

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Flávia Regina Estrada

Relações Estrutura - Propriedades como Subsídio à
Elucidação do Diagrama de Fases do Sistema
Ferroelétrico $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$

UFSCar – São Carlos

Fevereiro/2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Flávia Regina Estrada

Relações Estrutura - Propriedades como
Subsídio à Elucidação do Diagrama de Fases do Sistema
Ferroelétrico (Pb,Ca)TiO₃

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Física submetida ao Programa de Pós Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

Orientação: Profa. Dra. Ducinei Garcia

UFSCar – São Carlos

Fevereiro/2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

E82re

Estrada, Flávia Regina.

Relações estrutura - propriedades como subsídio à elucidação do diagrama de fases do sistema ferroelétrico (Pb,Ca)TiO₃ / Flávia Regina Estrada. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

114 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Física. 2. Cerâmicas ferroelétricas. 3. Caracterização estrutural. 4. Raios X - difração. 5. Rietveld, Método de. 6. Diagramas de fase. I. Título.

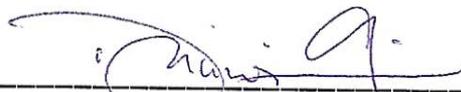
CDD: 530 (20^a)

FLÁVIA REGINA ESTRADA

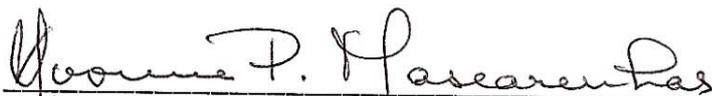
Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 28 de Fevereiro de 2013

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Ducinei Garcia (orientadora)
Universidade Federal de São Carlos – DF



Prof. Dr. Yvonne Primerano Mascarenhas
Universidade de São Paulo - IFSC



Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani
Universidade Federal de São Carlos – DF

Dedico à minha família, por quem cheguei até aqui!

AGRADECIMENTOS

À Deus por mais esta conquista.

Aos meus pais José e Ignez pelo apoio e aos meus irmãos Anderson e Juliana que me ensinaram a lutar pelos meus objetivos.

À Du que me acolheu no GCFerr desde o primeiro dia e com muito sacrifício me convenceu a descobrir as maravilhas que um velho sistema com estrutura perovskita “simples” como o PCT poderia me trazer tanta curiosidade, lições e descobertas na minha formação acadêmica. Toda a minha gratidão pelas discussões, pela orientação e principalmente pela amizade nestes anos.

À professora Dra. Yvonne P. Mascarenhas, pelo apoio com cristalografia e pelas discussões no início deste trabalho. Ao professor Dr. José Antonio Eiras pelas discussões. Aos professores Dr. Eriton R. Botero e Dr. Alexandre Mesquita, que separadamente, tiveram a paciência de me ajudar com os meus primeiros refinamentos.

Ao apoio técnico que possibilitou a realização deste trabalho, José Augusto Lopes da Rocha do IFSC-USP, Natalia Zanardi e Luizão do DF-UFSCar e em especial ao apoio e amizade de José Francisco Picon do GCFerr.

Aos colegas de GCFerr que me acolheram, que nunca me negaram uma discussão de resultados, que suportaram (não sem reclamar) os meus gritos pelo laboratório, que tiveram paciência de me ensinar a trabalhar com cada técnica enquanto eu anotava palavra por palavra no meu caderno, que me socorreram enquanto alguma coisa dava errada, que riram comigo a cada amostra que eu furava e que facilmente se transformaram em amigos: Alvaro, André, Bárbara, Carol, Cesar, Daniel, Delfin (*in memoriam*), Diego, Fabio, Fernando, Flávio, Isabel, Mateus, Rafael, Ricardo, Roney, Thiago, Vitor, Wagner, Washington e Willian. À nossa querida secretária Suely Vall. Mas principalmente ao antigo colega Lauro Freitas, Bárbara e Willian, que gentilmente cederam as amostras usadas neste trabalho.

À minha família linda, que me faz disfarçar a vontade de chorar a cada reencontro e a cada despedida. É impossível explicar o quanto é bom ter vocês por perto, e principalmente aos meus primos que não sem importam de serem acordados de madrugada todas as vezes que viajo para Kaloré.

Aos melhores que ficaram em Kaloré e que tão pouco nos encontramos nestes seis e que não posso deixar de agradecer especialmente: Everton, Giseli, Melissa, Ludimila, Talita, Eloizi, Renan, Cabeça, Any, Camila, Tiago, Veriane, Jeferson e Ana.

Aos meus amigos que transformaram os sofridos quatro anos de faculdade nos melhores possíveis, que uns me apoiaram na hora de trocar de habilitação enquanto outros me acolheram nas disciplinas pesadas do bacharelado e depois apoiaram a minha partida para São Carlos: Coração, Kel, Santa, Rafa, Débora, Stock, Jefferson, Aline, Thomas, Allan, Dani, Smurf, Fernando e Jackes.

Aos melhores amigos que poderia ter feito em São Carlos: Maraissa, Rodrigo, Giovana, Barbara, Rafaela, Drieli, Vanessa, Gustavo e Carlos.

À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos e seus funcionários e estagiários;

Às agências de fomento CNPq, Capes e FAPESP.

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a estrutura cristalina de cerâmicas do sistema ferroelétrico $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ou PCT ($x = 0,24, 0,35, 0,475, 0,50, 0,55$ e $1,00$), a partir do refinamento estrutural dos perfis de difração de raios X de pó, em função da temperatura. Utilizou-se o método de Rietveld, e foi comparada a qualidade dos parâmetros de convergência do refinamento estrutural, considerando-se uma única fase cristalina, mas com diferentes grupos espaciais entre aqueles apontados na literatura para cada composição. A caracterização de propriedades macroscópicas em função da temperatura e/ou frequência, tais como dielétricas, piroelétricas, ferroelétricas e de expansão térmica, também foi realizada para a construção de relações estrutura-propriedades, com o objetivo de se definir a melhor simetria cristalina de cada composição e o diagrama de fases do PCT policristalino. Entre as análises de refinamento estrutural realizadas a temperatura ambiente, para as concentrações avaliadas, cerâmicas com $x=0,24$ e $0,35$ apresentaram simetria tetragonal ($P4mm$), como a do PbTiO_3 , e, para as com $x \geq 0,475$, os parâmetros de convergência apenas indicaram uma fase com simetria ortorrômbica centrossimétrica ($Pbnm$), típica do CaTiO_3 , como a mais adequada. A partir dos perfis de difração de raios X de cada composição, entre 150 e 570 K, segundo os resultados estruturais, somente foi observada uma transição de fase cristalográfica (de tetragonal para cúbica) na composição com $x = 0,35$. Para as composições com $x \geq 0,475$, o grupo espacial $Pbnm$ se manteve como mais adequado em toda a faixa de temperatura estudada, porém, foram observadas sensíveis variações dos parâmetros de rede e/ou do volume da cela unitária. Tais variações ocorreram em temperaturas que coincidem com aquelas da literatura em que se indicam transições de fase para este sistema, porém a partir da caracterização de birrefringência ótica em monocristais ou por simulações baseadas em resultados de espectroscopia por infravermelho. Desta forma, esta é a primeira vez que se registraram mudanças estruturais em função da temperatura para essas concentrações do titanato de cálcio e chumbo. Assim, entendeu-se que tais variações correspondem a transições de fases, cujas simetrias estão representadas por perfis de DRX de perovskitas com reflexões de super-rede, muito próximas àquelas do grupo espacial $Pbnm$. Contudo, essas fases não puderam ser distinguidas da $Pbnm$ provavelmente por limitações técnicas da caracterização estrutural empregada neste trabalho. Os resultados para as propriedades ferroelétricas e piroelétricas não permitiram análises conclusivas, principalmente devido à sua dependência com o histórico das amostras, tendo sido descartados para o propósito deste trabalho. No

