléculas, respondendo de forma paramagnética (sem interação entre si).

Para realizar as medidas de susceptibilidade magnética foi utilizado um magnetômetro MPMS3 (*Magnetic Property Measurement System 3*) com sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) da QUANTUM DESIGN, com sensibilidade da ordem de 10^{-8} emu, pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da UFSCar.

Para observar o comportamento magnético das amostras de PCoT, com a identificação de possíveis transições magnéticas, foram feitas medidas da magnetização em função da temperatura ($M \times T$), no intervalo de 300 a 2 K, com aplicação de campo contínuo (DC), no modo FC (Field Cooling), ou seja, em temperatura ambiente ($T = 300$ K) a amostra é centrada (posicionada no centro da bobina do sensor SQUID) para na sequência aplicar o campo de 50 Oe e descer a temperatura para 2 K medindo a evolução da magnetização neste intervalo. Para observar o comportamento das amostras em temperaturas específicas, as amostras foram submetidas a medidas da magnetização em função do campo magnético ($M \times H$), de -7 a 7 Tesla, para verificar a possibilidade de ordem magnética nos pontos de temperatura em 5 K e 300 K.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Capítulo 4 tem como objetivo exibir e discutir os resultados que foram objeto de análise desta tese. Os resultados estão divididos em subseções que estão organizadas de acordo com os objetivos listados na seção 1.4. Sendo assim, o capítulo tem início com uma seção voltada para a obtenção e caracterização das amostras de referência, PbTiO_3 e CoTiO_3 , por meio das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e imagens de MEV. Na sequência são apresentados os resultados da substituição de Pb por Co (amostras de PCoT), utilizando as mesmas técnicas (DRX, MEV e Raman) nas seções 4.2 e 4.3. As seções 4.4 e 4.5 abordam os experimentos de espectroscopia Raman em função da temperatura e da pressão, respectivamente, visando uma análise dos efeitos anarmônicos e da substituição de Pb por Co na temperatura e pressão de transição (T_C e P_C) das amostras com fase de PT. A seção 4.6 aborda o efeito da pressão hidrostática na P_C e nos coeficientes de compressibilidade, através de medidas de DRX em função da pressão. Por fim, as seções 4.7 e 4.8 tratam da caracterização óptica (absorção no UV-Vis) e magnética.

4.1 Amostras de referência: PbTiO_3 e CoTiO_3

No presente tópico serão abordados os resultados referentes a síntese das amostras de PbTiO_3 e CoTiO_3 , destacando o controle das condições de síntese bem como a qualidade das amostras sintetizadas, o que viabiliza as etapas seguintes do trabalho. Em outras palavras, o processo de obtenção de amostras com alto grau de pureza e cristalinidade, o que garante que as propriedades físicas que serão exploradas são de fato de origem do material em questão, sem a influência de fases espúrias. O conhecimento das propriedades estruturais do PbTiO_3 puro é

importante para que se possa analisar o efeito da substituição de Pb por Co nas propriedades físicas do PCoT nas seções seguintes.

Como descrito na seção 3.1, para obtenção das amostras puras de PbTiO_3 ou CoTiO_3 foram misturadas quantidades estequiométricas de 1:1 mol de PbO ou CoO por mol de TiO_2 , durante 2 horas no moinho vibratório ilustrado na Figura 3.2, seguido de um tratamento térmico, durante uma hora, em temperaturas de 800 e 900°C, respectivamente.

As amostras produto destas sínteses foram analisadas inicialmente por medidas de espalhamento Raman e DRX para confirmação do composto formado através da identificação e caracterização da estrutura cristalina.

A Figura 4.1 exibe o padrão de difração de raios X referente às medidas feitas nestas amostras (símbolos em \times), bem como o refinamento Rietveld (linha sólida vermelha) e a curva residual (linha sólida azul) que denota a diferença entre as intensidades experimentais e as intensidades calculadas pelo método Rietveld, para ambos PbTiO_3 e CoTiO_3 . Como pode ser visto, um bom refinamento foi obtido, evidenciado pelo bom ajuste aparente entre os pontos experimentais e a curva vermelha, bem como a baixa intensidade da curva residual.

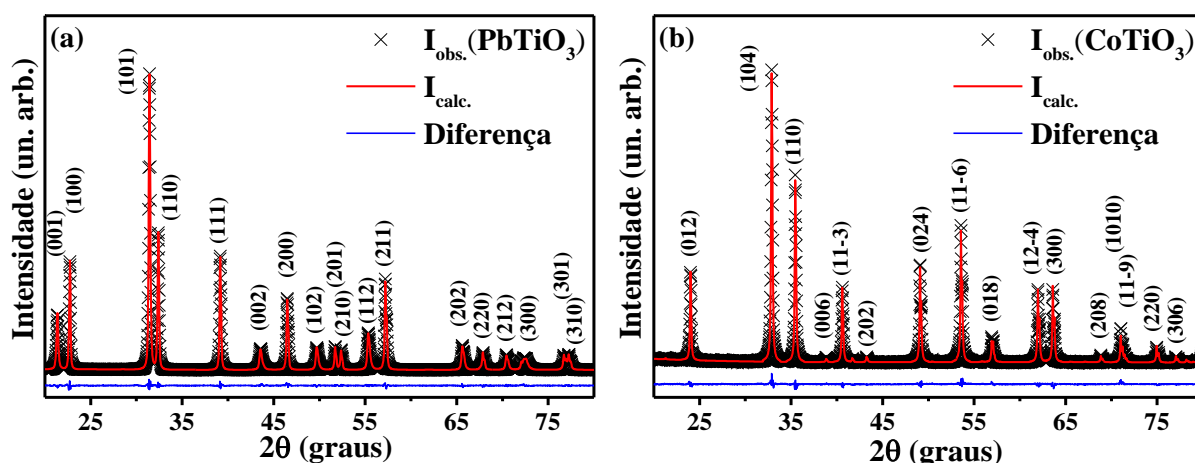


Figura 4.1: Difratomogramas das amostras de referência PbTiO_3 (a) e CoTiO_3 (b). Sendo as curvas estabelecidas por símbolos (\times) referentes às intensidades observadas durante as medidas, seguidas de seus respectivos ajustes utilizando o método Rietveld (linhas sólidas vermelhas) e seus respectivos resíduos (linhas sólidas azuis).

Do ponto de vista quantitativo, a Tabela 4.1 exibe os valores dos indicadores de qualidade extraídos do refinamento (S , R_{wp} e R_{exp}), com valores considerados bons para ambos os refinamentos [88], bem como valores de parâmetros de rede ($a = b$, c e sua razão c/a) e volume da cela unitária calculados através do refinamento. Estes valores são compatíveis com

os esperados para o PbTiO_3 (ICSD: 061168) e para o CoTiO_3 (ICSD: 048107), de grupos espaciais $P4mm$ e $R-3$, respectivamente [21,47]. Os valores de parâmetros de rede e demais parâmetros da estrutura formada, disponíveis nestas fichas cristalográficas (ICSD), foram usados como dados de entrada para o refinamento por meio de arquivos do tipo “.cif” (do inglês: *Crystallographic Information File* - CIF).

Tabela 4.1: Valores obtidos através dos refinamentos para as amostras de PbTiO_3 e CoTiO_3 , como indicadores de qualidade (S , R_{wp} e R_{exp}), parâmetros de rede da cela unitária e volume da mesma (a , b e c ; V).

Amostra	$a = b$ (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	S
PbTiO_3	3,9002(3)	4,1458(4)	1,063	63,06(3)	5,28	3,54	1,49
CoTiO_3	5,0652(3)	13,9172(5)	2,748	309,57(7)	8,19	6,19	1,32

Os valores obtidos através do refinamento comprovam a obtenção de amostras puras, uma vez que uma única fase se fez necessário como dado de entrada no *software*, para o cálculo do padrão de difração de cada amostra. Ainda, os valores dos parâmetros de rede para ambas são muito próximos aos disponíveis na literatura para amostras com alto grau de cristalinidade, em especial a razão c/a do PbTiO_3 (~1,063) [16]. Este valor será monitorado quando da inserção de Cobalto nas sínteses a serem exibidas na próxima seção. Em outras palavras, será analisado o quanto a substituição de Pb por Co pode ocasionar desordem na estrutura do PT.

Em seguimento a caracterização das amostras consideradas como referência, foram feitas medidas de espectroscopia Raman para ambas, de modo a confirmar a obtenção de amostras puras e com alto grau de cristalinidade, através da observação dos modos vibracionais característicos, para ambos os titanatos. A atenção principal é voltada para a posição dos picos Raman associados a estes modos.

Com base nesses espectros Raman é possível analisar o efeito da desordem química, causada nas sínteses da próxima seção, nas propriedades estruturais e vibracionais de ambas as estruturas, Perovskita e Ilmenita. Os mesmos espectros serão usados para acompanhar os efeitos dos estímulos de temperatura e pressão nas estruturas cristalinas dessas amostras.

A Figura 4.2 exhibe os espectros obtidos para ambas as amostras PbTiO_3 (a) e CoTiO_3 (b), com seus respectivos modos Raman ativos indexados, que estão em acordo com espectros reportados na literatura [26,33,48,53]. É importante neste ponto chamar a atenção para o modo $E(\text{TO}_1)$, da amostra de PT, posicionado em 89 cm^{-1} , que reforça a obtenção de uma amostra com alto grau de cristalinidade, uma vez que este modo é considerado um modo mole, altamente

sensível a desordens estruturais [25,27]. Em paralelo, é importante destacar também o modo A_g , localizado em 698 cm^{-1} , da amostra de CoT, como sendo o mais intenso e localizado numa região espectral distinta a dos principais modos do PT, que também será monitorado para aferição de influências da fase de CoT da matriz de PT, após a constatação de amostras de compósitos destas duas fases (na próxima seção).

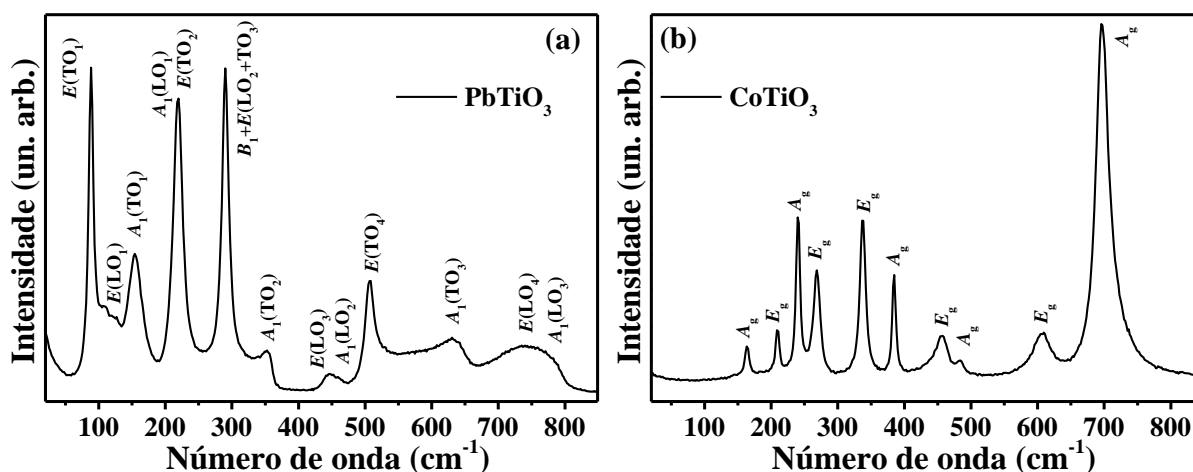


Figura 4.2: Medidas do espectro Raman para as amostras de PbTiO₃ (a) e CoTiO₃ (b), respectivamente.

Outro aspecto importante a ser mencionado é o da pureza das amostras, revelada pelos espectros, descartando a observação de modos estranhos aos esperados para as amostras sintetizadas, uma vez que a técnica de espectroscopia Raman, conduzida com uso de microscópio óptico, é bastante sensível, podendo obter sinal de resíduos de estruturas indesejáveis ou de reagentes utilizados nas sínteses [114].

Para completar a análise das amostras de referência, imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas, permitindo assim a observação da morfologia e destacar as dimensões das partículas que compõem estas amostras. A Figura 4.3 exibe as imagens para as amostras de PbTiO₃ (a) e CoTiO₃ (b), respectivamente, bem como um inserte com a análise de distribuição de tamanhos e o valor médio para cada amostra, feita através de um ajuste com uma função do tipo *Log Normal*.

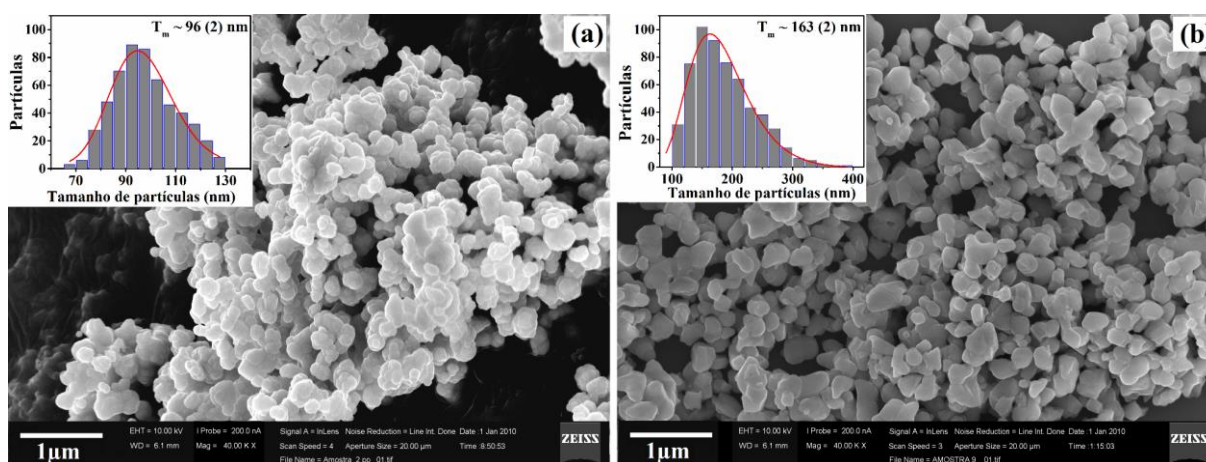


Figura 4.3: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras de PbTiO_3 (a) e CoTiO_3 (b) respectivamente.

Uma vez que as imagens mostram partículas muito aglomeradas, a distinção de partículas dentro destes aglomerados se deu pelo uso de *softwares* específicos para o tratamento de imagens de microscopia eletrônica, a exemplo do *Image J* [115], utilizando ferramentas de variação de contraste e brilho, facilitando a identificação dos contornos das nanopartículas. Uma média de seis imagens em mesma escala (barra auxiliar de 1 micrômetro) foram coletadas para cada amostra analisada. Foi possível estimar o tamanho médio de 96 (2) nm para partículas de PT e 163 (3) nm para as de CoT, respectivamente.

4.2 Composição $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$: Análise estrutural em condições ambiente usando DRX

A partir das amostras de referência, foram alcançadas as condições de síntese otimizadas para dar início ao processo de substituição catiônica dos íons de Pb por íons Co, tal como descrito na seção 3.1, para observar inicialmente as mudanças provocadas na estrutura matriz (o PbTiO_3) com esta substituição, encontrando assim um limite de aceitação de íons de Co pela matriz (região de solução sólida), e na sequência, observar os efeitos causados pela presença da fase de CoTiO_3 ainda na fase do PbTiO_3 (região de compósito). No total quatorze amostras foram sintetizadas, para valores de $x = 0$; $x = 0,04$; $x = 0,06$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$; $x = 0,4$; $x = 0,5$; $x = 0,6$; $x = 0,7$; $x = 0,8$; $x = 0,9$; $x = 0,94$ e $x = 1$.

As amostras sintetizadas foram analisadas inicialmente com medidas de difração de raios X (DRX), aliadas ao método Rietveld. A Figura 4.4 exibe os difratogramas (pontos em \times)

e seus respectivos refinamentos (curvas sólidas vermelhas), acompanhados da curva residual (curvas sólidas azuis), feitos em amostras da composição $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ (PCoT), para valores de $x = 0; 0,06; 0,2; 0,5; 0,7; 0,94$ e 1 , exibidos de baixo para cima (do PT ao CoT). Os padrões de todas as amostras foram refinados, mas estes sete foram destacados para mostrar alguns pontos relevantes das estruturas formadas.

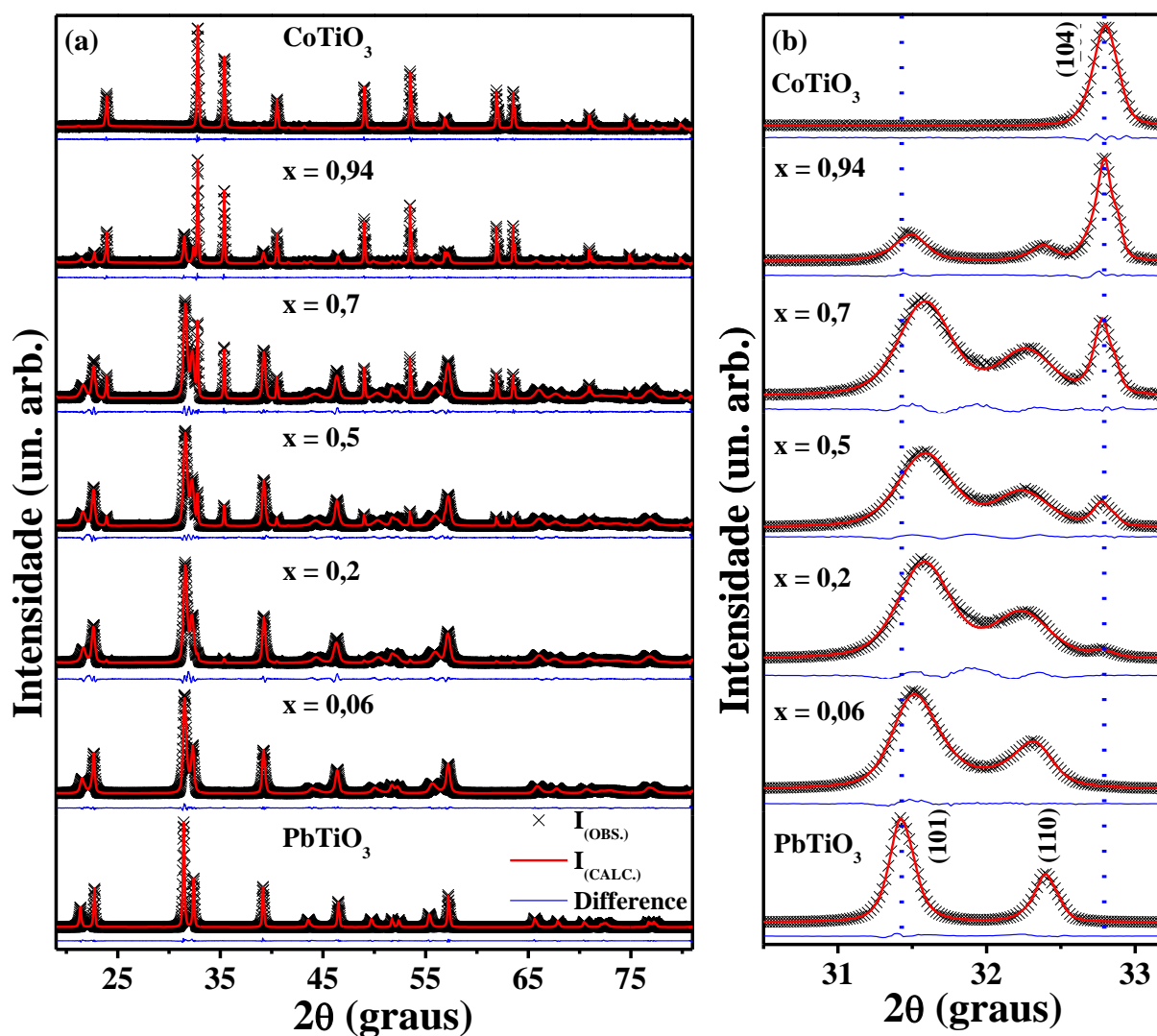


Figura 4.4: Medidas de DRX aliadas ao refinamento Rietveld feitas em amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ para valores de x equivalentes a $0,0; 0,06; 0,2; 0,5; 0,7; 0,94$ e $1,0$. A curva estabelecida por símbolos (\times) é referente às intensidades observadas durante as medidas, a curva sólida vermelha representa os respectivos refinamentos e a curva sólida azul representa o resíduo entre as intensidades observadas e calculadas.

Os difratogramas das amostras de PT e CoT são os mesmos destacados na seção 4.1. As medidas no PCoT mostram que apenas picos de difração referentes às fases de PT e CoT estão presentes, ou seja, não há indícios de fases espúrias (relacionadas a sobras de reagentes ou perdas estequiométricas de algum elemento químico). É importante mencionar também que de

forma geral os picos possuem formato bem definido e a radiação de fundo exhibe uma intensidade baixa, que indica a formação de amostras com alto grau de cristalinidade.

Quanto ao efeito da inserção de Co nas sínteses em substituição ao Pb, é possível destacar que a inserção de Co promove um alargamento nos picos de difração da fase do titanato de chumbo, que indica uma redução de TMC e aumento da microdeformação e tem seu máximo efeito observado em $x = 0,2$ (20% de Co), amostra na qual os primeiros picos de difração referentes a fase do titanato de cobalto são observados. Além deste alargamento, é possível notar um acentuado deslocamento para alto ângulo de Bragg do pico (101) a medida em que se nota um sutil deslocamento para baixo ângulo do pico (110), ambos da fase de PT, indicando uma mudança significativa nos parâmetros de rede desta fase. É nesta região de $x < 0,2$ que pode ser atribuído um limite de aceitação de Co pela matriz de PT, para as análises de DRX.

Dando sequência ao raciocínio, o aumento da concentração de Co para valores de $x > 0,2$, até o ponto que representa 94% de Co nas sínteses ($x = 0,94$), se dá junto a um aumento da presença dos picos referentes a fase de titanato de Cobalto. Entretanto, diferentemente da influência sofrida pela estrutura do PT mediante a presença de cobalto, a fase de CoT não indica ter sido afetada pela presença da fase de PT, uma vez que não há um deslocamento, mesmo que sutil, nos picos da fase do CoT, tal como indica o pico mais intenso para esta fase (104).

De forma qualitativa é possível perceber que há uma aceitação dos íons de Co pela matriz de titanato de chumbo, enquanto que no sentido oposto, não se pode afirmar o mesmo, ou seja, não há indicativos de introdução de íons de Pb na estrutura de CoT. O exemplo mais claro é o comparativo entre os difratogramas das amostras $x = 0,06$ e $x = 0,94$, ambas com apenas 6% de Co na síntese do PT e 6% de Pb na síntese do CoT, respectivamente. Tal restrição pode ser entendida se for considerada a diferença entre os tamanhos de raio cristalino destes íons, 1,63 Å para o Pb^{2+} e 0,885 Å para o Co^{2+} [116], de maneira que o menor íon conseguiria substituir o maior numa estrutura cristalina, deformando-a, enquanto o contrário não se verifica, tal como reportado em outros estudos [32].

A partir do refinamento Rietveld feito para todas as amostras, foram calculados e destacados alguns parâmetros que reforçam as mudanças significativas ocasionadas na estrutura do PT, pela substituição catiônica (Pb por Co) ou mesmo pela coexistência da fase de CoT junto a fase de PT. Desta forma a Figura 4.5 exhibe o comportamento dos valores de parâmetros de rede (a , b e c) bem como sua razão (c/a) para as duas estruturas cristalinas refinadas.

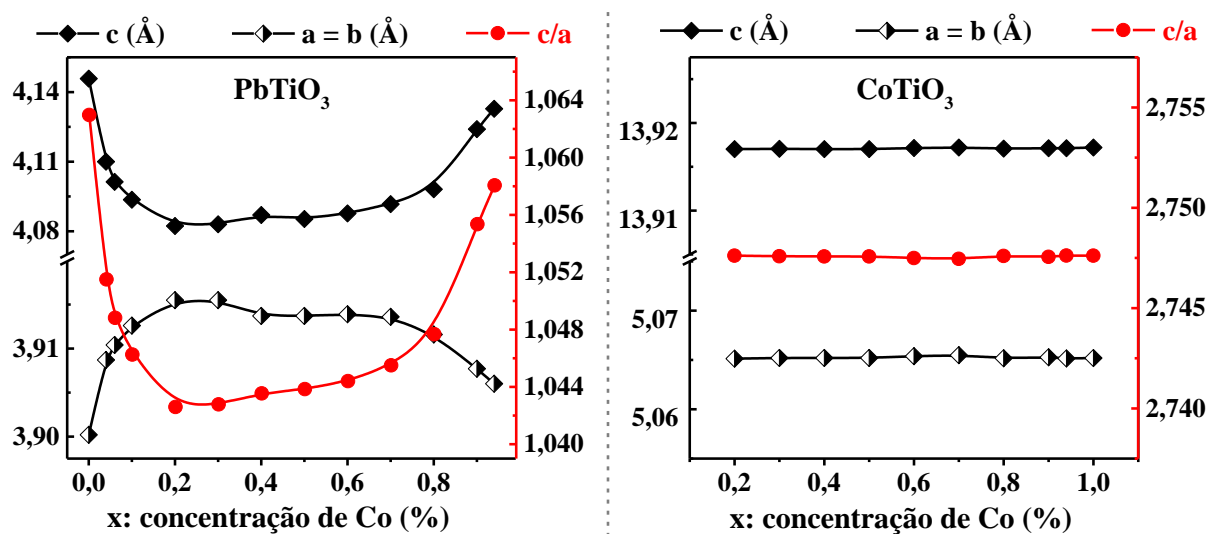


Figura 4.5: Evolução dos parâmetros de rede para ambas as estruturas PbTiO_3 e CoTiO_3 , no sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$, em função do aumento da concentração de cobalto.

O destaque desta análise está nos parâmetros de rede do PT, onde c apresentou uma redução acentuada de 4,1458 Å para 4,0823 Å e a um sutil aumento de 3,9002 Å para 3,9155 Å, em $x \cong 0,2$, ponto onde a razão c/a cai de 1,063 para 1,043, ou seja, mudanças significativas se comparadas as observadas em trabalhos análogos encontrados na literatura [32], ou mesmo se comparados a trabalhos onde as condições de síntese do PT puro favorecem esta redução [117]. Entretanto, como os difratogramas indicam, não há variações na estrutura da ilmenita (CoTiO_3) em qualquer composição específica (x).

No intervalo de $0 \leq x < 0,2$ (de 0 a 20% de Co), há uma tendência da equiparação dos valores de c e a , que levaria a matriz de PT a uma transição de fase, de tetragonal para cúbica. No entanto, tal transição não foi alcançada, tendo a diminuição da diferença numérica entre c e a interrompida a partir da formação da fase de CoT. A este intervalo de composições Pb-Co foi atribuído um comportamento típico de solução sólida, onde a matriz (PT) recebe um íon diferente de sua composição original, sem segregar outra fase [118–120].

A partir de $x > 0,2$, pode ser visto uma tendência destes parâmetros de retornarem a seu valor inicial (aquele observado no PT, $x = 0$), que evolui de forma sutil no intervalo $0,2 < x < 0,7$ e se acentua entre $x = 0,8$ e $x = 0,94$ sem que haja, no entanto, um completo retorno a estes valores iniciais. A este intervalo de composições foi atribuído um comportamento típico de compostos, ou seja, um material com duas ou mais fases, com propriedades físicas distintas, mas que possam apresentar alguma interação entre si, como é o caso da influência estrutural que a fase de CoT provoca na fase de PT, por exemplo [45,79], que indica a possibilidade de

um acoplamento via deformação estrutural entre as fases de PT e CoT, devido a persistência da redução de c/a da fase de PT neste intervalo ($0,5 \leq x \leq 0,94$).

Outro dado importante extraído do refinamento diz respeito a estimativa da concentração de fases presentes nas amostras, tal como indicado na seção 3.2.1, a qual permite que seja feita uma Análise Quantitativa de Fases (AQF), que reforça a análise qualitativa da indexação dos picos de difração presentes numa amostra, permitindo a comprovação das fases formadas e a informação de suas respectivas concentrações. A Figura 4.6 traz um gráfico das proporções de fase de PT e CoT em função da concentração de cobalto.

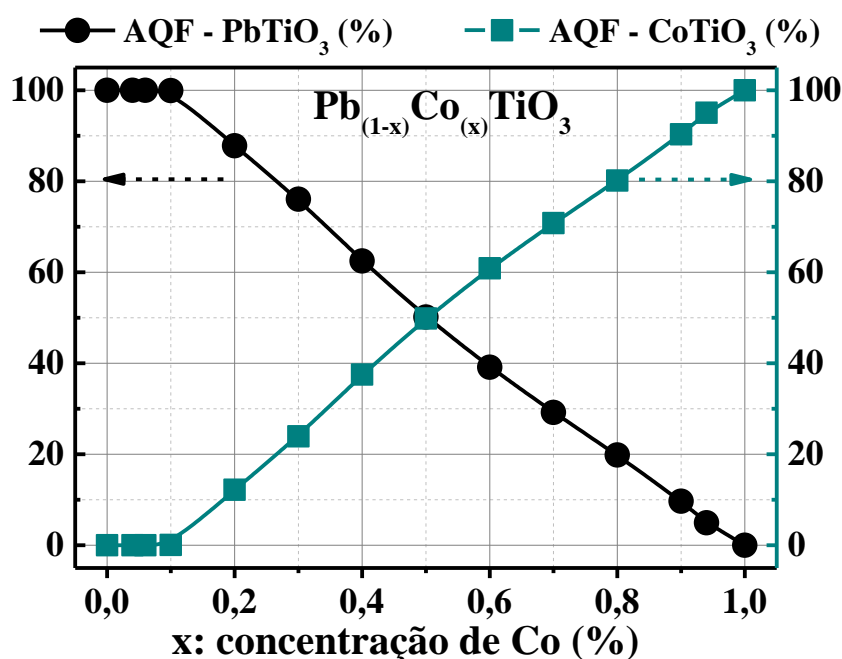


Figura 4.6: Análise Quantitativa de Fases (AQF) para a porção de fases de PT (esferas escuras) e CoT (quadrados ciano escuros) no sistema PCoT em função da concentração de Co.