entanto, a combinação dos resultados das medidas de permissividade elétrica e da expansão térmica com aqueles do refinamento estrutural mostrou ser uma ferramenta importante para a elucidação do contorno morfotrópico de fases desse sistema. Assim, com base nestes resultados, propôs-se um complemento ao diagrama de fases do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ em que as transições de fases foram caracterizadas por diferentes técnicas.

Palavras-chave: Cerâmicas ferroelétricas. Caracterização estrutural. Difração de raios X. Método de Rietveld. Diagrama de fase.

ABSTRACT

Solid solutions with perovskite structure, especially lead-based oxides, have been developed and investigated as single crystal and/or polycrystal ceramics since the mid-twentieth century, but aspects of phase diagram of some of these systems remain controversial. Existing literature proposes, for instance, a morphotropic phase boundary (MPB) for the $\text{PbTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ ferroelectric system, in the region of concentration $\text{Pb/Ca} \sim 1$. This study has investigated the crystal structure of ferroelectric ceramic systems $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (or PCT) ($x = 0.24, 0.35, 0.475, 0.50, 0.55$ and 1.00) using structural refinement of powder X-ray diffraction profiles, as a function of temperature. The Rietveld method was used and the convergence parameters of the structural refinement within a single phase were compared, considering different space groups among those described in literature for every composition. The assessment of macroscopic properties such as electrical permittivity, pyroelectric, ferroelectric and thermal expansion was also performed as a function of temperature and/or frequency for the construction of structure-property relationships, in order to determine the best symmetry for each composition and the phase diagram of polycrystalline PCT. At room temperature, the structural refinement analyses for ceramics with $x = 0.24$ and 0.35 showed tetragonal symmetry ($P4mm$), such as the PbTiO_3 , and for $x \geq 0.475$ the convergence parameters indicated only one phase with orthorhombic centrosymmetric space group ($Pbnm$), typical of CaTiO_3 , as the best. For temperatures between 150 and 570 K, the crystallographic phase transition (tetragonal - cubic) was observed in only one composition, with $x = 0.35$. The space group $Pbnm$ remained as the most suitable for compositions with $x \geq 0.475$ across the temperature range studied, though variations of lattice parameters and/or unit cell volume were observed. Previous studies have proposed phase transitions for this system that are consistent with the variations observed, but those studies were performed by optical birefringence characterization in single crystals or by simulations based on the results of infrared spectroscopy. This is the first time that structural changes are observed as a function of temperature for the concentrations investigated. Such variations were therefore associated to phase transitions whose symmetries are represented by the XRD profiles of perovskite with super lattice reflections, closer to the $Pbnm$ space group. These phases could not be distinguished, however, from $Pbnm$, probably because of the intrinsic limitations of structural characterization techniques used in this work. Furthermore, the results of the ferroelectric and pyroelectric characterization were not conclusive, mainly due to their dependence on the

samples history, but the combination of electrical permittivity and thermal expansion characterizations with the structural refinements proved to be an important tool for elucidating the morphotropic phase boundary of this system. Based on these results, this work proposes a complement to the phase diagram of the $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ polycrystalline systems in which phase transitions were characterized by different techniques.

Keywords: Ferroelectric ceramics. Structural characterization. X-Ray Diffraction. Rietveld Method. Phase diagram.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2-1: (a) Estrutura perovskita tetragonal do PbTiO_3 e (b) estrutura perovskita elementar, ou ideal, referente ao SrTiO_3 21
- Figura 2-2: Ponto de vista do eixo saindo do plano, em relação aos eixos octaedrais a , b , c , para o grupo espacial ortorrômbico $Pbnm$, cuja representação é $a^-a^+c^+$. Nota-se *tilt* em contra fase de igual amplitude para os eixos a e b , e *til* tem fase para c 23
- Figura 2-3: Dependência da permissividade elétrica com a temperatura, inverso da permissividade elétrica e polarização para transição de fase de (a) segunda ordem e (b) primeira ordem. 26
- Figura 2-4: Comportamento da energia livre de Landau em diferentes temperaturas para (a) transição de fase de segunda ordem e (b) transição de fase de primeira ordem. 26
- Figura 2-5: Diagrama de fases para monocristais de PCT sugerido a partir de medidas de birrefringência óptica. 28
- Figura 2-6: Resumo das fases encontradas na literatura para o sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ a temperatura ambiente com as propostas de (a) Sawaguchi e colaboradores (27); (b) Ranjan e colaboradores (29); (c) Chandra e colaboradores (31, 32); (d) Kuo e colaboradores (33); (e) Singh e colaboradores (34); Lázaro e colaboradores (35); e Longo e colaboradores (37).31
- Figura 2-7: Diagrama de fases do sistema PCT, sugerido por Volkov e colaboradores, com base em simulação de dados de espectroscopia de infravermelho. 32
- Figura 3-1: Aparato experimental para as medidas da permissividade elétrica (parte real e imaginária) em função da temperatura e da frequência, por impedanciometria complexa, das amostras deste trabalho. 38
- Figura 3-2: Aparato experimental usado para medida de expansão térmica para o estudo para o estudo de transições de fase das amostras de PCT. 40
- Figura 4-1: Perfis de difração de raios X de pó (amostras maceradas), de cerâmicas $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, a temperatura ambiente. A composição, $x = 0,24$ ou PCT24, está com os picos indexados referente ao grupo espacial $P4mm$ (ficha ICSD # 087455). 42
- Figura 4-2: Perfil refinado pelo método Rietveld, usando o grupo espacial $P4mm$, comparado ao perfil observado de difração de raios X, da composição PCT24, à temperatura ambiente. 43
- Figura 4-3: Perfil refinado pelo método Rietveld, usando o grupo espacial $P4mm$, comparado ao perfil observado de difração de raios X, da composição PCT35, à temperatura ambiente. 44
- Figura 4-4: Perfil refinado pelo método Rietveld, usando o grupo espacial $Pbnm$, comparado ao perfil observado de difração de raios X, da composição PCT47,5, à temperatura ambiente. 45

- Figura 4-5: Perfil refinado pelo método Rietveld, usando o grupo espacial $Pbnm$, comparado ao perfil observado de difração de raios X, da composição PCT50, à temperatura ambiente. 46
- Figura 4-6: Perfil refinado pelo método Rietveld, usando o grupo espacial $Pbnm$, comparado ao perfil observado de difração de raios X, da composição PCT55, à temperatura ambiente. 47
- Figura 4-7: Perfil refinado pelo método Rietveld, usando o grupo espacial $Pbnm$, comparado ao perfil observado de difração de raios X, da composição $CaTiO_3$, à temperatura ambiente. 47
- Figura 4-8: À direita: composições com simetria tetragonal ($P4mm$) como o $PbTiO_3$. À esquerda: composições com simetria ortorrômbica ($Pbnm$) como $CaTiO_3$. As setas indicam os picos referentes a reflexões de super-rede. 48
- Figura 4-9: (a) - Parâmetros de rede refinados da cela unitária perovskita para cerâmicas do sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ em função da concentração de cálcio. Os pontos preenchidos representam resultados deste trabalho, enquanto os pontos vazados são resultados de Chandra e colaboradores (32). (b) – Volume da cela perovskita elementar em que as cruzes são resultados de Chandra (32) e os círculos representam resultados deste trabalho. 52
- Figura 4-10: Perfis de difração de raios X, com destaque na região dos picos referentes aos planos (002) e (200); e parâmetros de rede, fator de tetragonalidade e volume da cela unitária em função da temperatura, para a composição PCT24. 54
- Figura 4-11: Perfis de difração de raios X, com destaque na região dos picos referentes aos planos (002) e (200); e parâmetros de rede, fator de tetragonalidade e volume da cela unitária em função da temperatura, para a composição PCT35. 54
- Figura 4-12: Perfis de difração de raios X, em diferentes temperaturas; e parâmetros de rede e volume da cela unitária para a composição PCT47,5. 61
- Figura 4-13: Perfis de difração de raios X, em diferentes temperaturas; e parâmetros de rede e volume da cela unitária para a composição PCT50. 61
- Figura 4-14: Perfis de difração de raios X, em diferentes temperaturas; e parâmetros de rede e volume da cela unitária para a composição PCT55. 62
- Figura 4-15: Permissividade elétrica (parte real e imaginária) em função da temperatura e da frequência, para as composições: a) PCT24; b) PCT35; c) PCT47,5; d) PCT50. Setas contínuas representam o processo de aquecimento e resfriamento para a medida e as tracejadas o aumento da frequência. 76
- Figura 4-16: Máximo da parte real da permissividade elétrica, ϵ'_m , e temperatura de máximo da permissividade elétrica, T_m , em função concentração de cálcio para cerâmicas do sistema $(Pb,Ca)TiO_3$ 78
- Figura 4-17: Expansão térmica relativa, em resfriamento para as composições PCT24, 35, 45,7, 50 e 55. As linhas tracejadas marcam as temperaturas em que se observam variações nas taxas lineares expansão térmica (equivalente a mudanças no coeficiente térmico). Nos

gráficos inseridos representam a comparação entre o comportamento do volume da cela unitária (em unidade arbitrárias) e a expansão térmica relativa.	80
Figura 4-18: Sobreposição de diagrama de fases para o sistema cerâmico $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ encontrados na literatura, comparado com os pontos de transições de fase levantados neste trabalho.	83
Figura A.1 - 1: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a temperatura ambiente.....	93
Figura A.1 - 2: Perfil de DRX refinado com fase $Pm-3m$ e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a temperatura ambiente.	93
Figura A.2 - 1: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT24 a 150 K.	94
Figura A.2 - 2: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT24 a 420 K.	94
Figura A.2 - 3: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT24 a 480 K.....	95
Figura A.2 - 4: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT24 a 570 K.	95
Figura A.3 - 1: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 150 K.	96
Figura A.3 - 2: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 460 K.	96
Figura A.3 - 3: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 480 K.	97
Figura A.3 - 4: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 500 K.	97
Figura A.3 - 5: Perfil de DRX refinado com fase $Pm-3m$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 500 K.	98
Figura A.3 - 6: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 520 K.	98
Figura A.3 - 7: Perfil de DRX refinado com fase $Pm-3m$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 520 K.	99
Figura A.3 - 8: Perfil de DRX refinado com fase $Pm-3m$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 570 K.	99
Figura A.4 - 1: Perfil de DRX refinado com fase $Pbnm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 150 K.....	100

Figura A.4 - 2: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 250 K.	100
Figura A.4 - 3: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 280 K.	101
Figura A.4 - 4: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 340 K.	101
Figura A.4 - 5: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 360 K.	102
Figura A.4 - 6: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 380 K.	102
Figura A.4 - 7: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 440 K.	103
Figura A.4 - 8: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 480 K.	103
Figura A.4 - 9: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 500 K.	104
Figura A.4 - 10: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 540 K.	104
Figura A.4 - 11: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 570 K.	105
Figura A.5 - 1: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 150 K.	106
Figura A.5 - 2: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 250 K.	106
Figura A.5 - 3: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 280 K.	107
Figura A.5 - 4: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 320 K.	107
Figura A.5 - 5: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 340 K.	108
Figura A.5 - 6: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 380 K.	108
Figura A.5 - 7: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 480 K.	109

Figura A.5 - 8: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 500 K.	109
Figura A.5 - 9: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 520 K.	110
Figura A.5 - 10: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 540 K.	110
Figura A.5 - 11: Perfil de DRX refinado com fase <i>I4/mcm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 570 K.	111
Figura A.5 - 12: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 570 K.	111
Figura A.6 - 1: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT55 a 150 K.	112
Figura A.6 - 2: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT55 a 150 K.	112
Figura A.6 - 3: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT55 a 380 K.	113
Figura A.6 - 4: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT55 a 480 K.	113
Figura A.6 - 5: Perfil de DRX refinado com fase <i>Pbnm</i> e perfil de DRX observado para a composição PCT55 a 570 K.	114