A Análise Quantitativa de Fases confirma que a partir de $x \geq 0,2$ há formação da fase de CoT, numa quantidade de aproximadamente 12% (em detrimento dos 88% de PT), ou seja, uma quantidade abaixo dos 20% nominais que se poderia esperar, caso a matriz de PT não incorporasse, num certo limite, os íons de cobalto inseridos na síntese em substituição aos íons de chumbo (estequiometricamente substituídos).

De $x = 0,2$ a $x = 0,5$, o refinamento revela uma diminuição da quantidade de íons de cobalto que estariam entrando na estrutura do PT, de maneira que até $x = 0,4$ pode haver íons de Co diluídos na matriz de PT. A partir de $x = 0,5$, percebe-se uma equiparação nas quantidades das fases, ou seja, para 50% de íons de Co, há os mesmos 50% de PT e CoT, respectivamente. Em particular, o ponto $x = 0,94$ reforça a observação de que os íons de Pb não entram na rede

crystalina do CoT. Em outras palavras, acima de 50% a formação da fase CoT se dá às expensas da fase de PT.

Embora haja uma redução gradativa da quantidade de Co entrando na estrutura de PT, principalmente no intervalo em x classificado como região de compósito ($x \geq 0,2$), é preciso destacar que os parâmetros de rede da estrutura perovskita se mantem modificados em relação aos da amostra de PT puro ($x = 0$). Este fato reforça a narrativa da influência do CoT no PT.

Uma outra estimativa importante viabilizada pelo refinamento é o tamanho médio de cristalito para cada fase cristalina analisada (como descrito na seção 3.2.1), associado ao alargamento de seus picos de difração. Sendo através do alargamento atribuído a distribuição Lorentziana, inserida na função TCHZ, que o cálculo do tamanho médio de partícula é feito, devido ao refinamento do parâmetro X (com a devida correção instrumental). Além deste dado, é através do alargamento da distribuição Gaussiana (também componente da TCHZ) que a estimativa do grau de microdeformação da estrutura cristalina se dá, a partir do refinamento do parâmetro U (com a devida correção instrumental). Neste sentido, a Figura 4.8 exibe os valores de tamanho médio de cristalito (TMC) estimados pelo refinamento e os mesmos estimados por MEV (que serão discutidos adiante), além do grau de microdeformação (em %).

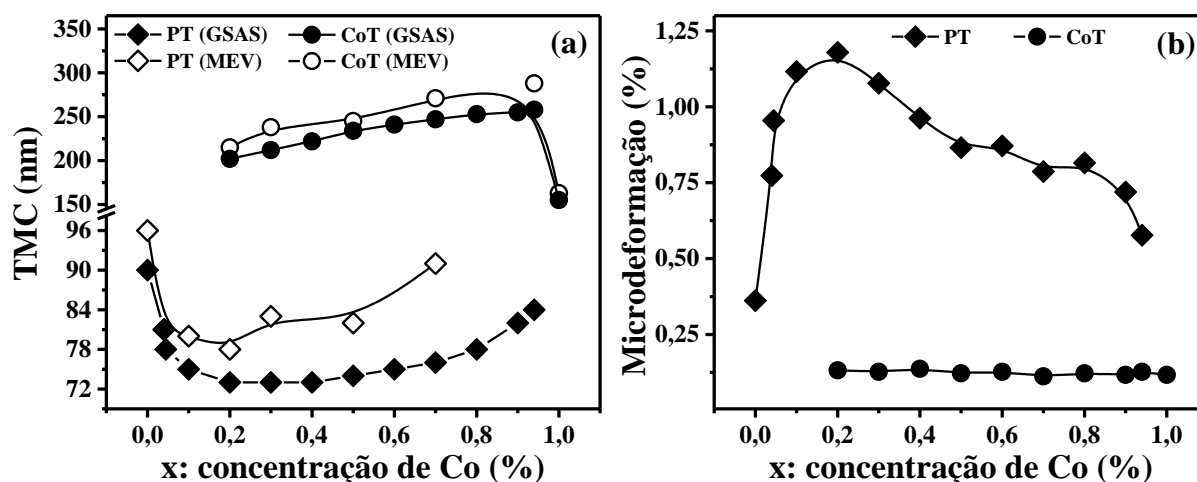


Figura 4.7: Estimativa do tamanho médio de cristalitos (TMC) calculados através de parâmetros obtidos no refinamento Rietveld e através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em função da concentração de Co (a) e estimativa da microdeformação das estruturas cristalinas (b).

Esta análise de tamanho feita com a ferramenta do refinamento mostra um comportamento da curva (evolução) em função da inserção de cobalto análogo ao observado para os parâmetros de rede, ou seja, há uma redução significativa do TMC para a fase de PT de 90(2) nm para 73(3) nm com o aumento da concentração de Co, de $x = 0$ a $x = 0,2$, com uma tendência de retorno do TMC para o valor aferido em $x = 0$, mas sem alcançar este valor inicial.

Isto indica que além dos íons de Co inseridos na matriz de PbTiO_3 , os cristalitos de CoTiO_3 também inibem o crescimento dos cristalitos de PbTiO_3 .

Na outra via, olhando para o mesmo TMC, estimado agora para o CoT, não há um comportamento similar. Ou seja, neste caso, a partir da concentração onde esta fase é observada ($x = 0,2$) há um aumento quase linear do seu TMC, de 202(2) a 258(2) nm, até o ponto $x = 0,94$, o que leva a entender que a presença de cristalitos menores de PT confina e concentra as estruturas de CoT, favorecendo o crescimento destas, de forma que na síntese do CoTiO_3 puro, onde não há qualquer adição de Pb, seu TMC é de 155(2) nm.

Para reforçar esta observação, é válido destacar que a fase de PT se forma primeiro que a de CoT, uma vez que o PT, nas condições de síntese destacadas na seção 3.1, pode ser obtido satisfatoriamente a partir de 500°C, enquanto a fase de CoT só começa a se formar a partir de 800°C.

Por fim, voltando aos primeiros comentários a respeito dos difratogramas, o alargamento dos picos de difração da fase de PT é resultado de dois efeitos, a redução do TMC e o aumento da microdeformação na estrutura perovskita. A estrutura de PT apresentou um valor máximo de defeitos no arranjo cristalino no mesmo ponto onde apresentou menor TMC, ou seja, em $x = 0,2$, com aproximadamente 1,2 % de alargamento devido a defeitos (microdeformação), resultado que está em concordância com trabalhos reportados na literatura [7,121]. Faz-se necessário reforçar o baixo grau de defeitos da estrutura ilmenita (CoTiO_3), independente do intervalo de concentração de Pb-Co, que aponta para um material com alto grau de cristalinidade.

Em complemento a análise de microestruturas do sistema PCoT, imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas em algumas amostras selecionadas, para reforçar os dados derivados do refinamento Rietveld, como composição e TMC, além de revelar a morfologia destas estruturas.

As imagens foram feitas em um microscópio de modelo Sigma 300 FEG-SEM da fabricante ZEISS, operando no modo de detecção de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, para possibilitar uma análise de contraste de fases, associado à densidade eletrônica das estruturas observadas e conseqüentemente à composição química destas. A Figura 4.8 exhibe as micrografias e suas respectivas análises de distribuição de tamanhos e

valores de TMC estimados, para as amostras com composição $x = 0,1$ (a), $x = 0,2$ (b), $x = 0,3$ (c), $x = 0,5$ (d), $x = 0,7$ (e), $x = 0,94$ (f), respectivamente.

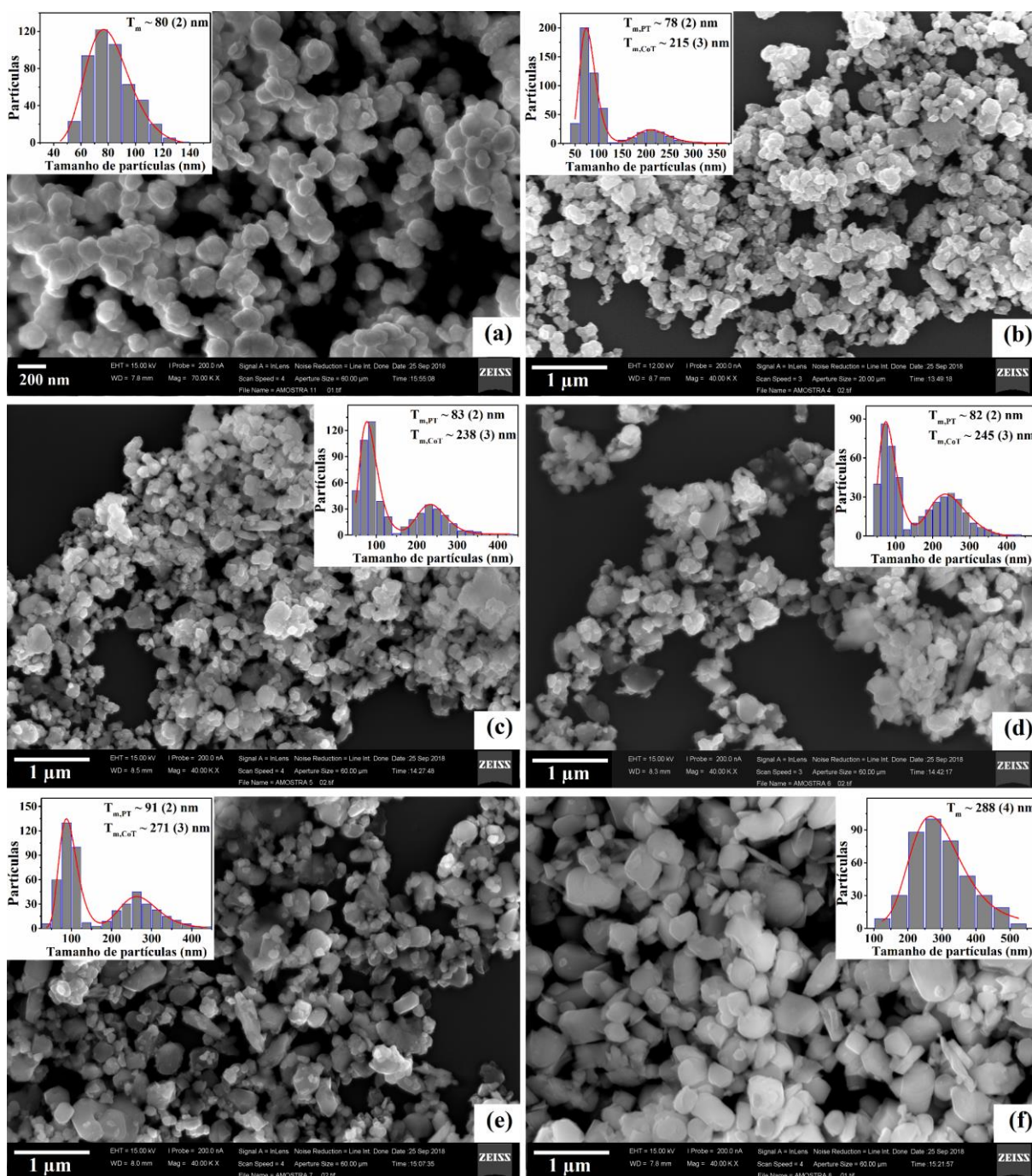


Figura 4.8: Imagens feitas por MEV em amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ para valores de x equivalentes a 0,1 (a); 0,2 (b); 0,3 (c); 0,5 (d); 0,7 (e) e 0,94 (f).

De maneira geral estas micrografias reforçam as análises feitas por medidas de DRX, onde pode ser atribuído as partículas de maior brilho (mais claras) e dimensões menores como sendo provenientes da fase de PbTiO_3 (com maior densidade eletrônica, refletindo muito mais o feixe de elétrons) e as partículas mais escuras e de dimensões maiores como sendo da fase de

CoTiO₃ (com menor densidade eletrônica), podendo ser observados a formação de CoT a partir de 20% de cobalto (Figura 4.8 (b)).

Os gráficos inseridos nas imagens mostram a distribuição de tamanhos para as partículas, que foram estimados através de tratamento usando o *software Image J*. Assim como no tratamento dado às amostras de referência (seção 4.1), uma média de cinco imagens, em mesma dimensão das mostradas, foram consideradas para cada amostra.

Para as amostras de composição: $x = 0,2$, $x = 0,3$, $x = 0,5$ e $x = 0,7$, a distribuição de tamanhos se dá de forma bimodal, onde através de um ajuste com duas funções do tipo *Log Normal*, foi estimado o valor médio para cada centro da distribuição, um referente às partículas da fase de PT e o outro às da fase de CoT. Com tamanhos entre 78(2) e 91(2) nm para as estruturas perovskita e entre 215(3) e 288(4) nm para as estruturas ilmenita, estas estruturas se apresentam num sistema de compósitos particulados, ou do tipo 0-3 [122].

O resultado de tamanho médio associado ao centro de cada distribuição se apresenta em razoável concordância com mesmo feito através das análises por DRX, no que se refere ao perfil de evolução, que aponta uma redução do tamanho das partículas de PT com o aumento da concentração de Co. No entanto, para o valor estimado em si, há um acréscimo de 10 a 20 nm a depender da amostra. Tal acréscimo pode ser atribuído à metodologia utilizada nas análises das imagens, uma vez que a análise de imagens de MEV é muito sensível ao olhar do observador. Também ao fato de que o espaço amostral de um difratograma contempla muito mais material que o disposto em algumas imagens. Devido à proximidade nos valores estimados, as imagens das partículas exibidas nas micrografias podem ser atribuídas aos cristalitos das fases, já apontados nas análises por DRX.

4.3 Composição Pb_{1-x}Co_xTiO₃: Análise dos modos vibracionais usando espectros Raman

Para as mesmas amostras analisadas por DRX a caracterização via espectroscopia Raman também foi realizada. A Figura 4.9 exhibe os espectros para todo o intervalo de composições sintetizadas, ou seja, de $x = 0$; $x = 0,04$; $x = 0,06$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$; $x =$

0,4; $x = 0,5$; $x = 0,6$; $x = 0,7$; $x = 0,8$; $x = 0,9$; $x = 0,94$ e $x = 1$, do puro PT ($x = 0$) ao puro CoT ($x = 1$).

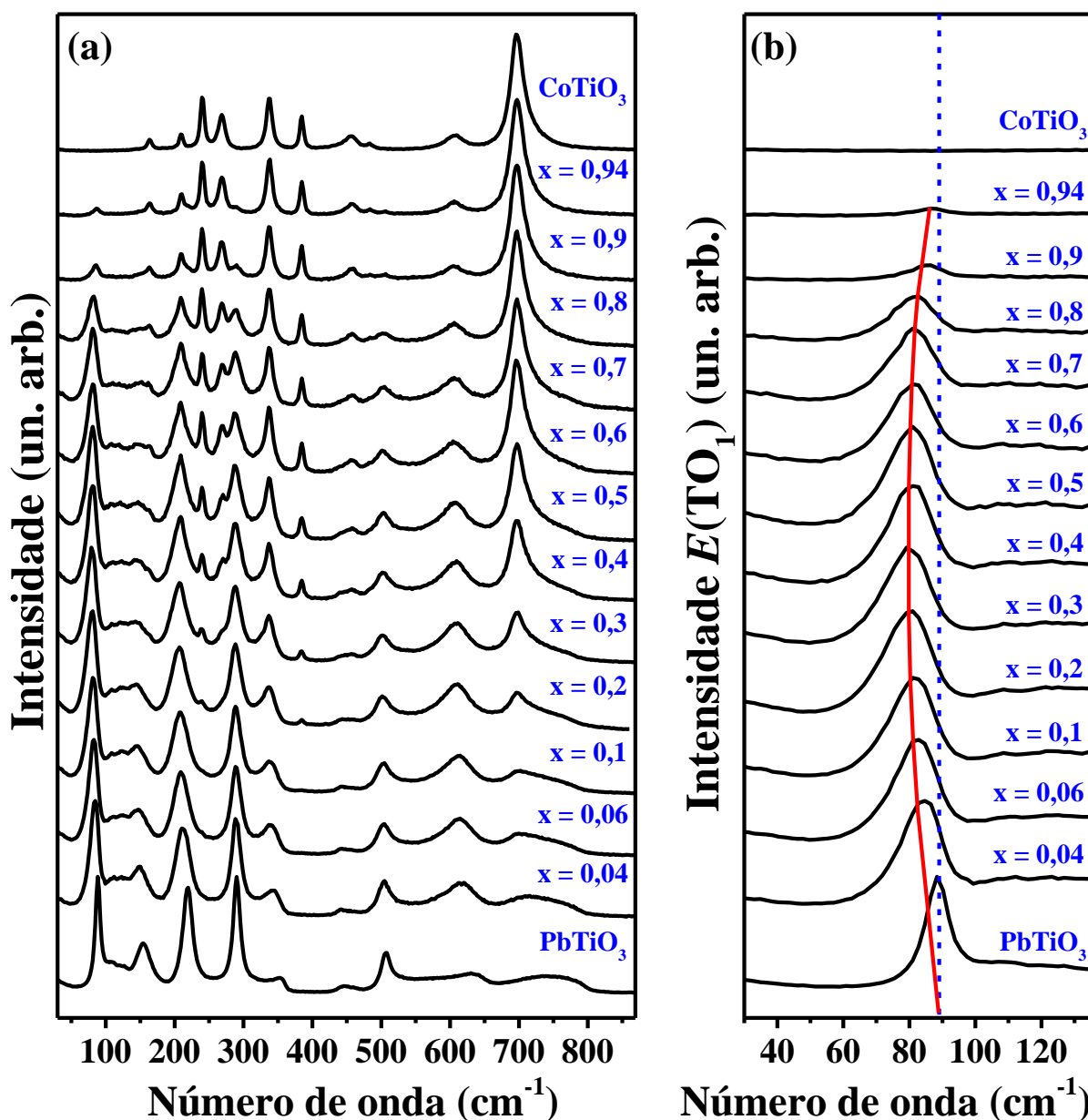


Figura 4.9: Espectros Raman feito nas amostras do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), do puro PbTiO_3 ($x = 0$) ao puro CoTiO_3 ($x = 1$), de baixo para cima (a). Destaque na região do modo mole $E(\text{TO}_1)$ da fase de PT, em (b).

Os espectros do PT e CoT são os mesmos apresentados na seção 4.1. Tal como nessas amostras, os espectros em todo intervalo de composição PCoT também indicam a formação de amostras puras, sem resíduos de reagentes ou formação de fases secundárias, ou seja, apenas picos referentes aos modos de vibração das fases de PT e de CoT são observados.

É preciso destacar que o modo mole $E(TO_1)$ da fase de PT mostra um deslocamento para baixo número de onda com a inserção de cobalto, bem como um aumento em sua largura a meia altura. Este efeito será discutido com detalhes na sequência. A Figura 4.10 exibe um gráfico com a posição dos picos referentes aos modos destas fases em função da concentração de Co.

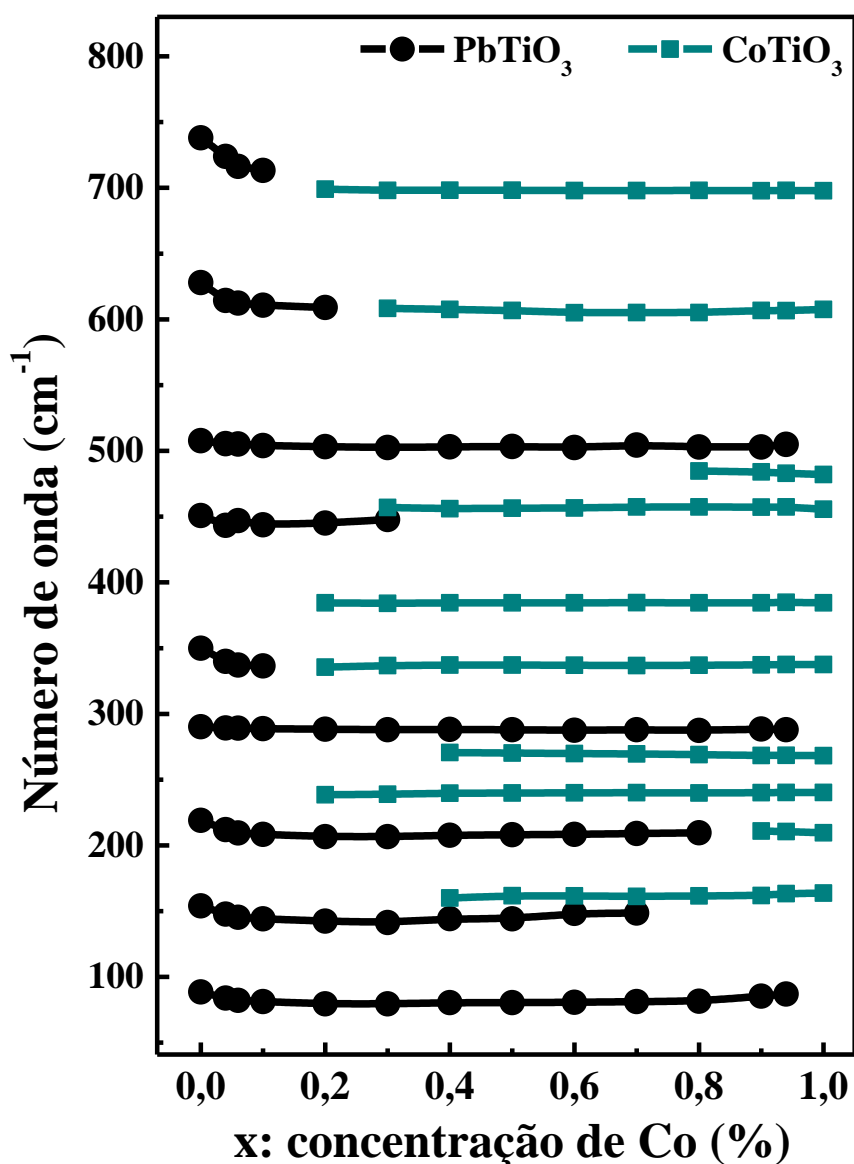


Figura 4.10: Evolução da posição dos picos referentes aos modos Raman das fases de $PbTiO_3$ e $CoTiO_3$, em função da concentração de cobalto, para as amostras do sistema $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Com o início da substituição de Pb por Co podem ser feitas análises que corroboram as análises feitas via DRX. Em outras palavras, é possível observar o surgimento de modos da fase de CoT a partir de 20% de Co ($x = 0,2$). Tal observação corrobora com a hipótese de que há um comportamento típico de uma solução sólida para as composições de $x < 0,2$ e um amplo intervalo típico de formação de compósitos para $x \geq 0,2$.

Novamente confrontados os dados para as amostras com 6% de Co ($x = 0,06$) e 6% de Pb ($x = 0,94$), percebe-se que há uma diluição do Co na matriz de PT, mas não o contrário, evidenciado pela presença do pico referente ao modo $E(\text{TO}_1)$ na amostra com 94% de Co, fato que pode ser atribuído a diferença entre os raios cristalinos do Pb^{2+} e Co^{2+} , onde o íon de chumbo tem o dobro de tamanho do íon de cobalto.

Em relação ao modo mole $E(\text{TO}_1)$, é observado que a inserção de cobalto modifica sua posição, levando a um amortecimento do mesmo, devido a anarmonicidade do potencial interatômico. Tal fato vem seguido de um alargamento deste pico. Estas mudanças reforçam o que foi observado para o fator de tetragonalidade (c/a) da fase de PT, uma vez que a técnica de espectroscopia Raman é eficiente para observar mudanças de médio e curto alcance [31,123]. Em outras palavras, a inserção de Co induz uma evolução da posição do pico $E(\text{TO}_1)$ cujo número de onda tende a zero, fato que evidenciaria uma possível transição de fase de tetragonal para cúbica. No entanto, após 20% de Co, a fase de CoT desponta e a transição não se completa. A Figura 4.11 destaca a evolução da posição (ω) e da largura a meia altura (FWHM) do modo $E(\text{TO}_1)$ no intervalo de composições $0 \leq x \leq 0,94$.

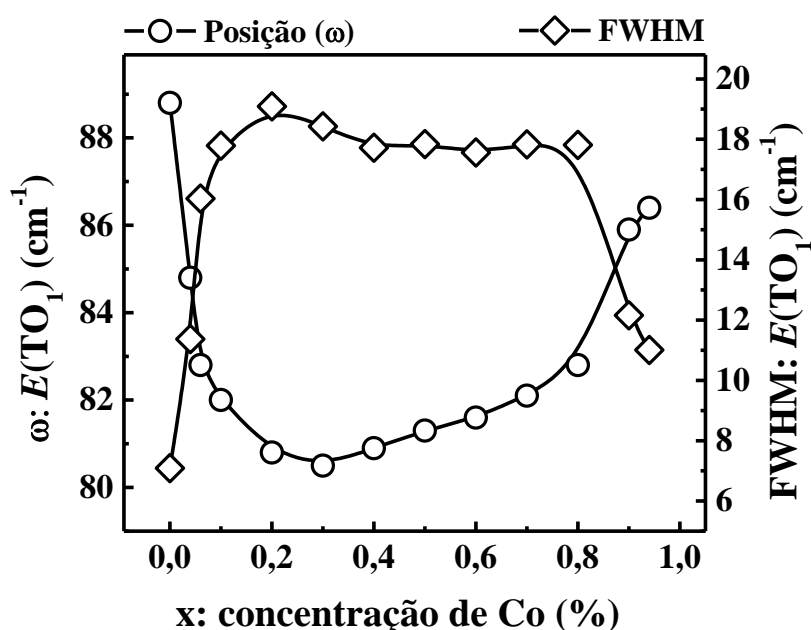


Figura 4.11: Evolução da posição (ω) e largura a meia altura (FWHM) do modo mole $E(\text{TO}_1)$ referente a fase de PT, em função da concentração de cobalto, para as amostras do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,94$).

Tal como observado para o comportamento dos valores dos parâmetros de rede e sua razão (c/a), é possível perceber que a redução em cm^{-1} da posição do modo $E(\text{TO}_1)$ é interrompida após o intervalo de $x < 0,2$, dando início a uma tendência de retomada de sua

posição inicial, observado em aproximadamente 89 cm^{-1} para o PT puro. No entanto, este retorno não se estabelece por completo, evidenciando que há uma influência dos íons de cobalto ($x < 0,2$), bem como uma influência dos cristalitos de CoTiO_3 ($x > 0,2$) nas propriedades estruturais e vibracionais da fase de PbTiO_3 . Este resultado é coerente com trabalhos análogos já reportados [32,79] e estão em consonância com as mudanças na cela unitária exibida nessas amostras (ver Figura 4.5).

Analisando os modos Raman observados para as estruturas de CoT, é nítido que o material não apresenta mudanças significativas na posição de seus picos Raman com o aumento da quantidade de PT. Trabalhos envolvendo a estrutura Ilmenita do NiTiO_3 reforçam esta afirmação [118].

4.3.1 Conclusões parciais: $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ em condições ambiente

O método da reação do estado sólido, usando um moinho vibratório para homogeneização dos óxidos precursores e redução de tamanho de cristalito, forneceu as condições para obtenção de amostras do sistema PCoT, com alto grau de cristalinidade, pureza e precisão estequiométrica, em temperaturas de síntese abaixo dos valores reportados por autores que se utilizaram da forma convencional para este método.

Em paralelo, foi observado a diminuição do tamanho de cristalito da fase de PT de aproximadamente 90 nm para 73 nm no intervalo de composições de 0 a 20% de cobalto nas sínteses, bem como um aumento da microdeformação, indicando o máximo de desordem estrutural e menor tamanho de cristalito para a amostra de $x = 0,2$, onde foi observado o início da formação da fase de CoT.

Em contrapartida, foi observado a formação e aumento de tamanho de cristalitos da fase de CoT no intervalo, $0,2 \leq x \leq 0,94$ (região de formação de composto), com parâmetros de rede bem definidos e que não sofrem influência da fase de PT, que por sua vez exibiu mudanças significativas em seus parâmetros a partir da substituição de Pb por Co, em todo o intervalo de composição, desde a região de solução sólida ($x < 0,2$) até a região de composto.

As mudanças observadas via DRX sinalizaram para o que seria esperado no espectro Raman destas amostras, em outras palavras, o deslocamento para baixo número de onda nos modos vibracionais da fase de PT, provocado pela substituição química, em especial para o modo mole $E(\text{TO}_1)$. Isto indica que as amostras com maior desordem estrutural e química se

encontram em condições termodinâmicas mais próximas de uma possível transição de fase, ou seja, indicando que a transição de fase tetragonal-cúbica pode ser atingida em valores menores de T_C e P_C , reportados na literatura para o PT puro e cristalino.

4.4 Espectros Raman em função da temperatura

Após a análise e caracterização das amostras em condições ambiente de temperatura e pressão, foi alcançado um aporte de informações acerca das estruturas cristalinas e do espectro de fônons para as amostras de PT e CoT, bem como para as amostras modificadas pela substituição de Pb por Co.

Uma vez que o titanato de chumbo apresenta uma transição de fase, de tetragonal-ferroelétrica para cúbica-paraelétrica, em pressão ambiente a uma temperatura de aproximadamente 763 K, deu-se início ao trabalho de análise dos espectros Raman das amostras do PCoT em função da temperatura, com o objetivo avaliar a influência da substituição Pb-Co nos espectros dessas amostras e, por consequência, na temperatura de transição estimada.

O uso desta ferramenta para esta estimativa está bastante difundida na comunidade científica [25,26,32,79], uma vez que, pela relação de Lyddane-Sachs-Teller aplicada a materiais com ordenamento ferroelétrico, é esperado um aumento no valor da constante dielétrica (ϵ) em temperaturas próximas a transição (T_C), provocando um amortecimento nos modos transversais ópticos (TO), de maneira que o número de onda associado a alguns destes modos tenda a zero. É importante mencionar que para estas perovskitas, na fase cúbica, todos os modos são inativos no espalhamento Raman [26].

A Figura 4.12 (a) exhibe os espectros Raman da amostra de PbTiO_3 puro ($x = 0$) em função da temperatura, no intervalo que vai desde 10 a 760 K, com destaque na Figura 4.12 (b) do modo mole $E(\text{TO}_1)$, para por meio da variação de seu número de onda (95 cm^{-1} em 10 K), estimar o valor de T_C no qual a transição deve ocorrer.