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2-1: Classificação cristalográfica de acordo com o centro de simetria e estado polar do cristal. Em cinza destacam-se os grupos pontuais piezoelétricos.....20
- Tabela 4-1: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld do perfil de difração de raios X de pó (amostra macerada), obtido a temperatura ambiente, de todas as composições estudadas neste trabalho. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento, os parâmetros de rede, o volume da cela unitária e o fator de tetragonalidade...49
- Tabela 4-2: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld do perfil de difração de raios X de pó (amostra macerada) da composição PCT24, obtido em diferentes temperaturas. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento, os parâmetros de rede, o fator de tetragonalidade e o volume da cela unitária.55
- Tabela 4-3: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld do perfil de difração de raios X de pó (amostra macerada) da composição PCT35, obtido em diferentes temperaturas. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento, os parâmetros de rede, o fator de tetragonalidade e o volume da cela unitária.57
- Tabela 4-4: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X de pó (amostra macerada) da composição PCT47,5 obtidos em diferentes temperaturas entre 150 e 360 K. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento estrutural, os parâmetros de rede e o volume da cela unitária.63
- Tabela 4-5: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X de pó (amostra macerada) da composição PCT50 obtidos em diferentes temperaturas entre 150 e 380 K. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento estrutural, os parâmetros de rede e o volume da cela unitária.67
- Tabela 4-6: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld do perfil de difração de raios X de pó (amostra macerada), obtido a temperatura ambiente, da composição PCT55. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento estrutural, os parâmetros de rede e ângulos calculados de *tilt* dos octaedros de oxigênio e os parâmetros de estrutura.71

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
	2.1 Grupos pontuais e ferroelétricos com estrutura perovskita.....	19
	2.2 Efeitos de <i>tilt</i> e notação de Glazer (10, 11).....	21
	2.3 Fenomenologia da ferroeletricidade: Teoria de Landau para transições de fases (5)	24
	2.3.1 Transição de fase de segunda ordem.....	24
	2.3.2 Transição de fase de primeira ordem	25
	2.4 O sistema de soluções sólidas $\text{PbTiO}_3\text{-CaTiO}_3$	27
	2.5 Diagrama de fases do sistema $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
	3.1 Preparação das amostras	33
	3.2 Técnicas de caracterização e de análise de dados	33
	3.2.1 Difração de raios X e refinamento estrutural pelo método de Rietveld	33
	3.2.2 Caracterização dielétrica e elétrica.....	36
	3.2.3 Expansão térmica	39
4	RESULTADOS.....	41
	4.1 Caracterização estrutural a temperatura ambiente	41
	4.2 Análise da transição de fase por difração de raios X em função da temperatura 52	
	4.3 Transição de fase caracterizada pela permissividade elétrica em função da frequência e da temperatura.....	73
	4.4 Caracterização por expansão térmica.....	78
	4.5 Discussão e análise de diagrama de fases	81
5	CONCLUSÕES	84
6	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	86
7	PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	87
	BIBLIOGRAFIA	88
	ANEXO A – RESULTADOS DE REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD PARA OS PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	93
	A.1 – Refinamentos do PCT47,5 a temperatura ambiente.	93
	A.2 – PCT24 em função da temperatura	94
	A.3 – PCT35 em função da temperatura	96

A.4 – PCT47,5 em função da temperatura	100
a.5 – PCT50 em função da temperatura.....	106
a.5 – PCT55 em função da temperatura.....	112

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais ferroelétricos para novos dispositivos tecnológicos tem se mantido em grande interesse pela indústria eletroeletrônica. Um material ferroelétrico promissor para aplicação industrial em dispositivos eletromecânicos, com relativamente altos coeficientes piezoelétricos, é o das soluções sólidas $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$. Mesmo sendo investigado desde a década de 1950, até hoje o diagrama de fases desse sistema não está bem definido, havendo diversas controvérsias entre os resultados publicados. Uma das maiores divergências encontradas é na região de concentração molar entre 40 e 60 % de cálcio, justamente na qual se observa uma maximização dos coeficientes piezoelétricos. Acredita-se que isso ocorra devido à existência de um contorno morfotrópico de fases nesse intervalo de composições.

Sistemas a base de $PbTiO_3$ vem sendo estudados desde a descoberta da ferroeletricidade neste tipo de estrutura (1). Ele apresenta simetria tetragonal não centrossimétrica a qual dá caráter ferroelétrico deste sistema. Por outro lado, o sistema $CaTiO_3$ apresenta simetria ortorrômbica centrossimétrica, além de distorções nos octaedros de oxigênio que formam essa estrutura cristalina. As soluções sólidas de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ abrangem, portanto, uma série de características físicas que variam com a concentração de cálcio, entre elas: a passagem de um material tetragonal polar para um ortorrômbico não polar; as distorções dos octaedros de oxigênio e; a possibilidade de coexistência de fases ou até mesmo fases intermediárias entre as composições limítrofes. Até hoje, o diagrama de fases mais completo encontrado para este sistema foi feito para monocristais com $0,00 \leq x \leq 0,62$ entre 273 e 773 K, sem especificações do estado polar e cujas simetrias cristalinas foram caracterizadas por birrefringência óptica (2, 3). Enquanto que para as cerâmicas policristalinas, além da divergência quanto ao estado polar da estrutura a temperatura ambiente, é encontrado na literatura um diagrama de fases feito por Volkov e colaboradores (4), que apresenta certa semelhança com o apresentado por Eremkin e colaboradores (2, 3) e ambos serão discutidos nas seções que seguem.

Portanto, esse trabalho tem por objetivo colaborar com a determinação do diagrama de fases desse sistema, principalmente nas composições em que está prevista a região do contorno morfotrópico de fase, como também analisar o caráter ferroelétrico dessas fases. A proposta, contudo, se baseia nas relações estrutura – propriedades do material $(Pb,Ca)TiO_3$ preparado na forma policristalina (cerâmica).

O Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr), local em que foi desenvolvida a maior parte das atividades experimentais desse projeto, conta com a infraestrutura básica de equipamentos e técnicas para o cumprimento dos objetivos. Exceção se dá para a técnica de difração de raios X, cujo equipamento utilizado (um difratômetro de pó Rigaku, modelo Rotaflex RU200B, e um Rigaku com câmara de temperatura) foi do Grupo de Cristalografia do IFSC-USP, sob supervisão da Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas.

Essa dissertação se inicia com uma fundamentação teórica com conceitos de grupos de simetria e de ferroeletricidade. Também discute uma revisão sobre o sistema $\text{PbTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ e apresenta as principais divergências encontradas na literatura quanto às características estruturais e ferroelétricas dessas soluções sólidas.

No capítulo 3, expõem-se os materiais e métodos, em que se descreve a preparação das amostras, seguida pelas descrições das técnicas de caracterização usadas, assim como os critérios para as medidas e análise dados.

No capítulo 4, apresentam-se os resultados e discussões. Este capítulo é finalizado com uma proposta complementar para o diagrama de fases do sistema policristalino $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$, mostrando o quão próximo ele é daquele previsto para monocristais.

No capítulo 5 são sumarizadas as principais conclusões e contribuições deste trabalho. Por fim, nos capítulos 6 e 7 discutem-se as perspectivas de trabalhos futuros e apresentam-se a produção científica deste período, respectivamente.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Grupos pontuais e ferroelétricos com estrutura perovskita

Uma forma de caracterizar a simetria do cristal é quanto ao seu grupo pontual. Existem 32 grupos pontuais, representados na Tabela 2-1, sendo subdivididos em 11 grupos centrossimétricos e 21 não-centrossimétricos (1, 5, 6). Dos 21 não-centrossimétricos, 20 são piezoelétricos (apresentam polarização sobre a ação de uma pressão mecânica, e deformação sobre a ação de campo elétrico – separados na tabela por uma linha pontilhada e preenchidos em cinza), entre os quais, 10 são piroelétricos (possuem uma polarização espontânea, P_s , em certo intervalo de temperatura). A partir desses grupos polares (os piroelétricos), tem-se o subgrupo de ferroelétricos, no qual a polarização do cristal pode ser revertida de 180° por meio da aplicação de um campo elétrico.

Tabela 2-1: Classificação cristalográfica de acordo com o centro de simetria e estado polar do cristal. Em cinza destacam-se os grupos pontuais piezoelétricos.

Simetria cristalina	Grupo pontual	
	Não centrossimétrico	Centrossimétrico
	Polar (Piroelétrico)	Não Polar
Triclínica	1	-1
Monoclínica	2, <i>m</i>	2/ <i>m</i>
Ortorrômbica	<i>mm</i> 2	<i>mmm</i>
Tetragonal	4	222
	4 <i>mm</i>	-4
Trigonal	3	422, -42 <i>m</i>
	3 <i>m</i>	-3
Hexagonal	6	32
	6 <i>mm</i>	-6
Cúbica		622, -62 <i>m</i>
		23, -43 <i>m</i>
		432
		<i>m</i> -3
		<i>m</i> -3 <i>m</i>

Fonte: adaptado de Uchino (5) e Giacomazzo e colaboradores (6).

A primeira vez que a ferroeletricidade foi observada ocorreu na década de 1920, no material Sal de Rochelle (ou Seignette). O termo ferroeletricidade surgiu como uma analogia ao ferromagnetismo, devido às semelhanças no comportamento macroscópico*. Em seguida, entre os anos de 1935 e 1938, foi estudada outra série de materiais, baseado em fosfatos e arsenatos, que também apresentava comportamento ferroelétrico (7). Só na década de 1940 foi observada a ferroeletricidade em cerâmicas de BaTiO₃ (titanato de bário), cuja estrutura é do tipo perovskita (ver Figura 2-1(a)) (1). Pela baixa complexidade dessa estrutura (cinco átomos na cela unitária), comparativamente a dos outros, então, conhecidos ferroelétricos, e pela facilidade de preparação na forma cerâmica, passou-se a investigar outras perovskitas. Por exemplo, outro composto estudado a partir da década de 1940, com estrutura perovskita e características ferroelétricas, foi o PbTiO₃ (titanato de chumbo ou PT). Uma característica importante para a ocorrência de ferroeletricidade nestes dois materiais† é a sua simetria tetragonal, a temperatura ambiente, com grupo espacial *P4mm* (grupo pontual *4mm*), em que há um deslocamento do átomo do íon de Ti⁺⁴ dentro do octaedro de oxigênio da cela unitária, gerando um dipolo elétrico na direção $\langle 001 \rangle$. Os estudos de materiais ferroelétricos (neste caso displacivos) não pararam na simplicidade da estrutura perovskita, logo vieram os de estruturas tungstênio bronze e camadas de bismuto, os quais, no entanto, não serão investigados neste trabalho.

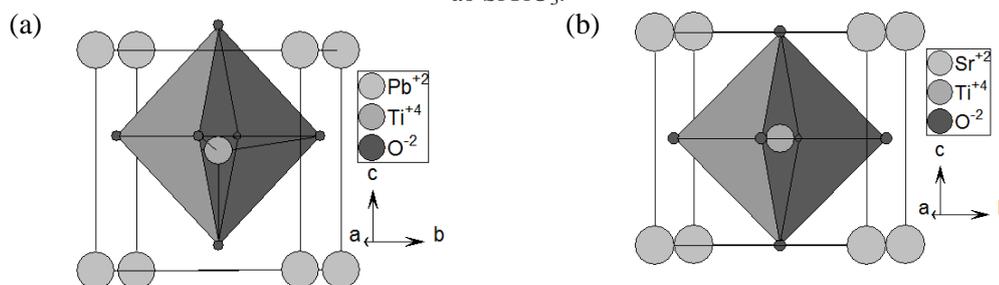
* Contudo, sabe-se bem que os mecanismos de origem da ferroeletricidade e de ferromagnetismo são muito distintos (7).

† Assim como outros materiais perovskitas, a ocorrência da ferroeletricidade é de caráter estrutural, ou displaciva.

Os compostos do tipo ABX_3 , pertencentes à família das estruturas perovskitas, vêm sendo estudados desde a descoberta de um mineral raro em 1839, o $CaTiO_3$ – titanato de cálcio ou, simplesmente, CT (8)). Apesar de ter sido o primeiro material caracterizado com estrutura perovskita, não é ele que representa a estrutura perovskita elementar, ou também chamada de perovskita ideal, sendo esta representada pela simetria cúbica, do grupo espacial $Pm-3m$, como é a do $SrTiO_3$ (Figura 2-1 (b)). O mineral $CaTiO_3$ foi primeiramente classificado como pseudocúbico (8), mas sua simetria real é ortorrômbica do grupo espacial $Pbnm$ (8)) com parâmetros de rede $A_o \sim 5,37 \text{ \AA}$, $B_o \sim 5,42 \text{ \AA}$ e $C_o \sim 7,63 \text{ \AA}$ (9), e quatro perovskitas elementares em sua cela unitária. Estes parâmetros de rede (A_o , B_o , C_o) são relacionados com os parâmetros de rede da cela perovskita ideal (a_p , b_p , c_p) por: $A_o \approx \sqrt{2}a_p$, $B_o \approx \sqrt{2}b_p$ e $C_o \approx 2c_p$. Outra característica do $CaTiO_3$ é quanto as inclinações ordenadas dos octaedros de oxigênio de sua cela ortorrômbica.