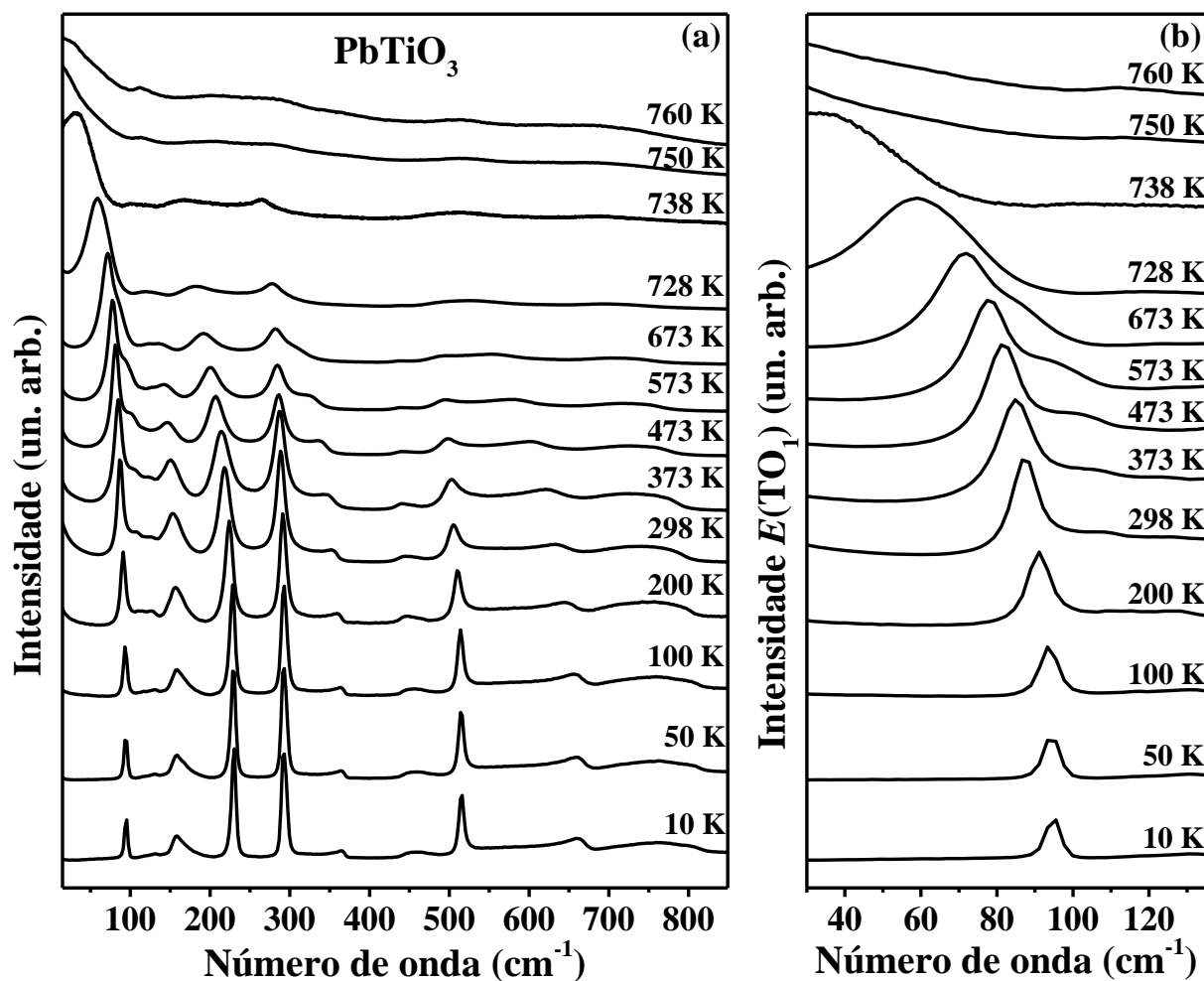


Figura 4.12: Espectros Raman do PbTiO_3 tomados em função da temperatura, no intervalo de 10 a 760 K em pressão ambiente (a), com destaque para o modo mole $E(\text{TO}_1)$ em (b).

Como é possível observar no experimento, junto a redução do número de onda associado à posição dos modos há um expressivo aumento simultâneo na largura a meia altura, em especial para o modo mole $E(\text{TO}_1)$, no qual após a temperatura de 750 K já se constata uma indefinição em sua posição, enquanto para os modos observados em mais alto número de onda suas intensidades e posições já se indefinem em temperaturas menores. A Figura 4.13 exibe esta evolução na posição dos modos, junto a um ajuste com uma função de *Voigt* no modo $E(\text{TO}_1)$, para assim extrapolar o valor aproximado de temperatura onde a transição deve se completar.

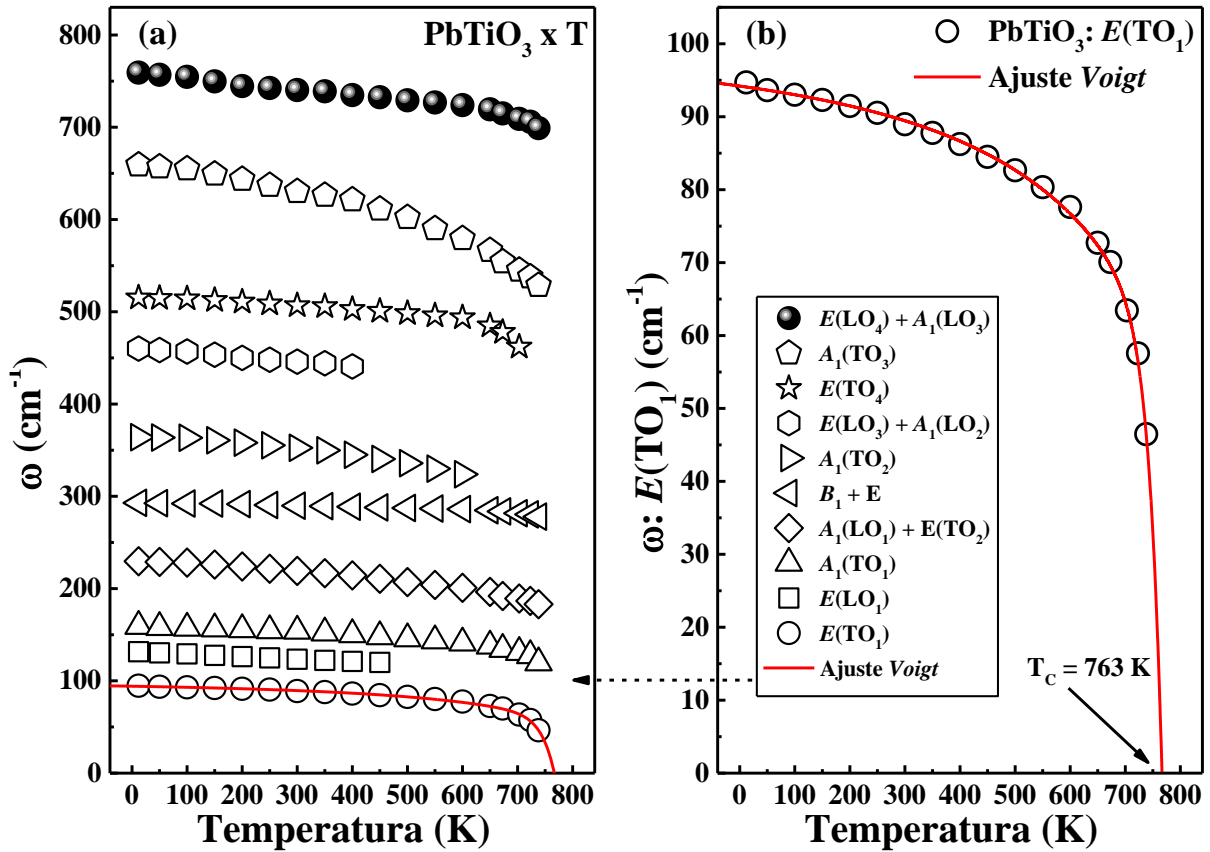


Figura 4.13: Posição dos modos Raman do PbTiO_3 tomados em função da temperatura, no intervalo de 10 a 760 K em pressão ambiente (a), com destaque em (b) para a evolução da posição do modo mole $E(\text{TO}_1)$ ajustado a uma função de *Voigt* para extrapolar a T_c .

Como indica o ajuste, o modo $E(\text{TO}_1)$ deve ter seu número de onda anulado em 763 K (T_c), valor que está de acordo com outros trabalhos já reportados [25,32]. Ainda seguindo a observação de modos TO é nítido que estes exibem um deslocamento acentuado para baixo número de onda próximo a temperatura de transição, como indicam os modos: $E(\text{TO}_1)$, $A_1(\text{TO}_1)$, $E(\text{TO}_2)$, $A_1(\text{TO}_2)$, $E(\text{TO}_4)$ e $A_1(\text{TO}_3)$.

O mesmo procedimento foi estendido às amostras do PCoT, no intervalo atribuído a solução sólida ($x < 0,2$) e no intervalo que define a região de composto ($0,2 \leq x \leq 0,90$). A Figura 4.14 exhibe os espectros Raman para as amostras $x = 0,1$ (a), $x = 0,2$ (b), $x = 0,3$ (c) e $x = 0,5$ (d) em função da temperatura no intervalo de 19 K a aproximadamente 740 K.

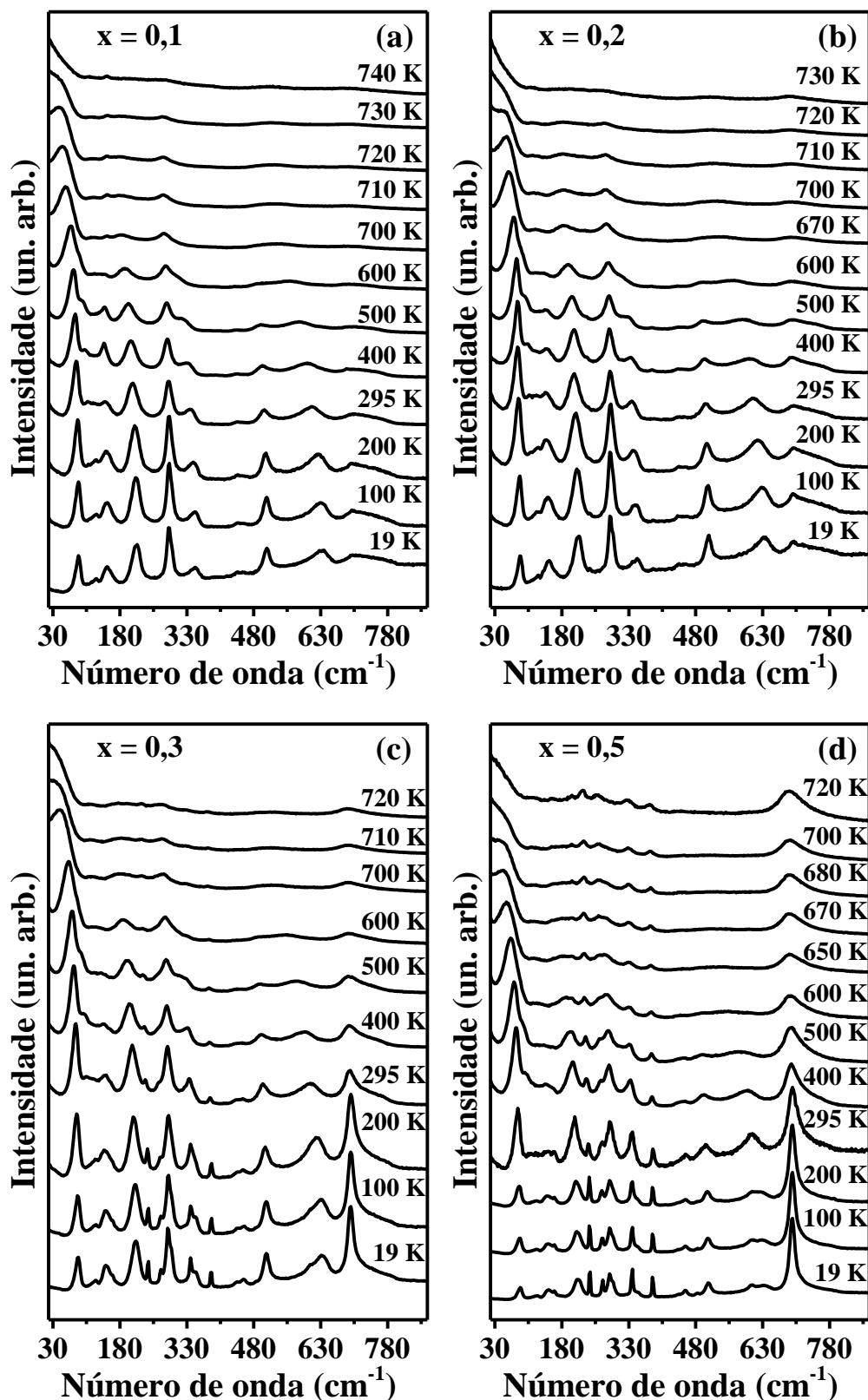


Figura 4.14: Espectros Raman do $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ tomados em função da temperatura, no intervalo de 19 a 740 K, em pressão ambiente, para as amostras de composição $x = 0,1$ (a), $x = 0,2$ (b), $x = 0,3$ (c) e $x = 0,5$ (d).

A partir do levantamento da posição associada ao número de onda do modo mole $E(\text{TO}_1)$ em função da temperatura para cada composição, foi possível observar a influência da substituição Pb-Co na T_C das estruturas da fase de PT, como mostra a Figura 4.15.

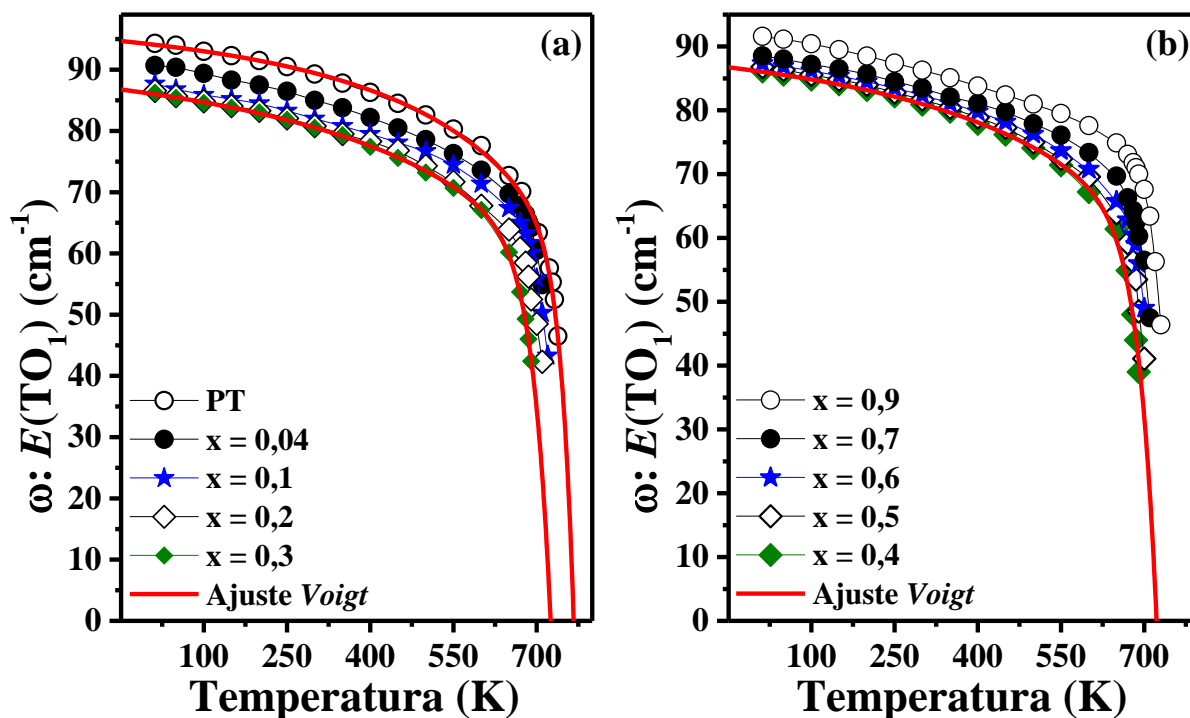


Figura 4.15: Evolução da posição do modo $E(\text{TO}_1)$ da fase de PbTiO_3 tomada em função da temperatura, no intervalo aproximado de 10 K a 740 K, em pressão ambiente, para as amostras do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,9$), seguido da representação de ajustes com uma função de *Voigt* (linhas vermelhas) para estimar a T_C .

Como indicam os ajustes na posição do modo $E(\text{TO}_1)$, estes experimentos evidenciam a redução da T_C devido a substituição de Pb por Co. O resultado é exibido de maneira gráfica na Figura 4.16. É possível observar que o valor de T_C das amostras com $x = 0,3$ e $x = 0,4$ são os menores, com valor de T_C reduzido de 763 K para aproximadamente 720 K. Esta redução está de acordo com os resultados da evolução da razão c/a , da evolução do TMC e da evolução do modo $E(\text{TO}_1)$, em função da concentração de Co (ver Figuras 4.5, 4.7 e 4.11).

Assim como nos modos da fase de PT, os modos do CoT também exibem uma variação para menores números de onda ($\partial\omega/\partial T < 0$), também seguidos de um alargamento dos picos Raman, de modo que ao final da transição do PT de tetragonal para cúbico, apenas modos de CoT podem ser observados, com destaque para o A_g de maior intensidade localizado em aproximadamente 699 cm^{-1} (Figura 4.14).

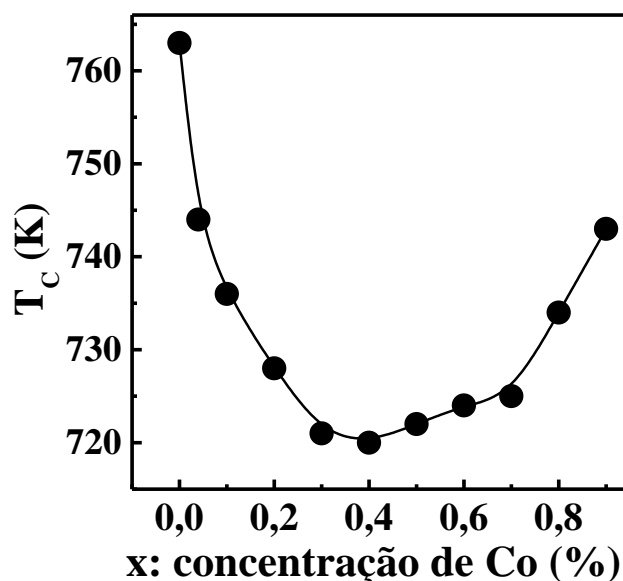


Figura 4.16: Valores estimados da T_C em função da concentração de Co, no sistema $Pb_{1-x}Co_xTiO_3$, através da posição do modo $E(TO_1)$ em função da temperatura de medida dos espectros.

A Figura 4.17 (a) exibe os espectros para a amostra de $CoTiO_3$ puro ($x = 1$) em função da temperatura, no intervalo de 10 K a 1073 K. A Figura 4.17 (b) exibe o destaque para o modo A_g de maior intensidade localizado em aproximadamente $699,7\text{ cm}^{-1}$ (em 10 K). Em particular, a Figura 4.17 (c) exibe a evolução da posição deste modo em função da temperatura, acompanhada de dois ajustes, um com o modelo de Balkanski e outro com uma função linear para a posição do modo em alta temperatura.

Embora apresente efeito anarmônico de diminuição do número de onda associado ao modo com o aumento da temperatura, não há neste intervalo analisado transições de fases indicadas por mudanças no espectro, quer seja pela criação ou pela perda de atividade de alguns destes modos. Desta forma o coeficiente de variação ($\partial\omega/\partial T$) para o modo A_g é de aproximadamente $-0,025\text{ cm}^{-1}/K$, estimado a partir do ajuste linear e, suas constantes de amortecimento apresentam como valores $A = 0,84\text{ cm}^{-1}$ e $B = -0,23\text{ cm}^{-1}$, estimadas com o ajuste do modelo de Balkanski, que sugerem que os efeitos de anarmonicidade no CoT envolve o decaimento de um fônon óptico em outros três ou quatro fônons acústicos. Tal como indica o comportamento linear que há entre os parâmetros de rede da fase de CoT em todo o sistema de amostra PCoT ($0,2 \leq x \leq 1,0$), ver Figura 4.5, estes coeficientes de anarmonicidade também se mantêm para as demais composições.

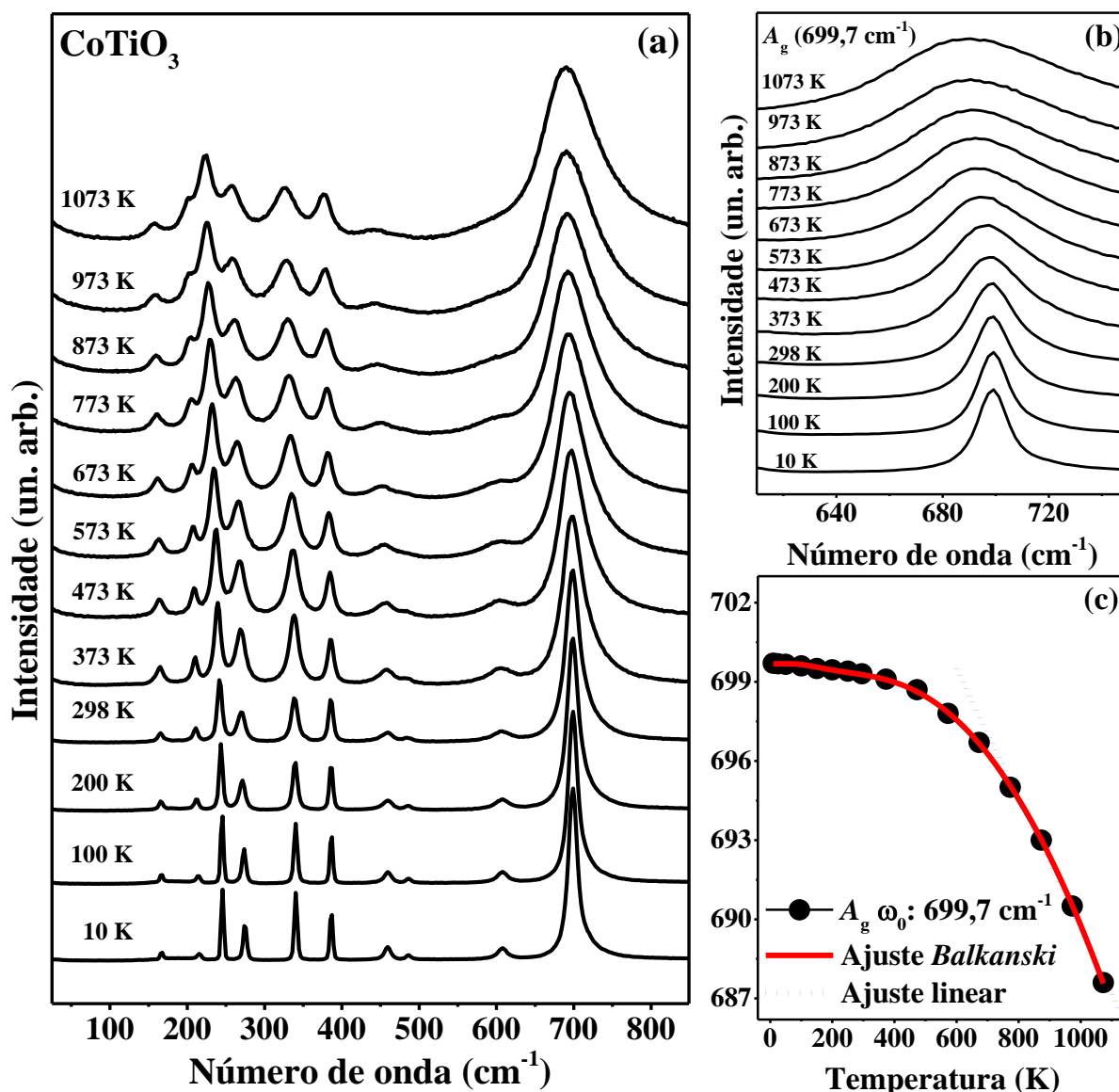


Figura 4.17: Espectros Raman do CoTiO₃ tomados em função da temperatura, no intervalo de 10 a 1073 K, em pressão ambiente (a), com destaque para a evolução da posição do modo A_g de maior intensidade (b) e ajustes com a equação de Balkanski e uma função linear em alta temperatura (c).

Ao final dos experimentos envolvendo espectroscopia Raman em função da temperatura todas as amostras exibem um espectro idêntico ao inicial, ou seja, todas as transformações são reversíveis.

4.5 Espectros Raman em função da pressão

Outra abordagem deste trabalho tem como objetivo observar a influência da substituição de Pb por Co na pressão de transição (P_c), onde o titanato de chumbo transita de tetragonal para

cúbico em aproximadamente 12 GPa de pressão, em temperatura ambiente, assumindo um arranjo cristalino cúbico, onde todos os modos vibracionais tornam-se não ativos no espalhamento Raman.

Como descrito na subseção 3.3.2, para obtenção dos espectros Raman em função da pressão foram utilizadas gaxetas de aço inonel, diamantes do tipo *Ia Standard* com *culet* (ponta do diamante) de 400 μm de diâmetro, usando a mistura 4:1 metanol-etanol como meio transmissor de pressão (MTP). A gaxeta foi endentada previamente, passando de 200 para aproximadamente 40 μm de espessura no local da endentação. No centro da endentação foi feito um furo com aproximadamente 120 μm , para formação da câmara de pressão, onde devem ser colocados a amostra, o MTP e o rubi, utilizado para aferir a pressão. Este procedimento foi adotado para todos os experimentos que envolvem espectros Raman em função da pressão e sua montagem se dá tal como exibida na Figura 3.9.

A Figura 4.18 (a) exhibe os espectros Raman em função da pressão da amostra de PbTiO_3 puro ($x = 0$). Na Figura 4.18 (b) é possível observar os respectivos espectros de fluorescência do rubi, medidos de forma simultânea aos da amostra e que fornecem um coeficiente de deslocamento de aproximadamente $7,4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ($\partial\omega/\partial P > 0$) usados para aferição da pressão. Os valores do quadrado do número de onda associado ao modo mole $E(\text{TO}_1)$ em função da pressão, Figura 4.18 (c), foram usados para a estimativa da P_C , tal como proposto no modelo de Sanjurjo [27].

Os espectros indicam que há uma evolução linear na posição do pico relacionado ao modo $E(\text{TO}_1)$ com $\partial\omega/\partial P < 0$ até a pressão de 7,8 GPa e, uma tentativa de retorno da posição deste modo para o valor inicial a partir de 9,1 GPa. No entanto os valores de ω^2 do modo $E(\text{TO}_1)$ puderam ser utilizados para a estimativa da P_C , considerando os pontos até a região de 7,8 GPa no ajuste linear, extrapolando para o valor de P em $\omega^2 = 0$, que forneceu uma P_C de 11,8 GPa para a transição do PT, valor este em bom acordo com outros trabalhos reportados na literatura, tal como no trabalho de Sanjurjo. É importante mencionar que o valor de pressão onde a curva começa a sair do comportamento linear se dá abaixo do limite de hidrostaticidade do MTP, descartando a influência de efeitos como sua solidificação neste comportamento. Após o experimento atingir a pressão de 13,4 GPa, a gaxeta começou a romper provocando a diminuição da pressão, devido a este fato o experimento foi interrompido, no entanto, seu espectro ao retornar a pressão ambiente se mostrou idêntico ao espectro medido em 0 GPa de antes do início do experimento.

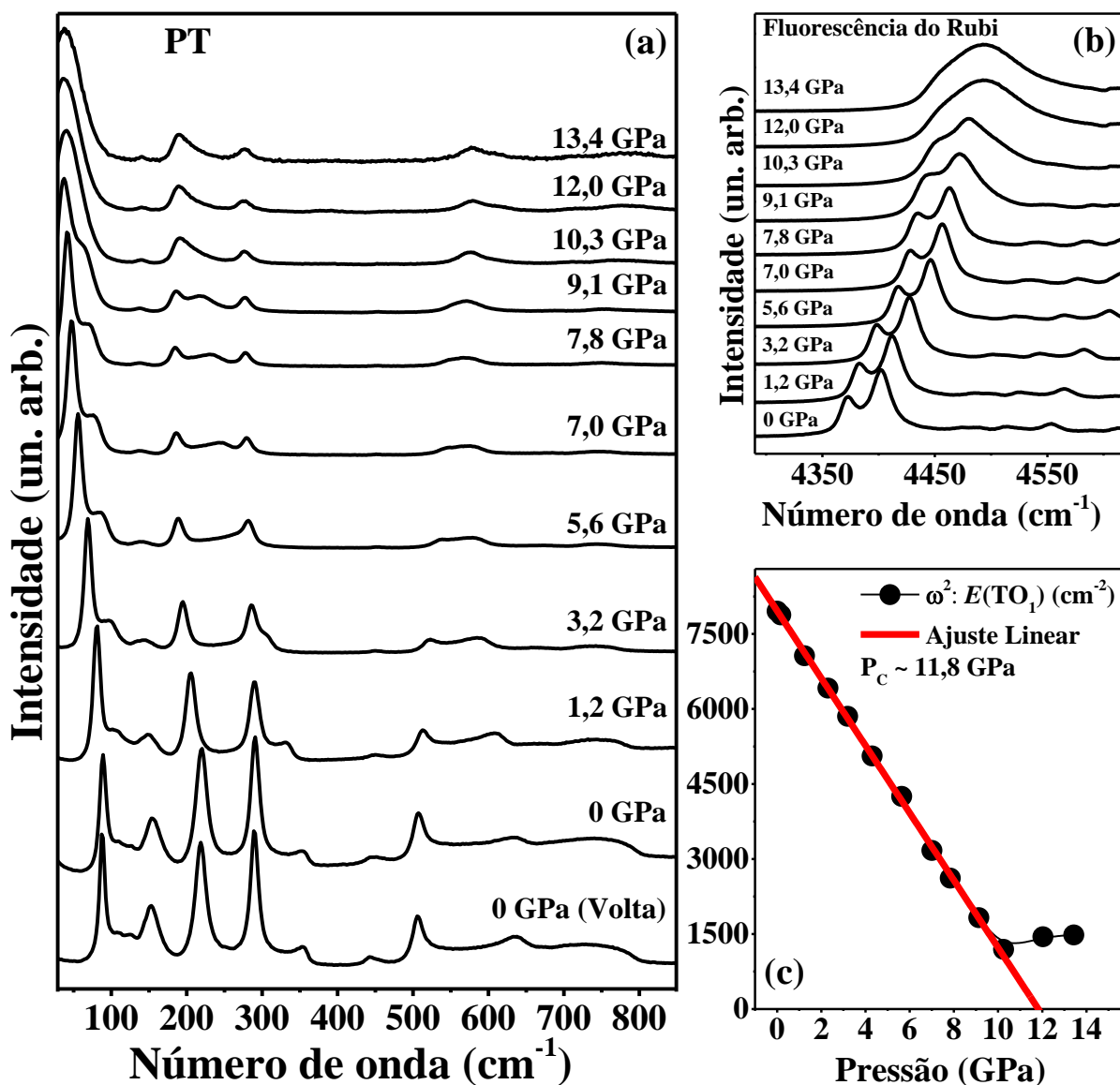


Figura 4.18: Espectros Raman do PbTiO₃ tomados em função da pressão, no intervalo de 0 a 13,4 GPa em temperatura ambiente (a). Destaque para os espectros de fluorescência do rubi no mesmo intervalo (b) e o destaque para a evolução do quadrado do número de onda do modo $E(TO_1)$ em função da pressão com seu respectivo ajuste linear (c).

O comportamento do retorno ou tentativa de retorno do número de onda associado ao modo $E(TO_1)$, foi reportado em vários trabalhos na literatura, tanto em experimentos de espectroscopia Raman em função da pressão quanto em experimentos de DRX em função da pressão [124,125]. De forma geral, este comportamento é apontado como sendo anômalo, uma vez que seria esperado que de fato a estrutura do PT transitasse para o arranjo cúbico. Entretanto, *Janolin* e colaboradores [122] observaram, através de experimentos simultâneos de espectroscopia Raman e DRX em função da pressão, até 63 GPa, que próximo a transição tetragonal-cúbica, a estrutura do PT sofre mudanças de inclinação nos octaedros de TiO₆, mudando apenas a simetria local.

Para analisar a influência da substituição de Pb por Co nos valores de P_C , os experimentos foram feitos para algumas amostras do PCoT ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$ e $0,7$). A Figura 4.19 exibe espectros Raman no intervalo de 0 a aproximadamente 22 GPa para as amostras de $x = 0,1$ (a), $x = 0,3$ (b), $x = 0,5$ (c) e $x = 0,7$ (d).

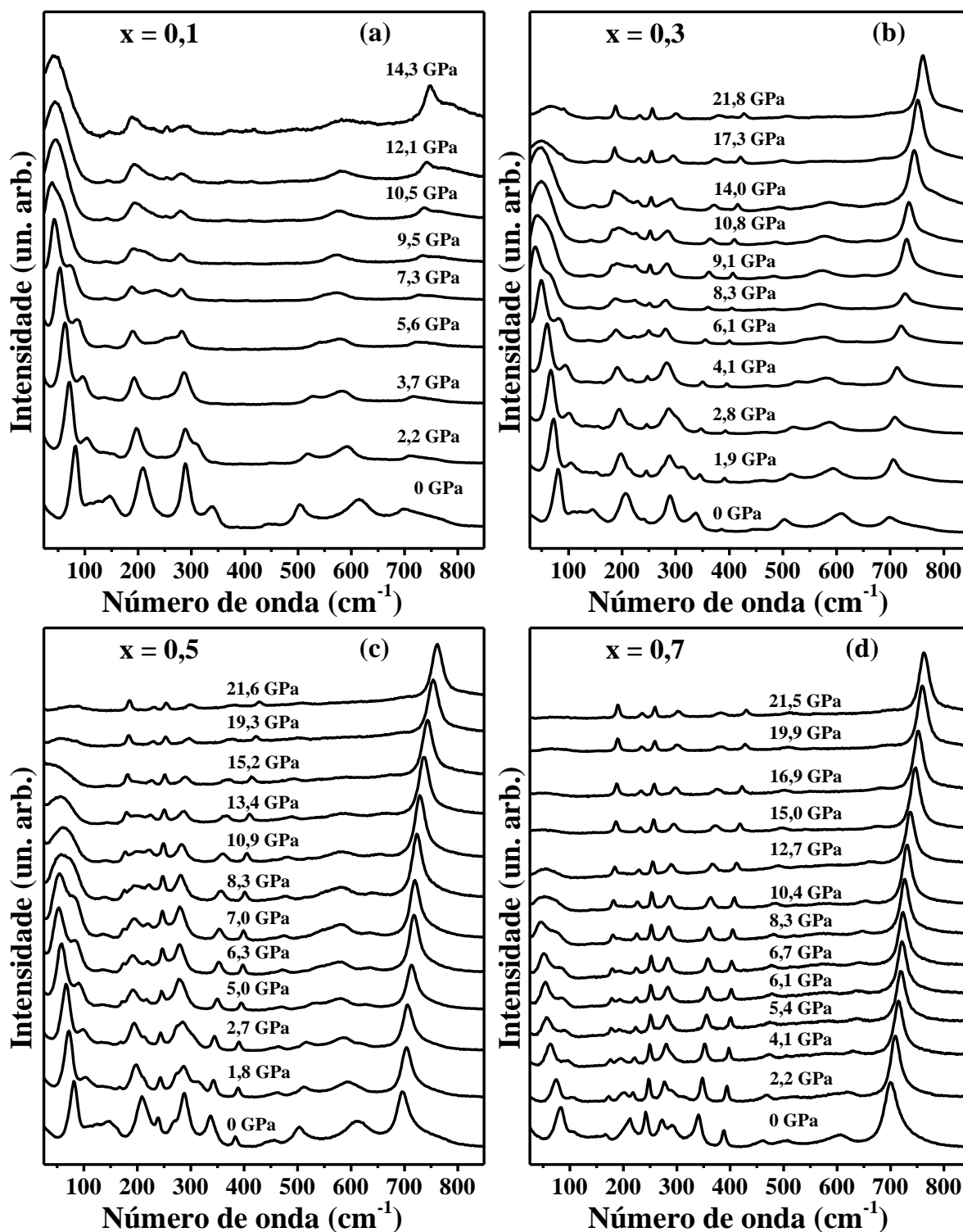


Figura 4.19: Espectros Raman das amostras de PCoT em função da pressão, no intervalo entre 0 e aproximadamente 22 GPa, para as amostras com $x = 0,1$ (a), $x = 0,3$ (b), $x = 0,5$ (c) e $x = 0,7$.

Os espectros Raman em função da pressão da amostra de composição $x = 0,1$, se destacam pelo fato de ser possível observar o modo vibracional A_g de maior intensidade referente à fase de CoT, em pressões superiores a 10 GPa. Este fato aponta para a possibilidade de haver a formação de CoT já para amostras com 10% de Co, que, entretanto, não foi observado antes da aplicação de pressão, ou mesmo nos experimentos de DRX e espectroscopia Raman em condições ambiente, que antecederam os estudos dos espectros Raman em altas pressões. Nas análises de propriedades magnéticas o assunto será retomado.

A Figura 4.20 exibe os gráficos com os valores do quadrado número de onda (ω^2) associado ao modo $E(TO_1)$ em função da pressão. É possível observar que o comportamento linear de ω^2 se dá até o limite de aproximadamente 6 GPa, intervalo este que foi considerado no ajuste linear para extrapolar o valor de P_C onde a estrutura de PT deveria transitar de uma estrutura tetragonal para cúbica. No entanto, o comportamento anômalo da fase de PT, indicado pela presença do modo $E(TO_1)$ até aproximadamente 22 GPa, se mantém (ver Figura 4.19).

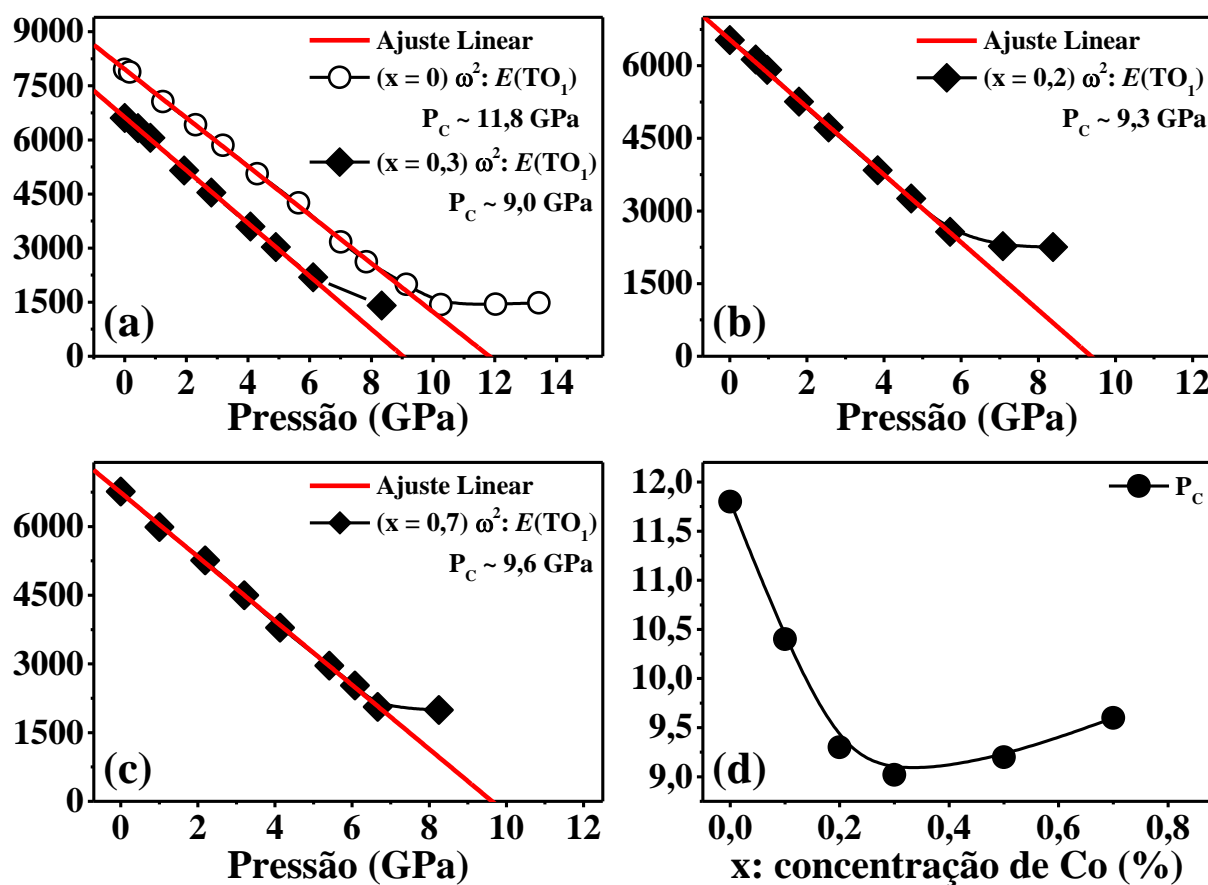


Figura 4.20: Evolução do quadrado (ω^2) do número de onda associado ao modo $E(TO_1)$ em função da pressão, para as amostras de composição $x = 0$ e $x = 0,3$ (a), $x = 0,2$ (b) e $x = 0,7$ (c). Valores de P_C estimados para diferentes concentrações de Co (d).

Os valores estimados para a P_C dessas amostras indicam uma redução de 11,8 GPa ($x = 0$) para aproximadamente 9,0 GPa (em $x = 0,3$), seguido de um leve aumento para as amostras com Co acima de 30%, análogo ao efeito observado para nos valores estimados da T_C (ver Figura 4.16).

Além da ausência de experimentos de espectroscopia Raman em função da temperatura para amostras de CoTiO_3 ($x = 1$), o mesmo ocorre com experimentos em função da pressão, mostrado na Figura 4.21.

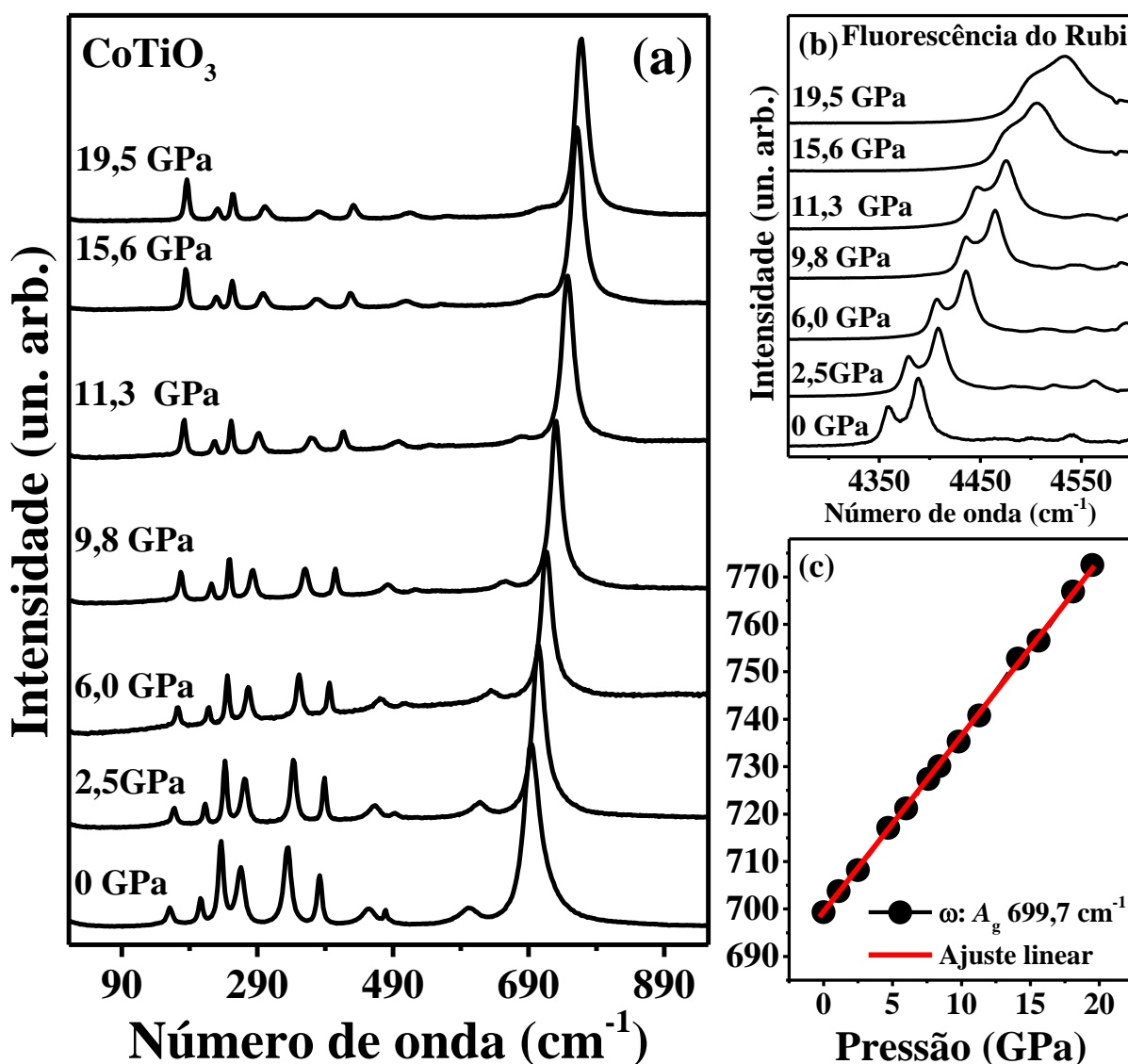


Figura 4.21: Espectros Raman da amostra CoTiO_3 ($x = 1$) em função da pressão, no intervalo entre 0 e 19,5 GPa (a). Com detalhe para o espectro de fluorescência do rubi (b) e para a evolução de ω do modo A_g de maior intensidade (c), no mesmo intervalo.

Novamente é possível observar que a amostra de CoT não exibe indícios de transições de fase, quer seja pelo surgimento ou inatividade de algum modo, quer seja por meio de

descontinuidades em $\partial\omega/\partial P$, tal como indica a Figura 4.21 (c). É importante mencionar que apesar do MTP estar dentro do regime não hidrostático acima de 10 GPa, este efeito não prejudicou o estudo do espectro de fônons do CoT mesmo em pressões da ordem de 20 GPa. Por fim, o CoT exibe um comportamento anarmônico linear, com $\partial\omega/\partial P > 0$ ($3,7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) em função da pressão e $\partial\omega/\partial T < 0$ ($-0,025 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$) em função da temperatura de acordo com o modo A_g e, em concordância com compostos do tipo ilmenita [55].

De forma sucinta, até o presente ponto da discussão, com base nas técnicas já abordadas, é possível afirmar que a substituição de Pb por Co indica a aceitação de íons de Co pela rede de PT até o limite de 6% de Co. A Tabela 4.2 exibe valores comparativos de ω_0 (em $T \sim 0$ e $P \sim 0$), $\partial\omega/\partial T$, $\partial\omega/\partial P$, T_C e P_C , para o modo mole $E(\text{TO}_1)$, em função da concentração de Co para algumas amostras, estes valores estão de acordo com as referências [25,27], para a amostra de PT puro ($x = 0$).

Tabela 4.2: Valores de ω_0 (em $T \sim 0$ e $P \sim 0$), $\partial\omega/\partial T$, $\partial\omega/\partial P$, T_C e P_C , para o modo mole $E(\text{TO}_1)$, em função da concentração de Co para $x = 0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$; $x = 0,5$ e $x = 0,7$.

Amostra	ω_0 (cm^{-1})	$\partial\omega/\partial T$ cm^{-1}/T	$\partial\omega/\partial P$ $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$	T_C (K)	P_C (GPa)
PT ($x = 0$)	95,3	-0,022	-5,8 (1)	763	11,8
($x = 0,1$)	87,7	-0,023	-6,4 (1)	736	10,4
($x = 0,2$)	86,5	-0,026	-6,2 (2)	728	9,3
($x = 0,3$)	86,2	-0,028	-6,0 (2)	721	9,02
($x = 0,5$)	86,8	-0,028	-6,1 (2)	722	9,2
($x = 0,7$)	87,6	-0,024	-6,3 (2)	725	9,6

4.6 Análise estrutural do $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ por DRX em função da pressão

Com o objetivo de obter constantes termodinâmicas fundamentais para os materiais sintetizados (PCoT), foram feitas medidas de difração de raios X em função da pressão, cujos resultados compõem um conjunto de dados dos parâmetros de rede e volume da cela unitária indispensáveis para a estimativa dos valores de compressibilidade (β) e módulo volumétrico

(B_0) da fase cristalina de PT, do puro ($x = 0$) e modificado pela substituição de Pb por Co, para análise dos efeitos desta substituição nas constantes β e B_0 .

A Figura 4.22 exibe os difratogramas obtidos para a amostra $x = 0$ em função da pressão, no intervalo de 0 a 9,5 GPa, em temperatura ambiente, cujas características de montagem experimental foram discutidas na subseção 3.2.2, lembrando que o comprimento de onda utilizado é de 0,6199 Å, disponível na linha XDS do LNLS e, o MTP utilizado foi a mistura 4:1 metanol-etanol.

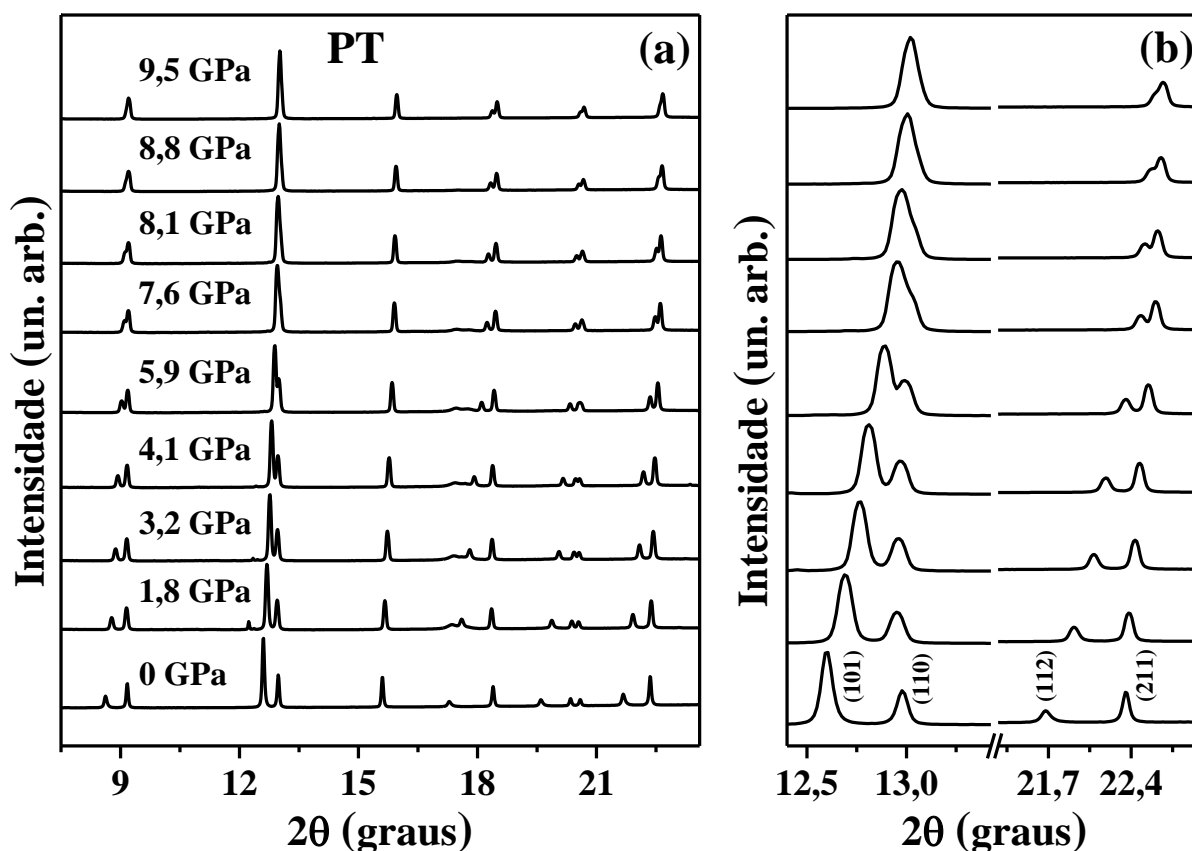


Figura 4.22: Experimentos de difração de raios X em função da pressão, para a amostra de PT ($x = 0$), no intervalo entre 0 e 9,5 GPa (a), em temperatura ambiente. Com detalhe para os planos (101) e (110), baixo ângulo θ , e planos (112) e (211), alto ângulo θ em (b).

Uma análise breve dos picos de difração referentes aos planos (101) e (110), região de baixo ângulo, e aos planos (112) e (211), alto ângulo, permite uma análise qualitativa para estimar o valor de pressão onde deve ocorrer a transição de fase tetragonal para cúbica. É possível observar a tendência de sobreposição dos planos (101) e (110) e dos planos (112) e (211), em 9,5 GPa. Com estas observações, os padrões de difração foram refinados em todo intervalo de pressão, utilizando o grupo espacial tetragonal ($P4mm$) como referência.

A Figura 4.23 exibe dois resultados de DRX com seus respectivos refinamentos obtidos pelo método Rietveld, em condição ambiente (a) de aproximadamente 0 GPa e em 9,5 GPa (b). Dentro de cada gráfico é possível observar o destaque dado a região de alto ângulo, confirmando que em 9,5 GPa os planos (112) e (211) ainda não estão completamente sobrepostos, ao contrário da região em baixo ângulo.

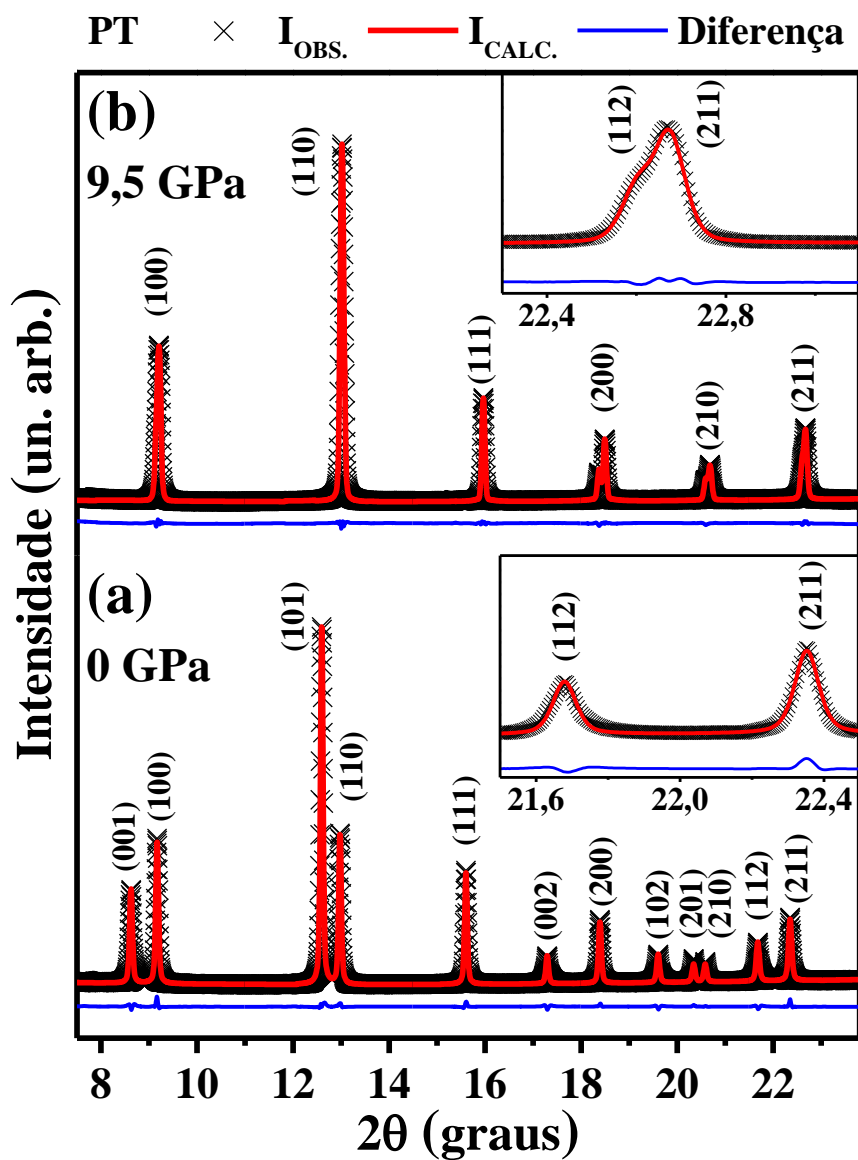


Figura 4.23: Experimentos de DRX em função da pressão, seguidos de seus respectivos refinamentos com o método Rietveld para a amostra de PT ($x = 0$), nos pontos em 0 GPa (a) e 9,5 GPa (b). Com detalhe para os planos (112) e (211) em alto ângulo θ .

O refinamento forneceu os dados de parâmetros de rede c , a e sua razão (c/a) e volume da cela unitária em função da pressão, necessários para a estimativa de β e B_0 . Estes parâmetros foram ajustados a funções polinomiais (Equação 3.14), como descrito na subseção 3.2.2. Seguindo a literatura, o parâmetro c do PT na fase tetragonal seus dados foram ajustados usando

polinômios de terceira ordem [23], enquanto o parâmetro a foram ajustados polinômios de segunda ordem, visto que o parâmetro a é menos compressível do que o c e apresenta um comportamento quase linear em baixa pressão [22]. A Figura 4.24 exhibe o comportamento destes parâmetros em função da pressão, bem como o ajuste com a equação de estado (Equação 3.17) do modelo de Birch-Murnaghan (EOS BM), feito na razão V/V_0 para a estimativa de B_0 .

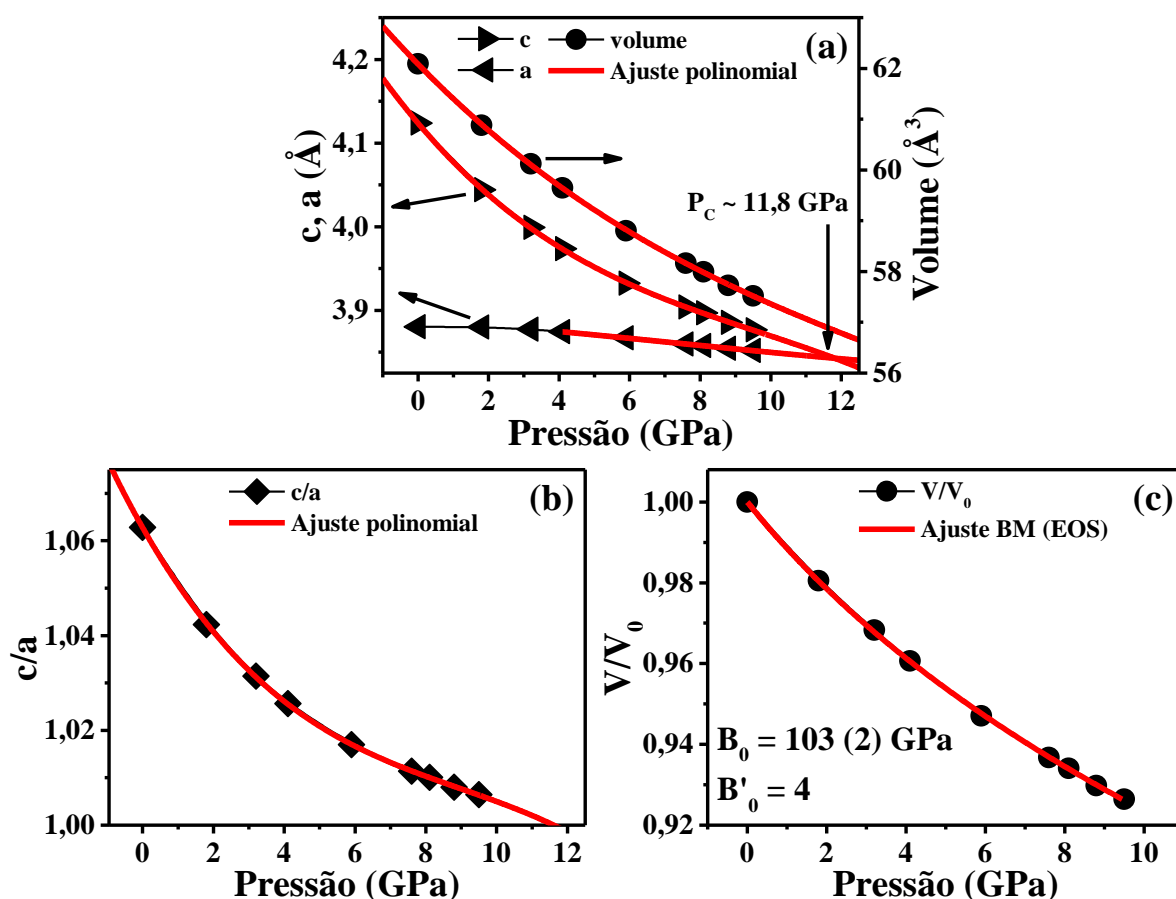


Figura 4.24: Representação gráfica dos parâmetros de rede c e a e do volume da cela unitária em função da pressão (a) e evolução da razão c/a (b), seguido de seus respectivos ajustes com uma função polinomial (linhas vermelhas). Ajuste com a BM EOS (c) para estimativa do módulo volumétrico (B_0). Referentes a amostra de PT ($x = 0$).