Quando um octaedro na estrutura perovskita inclina-se em uma direção particular os octaedros vizinhos também se inclinam. O efeito total dessas inclinações octaedrais em estruturas perovskitas (*tilt*^{*}), não é fácil de visualizar. Glazer, a fim de facilitar a indexação dos picos em um perfil de difração de raios X para perovskitas com distorções do tipo *tilt*, inseriu uma notação específica, discutida no próximo tópico (10, 11).

Figura 2-1: (a) Estrutura perovskita tetragonal do $PbTiO_3$ e (b) estrutura perovskita elementar, ou ideal, referente ao $SrTiO_3$.



Fonte: Simulação (usando o software *Diamond 3.2* (12))) a partir de dados posicionais das fichas do ICSD (13)) número 16621 e 80871, respectivamente.

2.2 Efeitos de *tilt* e notação de Glazer (10, 11)

Quando há efeito de *tilt*, os picos de difração de raios X relativos a estrutura perovskita podem ser indexados em relação a cela perovskita elementar dupla, $2a_p \times 2b_p \times 2c_p$.

* Por simplicidade, os desvios angulares formados entre os octaedros da cela unitária perovskita, serão tratados pelo termo em inglês (*tilt*).

Considerando-se que em cada vértice dessa perovskita há um octaedro, existem as seguintes possibilidades:

- O eixo principal de cada *tilt* pode ser paralelo a cada eixo cristalográfico;
- As amplitudes de cada *tilt* podem ser diferentes uma das outras; e
- Duas camadas subsequentes empilhadas de octaedros, podem estar com os eixos de *tilt* entre si em fase ou em contra fase.

Então, introduz-se a notação de três letras para representação desses *tilts*, tais como *abc*, ou *aac*, ou *aba*, etc, tal que:

- essa sequência de letras refere-se à sequência de eixos cristalográficos [100], [010] e [001] de uma cela perovskita elementar, isso é, a primeira letra corresponde ao *tilt* ao longo do eixo a, a segunda corresponde ao eixo b, e, a terceira ao c;

repetir a letra na descrição de um *tilt* indica uma mesma amplitude do *tilt* naqueles eixos, exemplo: *aac* significa *tilts* iguais em [100] e [010] e um diferente em [001]; e

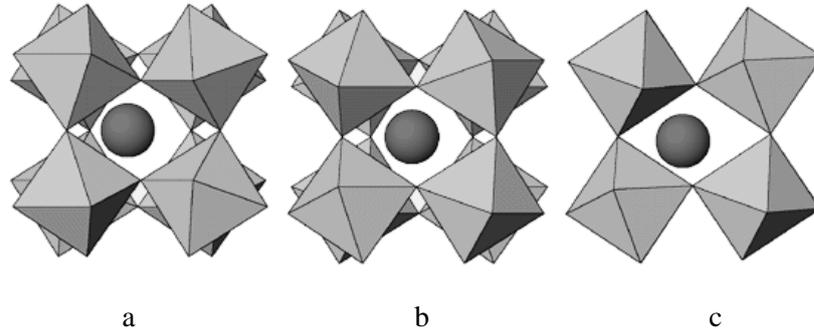
- Os índices superescritos às letras correspondem a: (0) sem-*tilt*, (+) *tilt* em fase e (-) *tilt* contra fase.

Com relação à cela dupla perovskita, os picos principais de um perfil de DRX assumem índices de Miller, *hkl*, todos pares (*eee*), enquanto que, os picos de super-rede (associados as distorções de *tilt*) assumem índices pares e ímpares. Com isso, os índices de Miller referentes as reflexões de super-rede ficam em seis categorias, a saber:

- a^+ , produz reflexões com índices (*eeo*) com $k \neq l$;
- b^+ , produz reflexões com índices (*oeo*) com $h \neq l$;
- c^+ , produz reflexões com índices (*ooe*) com $h \neq k$;
- a^- , produz reflexões com índices (*ooo*) com $k \neq l$;
- b^- , produz reflexões com índices (*ooo*) com $h \neq l$; e
- c^- , produz reflexões com índices (*ooo*) com $h \neq k$.

Para facilitar o entendimento e a visualização dos efeitos de *tilt* na estrutura perovskita, segue na Figura 2-2, a representação de uma estrutura com *tilt* em contra fase em *a* e *b*, e *tilt* em fase em *c*, representada por $\bar{a}^- \bar{a}^- c^+$.

Figura 2-2: Ponto de vista do eixo saindo do plano, em relação aos eixos octaedrais a, b, c, para o grupo espacial ortorrômbico $Pbnm$, cuja representação é $a^-a^+c^+$. Nota-se *tilt* em contra fase de igual amplitude para os eixos a e b, e *tilt* em fase para c



Fonte: adaptado de Lufaso (14).

A estabilidade da estrutura perovskita pode ser definida com relação ao fator de tolerância de Goldschmidt (8). Em uma estrutura perovskita ideal, ABX_3 , a distância BX é igual a $a/2$ (com a sendo o parâmetro de rede de uma cela cúbica), enquanto que a distância AX é igual a $a/\sqrt{2}$. A relação existente entre os raios iônicos é, então, representada por:

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X) \quad 1$$

Assim, t é definido como:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad 2$$

Com r_A, r_B e r_X sendo, respectivamente, os raios iônicos do cátion no sítio A, do cátion do sítio B e do ânion*.

Os *tilts* são frequentemente observados quando o fator de tolerância de Goldschmidt é um número relativamente baixo, isso é, quando o cátion A não é grande o suficiente para ocupar seu espaço na estrutura perovskita. Para óxidos, a estrutura do tipo perovskita é estabilizada com o fator de tolerância no intervalo $1,06 \leq t \leq 0,77(8)$. Reaney e colaboradores (15) mostram que, para óxidos a base de Sr e de Ba, à temperatura ambiente, as estruturas perovskitas sem *tilt* (dos octaedros de oxigênio) apresentam $t > 0,985$. Quando há distorções na rede do tipo *tilt* em contra fase, o fator de tolerância fica entre $0,985 < t < 0,964$. E, perovskitas com fator de tolerância com $t < 0,964$ apresentam tanto *tilts* em contra fase como *tilts* em fase. Portanto, já é observado que a queda no fator de tolerância resulta em distorções desta estrutura. Porém, para sistemas a base de Pb não há observações de intervalos exatos de fator de tolerância ao qual se observa cada tipo de *tilt* e menos ainda a respeito de materiais do sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$.

*Os raios iônicos variam de acordo com o número de coordenação do íon, de forma que, nas estruturas perovskitas ABO_3 , o sítio A tem número de coordenação 12, e, nos sítios B e O, 6 (5).