A intersecção entre as curvas referentes aos ajustes polinomiais (linhas vermelhas), feitos em c e a , indicam o valor de pressão onde a estrutura deve transitar de tetragonal para cúbica ($P_C \sim 11,8$ GPa), o ajuste polinomial feito em c/a aponta para o mesmo valor. Em relação ao módulo volumétrico ($B_0 \sim 103 \pm 2$), este também está em acordo com os reportados na literatura [22,23].

Os coeficientes de ordem zero e de primeira ordem, obtidos nos ajustes polinomiais, fornecem duas informações importantes: os de ordem zero (exemplo: c_0 , a_0 e V_0) dão o valor que estes parâmetros devem exibir em $P = 0$. Por outro lado, os coeficientes de primeira ordem

informam a razão com a qual um determinado parâmetro se modifica com o estímulo de pressão (exemplo: $\partial c/\partial P$, $\partial a/\partial P$ e $\partial V/\partial P$). A partir da razão entre eles, seguindo a Equação 3.16, exemplo: $\beta_v = (\partial V/\partial P)/V_0$, é possível estimar a compressibilidade volumétrica (β_v), bem como a compressibilidade em cada parâmetro da cela unitária (β_c e β_a). Estes valores estarão disponíveis na Tabela 4.3 (na página 106), para todas as amostras do sistema PCoT medidas.

Dando continuidade ao estudo de influência da substituição Pb por Co nestas constantes, foram realizados experimentos de DRX em função da pressão para as composições $x = 0,04$, $x = 0,1$, $x = 0,2$, $x = 0,5$ e $x = 0,7$. A Figura 4.25 exibe os difratogramas para a amostra de composição $x = 0,1$, no intervalo de 0 a 8,2 GPa. Como pode ser visto na Figura 4.25 (b), região de alto ângulo, os picos referentes aos planos cristalinos (112) e (211) não se encontram completamente sobrepostos mesmo para o valor mais alto de pressão medido.

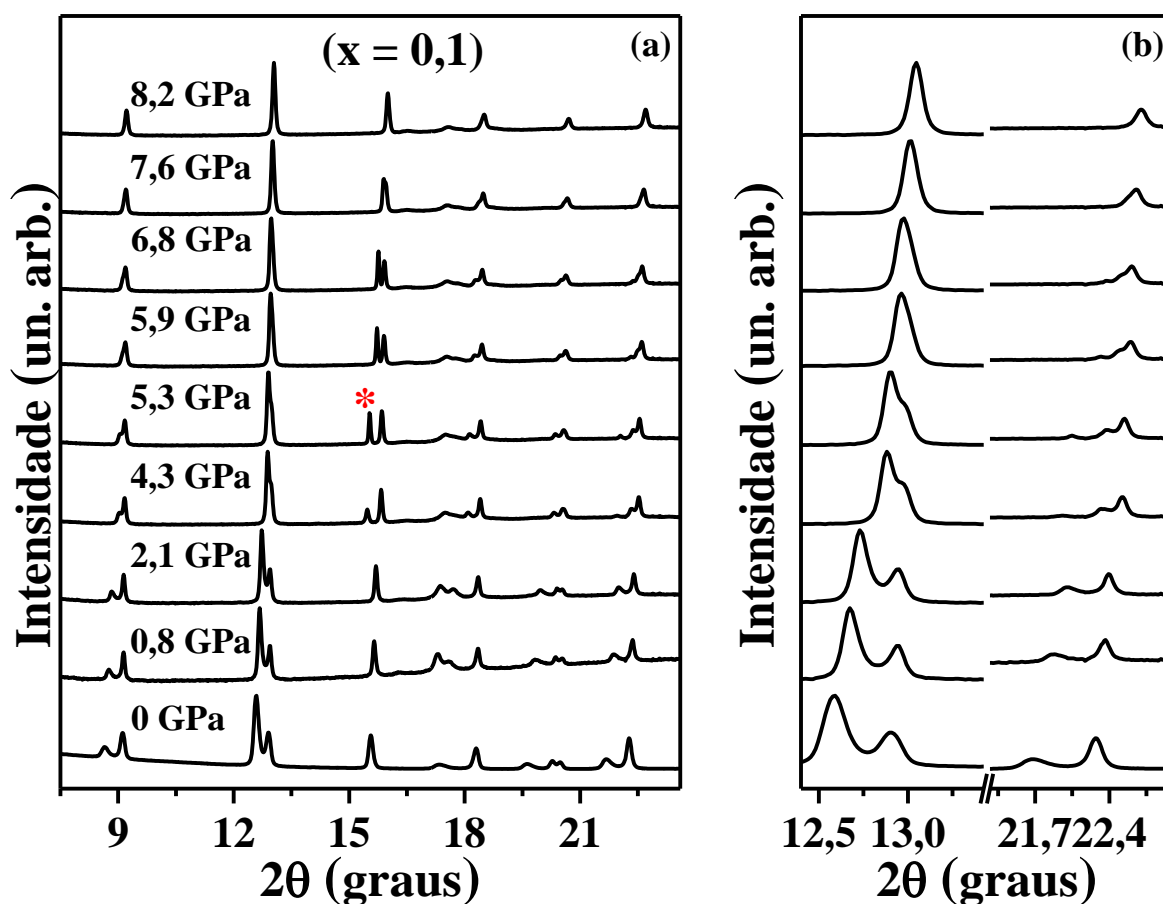


Figura 4.25: Experimentos de difração de raios X em função da pressão para a amostra de composição $x = 0,1$, no intervalo de 0 a 8,2 GPa (a). Detalhe para os planos (112) e (211) em alto ângulo θ (b).

O detalhe sinalizado com um asterisco (*) em vermelho é referente a um pico espúrio a amostra, que surge a partir de 4,3 GPa e some após 7,6 GPa, atribuído a gaxeta metálica, uma vez que seu material (aço inox) é composto por vários metais (Fe, Cr, Ni, Mo) e até mesmo

quantidades de carbono. A possibilidade do feixe de raios X incidir na gaxeta não pode ser descartada. Uma vez que este material é deformado pelos diamantes, por vezes o experimento pode requerer um novo alinhamento de feixe para remover ou minimizar estes problemas. Devido ao tempo limitado no LNLS, o experimento não foi repetido. Experimentos feitos em outras composições também apresentaram este fato. Entretanto o refinamento Rietveld foi feito de maneira a excluir estas regiões (opção disponível no GSAS), viabilizando a estimativa dos parâmetros de rede.

Em continuidade, a Figura 4.26 exibe os experimentos de DRX em função da pressão para a amostra de composição $x = 0,7$. Como pode ser visto, diferentemente da amostra de composição $x = 0,1$, esta exibe os planos de difração referentes ao CoT, além dos planos da fase de PT. Na Figura 4.26 (b), região de alto ângulo, novamente pode ser observado que mesmo no mais elevado valor de pressão medido (9,0 GPa) os planos (112) e (211) ainda não estão completamente sobrepostos, mostrando uma leve assimetria no pico resultante.

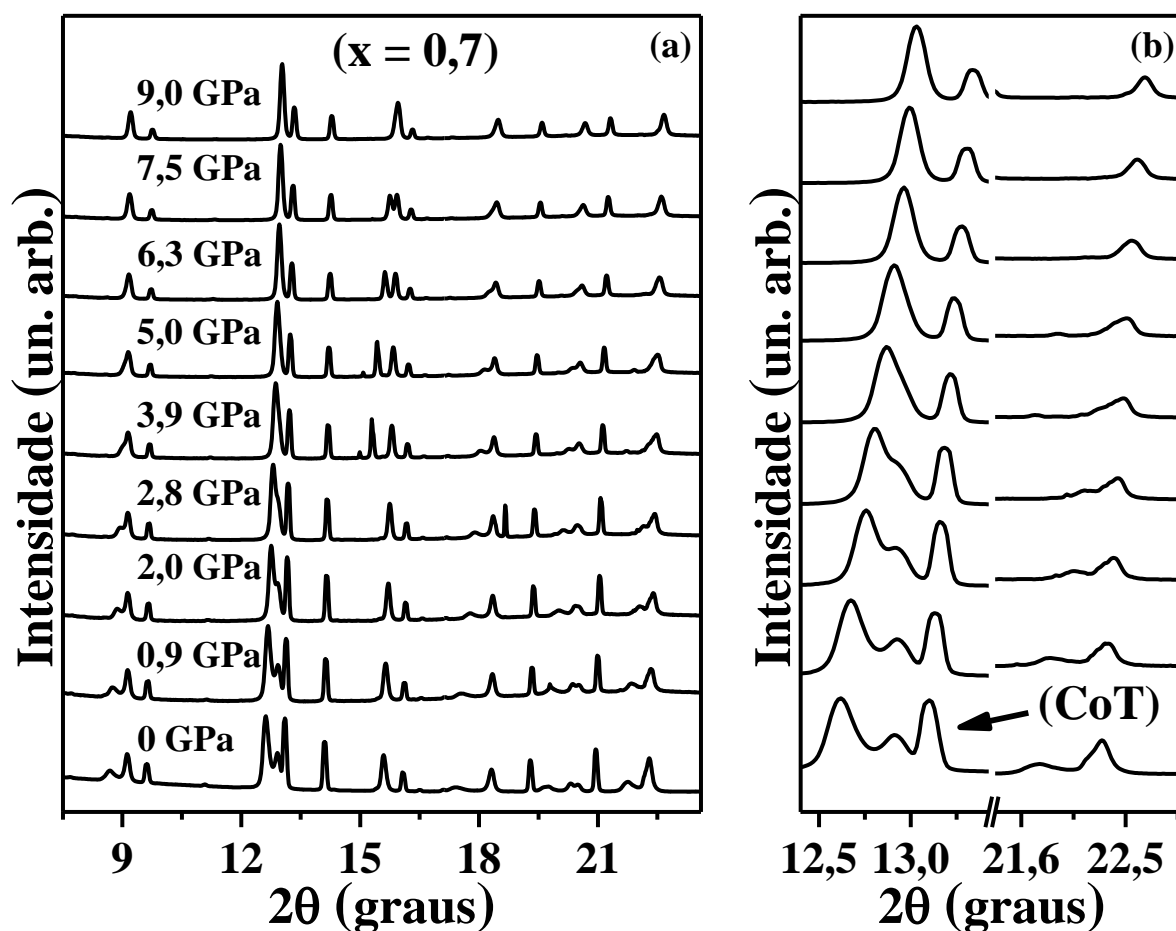


Figura 4.26: Experimentos de DRX em função da pressão para a amostra de composição $x = 0,7$, no intervalo de 0 a 9,0 GPa (a). Detalhe para os planos (112) e (211) em alto ângulo θ (b).

A Figura 4.27 exibe a evolução destes parâmetros, bem como do volume da cela unitária em função da pressão para as amostras $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,5$ e $x = 0,7$. Assim como fora feito na amostra de PT ($x = 0$), os parâmetros de rede foram ajustados a funções polinomiais (linhas vermelhas), de modo que a projeção destes ajustes (extrapolando os limites medidos experimentalmente) indica o valor de pressão onde a fase de PT tetragonal deve transitar para a simetria cúbica.

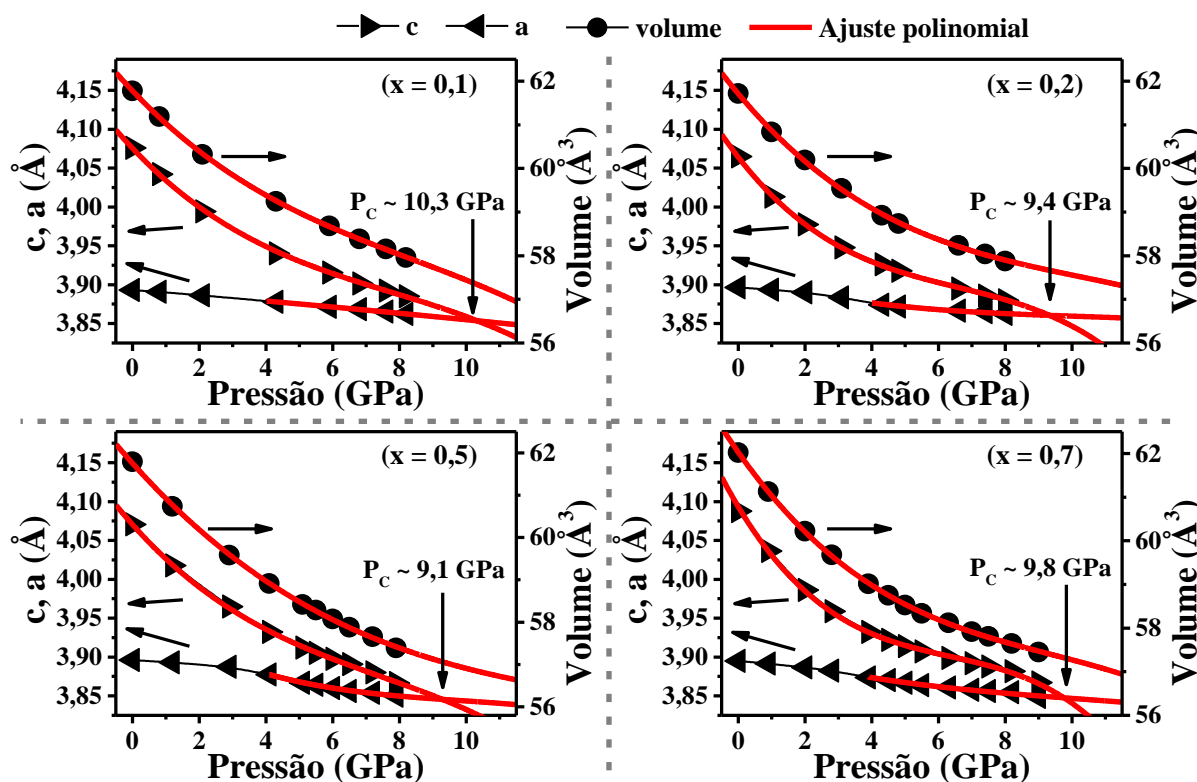


Figura 4.27: Representação gráfica dos parâmetros de rede c e a e do volume da cela unitária em função da pressão, seguidos de seus respectivos ajustes com funções polinomiais (linhas vermelhas), para as amostras de composição $x = 0,1$, $x = 0,2$, $x = 0,5$ e $x = 0,7$.

Em comparação às estimativas feitas usando espectroscopia Raman, os procedimentos aplicados às medidas de DRX em função da pressão indicam uma mesma tendência, qual seja, a redução da pressão de transição (P_C) com o aumento da concentração de Co, desta vez exibindo um mínimo de pressão em 9,1 GPa para a amostra de composição $x = 0,5$.

Em paralelo, o ajuste feito na razão V/V_0 , utilizando o modelo de equações de estado proposto por BM, pode ser observado na Figura 4.28 para o mesmo conjunto de amostras, $x = 0,1$, $x = 0,2$, $x = 0,5$ e $x = 0,7$. Estes ajustes indicam uma redução do módulo volumétrico B_0 , com ao aumento da concentração de cobalto, exibindo um mínimo de 84 GPa ainda para a amostra $x = 0,5$. Esta redução em B_0 está em concordância com outros trabalhos, a exemplo do PZT com B_0 da ordem de 86 GPa na composição de 20% de Zr no sítio do Ti [126]. Estes

resultados apontam para uma maior compressibilidade da estrutura de PT, provocada pela presença do Co, em outras palavras, um amolecimento desta estrutura para ambos os casos, no caso onde o Co entra diluído na rede de PT ($x < 0,1$) e no caso da formação de compósitos, onde as partículas de CoT coexistem com as de PT ($x > 0,1$).

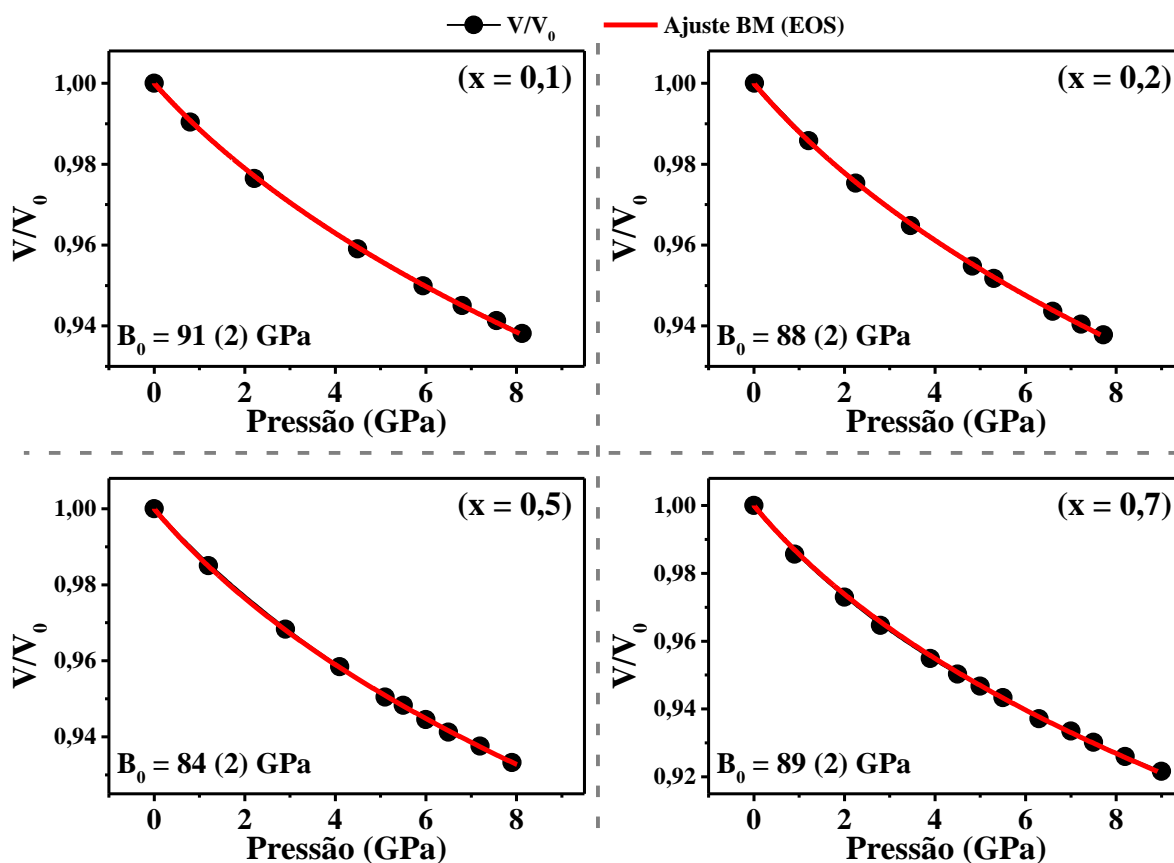


Figura 4.28: Evolução das razões V/V_0 em função da pressão, seguidas de seus respectivos ajustes com o modelo de EOS de Birch-Murnaghan (linhas vermelhas), feitos para as amostras do PCoT de composição $x = 0,1$, $x = 0,2$, $x = 0,5$ e $x = 0,7$, para a estimativa do módulo volumétrico da fase de PT.

Por fim, além da falta de resultados envolvendo espectroscopia Raman no CoT em função da pressão, dados de DRX também não foram encontrados na literatura até o presente trabalho, embora o mesmo estudo tenha sido reportado em materiais isomorfos com estrutura Ilmenita. Neste sentido foram realizadas medidas de DRX em função da pressão para a amostra de CoT ($x = 1$) no intervalo entre 0 e 25 GPa aproximadamente, com o objetivo de obter o módulo volumétrico e compressibilidade deste material.

Como pode ser observado na Figura 4.29 (a), por meio das medidas de DRX para os valores de pressão entre 0 e 24,6 GPa (a), o material tende a exibir apenas um deslocamento para alto ângulo ($\partial\theta/\partial P > 0$) em seus picos de difração, com picos estreitos até a pressão de 10,9

GPa (dentro do limite teórico para solidificação do MTP). A partir de 13 GPa foi observado um alargamento nos picos de difração, ficando bastante evidente acima dos 20 GPa.

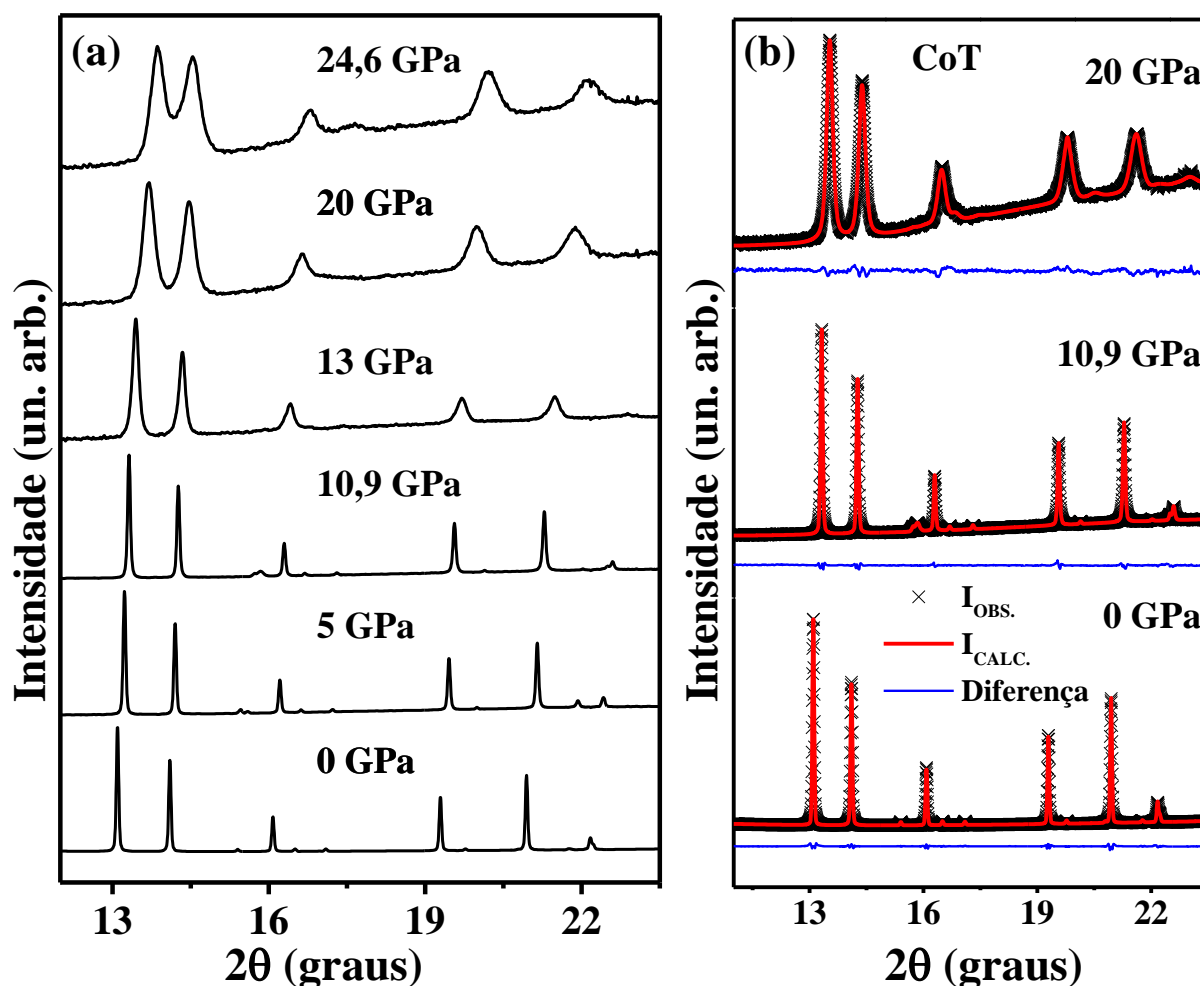


Figura 4.29: Experimentos de DRX em função da pressão, no intervalo entre 0 e 24,6 GPa para o CoT (a). Exibição do refinamento Rietveld feito nas medias em 0, 10,9 e 20 GPa (b).

A Figura 4.30 exibe o comportamento de parâmetros de rede, volume e da razão V/V_0 , destacando o limite onde o MTP começa a solidificar (linha pontilhada vertical). As curvas em azul são referentes aos ajustes feitos em todo o intervalo de pressão (até 24,6 GPa), enquanto as curvas em vermelho representam o ajuste feito até o limite de 10,9 GPa, valor de pressão a partir do qual o alargamento dos picos de difração se acentua.

O valor de B_0 estimado para o CoT foi de 176(3) GPa, considerando os pontos de V/V_0 dentro do regime hidrostático. Este valor está em acordo com os estimados para outras amostras de estrutura ilmenita, tal como NiTiO_3 , ZnTiO_3 , FeTiO_3 , MnTiO_3 e CdTiO_3 , com valores de módulo volumétrico de 195, 191, 176, 172 e 165 GPa, respectivamente [49,55,127–129].

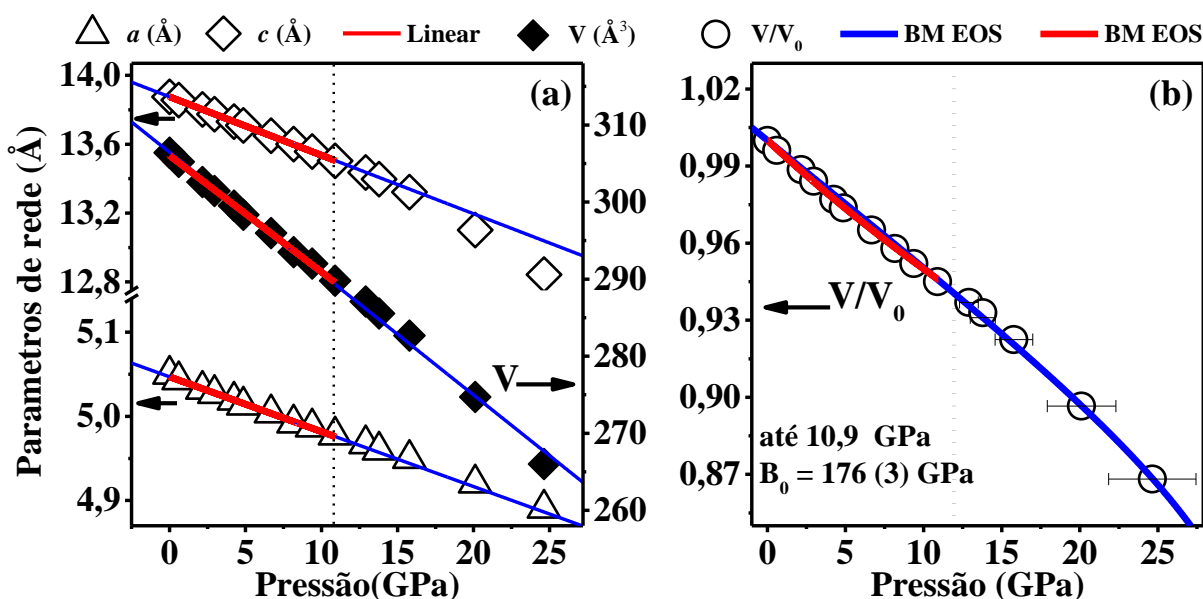


Figura 4.30: Evolução dos parâmetros de rede (c e a) e volume da cela unitária da amostra de CoTiO₃ em função da pressão (a), seguido de ajustes lineares. Evolução da razão V/V_0 em função da pressão para estimativa do módulo volumétrico B_0 , através do ajuste com a EOS de BM (b).

Como foi mencionado, os dados de parâmetros de rede e volume da cela unitária para a amostra de CoT foram considerados até o valor de pressão de 10,9 GPa. Entretanto até o limite de 24,6 GPa não foram observados eventos que indiquem uma transição de fase, fato que corrobora com um estudo feito no MnTiO₃, isomorfo ao CoTiO₃, onde foram feitos experimentos de DRX e espectroscopia Raman, no limite de 26,8 GPa, em regime hidrostático, usando o gás Ne como MTP [128].

Diferentemente da fase de PT que exibiu mudanças significativas em sua estrutura devido a presença de partículas de CoT, a fase de CoT tem se mostrado menos susceptível a mudanças estruturais quando em presença de partículas de PT, tal como sugeriram as análises de parâmetros de rede em temperatura ambiente, na seção 4.2 (ver Figura 4.5). Neste sentido a Figura 4.31 exhibe o comportamento dos parâmetros de rede e volume da cela unitária da fase de CoT em função da pressão, para a amostra $x = 1$ (puro CoT) e para a amostra de compósito $x = 0,7$ (30% de PT e 70% de CoT), dentro do limite hidrostático, seguidos de ajustes lineares para a estimativa da compressibilidade volumétrica e compressibilidade para cada parâmetro de rede (β_v , β_c e β_a).

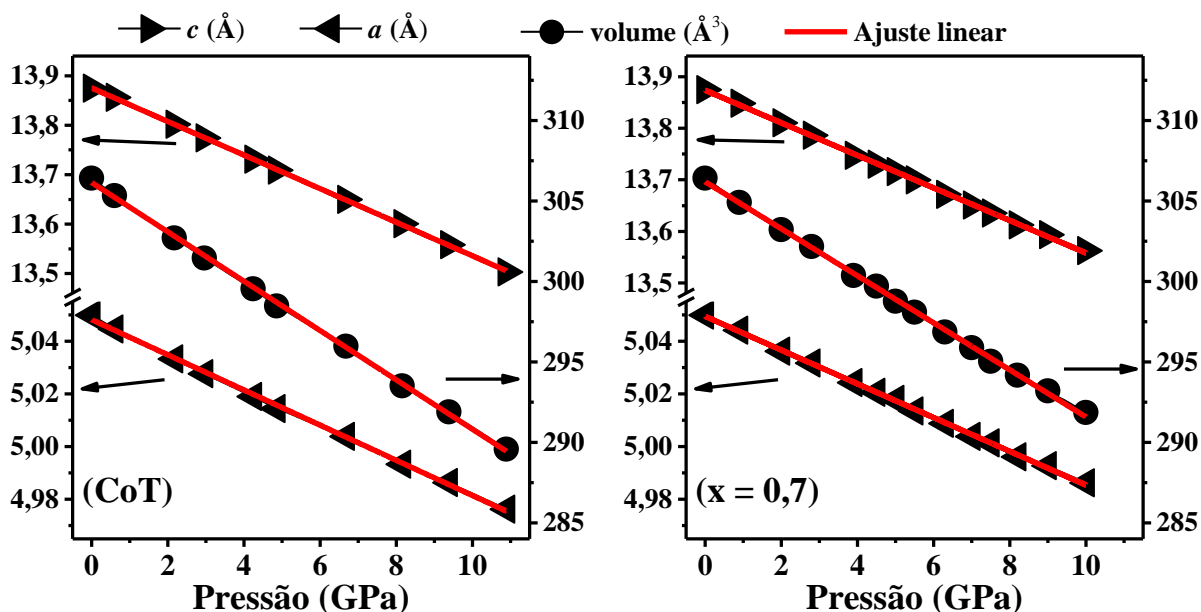


Figura 4.31: Evolução dos parâmetros de rede (c e a) e volume da cela unitária em função da pressão, referentes a fase de CoTiO_3 , para as amostras de puro CoT e 70% de Co, seguidos de ajustes lineares.

As análises indicam que a fase de CoT presente nas amostras de compósito ($x > 0,1$) do sistema PCoT, não exibem uma influência significativa com a variação da concentração da fase de PT, diferentemente do comportamento da fase de PT nestes mesmos compósitos, visto a redução observada nos valores de B_0 para as estruturas perovskita formadas e analisadas. O fato pode ser atribuído a uma maior dureza que o CoT possui ($B_0 \sim 176$ GPa) em comparação aos valores de módulo volumétrico para PT (abaixo de 100 GPa). Neste sentido o comportamento dos parâmetros de rede, volume da cela unitária e razão V/V_0 , da fase de CoT, não exibiram mudanças significativas, e o valor do módulo volumétrico se manteve em 176 GPa, para todas as amostras analisadas. A Figura 4.32 exibe o comportamento do módulo volumétrico estimado a partir do ajuste com a EOS de BM, nas curvas de V/V_0 , para as amostras $x = 1$ e $x = 0,7$.

Todos os valores estimados para as constantes, tais como a compressibilidade volumétrica e compressibilidade para cada parâmetro de rede (β_v , β_c e β_a), os valores de c_0 , a_0 e V_0 , os valores de P_c e os valores de B_0 , estimados a partir dos ajustes polinomiais e equações de estado de Birch-Murnaghan, estão disponíveis na Tabela 4.3. A tabela resume o efeito da substituição de Pb por Co, nas fases de PT formadas ao longo das composições do PCoT. Também está presente na tabela os mesmos dados para a fase de CoT ($x = 1$), para os quais não foram observadas mudanças significativas em relação as outras composições.

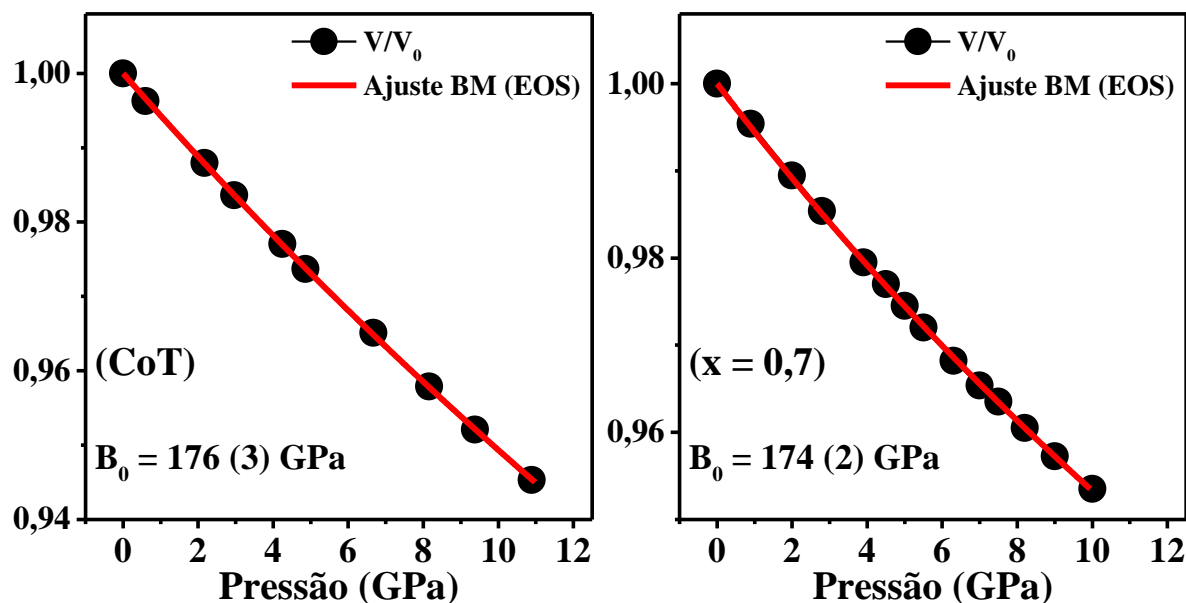


Figura 4.32: Evolução da razão V/V_0 em função da pressão para estimativa do módulo volumétrico B_0 , através do ajuste com a EOS de BM, para as amostras $x = 1$ e $x = 0,7$.

Tabela 4.3: Valores das constantes c_0 , a_0 e V_0 , da compressibilidade volumétrica e por parâmetro de rede (β_v , β_c e β_a), pressão de transição (P_c) e módulo volumétrico (B_0), para a fase de PT das amostras $x = 0$; $x = 0,04$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,5$ e $x = 0,7$ e para a fase de CoT ($x = 1$).

Amostra	c_0 (Å)	a_0 (Å)	V_0 (Å ³)	β_c ($\times 10^{-3}$ GPa ⁻¹)	β_a ($\times 10^{-3}$ GPa ⁻¹)	β_v ($\times 10^{-3}$ GPa ⁻¹)	P_c (GPa)	B_0 (GPa)
$x = 0$	4,144	3,901	63,11	-6,12	-1,75	-9,72	11,8	103
$x = 0,04$	4,098	3,897	62,13	-6,53	-1,92	-11,9	11,2	95
$x = 0,1$	4,076	3,896	61,79	-6,72	-2,15	-12,8	10,3	91
$x = 0,2$	4,064	3,895	61,71	-7,04	-2,26	-13,5	9,4	88
$x = 0,5$	4,066	3,896	61,75	-7,25	-2,35	-14,0	9,1	84
$x = 0,7$	4,087	3,897	62,1	-6,41	-1,82	-10,6	9,8	89
$x = 1$	13,917	5,065	309,6	-2,45	-1,29	-5,41	—	176

A estimativa destas constantes mostra que a cela unitária da fase de PT é mais compressível na direção associada ao parâmetro c do que na direção associada ao parâmetro a , como já indicavam suas curvas em função da pressão. De forma geral é possível afirmar que a substituição de Pb por Co deixa a fase de PT mais compressível, diminuindo a dureza relacionada a esta fase.

Apenas para a amostra de CoT puro foram feitas análises de DRX em função da temperatura, para que pudessem ser estimados valores como o coeficiente de expansão térmica volumétrico (α) da rede, através de ajustes polinomiais (ou lineares) idênticos aos usados nas análises em alta pressão, desta vez usando a variável temperatura. A Figura 4.33 exibe os difratogramas do CoT em função da temperatura com seus respectivos refinamentos, em pressão ambiente, nas temperaturas de 298, 373, 573 e 723 K. Devido a problemas técnicos do difratômetro SHIMADZU a análise não pode ser ampliada para as outras amostras do PCoT.

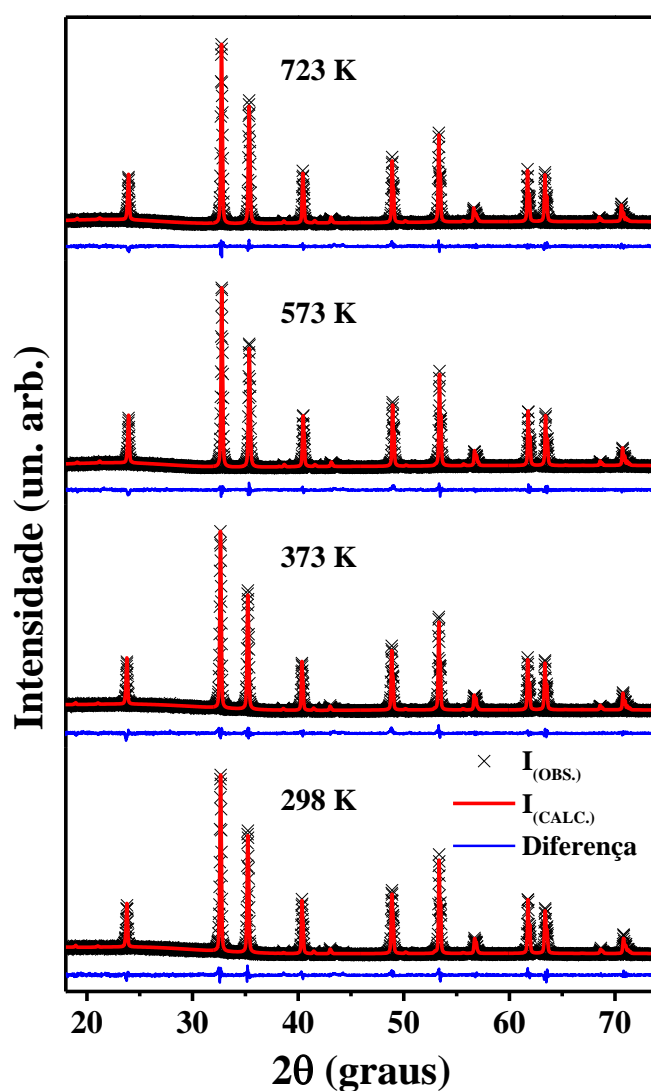


Figura 4.33: Experimentos de DRX e seus respectivos refinamentos, em função da temperatura (de 298 a 723 K) em pressão ambiente para a amostra de CoT.

Dentro deste intervalo, 298 a 723 K, não foi observado transições de fase para a estrutura do CoT, mas os valores estimados para os parâmetros de rede e volume da cela unitária, exibidos na Figura 4.34, forneceram os dados necessários para estimativa dos coeficientes de expansão térmica.

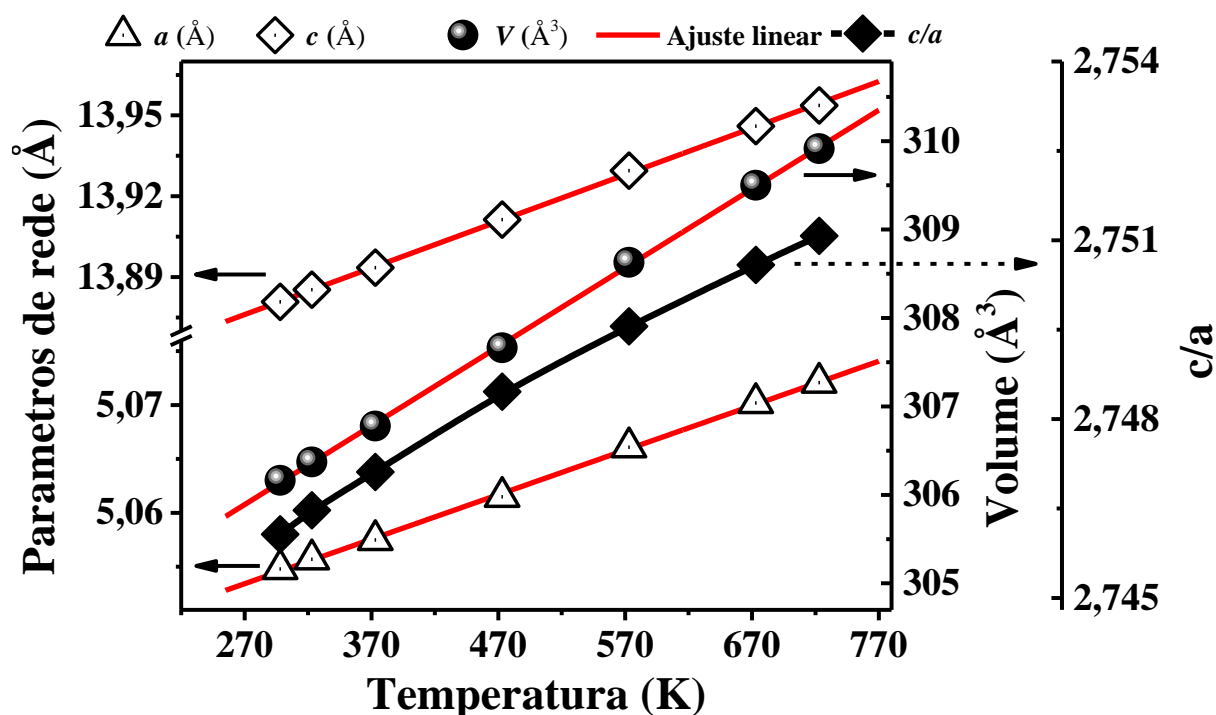


Figura 4.34: Evolução dos parâmetros de rede (c e a), sua razão (c/a) e volume da célula unitária em função da temperatura, à pressão ambiente, para a amostra de CoT puro ($x = 1$).

Os ajustes lineares feitos nestes parâmetros fornecem os seguintes valores para os coeficientes de expansão térmica da rede $\alpha_V = 2,914 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, em relação ao volume, $\alpha_c = 1,246 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, em relação ao parâmetro c e $\alpha_a = 0,817 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, em relação ao parâmetro a . Estes dados envolvendo a análise da estrutura cristalina do CoT em função da temperatura e em função da pressão, foram publicados [130].

4.7 Espectros de absorção do $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ na região UV-Vis

Em outra abordagem das propriedades físicas das amostras de PCoT, foram analisadas as propriedades ópticas deste sistema, com objetivo de observar a influência da substituição de Pb por Co no gap óptico de cada amostra. Uma vez que ambos os materiais, PT e CoT, são citados como sendo semicondutores de gap direto, cujas energias de gap podem ser estimadas através de experimentos de absorção de luz, no intervalo espectral que vai do ultravioleta ao visível (UV-Vis). Foram realizadas medidas de absorção UV-Vis, tal como descrito na seção 3.5, inicialmente para as amostras de referência.

A Figura 4.35 exibe o espectro de absorção com a aplicação do método de Tauc. Os valores de energia do gap, estimados a partir da extrapolação feita na região de máxima inclinação (linha vermelha), estão de acordo com valores reportados na literatura, sendo 3,10 (2) eV para o PT e 2,60 (2) eV para o CoT [17,59].

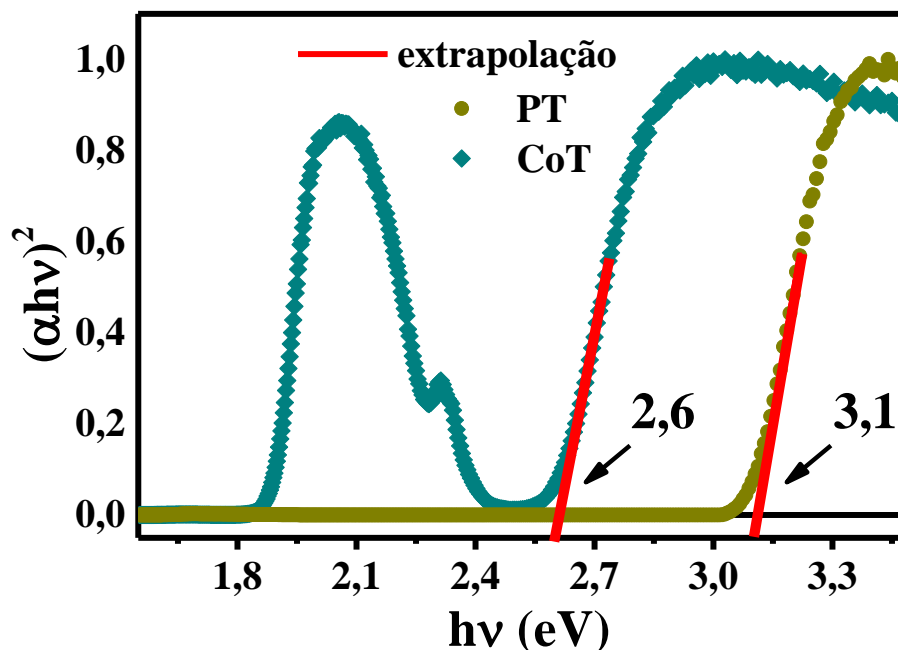


Figura 4.35: Medidas de absorção de luz na região do ultravioleta ao visível (UV-Vis) com a aplicação do método de Tauc para estimativa do gap óptico (linha vermelha).

Com a substituição de Pb por Co, foram analisadas as demais composições do PCoT. A Figura 4.36 exibe estas medidas, com a aplicação do método de Tauc, para as amostras de composições $x = 0$, $x = 0,04$, $x = 0,06$, $x = 0,1$ e $x = 0,2$, baixa concentração de Co. Estas medidas confirmam uma redução dos valores estimados para o gap óptico das amostras com o aumento da concentração de Co, de maneira que o valor estimado para a amostra de composição $x = 0,1$ reduziu para aproximadamente 2,50 (2) eV. Esta redução foi observada em outros trabalhos relacionados a inserção de metais de transição na estrutura do PT [17]. Com estas medidas é possível observar que a formação da fase de CoT fica nítida para a amostra de composição $x = 0,2$, devido ao surgimento do pico em aproximadamente 2,32 eV.

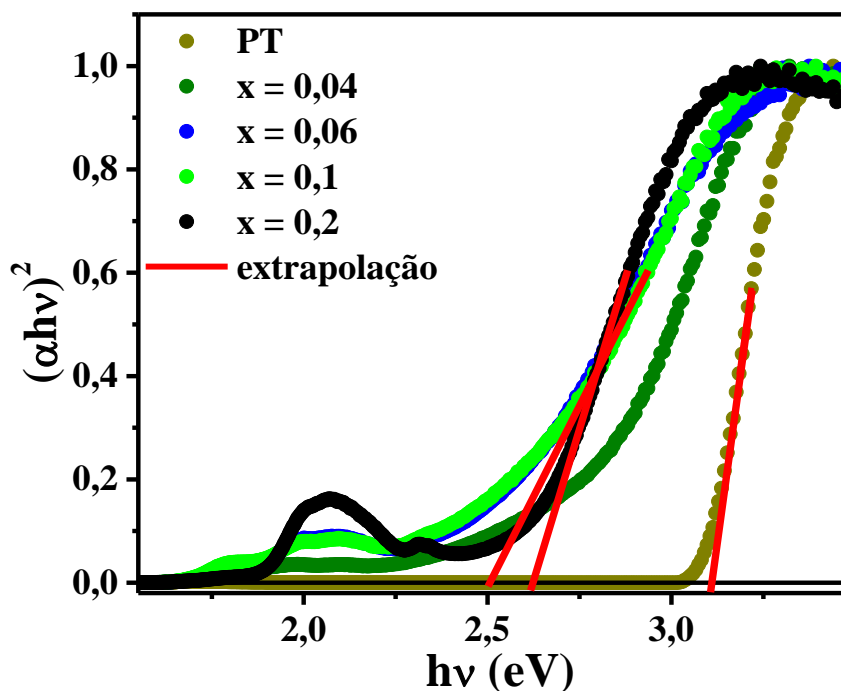


Figura 4.36: Medidas de absorção de luz na região do ultravioleta ao visível (UV-Vis) com a aplicação do método de Tauc para estimativa (linha vermelha) do gap óptico, para as amostras de PCoT ($x = 0$; $x = 0,04$; $x = 0,06$; $x = 0,1$ e $x = 0,2$).

Em uma última análise, a Figura 4.37 exibe os espectros de absorção para outras composições além das descritas anteriormente ($x = 0,3$; $x = 0,5$; $x = 0,7$), bem como um gráfico da evolução dos valores de gap óptico com o aumento da concentração de Co. As análises sugerem que após o surgimento da fase de CoT, em $x = 0,2$, os valores de gap estimados são da mesma ordem do CoT puro, aproximadamente 2,6 eV.

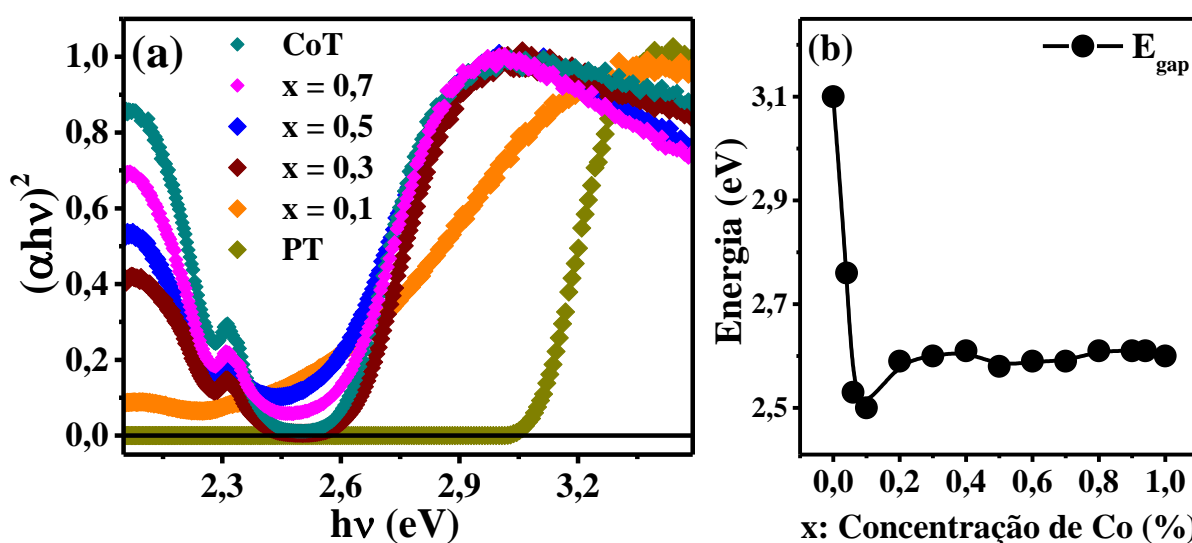


Figura 4.37: Medidas de absorção de luz na região do ultravioleta ao visível (UV-Vis) com a aplicação do método de Tauc para estimativa de valores do gap óptico das amostras de PCoT ($x = 0$; $x = 0,1$; $x = 0,3$; $x = 0,5$; $x = 0,7$ e $x = 1$), em (a). Gráfico da evolução do valor do gap óptico com o aumento da concentração de Co, em (b).

4.8 Análise das propriedades magnéticas do $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$

Com o objetivo de analisar as propriedades magnéticas do PCoT, foram feitas medidas da magnetização em função da temperatura ($M \times T$), utilizando o magnetômetro SQUID, tal como descrito na seção 3.6, para classificar as amostras de acordo com suas propriedades magnéticas através do comportamento da susceptibilidade magnética ($\chi = M/H$) no intervalo de 2 a 300 K. Com estas medidas é possível analisar o efeito da substituição de Pb por Co, através do aumento da susceptibilidade magnética e dos possíveis eventos de transições de fase magnéticas (picos), que indicam a maneira como estes íons magnéticos de Co^{2+} se inserem nas estruturas dos compostos formados. A Figura 4.38 exibe de forma geral o comportamento da susceptibilidade em função da temperatura ($2 \leq T \leq 300$ K e $H = 50$ Oe), tal como medida, em todo intervalo de composições do PCoT, normalizada apenas pela massa das amostras, em unidades de emu/gOe.

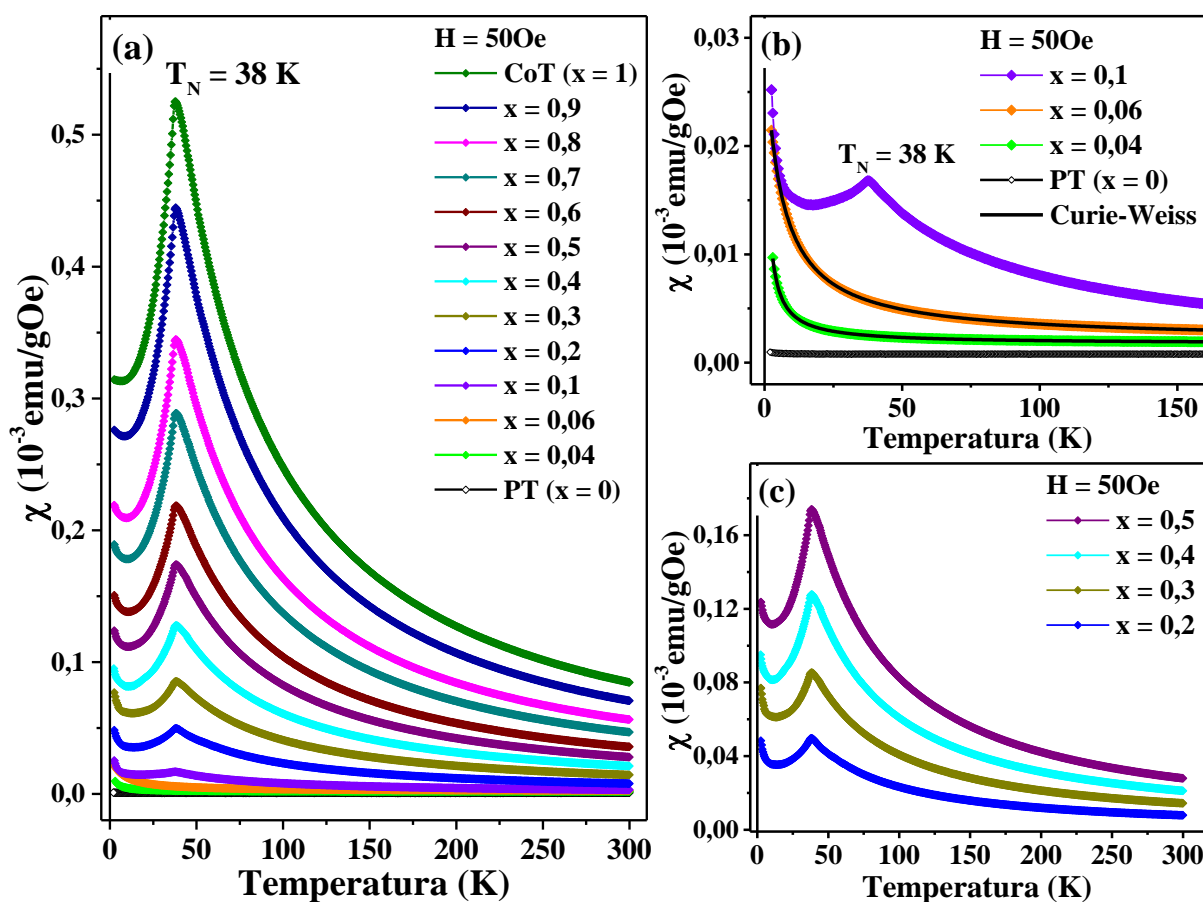


Figura 4.38: Medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras de PCoT ($0 \leq x \leq 1$) no intervalo entre 2 a 300 K (a). Destaque para as amostras $x \leq 0,1$ (b) e destaque para as composições $0,2 \leq x \leq 0,5$ (c).

Como pode ser visto na Figura 4.38 (a) as amostras exibem um aumento nos valores de χ com o aumento da concentração de Co. Na Figura 4.38 (b) é possível notar que a fase de CoT se forma a partir de 10% de Co ($x = 0,1$), devido a presença do pico referente a uma T_N em 38 K, que define o arranjo do tipo antiferromagnético dos íons de Co^{2+} nas estruturas de CoT. No entanto, ainda é possível observar o aumento de χ no intervalo de temperatura que se encerra em 2 K, comportamento típico de matérias em regime paramagnético. Estes dois eventos indicam que pode haver uma resposta total de χ devido a duas contribuições, a de poucos cristalitos de CoT dispersos entre as partículas de PT, não detectados por DRX e Raman (em condições ambiente) e, a presença de íons de Co^{2+} diluídos na estrutura cristalina da fase de PT.

Na Figura 4.38 (b) ainda é possível constatar um comportamento típico de materiais paramagnéticos, sem picos associados a transições de fase, para as amostras com fase única de PT no limite de 6% de Co. Este resultado indica que há uma diluição dos íons magnéticos na rede cristalina, fazendo com que estes íons se comportem tal como esperado para materiais que obedecem a lei de Curie (θ_{CW} nulo ou próximo de zero). É possível perceber também que mesmo a amostra de PT ($x = 0$) não exibe uma susceptibilidade negativa típica de materiais diamagnéticos, tal como esperado para materiais que não possuem íons magnéticos em sua composição. Este fato ($\chi > 0$) pode estar associado a defeitos intrínsecos da estrutura, como aferido na seção 4.2, onde foi estimado cerca de 0,25% de defeitos intrínsecos para esta amostra (puro PT), associado ao alargamento dos picos de difração (ver Figura 4.7 (b)), fenômeno que pode induzir uma resposta paramagnética fraca [131].

Nas composições com $x \geq 0,2$, como indica a Figura 4.38 (c), há uma diminuição da competição entre a resposta paramagnética de íons diluídos (observada no aumento de χ próximo a 2 K) com a resposta antiferromagnética dos cristalitos de CoT, ficando evidente apenas a resposta antiferromagnética do CoT devida a presença do pico de T_N .