2.3 Fenomenologia da ferroeletricidade: Teoria de Landau para transições de fases (5)

Um tratamento termodinâmico para o comportamento ferroelétrico dos cristais em função da temperatura, pode ser feito pela análise da expansão em série da energia livre em função da polarização, P . Assumindo a energia livre, como* :

$$F(P, T) = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{2}\beta P^4 + \frac{1}{2}\gamma P^6 \quad 3$$

com α , β e γ dependentes da temperatura. Com polarização em equilíbrio tem-se que o campo elétrico é dado por:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 \quad 4$$

Se o sistema está no estado ferroelétrico, α deve ser negativo (condição para polarização estável), enquanto que no estado paraelétrico, α deve ser positivo. Assim, considerando que α passa por zero em uma temperatura T_0 (conhecida como temperatura de Curie-Weiss ou ponto de Curie), pode-se encontrar que (5):

$$\alpha = \frac{(T - T_0)}{\varepsilon_0 C} \quad 5$$

com C sendo uma constante positiva (constante de Curie-Weiss). Dependendo dos sinais dos termos β e γ , pode-se definir duas situações distintas (dois tipos de transição de fase) para passagem do estado paraelétrico ao ferroelétrico, como discutido nas subseções a seguir.

2.3.1 Transição de fase de segunda ordem

Se β é positivo, e, neste caso, γ pode ser abandonado pois nada de especial será somado por este termo, a polarização espontânea (sem aplicação de campo elétrico) do cristal, P_S , pode ser obtida por:

$$\frac{(T - T_0)}{\varepsilon_0 C} P_S + \beta P_S^3 = 0 \quad 6$$

Ou seja, $P_S = 0$ ou $P_S^2 = \frac{(T_0 - T)}{\varepsilon_0 C \beta}$. Assim, para $T > T_0$ há uma única solução possível $P_S = 0$.

Para $T < T_0$ a energia livre de Landau será minimizada se

* Nota-se que a série não contém potências ímpares de P . Isso acontece porque a energia livre de um material ferroelétrico deve, por definição, ser minimizada em $+P$ e em $-P$ (5).

$$P_S = \sqrt{\frac{T_0 - T}{\varepsilon_0 C \beta}} \quad 7$$

Portanto, a transição de fase acontece em uma temperatura crítica (temperatura de Curie), se $T_C = T_0$, e a polarização segue continuamente à zero nesta temperatura, durante o aquecimento.

Ainda, a permissividade elétrica relativa, ε , pode ser calculada por:

$$1/\varepsilon' = \varepsilon_0 / \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right) = \varepsilon_0 (\alpha + 3\beta P^2) \quad 8$$

Então,

$$\text{para } T > T_0 \quad \varepsilon' = \frac{C}{T - T_0} e \quad 9$$

$$\text{para } T < T_0 \quad \varepsilon' = \frac{C}{2(T - T_0)} .$$

Estas funções seguem representadas na Figura 2-3(a), juntamente com o comportamento da polarização para este tipo de transição de fase. O comportamento da energia livre para a transição de fase de segunda ordem segue representada na Figura 2-4(a) para diferentes temperaturas.

2.3.2 Transição de fase de primeira ordem

Se β é negativo e γ positivo, a transição de fase ferro – paraelétrica segundo o modelo de Landau, é primeira ordem. Da condição de equilíbrio dada por $E = 0$, encontra-se que:

$$\frac{T - T_0}{\varepsilon_0 C} P_S + \beta P_S^3 + \gamma P_S^5 = 0, \quad 10$$

com

$$P_S^2 = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - \frac{4\gamma(T - T_0)}{\varepsilon_0 C}}}{2\gamma} . \quad 11$$

A temperatura de transição T_C pode ser obtida usando a condição de que a energia livre no estado paraelétrico é a mesma que no estado ferroelétrico, ou seja, nula, tal que:

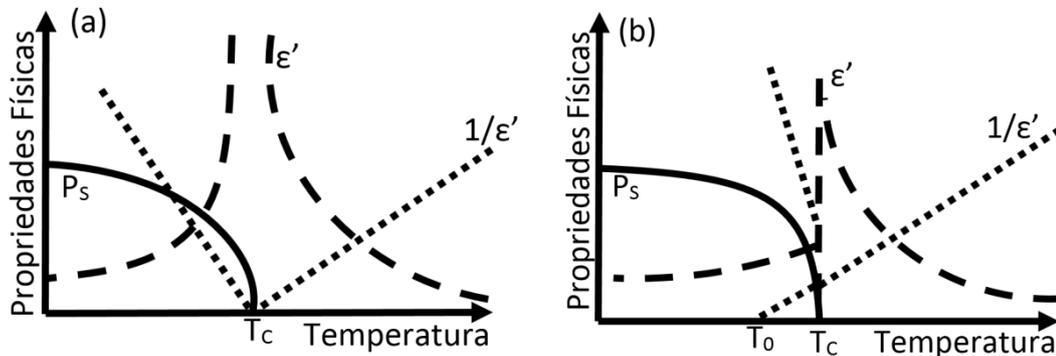
$$0 = \frac{T - T_0}{\varepsilon_0 C} + \beta P_S^2 + \gamma P_S^4 \quad 12$$

e substituindo P_S da equação 11:

$$T_C = T_0 + \frac{3 \beta^2 \epsilon_0 C}{16 \gamma} \quad 13$$

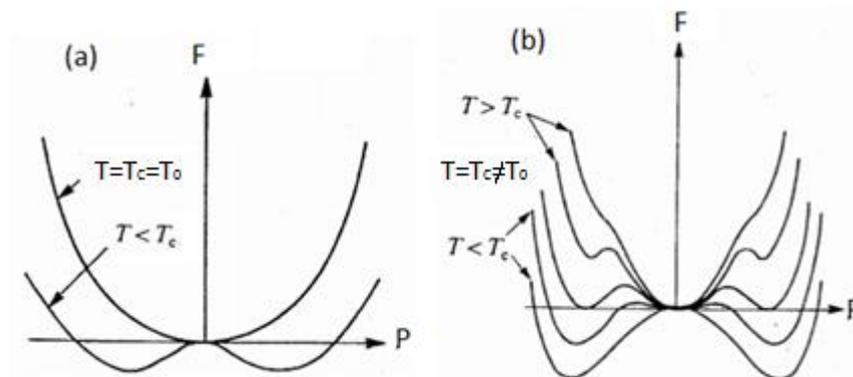
Nota-se que, neste caso, T_C pode ser significativamente maior que o ponto de Curie, e que há uma queda brusca de P_S em T_C , durante o aquecimento do material. Na Figura 2-3(b) segue o comportamento da polarização e da permissividade elétrica para essa transição de fase, para este caso é observado que a divergência ocorre na polarização, ou seja, na primeira derivada da energia livre. O comportamento da energia livre para a transição de fase de primeira ordem segue representada na Figura 2-4(b) para diferentes temperaturas, antes e depois da transição de fase.