Passando para uma normalização da susceptibilidade que leve em consideração não apenas a massa (m) de cada composição PCoT mas também seus respectivos pesos moleculares (PM) resultantes, as curvas de $\chi \times T$ então foram normalizadas pelo número de mols (n_m) total do composto PCoT medido ($n_m = m/PM$)_{PCoT}, resultando em uma susceptibilidade com unidades de χ (emu/mol.Oe). Com esta normalização e utilizando ajustes com a lei de Curie-Weiss (Equação 3.31), é possível estimar a constante de Curie de cada amostra e, conseqüentemente, o número total (N) e efetivo (n em porcentagem) de moléculas em regime paramagnético em cada mol de uma determinada amostra, sendo $n = N/N_A$ ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$,

número de Avogadro). Esta estimativa de “n” permite de maneira alternativa às análises feitas com o refinamento Rietveld, estimar as porções de fase do CoT em cada amostra.

A Figura 4.39 exibe a análise feita para a amostra de referência CoT ($x = 1$). Do lado esquerdo se encontra a escala para χ e do lado direito seu inverso ($1/\chi$). Este padrão de exibição se repetirá para as demais amostras em sequência. Através do ajuste com a lei de Curie-Weiss (linha sólida vermelha), admitindo o momento efetivo para os íons de Co^{2+} de $5,3 \mu_B$ [62,132], o valor obtido para a constante de Curie fornecido no ajuste foi de $4,372 \text{ emu.K/mol.Oe}$ e seu θ_{CW} (temperatura Curie-Weiss) da ordem de $-10,8 \text{ K}$ (confirmando a ordem antiferromagnética), em concordância com a literatura [62]. O valor de θ_{CW} fornecido no ajuste é compatível com o estimado através do ajuste linear feito em $1/\chi$ (linha tracejada vermelha).

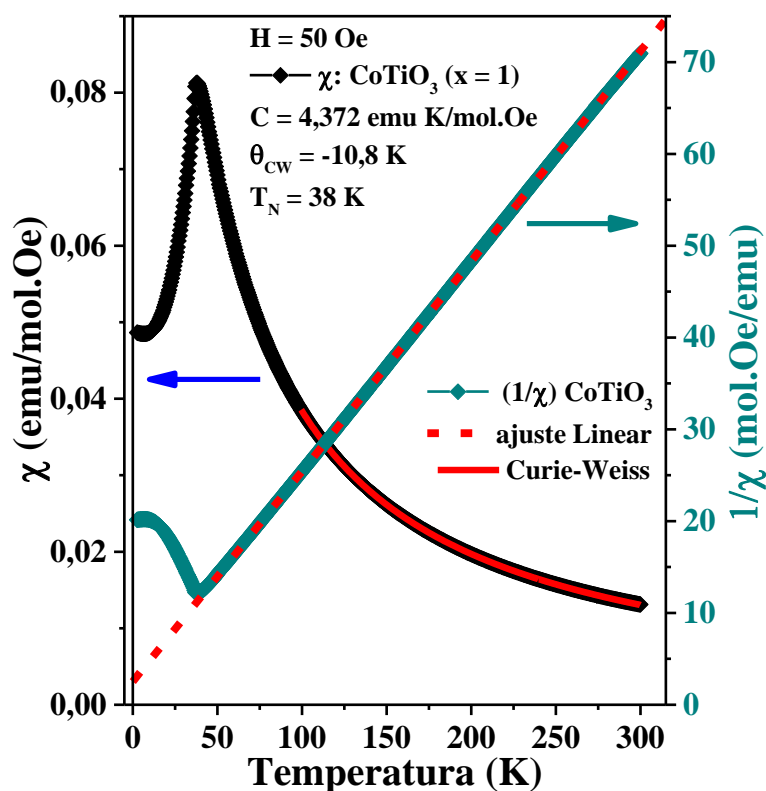


Figura 4.39: Medida da susceptibilidade magnética (escala à esquerda) e representação gráfica de seu inverso (escala à direita) em função da temperatura, no intervalo entre 2 a 300 K para a amostra de CoT ($x = 1$), seguidas de seus respectivos ajustes: com a lei de Curie-Weiss em χ (linha sólida vermelha) e uma reta em $1/\chi$ (linha tracejada vermelha).

Com este valor extraído para a constante de Curie da amostra de CoT puro e, usando a Equação 3.32, foi possível estimar o número total de moléculas ($N \approx 6,02 \cdot 10^{23}$), em cada mol da amostra, que responde de forma paramagnética, ou seja, $N = N_A$, que resulta em $n = 1$, confirmando que após a T_N , acima de 100 K, 100% das moléculas da amostra de CoT estão em regime paramagnético, ou seja, sem interação por parte dos íons de Co^{2+} .

O cálculo de N e n foi aplicado às demais amostras, fixando as mesmas condições de ajuste ($100 \leq T \leq 300$ K). A Figura 4.40 exibe as medidas e os ajustes feitos nas amostras de composição $x = 0,1$, $x = 0,2$, $x = 0,5$ e $x = 0,9$, com valores estimados para a constantes de Curie de 0,028, 0,645, 2,174 e 3,973 emu.K/mol.Oe e valores de θ_{CW} -21,4, -12,6, -11,1 e -10,8 K, respectivamente. Por consequência, os valores estimados de n (porcentagem de CoTiO_3) são de 0,6%, 14,7%, 49,7% e 90,8%, respectivamente.

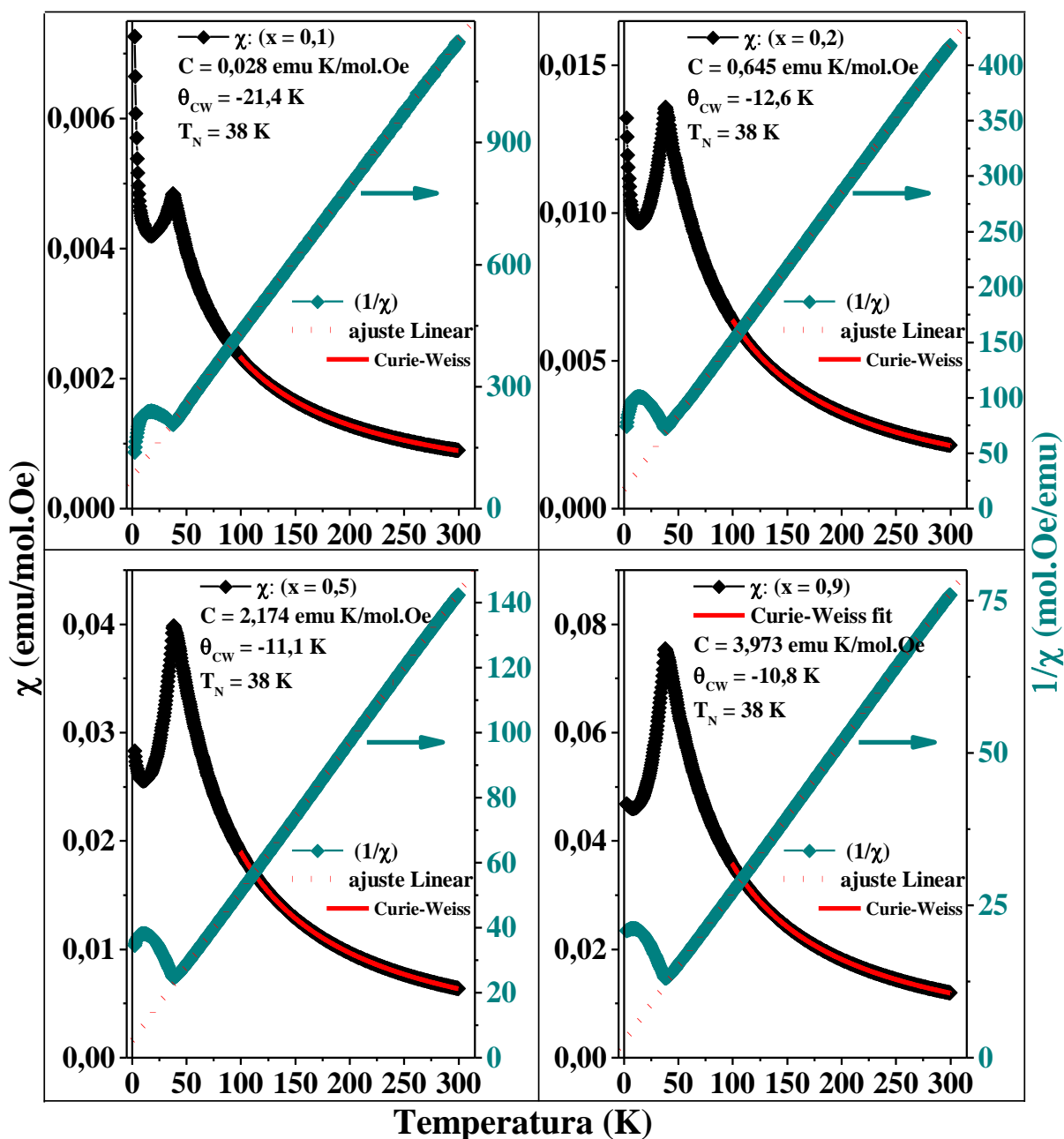


Figura 4.40: Medidas da susceptibilidade magnética (escalas à esquerda) e seu inverso (escalas à direita) em função da temperatura, no intervalo entre 2 a 300 K, para as amostras de PCOT ($x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,5$ e $x = 0,9$), seguidas de seus respectivos ajustes: com a lei de Curie-Weiss em χ (linha sólida vermelha) e uma reta em $1/\chi$ (linha tracejada vermelha).

Quanto às amostras de composição $x = 0,04$ e $x = 0,06$, suas análises estão na Figura 4.41. Como mencionado no início desta seção, estas amostras não exibem um pico referente a T_N do CoTiO_3 e, se comportam como materiais paramagnéticos visto suas constantes de Curie duas ordens de grandeza menor do que o estimado nas amostras com a fase do CoT. No entanto, apenas a amostra de $x = 0,04$ exibe um θ_{CW} quase nulo, que a classifica como um paramagnético quase ideal [113], enquanto o valor de θ_{CW} da ordem de $-5,7$ K na amostra de $x = 0,06$, indica que a rede de PT pode estar no limite de aceitação destes íons de Co^{2+} .

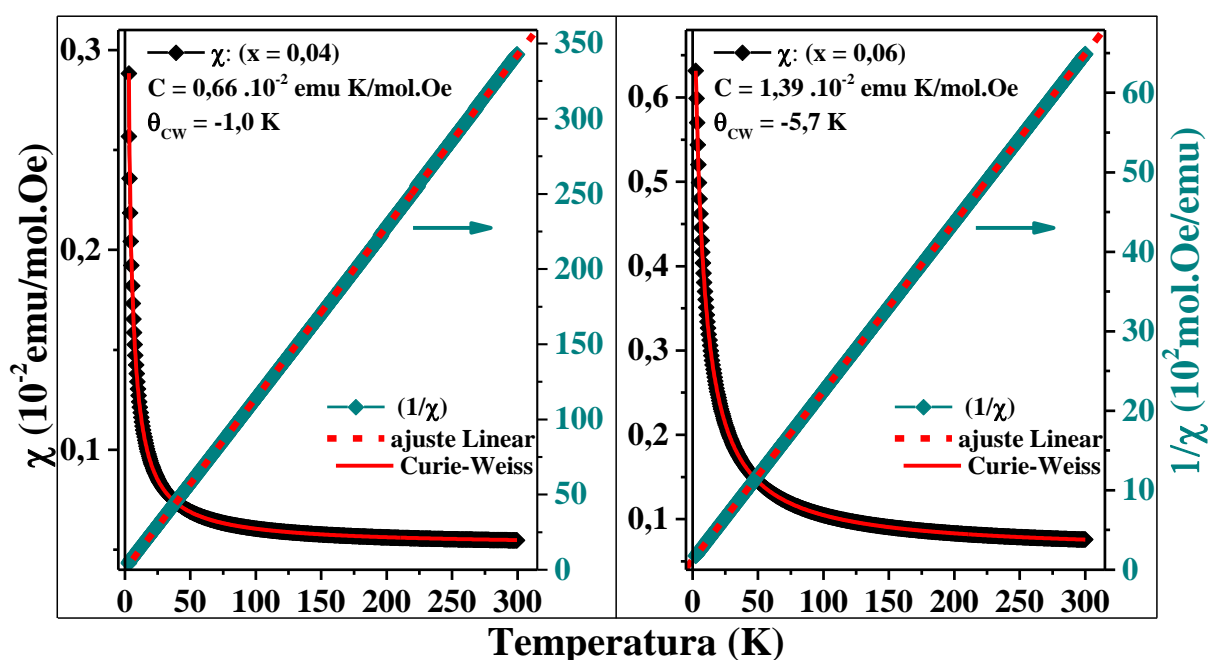


Figura 4.41: Medidas da susceptibilidade magnética (escalas à esquerda) e seu inverso (escalas à direita) em função da temperatura, no intervalo entre 2 a 300 K, para as amostras de PCoT ($x = 0,04$; $x = 0,06$), seguidas de seus respectivos ajustes: com a lei de Curie-Weiss em χ (linha sólida vermelha) e uma reta em $1/\chi$ (linha tracejada vermelha).

A partir destas análises é possível afirmar que os valores de porcentagem estimados para quantidade de CoTiO_3 , em cada amostra, estão de acordo com o calculado no refinamento Rietveld (exibido na Figura 4.6), com exceção da amostra $x = 0,1$ onde a fase de CoT não foi observada por DRX. Os valores de C , N , n e θ_{CW} das amostras medidas estão disponíveis na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores da constante de Curie (C), número total de moléculas de CoTiO_3 em regime paramagnético para cada mol do composto medido (N), número efetivo de moléculas em porcentagem (n) e temperatura de Curie-Weiss (θ_{CW}), extraídos a partir do ajuste com a Lei de Curie-Weiss nas medidas de $\chi \times T$, feitas nas amostras de PCoT ($x = 1$; $x = 0,9$; $x = 0,7$; $x = 0,5$; $x = 0,3$; $x = 0,2$ e $x = 0,1$).

Amostra	C (emu.K/mol.Oe)	N (total/mol)	n (%)	θ_{CW} (K)
x = 1	4,372	$6,02 \cdot 10^{23}$	100	-10,8
x = 0,9	3,973	$5,47 \cdot 10^{23}$	90,8	-10,8
x = 0,7	3,091	$4,26 \cdot 10^{23}$	70,1	-10,1
x = 0,5	2,174	$2,99 \cdot 10^{23}$	49,7	-11,1
x = 0,3	1,196	$1,65 \cdot 10^{23}$	27,3	-11,7
x = 0,2	0,645	$0,89 \cdot 10^{23}$	14,7	-12,6
x = 0,1	0,028	$0,039 \cdot 10^{23}$	0,6	-21,4

Em uma última análise foram feitas medidas de magnetização em função do campo ($M \times H$), no intervalo de campo de -7 a 7 Tesla (1 Tesla = 10 kOe), nas temperaturas de 5 K (antes da T_N) e 300 K (condição ambiente), para verificar as propriedades magnéticas das amostras nestes estados. A Figura 4.42 exibe as medidas de $M \times H$ realizadas nas amostras do PCoT em $T = 5$ K, para as amostras com baixa (a) e alta (b) concentração de Co, entendendo por baixa concentração o limite onde a fase de CoT se formou. Enquanto a Figura 4.43 exibe as mesmas medidas feitas em temperatura ambiente ($T = 300$ K).

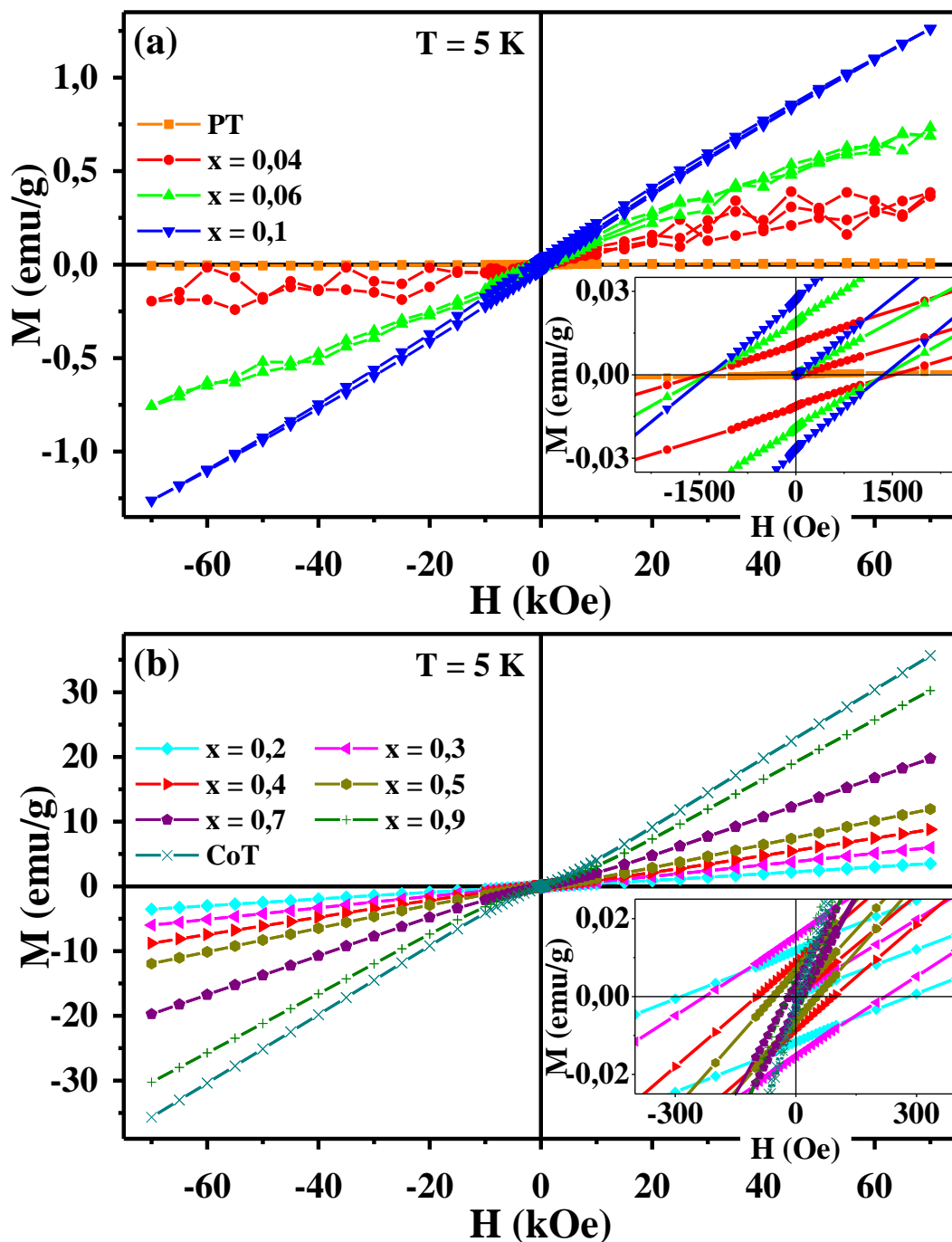


Figura 4.42: Medidas da magnetização em função do campo ($M \times H$), no intervalo de -7 a 7 Tesla, em temperatura de 5 K, com destaques para a região de baixo campo para exibir a presença de M_R e H_C , feitas nas amostras de PCoT em baixa (a) e alta (b) concentração de Co.

As medidas de $M \times H$ em baixa temperatura indicam que há ordem magnética entre os íons de Co^{2+} , observada nas amostras com baixa concentração de Co, uma vez que estas apresentam magnetização remanente (M_R) e principalmente campo coercitivo (H_C) não nulos. Ou seja, esta ordem se estabelece para as amostras onde há íons de Co^{2+} diluídos na matriz de PT, $x < 0,4$, tal como sugere as análises de refinamento Rietveld (Figura 4.6). Com base em trabalhos análogos reportados na literatura [17,133], deve haver interação magnética entre estes

íons resultando em uma resposta ferromagnética fraca (fraca devido a sua origem ser atribuída a íons diluídos que interagem). Enquanto na extremidade oposta (amostras ricas em CoT) os valores de M_R e H_C indicam ser nulos, ou dentro do limite de sensibilidade do sensor SQUID (da ordem de 40 Oe de H_C), como esperado para materiais de ordem antiferromagnética analisados após a T_N [113].

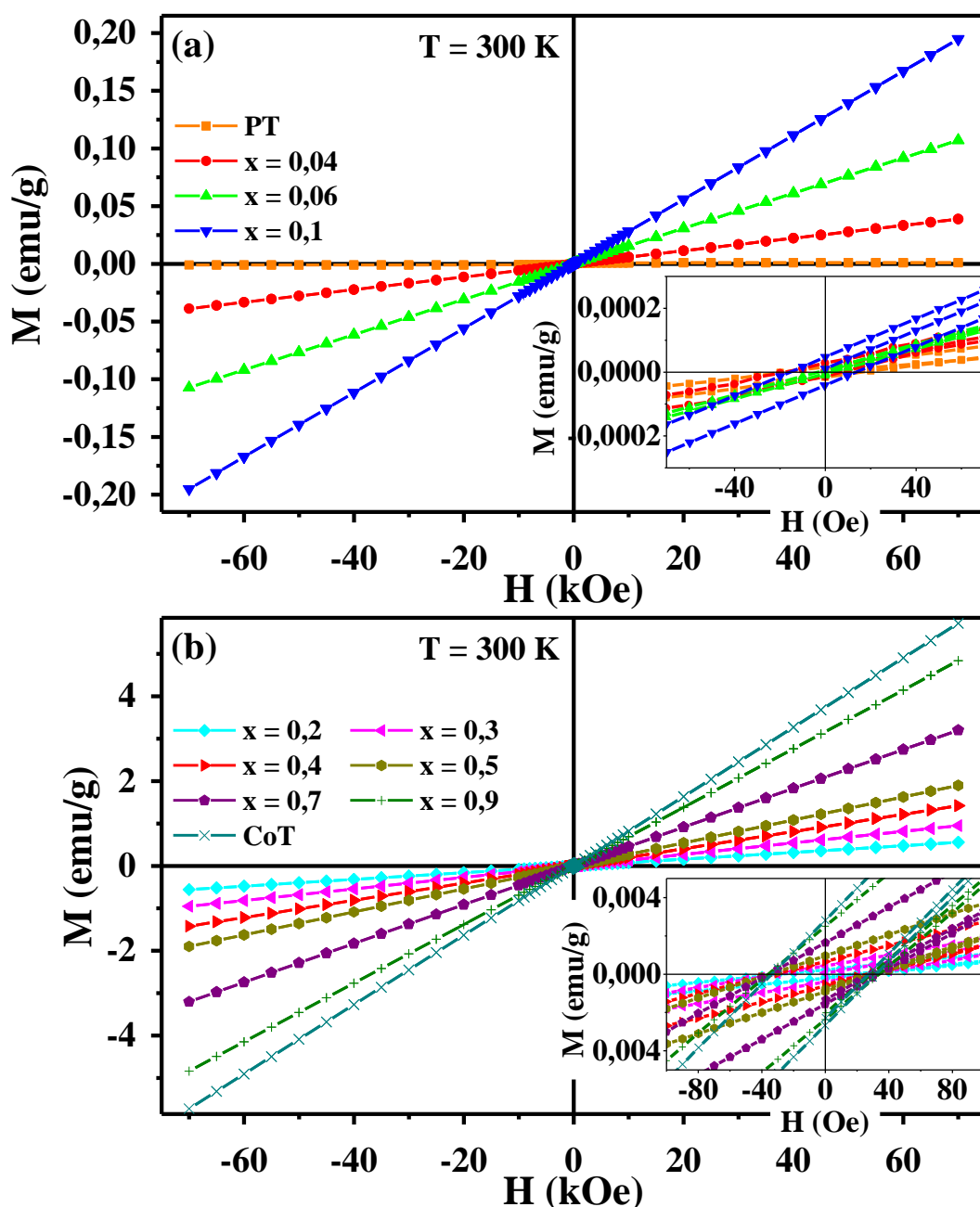


Figura 4.43: Medidas da magnetização em função do campo ($M \times H$), no intervalo de -7 a 7 Tesla em temperatura ambiente ($T = 300$ K), com destaques para a região de baixo campo para destacar os valores de M_R e H_C , feitas nas amostras de PCoT em baixa (a) e alta (b) concentração de Co.

Por outro lado, as medidas de $M \times H$ feitas em temperatura ambiente indicam que não deve haver ordem magnética neste estado (300 K), em nenhuma das amostras, visto que todas

as medidas possuem as características de materiais paramagnéticos, ou seja, um comportamento linear de inclinação positiva da magnetização em função do campo, com valores de M_R e H_C nulos ou H_C abaixo de 40 Oe (entre 18 e 35 Oe). A Figura 4.44 exibe o gráfico com a evolução dos valores de M_R e H_C , em função da concentração de Co, observados em 5 e 300 K.

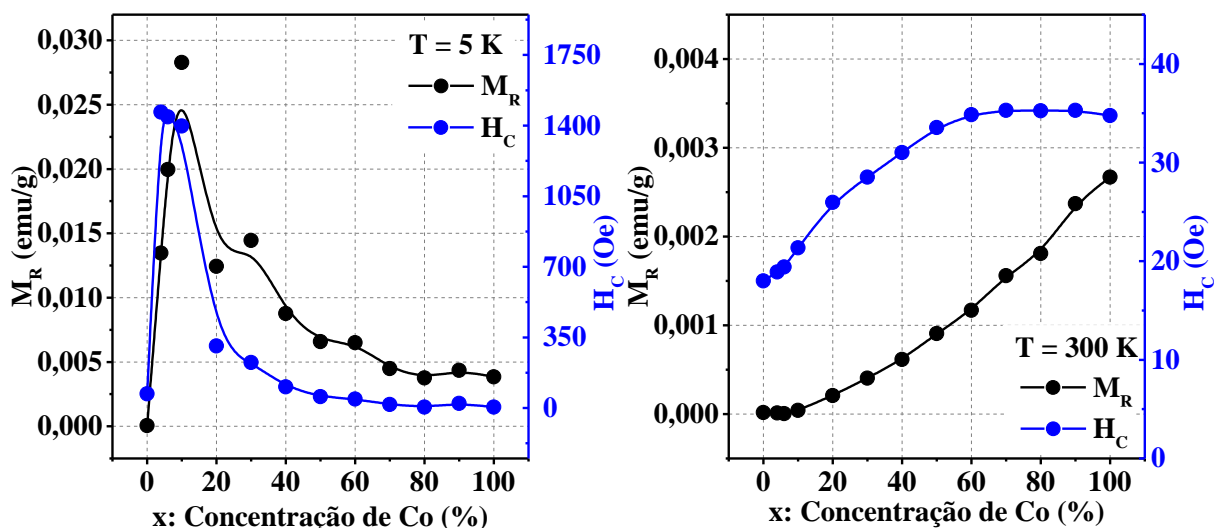


Figura 4.44: Gráficos dos valores de M_R e H_C para as amostras do PCoT, observados nas curvas de $M \times H$, em 5 K (esquerda) e 300 K (direita).

Estas análises indicam que a inserção dos íons magnéticos de Co^{2+} na rede do PT favorece ao surgimento de ordem magnética, análogo a um ferromagnetismo (FM) fraco (baixos M_R e H_C), tal como observado na literatura para outros óxidos semicondutores com íons magnéticos diluídos na estrutura [133], mas apenas em baixa temperatura (5 K). Enquanto em alta temperatura (300 K) a ordem ferromagnética fraca não está presente, ou está no limite de detecção do sensor SQUID em termos dos valores de H_C registrados, restando apenas um comportamento paramagnético, diferentemente de outros materiais análogos baseados em PT encontrados na literatura onde foi reportada a ordem FM mesmo em temperatura ambiente [17]. Este fato pode estar atrelado as condições de síntese, de forma que esta análise abre um precedente para a tentativa de redução de tamanhos de partículas, bem como a síntese de novas concentrações de Co, ainda mais baixas que as menores apresentadas neste trabalho.

CONCLUSÕES

De maneira sucinta é possível afirmar que os objetivos listados para o presente trabalho foram alcançados. O método da reação do Estado Sólido, conduzido com o auxílio de um moinho vibratório, viabilizou a obtenção de amostras do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), do puro PbTiO_3 ($x = 0$) ao puro CoTiO_3 ($x = 1$), com alto grau de cristalinidade, tamanhos de partículas da ordem de poucas centenas de nanômetros e sem a formação de fases espúrias, ou seja, amostras apenas com fases de PT e/ou CoT.

Através das análises de DRX via refinamento Rietveld, foi possível quantificar e ter um controle das fases formadas, além de determinar os valores de parâmetros de rede em função da substituição de Pb por Co, para uma análise quantitativa dos efeitos desta substituição na estrutura cristalina. Estas análises sugeriram um limite de aceitação de Co na matriz de PT, sem que se iniciasse a formação de CoT, para valores de $x < 0,2$, amostra na qual foi observado o maior nível de deformação da fase tetragonal do PT, ao passo que indicaram a formação de compostos PT-CoT para $x \geq 0,2$, com diminuição da quantidade de Co diluída na matriz de PT até a composição $x = 0,5$.

Através de experimentos de espectroscopia Raman em função da temperatura ou da pressão em amostras do PCoT, foi possível estimar os valores de temperatura (T_C) ou pressão (P_C) de transição, nos quais o arranjo cristalino tetragonal-ferroelétrico do PT transita para um arranjo cúbico-paraelétrico, e, observar o efeito da substituição de Pb por Co nestes valores. Exibindo no intervalo de composições entre $0,3 \leq x \leq 0,5$ os maiores efeitos, com a redução de T_C de 763 K, estimada para o PT ($x = 0$), para aproximadamente 720 K em $x = 0,4$. O mesmo foi observado para a P_C que reduziu de 11,8 GPa ($x = 0$) para aproximadamente 9 GPa (em $x = 0,3$).

Os experimentos de DRX em função da pressão em amostras do PCoT confirmaram a redução nos valores de P_C , em concordância com as estimativas fornecidas por espectroscopia Raman. Além disso, forneceram valores para a compressibilidade (β) e para o módulo volumétrico (B_0), confirmando que a fase de PT formada nas amostras de PCoT sofreu um processo de diminuição em sua dureza (redução em B_0), onde B_0 passou de 103 GPa em $x = 0$ para aproximadamente 84 GPa em $x = 0,5$, ou seja, a fase de PT mostrou-se mais compressível com a substituição.

Ainda em relação a substituição de Pb por Co, medidas de absorção óptica na região de comprimento de onda UV-Vis mostraram que esta substituição produziu uma diminuição no gap de energia (E_{gap}), tendo fornecido um E_{gap} de 3,1 eV para o puro PT ($x = 0$) e de 2,6 eV para o puro CoT ($x = 1$), sendo que para $x = 0,1$ os espectros indicaram a maior redução em E_{gap} , com 2,5 eV.

Por fim, as análises das propriedades magnéticas no PCoT forneceram resultados bastante úteis para entender o processo de formação das fases cristalinas, uma vez que foi possível confirmar a formação da fase de CoT a partir de $x = 0,1$ (10% de Co), por meio da observação da T_N (em 38 K), típica de materiais antiferromagnéticos. As medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura forneceram valores para a constante de Curie que consequentemente confirmaram a quantidade de fase de CoT presente em cada amostra. Por outro lado, as medidas de magnetização em função da temperatura indicaram que pode haver um comportamento típico de ferromagnéticos fracos para as amostras com quantidades de Co diluídos na matriz de PT ($x < 0,4$), visto pela presença de campo coercitivo da ordem de até 1500 Oe em $T = 5$ K.

O uso de técnicas distintas, baseadas em propriedades físicas distintas, mostrou-se importante para a confirmação das análises acerca dos efeitos da substituição de Pb por Co, confirmando um máximo de desordem para as amostras no intervalo $x \leq 0,5$. Com destaque para a magnetometria com sensor SQUID, que permitiu a observação da fase de CoT a partir de 10% de Co, mostrando que há uma complementariedade entre as análises fornecidas por cada técnica.

De maneira geral, o processo de substituição de Pb por Co, mostrou-se bastante interessante ao produzir mudanças nas propriedades estruturais, ópticas e magnéticas, resultando em comportamentos inesperados para materiais bastante conhecidos e explorados como o titanato de chumbo puro, ou mesmo o titanato de cobalto puro. Essa possibilidade de controle das propriedades físicas de um material é importante tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico, pois permite talhar as propriedades adequadamente para usos específicos.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Manoharan, Research on the frontiers of materials science: The impact of nanotechnology on new material development, *Technol. Soc.* 30 (2008) 401–404. doi:10.1016/j.techsoc.2008.04.016.
- [2] A. Jayaraman, Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations, *Rev. Mod. Phys.* 55 (1983) 65–108. doi:10.1103/RevModPhys.55.65.
- [3] C. Suryanarayana, Mechanical Alloying and Milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [4] M.G.N. C. Barry Carter, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, 2nd ed., Springer-Verlag New York, 2013. <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=388c680b9d012215c485a32250379d9f>.
- [5] K.Y.A. Lin, T.Y. Lin, Y.C. Lu, J.T. Lin, Y.F. Lin, Electrospun nanofiber of cobalt titanate perovskite as an enhanced heterogeneous catalyst for activating peroxy monosulfate in water, *Chem. Eng. Sci.* 168 (2017) 372–379. doi:10.1016/j.ces.2017.05.013.
- [6] M.Q. Cai, Y. Zheng, B. Wang, G.W. Yang, Nanosize confinement induced enhancement of spontaneous polarization in a ferroelectric nanowire, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 232901. doi:10.1063/1.3271175.
- [7] M. Nishide, T. Katoda, H. Funakubo, K. Nishida, Evaluation of strain components in PbTiO₃ thin films by micro-Raman spectroscopy, *J. Ceram. Soc. JAPAN.* 126 (2018) 936–939. doi:10.2109/jcersj2.18149.
- [8] X. Li, Z. Huang, L. Zhang, D. Guo, Hydrothermal Synthesis of PbTiO₃ Nanocrystals with a pH-Adjusting Agent of Ammonia Solution, *Electron. Mater. Lett.* 14 (2018) 610–615. doi:10.1007/s13391-018-0070-x.
- [9] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Second ed., John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [10] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Taylor & Francis, 2000. <https://books.google.com.br/books?id=eKUnQrTy-S0C>.
- [11] R.E. Newnham, *Structure-Property Relations*, First Edit, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1975. doi:10.1007/978-3-642-50017-6.
- [12] J.J. STICKLER, S. KERN, A. WOLD, G.S. HELLER, Magnetic Resonance and Susceptibility of Several Ilmenite Powders, *Phys. Rev.* 164 (1967) 765–767. doi:10.1103/PhysRev.164.765.
- [13] P. Knutsson, C. Linderholm, Characterization of ilmenite used as oxygen carrier in a 100 kW chemical-looping combustor for solid fuels, *Appl. Energy.* 157 (2015) 368–373. doi:10.1016/j.apenergy.2015.05.122.
- [14] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, Fourth ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. doi:10.1007/978-3-540-93804-0.
- [15] H. Hosono, D.C. Paine, D. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors*, First edit, Springer US, 2010. doi:10.1007/978-1-4419-1638-9.
- [16] H.S. Bhatti, S.T. Hussain, F.A. Khan, S. Hussain, Synthesis and Induced Multiferroicity of Perovskite PbTiO₃; A review, *Appl. Surf. Sci.* 367 (2016) 291–306. doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.164.
- [17] W. Zhou, H. Deng, L. Yu, P. Yang, J. Chu, Magnetism switching and band-gap

- narrowing in Ni-doped PbTiO₃ thin films, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 194102. doi:10.1063/1.4921459.
- [18] R.C. da Costa, ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO COMPOSTO Ni_xPb_{1-x}TiO₃: COMPÓSITO VERSUS SOLUÇÃO SÓLIDA, Universidade Federal de São Carlos, 2017. <https://www.escavador.com/sobre/1746655/renilton-correia-da-costa>.
- [19] V.M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, *Sci. Nat.* 14 (1926) 477–485. doi:10.1007/BF01507527.
- [20] M.E. Lines, A.M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, First edit, Clarendon Press - OXFORD, 1977. <http://www.oxfordscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001/acprof-9780198507789>.
- [21] R.J. Nelmes, W.F. Kuhs, The crystal structure of tetragonal PbTiO₃ at room temperature and at 700 K, *Solid State Commun.* 54 (1985) 721–723. doi:10.1016/0038-1098(85)90595-2.
- [22] A. Sani, M. Hanfland, D. Levy, The equation of state of PbTiO₃ up to 37 GPa: a synchrotron x-ray powder diffraction study, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 10601. <http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=44/a=340>.
- [23] A. Sani, M. Hanfland, D. Levy, Pressure and Temperature Dependence of the Ferroelectric–Paraelectric Phase Transition in PbTiO₃, *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 446–452. doi:10.1006/jssc.2002.9653.
- [24] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. doi:10.1107/S0021889811038970.
- [25] G. Burns, B.A. Scott, RAMAN STUDIES OF UNDERDAMPED SOFT MODES IN PbTiO₃, *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970) 167–170. doi:10.1103/PhysRevLett.25.167.
- [26] Y.I. Yuzyuk, Raman Scattering Spectra of Ceramics, Films, and Superlattices of Ferroelectric Perovskites: A Review, *Phys. Solid State.* 54 (2012) 1026–1059. doi:10.1134/S1063783412050502.
- [27] J.A. Sanjurjo, E. López-Cruz, G. Burns, High-pressure Raman study of zone-center phonons in PbTiO₃, *Phys. Rev. B.* 28 (1983) 7260–7268. doi:10.1103/PhysRevB.28.7260.
- [28] Y. Kuroiwa, Y. Terado, S.J. Kim, A. Sawada, Y. Yamamura, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, M. Takata, High-energy SR powder diffraction evidence of multisite disorder of Pb atom in cubic phase of PbZr_{1-x}Ti_xO₃, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 7151–7155. doi:10.1143/JJAP.44.7151.
- [29] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics*, Second edi, John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [30] M.A.C. Machado, Estudo por Espalhamento Raman de Efeitos Anarmônicos e Transição de Fase do PbTiO₃: Sm³⁺ Induzidos por Pressão Hidrostática e Variação de Temperatura, Universidade Federal de São Carlos, 2007. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/4898>.
- [31] E.C.S. Tavares, P.S. Pizani, J.A. Eiras, Short-range disorder in lanthanum-doped lead titanate ceramics probed by Raman scattering, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 897–899. doi:10.1063/1.120929.
- [32] R.C. Costa, T.A. Toledo, J.W.M. Espinosa, P.S. Pizani, Atomic substitution effects on the structural and vibrational properties of Ni_xPb_{1-x}TiO₃: X-ray diffraction and Raman scattering investigations, *AIP Adv.* 5 (2015) 077113. doi:10.1063/1.4926586.
- [33] J.D. Freire, R.S. Katiyar, Lattice dynamics of crystals with tetragonal BaTiO₃ structure, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 2074–2085. doi:10.1103/PhysRevB.37.2074.
- [34] E. Erdem, H.C. Semmelhack, R. Böttcher, H. Rumpf, J. Banys, A. Matthes, H.J. Gläsel, D. Hirsch, E. Hartmann, Study of the tetragonal-to-cubic phase transition in PbTiO₃

- nanopowders, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (2006) 3861–3874. doi:10.1088/0953-8984/18/15/028.
- [35] J. Meng, G. Zou, Y. Ma, X. Wang, M. Zhao, Temperature-induced phase transition and morphotropic phase boundary in the nanocrystalline $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ system, *J. Phys. Condens. Matter.* 6 (1994) 6549–6556. doi:10.1088/0953-8984/6/32/016.
- [36] F.M. Pontes, L.S. Santos, S.R. Rissato, D.S.L. Pontes, E. Longo, E.R. Leite, S.C. Neto, A.J. Chiquito, P.S. Pizani, Leakage current, ferroelectric and structural properties in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ thin films prepared by chemical route, *J. Phys. Chem. Solids.* 69 (2008) 2796–2803. doi:10.1016/j.jpcs.2008.07.006.
- [37] E. Longo, E.C. Paris, P.S. Pizani, S.R. De Lázaro, P.R. De Lucena, J.A. Varela, Reply to “comment on” $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solution ($x=0.0, 0.25, 0.50, \text{ and } 0.75$): A theoretical and experimental approach”, *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 056101. doi:10.1103/PhysRevB.81.056101.
- [38] M. Kumar, K.L. Yadav, Observation of room temperature magnetoelectric coupling in a Ni substituted $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ system, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 076107. doi:10.1063/1.2785007.
- [39] B. Deka, S. Ravi, Study of impedance spectroscopy and electric modulus of $\text{PbTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.3$) compounds, *J. Alloys Compd.* 720 (2017) 589–598. doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.295.
- [40] R.C. Lima, J.W.M. Espinosa, M.F.C. Gurgel, E.C. Paris, E.R. Leite, M.R. Joya, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, Photoluminescence in disordered Sm-doped PbTiO_3 : Experimental and theoretical approach, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 034917. doi:10.1063/1.2230122.
- [41] E.R. Leite, F.M. Pontes, E.C. Paris, C.A. Paskocimas, E.J.H. Lee, E. Longo, P.S. Pizani, J.A. Varela, V. Mastelaro, Amorphous Lead Titanate: a New Wide-band Gap Semiconductor with Photoluminescence at Room Temperature, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 10 (2000) 235–240. doi:10.1002/1099-0712(200011/12)10:6<235::AID-AMO409>3.0.CO;2-6.
- [42] P. Niu, J. Yan, D. Meng, The effects of N-doping and oxygen vacancy on the electronic structure and conductivity of PbTiO_3 , *J. Semicond.* 36 (2015) 043004. doi:10.1088/1674-4926/36/4/043004.
- [43] J. Lappalainen, J. Frantti, J. Hiltunen, V. Lantto, M. Kakihana, Stress and film thickness effects on the optical properties of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films, *Ferroelectrics.* 335 (2006) 149–158. doi:10.1080/00150190600689720.
- [44] G.H. Jaffari, M. Bilal, J. Ur Rahman, S. Lee, Formation of multiferroic $\text{PbTiO}_3/\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ composite by exceeding the solubility limit of Fe in PbTiO_3 , *Phys. B Condens. Matter.* 520 (2017) 139–147. doi:10.1016/j.physb.2017.06.035.
- [45] R.C. da Costa, J.E. Rodrigues, A.J. Gualdi, T.R. Cunha, A.D. Rodrigues, P.W. Marques, A.C. Hernandez, P.S. Pizani, Dielectric and Magnetic Properties of $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ Solid Solution and Composite: Coexistence of Ferroelectric and Antiferromagnetic Order, *J. Alloys Compd.* 739 (2018) 600–606. doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.273.
- [46] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology, *Mater. Res. Innov.* 4 (2000) 3–26. doi:10.1007/s100190000062.
- [47] K. KIDOH, K. TANAKA, F. MARUMO, H. TAKEI, Electron Density Distribution in an Ilmenite-Type Crystal of Cobalt(II) Titanium(IV) Trioxide, *Acta Cryst.* 40 (1984) 92–96. doi:10.1107/S0108768184001804.
- [48] Y.K. Sharma, M. Kharkwal, S. Uma, R. Nagarajan, Synthesis and characterization of titanates of the formula MTiO_3 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Cd) by co-precipitation of mixed metal oxalates, *Polyhedron.* 28 (2009) 579–585. doi:10.1016/j.poly.2008.11.056.
- [49] Y. Inaguma, A. Aimi, Y. Shirako, D. Sakurai, D. Mori, H. Kojitani, M. Akaogi, M.

- Nakayama, High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Phase Stability Relations of a LiNbO-Type Polar Titanate ZnTiO and Its Reinforced Polarity by the Second-Order Jahn-Teller Effect, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 2748–2756. doi:10.1021/ja408931v.
- [50] E.S. Kim, C.J. Jeon, Microwave dielectric properties of ATiO₃ (A = Ni, Mg, Co, Mn) ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 341–346. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.017.
- [51] B.A. Wechsler, C.T. Prewitt, Crystal structure of ilmenite (FeTiO₃) at high temperature and at high pressure., *Am. Mineral.* 69 (1984) 176–185.
- [52] Ilmenite Mineral Data, Mineral Database. (2012). <http://www.webmineral.com/data/Ilmenite.shtml#.XBE3R1VKiUk> (accessed December 12, 2018).
- [53] M.I. Baraton, G. Busca, M.C. Prieto, G. Ricchiardi, V.S. Escribano, On the Vibrational Spectra and Structure of FeCrO₃ and of the Ilmenite-Type Compounds CoTiO₃ and NiTiO₃, Vol. 6. 112 (1994) 9–14. doi:10.1006/jssc.1994.1256.
- [54] G. Busca, G. Ramis, J.M.G. Amores, V.S. Escribano, P. Piaggio, FT Raman and FTIR studies of titanias and metatitanate powders, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 3181–3190. doi:10.1039/FT9949003181.
- [55] J.E. Rodrigues, M.M. Ferrer, T.R. Cunha, R.C. Costa, J.R. Sambrano, A.D. Rodrigues, P.S. Pizani, First-principles calculations and Raman scattering evidence for local symmetry lowering in rhombohedral ilmenite: temperature- and pressure-dependent studies, *J. Phys. Condens. Matter.* 30 (2018) 485401. doi:10.1088/1361-648X/aae803.
- [56] M. Siemons, U. Simon, Gas sensing properties of volume-doped CoTiO₃ synthesized via polyol method, *Sens. Actuators, B.* 126 (2007) 595–603. doi:10.1016/j.snb.2007.04.009.
- [57] J. Lu, Y. Jiang, Y. Zhang, J. Huang, Z. Xu, Preparation of gas sensing CoTiO₃ nanocrystallites using EDTA as the chelating agent in a sol – gel process, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3714–3721. doi:10.1016/j.ceramint.2014.11.044.
- [58] M. Mosleh, Novel synthesis and characterization of cobalt titanate nanoparticles: investigation of capping agents effect and its photocatalyst application, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 2421–2426. doi:10.1007/s10854-016-5813-6.
- [59] M.W. Li, X.M. Gao, Y.L. Hou, C.Y. Wang, Characterization of CoTiO₃ Nanocrystallites Prepared by Homogeneous Precipitation Method, *J. NANO- Electron. Phys.* 5 (2013) 03022. doi:http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/31954.
- [60] M.K. Yadav, A. V. Kothari, V.K. Gupta, Preparation and characterization of bi- and trimetallic titanium based oxides, *Dye. Pigment.* 89 (2011) 149–154. doi:10.1016/j.dyepig.2010.10.004.
- [61] J.K. Harada, L. Balhorn, J. Hazi, M.C. Kemei, R. Seshadri, Magnetodielectric coupling in the ilmenites MTiO₃ (M = Co , Ni), *Phys. Rev. B.* 93 (2016) 104404. doi:10.1103/PhysRevB.93.104404.
- [62] R.E. Newnham, J.H. Fang, R.P. Santoro, Crystal structure and magnetic properties of CoTiO₃, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 240–242. doi:10.1107/S0365110X64000615.
- [63] P. Taylor, M. Enhessari, A. Parviz, K. Ozaee, E. Karamali, Magnetic properties and heat capacity of CoTiO₃ nanopowders prepared by stearic acid gel method, *J. Exp. Nanosci.* 5 (2010) 61–68. doi:10.1080/17458080903260936.
- [64] B.B. He, Two-Dimensional X-Ray Diffraction, first edit, John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [65] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edi, Springer US, Boston, MA, 2009. doi:10.1007/978-0-387-09579-0.
- [66] G. Will, Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data, Springer Berlin

- Heidelberg, 2006. <https://books.google.com.br/books?id=YApPPYToVjkC>.
- [67] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Second edi, Addison-Wesley Publishing Company, 1978. <https://books.google.com.br/books?id=WpxpAAAAMAAJ>.
- [68] C. V. Raman, A New Type of Secondary Radiation, *Nature*. 121 (1928) 501–502. doi:10.1038/121501c0.
- [69] A. Smekal, *Zuschriften und vorläufige Mitteilungen - Zur Quantentheorie der Dispersion*, *Naturwissenschaften*. 11 (1923) 873–875. doi:10.1007/BF01576902.
- [70] A. de Giovani Rodrigues, *Interação plasmon-fônon LO em superredes semicondutoras*, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [71] G.D. ACHENBACH, W.J. JAMES, R. GERSON, Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (1967) 437–437. doi:10.1111/j.1151-2916.1967.tb15153.x.
- [72] R.E. Eitel, C.A. Randall, T.R. Shrout, S.E. Park, Preparation and characterization of high temperature perovskite ferroelectrics in the solid-solution (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 2099–2104. doi:10.1143/JJAP.41.2099.
- [73] Y. Wu, P. Yang, Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 3165–3166. doi:10.1021/ja0059084.
- [74] I.M. Costa, Y.N. Colmenares, P.S. Pizani, E.R. Leite, A.J. Chiquito, Sb doping of VLS synthesized SnO₂ nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 695 (2018) 125–130. doi:10.1016/j.cplett.2018.02.014.
- [75] D.H. Lowndes, D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, D.P. Norton, C.M. Rouleau, Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition, *Science* (80-.). 273 (1996) 898–903. doi:10.1126/science.273.5277.898.
- [76] A.Y. Cho, J.R. Arthur, Molecular Beam Epitaxy, *Prog. Solid State Chem.* 10 (1975) 157–191. doi:10.1016/0079-6786(75)90005-9.
- [77] D. Segal, T. Aea, F. Culham, U.K. Ox, Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1297–1305. doi:10.1039/A700881C.
- [78] J.-H. Zeng, J. Su, Z.-H. Li, R.-X. Yan, Y.-D. Li, Synthesis and Upconversion Luminescence of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb, Er³⁺ Phosphors of Controlled Size and Morphology, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2119–2123. doi:10.1002/adma.200402046.
- [79] T.R. Cunha, A.D. Rodrigues, J.E. Rodrigues, R.C. da Costa, T.A. Toledo, P.S. Pizani, Combining XRD and Raman spectroscopy techniques to probe the solid solution and composite forms of Pb_{1-x}CoxTiO₃ systems, *Mater. Res. Bull.* 107 (2018) 462–467. doi:10.1016/j.materresbull.2018.08.007.
- [80] R.C. de Carvalho, C.A. Fortulan, Projeto de um mini moinho vibratório auxiliado por técnicas de metodologia de projeto, *Minerva*. 3 (2007) 235–244. doi:10.11606/D.18.2007.tde-19012011-140304.
- [81] A. Udornporn, S. Ananta, Effect of calcination condition on phase formation and particle size of lead titanate powders synthesized by the solid-state reaction, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1154–1159. doi:10.1016/j.matlet.2003.08.028.
- [82] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [83] H.M. RIETVELD, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Cryst.* 22 (1967) 151–152. doi:10.1107/S0365110X67000234.
- [84] R.A. Young, *The Rietveld Method*, 1st ed., International Union of Crystallography, 1993. <https://books.google.com.br/books?id=P4EvAQAAIAAJ>.
- [85] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004.
- [86] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from A1203, *October*. 20 (1987) 79–83.

- doi:10.1107/s0021889887087090.
- [87] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, Second edn, John Wiley, NY, 1974. <https://www.wiley.com/en-us/X+Ray+Diffraction+Procedures%3A+For+Polycrystalline+and+Amorphous+Materials%2C+2nd+Edition-p-9780471493693>.
- [88] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36–50. doi:10.1107/S0021889898009856.
- [89] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, Gsas, Gen. Struct. Anal. Syst. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mex. (1994).
- [90] B.H. Toby, EXPGUI, A Graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 210–213. doi:10.1107/S0021889801002242.
- [91] L. Bleicher, J.M. Sasaki, C.O. Paiva-Santos, Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS, *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 1189.
- [92] W. Paszkowicz, High-pressure powder X-ray diffraction at the turn of the century, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 198 (2002) 142–182. doi:10.1016/S0168-583X(02)01129-1.
- [93] T. A. de Toledo, R. R. F. Bento, T. R. Cunha, P. S. Pizani, High pressure and temperature effects on the molecular crystal 2-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole, *J. Raman Spectrosc.* 49 (2018) 1713–1721. doi:10.1002/jrs.5451.
- [94] H.K. Mao, R.J. Hemley, New windows on the Earth's deep interior, *Rev. Miner.* 37 (1998) 1–32.
- [95] R. Boehler, Temperatures in the Earth's core from melting-point measurements of iron at high static pressures, *Nature.* 363 (1993) 534–536. doi:10.1038/363534a0.
- [96] S. Klotz, J.C. Chervin, P. Munsch, G. Le Marchand, Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 075413. doi:10.1088/0022-3727/42/7/075413.
- [97] A.P. Hammersley, S.O. Svensson, A. Thompson, H. Graafsma, Å. Kwick, J.P. Moy, Calibration and correction of distortions in two-dimensional detector systems, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 2729–2733. doi:10.1063/1.1145618.
- [98] R.J. Angel, Equations of State, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 41 (2000) 35–59. doi:10.2138/rmg.2000.41.2.
- [99] F. Birch, Finite Strain Isotherm and Velocities for Single-Crystal and Polycrystalline NaCl at High Pressures and 300K, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257–1268. doi:10.1029/JB083iB03p01257.
- [100] B.J. Skinner, SECTION 6: THERMAL EXPANSION, in: J. Clark Sydney P. (Ed.), *Handb. Phys. Constants*, Geological Society of America, 1966. doi:10.1130/MEM97.
- [101] F. Birch, SECTION 7: COMPRESSIBILITY; ELASTIC CONSTANTS (See also Section 9), in: J. Clark Sydney P. (Ed.), *Handb. Phys. Constants*, Geological Society of America, 1966. doi:10.1130/MEM97.
- [102] M. Hebbache, First-principles calculations of the bulk modulus of diamond, *Solid State Commun.* 110 (1999) 559–564. doi:10.1016/S0038-1098(99)00122-2.
- [103] H.P. Soon, H. Taniguchi, Y. Fujii, M. Itoh, M. Tachibana, Direct observation of the soft mode in the paraelectric phase of PbTiO₃ by confocal micro-Raman scattering, *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 172103. doi:10.1103/PhysRevB.78.172103.
- [104] G. Gouadec, P. Colomban, Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 1–56. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001.
- [105] M. Balkanski, R.F. Wallis, E. Haro, Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon, *Phys. Rev. B.* 28 (1983) 1928–1934. doi:10.1103/PhysRevB.28.1928.
- [106] A.D. Chijioke, W.J. Nellis, A. Soldatov, I.F. Silvera, The ruby pressure standard to 150

- GPa, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 114905. doi:10.1063/1.2135877.
- [107] C. V. Raman, T.M.K. Nedungadi, The alpha beta transformation of quartz, *Nature*. 145 (1940) 147–147.
- [108] R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller, On the Polar Vibrations of Alkali Halides, *Phys. Rev.* 59 (1941) 673–676. doi:10.1103/PhysRev.59.673.
- [109] W. Cochran, Crystal stability and the theory of ferroelectricity, *Adv. Phys.* 9 (1960) 387–423. doi:10.1080/00018736000101229.
- [110] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, Eighth edi, LTC, 2006.
- [111] S.M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Second Edi, Editora Livraria da Física, 2004.
- [112] D.L. Wood, J. Tauc, Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Phys. Rev. B.* 5 (1972) 3144–3151. doi:10.1103/PhysRevB.5.3144.
- [113] B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Second edi, Wiley, 2009. <https://books.google.com.br/books?id=ixAe4qIGEmwC>.
- [114] R.C. Costa, A.D. Rodrigues, T.R. Cunha, J.W.M. Espinosa, P.S. Pizani, Raman scattering and phonon anharmonicity as a tool for assisting TiO₂-based ceramics synthesis, *Ceram. Int.* 43 (2017) 116–120. doi:10.1016/j.ceramint.2016.09.119.
- [115] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods.* 9 (2012) 671–675. doi:10.1038/nmeth.2089.
- [116] R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [117] L.M. Oanh, D.B. Do, N.D. Phu, N.T.P. Mai, N. Van Minh, Influence of Mn Doping on the Structure, Optical and Magnetic Properties of PbTiO₃ Material, *IEEE Trans. Magn.* 50 (2014) 2502004. doi:10.1109/TMAG.2013.2297516.
- [118] R.C. da Costa, A.D. Rodrigues, P.S. Pizani, Phase mixture, solid solution or composite: Raman scattering analyses of Ni_xPb_{1-x}TiO₃ and (NiTiO₃)_x + (PbTiO₃)_{1-x}, *J. Alloys Compd.* 697 (2017) 68–71. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.145.
- [119] V. V. Lemanov, E.P. Smirnova, E.A. Tarakanov, Ferroelectric properties of SrTiO₃-PbTiO₃ solid solutions, *Phys. Solid State.* 39 (1997) 628–631. doi:10.1134/1.1129917.
- [120] P.M. Vilarinho, L. Zhou, M. Pöckl, N. Marques, J.L. Baptista, Dielectric Properties of Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-PbTiO₃ Solid-Solution Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1149–1152. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01346.x.
- [121] M.L. Calzada, I. Bretos, R. Jiménez, J. Ricote, J. Mendiola, X-ray characterisation of chemical solution deposited PbTiO₃ films with high Ca doping, *Thin Solid Films.* 450 (2004) 211–215. doi:10.1016/j.tsf.2003.10.076.
- [122] C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 031101. doi:10.1063/1.2836410.
- [123] V.R. Mastelaro, A. Mesquita, P.P. Neves, A. Michalowicz, M. Bounif, P.S. Pizani, M.R. Joya, J.A. Eiras, Short-range structure of Pb_{1-x}Ba_xZr_{0.65}Ti_{0.35}O₃ ceramic compounds probed by XAS and Raman scattering techniques, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 033508. doi:10.1063/1.3073942.
- [124] P. Janolin, P. Bouvier, J. Kreisel, P.A. Thomas, I.A. Kornev, L. Bellaiche, W. Crichton, M. Hanfland, B. Dkhil, High-Pressure Effect on PbTiO₃: An Investigation by Raman and X-Ray Scattering up to 63 GPa, *PRL.* 101 (2008) 237601. doi:10.1103/PhysRevLett.101.237601.
- [125] A. Basu, A. Chandra, A.K. Tyagi, G.D. Mukherjee, Reappearance of ferroelectric soft modes in the paraelectric phase of Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ at high pressures: Raman and x-ray diffraction studies, *J. Phys. Condens. Matter.* 24 (2012) 115404. doi:10.1088/0953-

- 8984/24/11/115404.
- [126] Y.H. Ko, K.J. Kim, K.H. Cho, C.E. Seo, X-ray diffraction measurement and equation of state for piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x = 0.1-0.8$) under static compression, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 1024–1030. doi:10.1016/j.cap.2011.01.023.
- [127] C. Xin, Y. Wang, Y. Sui, Y. Wang, X. Wang, K. Zhao, Z. Liu, B. Li, X. Liu, Electronic, magnetic and multiferroic properties of magnetoelectric NiTiO_3 , *J. Alloys Compd.* 613 (2014) 401–406. doi:10.1016/j.jallcom.2014.05.189.
- [128] X. Wu, S. Qin, L. Dubrovinsky, Investigation into high-pressure behavior of MnTiO_3 : X-ray diffraction and Raman spectroscopy with diamond anvil cells, *Geosci. Front.* 2 (2011) 107–114. doi:10.1016/j.gsf.2010.09.003.
- [129] N.C. Wilson, J. Muscat, D. Mkhonto, P.E. Ngoepe, N.M. Harrison, Structure and properties of ilmenite from first principles, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 075202. doi:10.1103/PhysRevB.71.075202.
- [130] T.R. Cunha, A.D. Rodrigues, J.E. Rodrigues, D. V Sampaio, B.J.A. Moulton, R.C. da Costa, P.S. Pizani, Thermal expansion, compressibility and bulk modulus of ilmenite-type CoTiO_3 : X-ray diffraction at high pressures and temperatures, *Solid State Sci.* 88 (2019) 1–5. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.12.005.
- [131] R. Nath, K.M. Ranjith, B. Roy, D.C. Johnston, Y. Furukawa, A.A. Tsirlin, Magnetic transitions in the spin- $5/2$ frustrated magnet BiMn_2PO_6 and strong lattice softening in BiMn_2PO_6 and BiZn_2PO_6 below 200 K, *Phys. Rev. B.* 90 (2014) 024431. doi:10.1103/PhysRevB.90.024431.
- [132] GOODENOUGH, J.J. STICKLER, THEORY OF MAGNETIC PROPERTIES OF ILMENITES MTiO_3 , *Phys. Rev.* 164 (1967) 768-. doi:10.1103/PhysRev.164.768.
- [133] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides, *Nat. Mater.* 4 (2005) 173–179. doi:10.1038/nmat1310.
-
-