Figura 2-3: Dependência da permissividade elétrica com a temperatura, inverso da permissividade elétrica e polarização para transição de fase de (a) segunda ordem e (b) primeira ordem.



Fonte: adaptada de Uchino (5).

Figura 2-4: Comportamento da energia livre de Landau em diferentes temperaturas para (a) transição de fase de segunda ordem e (b) transição de fase de primeira ordem.



Fonte: adaptada de Uchino (16).

2.4 O sistema de soluções sólidas $\text{PbTiO}_3\text{-CaTiO}_3$

Como já comentado, o PbTiO_3 (PT) é um composto que apresenta estrutura perovskita com simetria tetragonal ($P4mm$), a temperatura ambiente. Esse material tem alta anisotropia piezoelétrica, o que pode permitir aplicações interessantes em transdutores eletromecânicos. Uma única transição de fase estrutural pode ser observada para ele, que é da simetria tetragonal não-centrossimétrica ($P4mm$) para cúbica centrossimétrica ($Pm-3m$) na temperatura (de Curie) $T_C = 770$ K durante o aquecimento. Essa alta temperatura de transição de fase, comparada com as dos vários outros ferroelétricos, também favorece sua aplicação em transdutores de alta potência (17). Porém, o alto valor do fator de tetragonalidade do titanato de chumbo ($c/a=1,064$ (18)) faz com que trincas e microtrincas sejam geradas no material policristalino ao passar da fase cúbica para tetragonal, durante o resfriamento, no processo de preparação do corpo cerâmico. Assim, a fim de diminuir o fator de tetragonalidade do PT, de forma a se obter corpos cerâmicos sem trincas, substituições catiônicas (tanto dos íons dos sítios A quanto dos sítios B) vêm sendo sugeridas e testadas (19-21). Por exemplo, a substituição isovalente do Pb^{+2} por Ca^{+2} (caso deste trabalho) é uma das possibilidades de tornar possível a produção de cerâmicas densas e livres de trincas a base de PbTiO_3 (22, 23)*. Entretanto, como consequência da substituição, verifica-se uma queda nos valores da temperatura de Curie ($\sim 9^\circ\text{C}/\% \text{mol}$) (24).

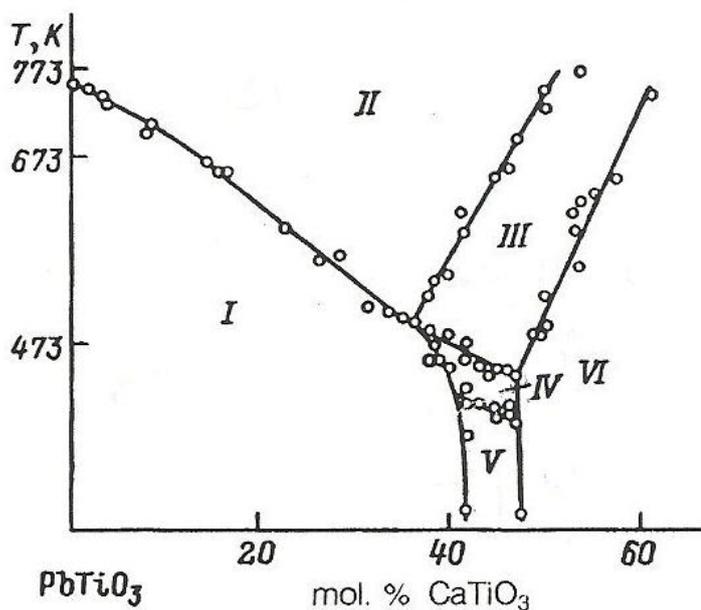
O CaTiO_3 , por outro lado, é um material ferroelétrico incipiente por possuir modos vibracionais polares do tipo *soft*, mas não apresentar transição de fase ferroelétrica até a temperatura $T=0$ K. Ao substituir o íon Ca^{+2} por Pb^{+2} a transição de fase ferroelétrica passa a ser observada a partir de 28% em mol de chumbo (25, 26). Como discutido na seção 2.1, o CT possui estrutura perovskita com simetria ortorrômbica, do grupo espacial $Pbnm$, a temperatura ambiente. que passa para tetragonal ($I4/mcm$ – do grupo pontual $4/mmm$) em 1512 ± 13 K e em 1636 ± 12 K, para a cúbica ($Pm-3m$) (9). Dessa forma, a combinação PbTiO_3 e CaTiO_3 envolve soluções sólidas de um sistema que é ferroelétrico tetragonal (PT) e outro que é ferroelétrico incipiente de simetria ortorrômbica (CT), a temperatura ambiente, ou seja, de simetrias e caráter ferroelétrico diferentes. Contudo, como já comentado na introdução, nem todas as fases intermediárias ainda têm simetria e estado ferroelétrico definidos. Algumas controvérsias e os desafios sobre o diagrama de fases do sistema PCT são explicitados a seguir.

* Geralmente, estabiliza-se a microestrutura cerâmica do $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $x > 0,24$ (22).

2.5 Diagrama de fases do sistema (Pb,Ca)TiO₃

Em 1994, Eremkin e colaboradores (3), a partir de resultados de medidas de birrefringência óptica, levantaram o primeiro diagrama de fases observado para monocristais do sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, como representado na Figura 2-5. Na região $0 \leq x \leq 0,62$, propuseram seis fases com diferentes simetrias e estados ferroelétricos para esse sistema. A região de composições I apresenta simetria tetragonal e, estado polar ferroelétrico com transição de fase (estrutural e ferroelétrica) $I \leftrightarrow II$. A fase II é paraelétrica e apresenta simetria cúbica. A região III apresenta simetria tetragonal e não ferroelétrica, cuja alta inclinação da linha da transição de fase $II \leftrightarrow III$ com o aumento da concentração de CT, (além de até então nunca ter sido observada por anomalia na permissividade elétrica) leva a desconfiança de que a fase III seja a mesma fase tetragonal do CT em alta temperatura(9). A região VI é caracterizada como ortorrômbica e paraelétrica. A região IV, assim como a região III, é tetragonal* e não ferroelétrica. Por último, a fase V é ortorrômbica, com distorções pseudomonoclínicas e estado polar ferroelétrico.

Figura 2-5: Diagrama de fases para monocristais de PCT sugerido a partir de medidas de birrefringência óptica.



Fonte: Erenkim e colaboradores (2).

*A transição de fase de $III \leftrightarrow IV$ foi definida por Eremkin e colaboradores (2,3) como devida apenas aos *tilts* dos octaedros de oxigênio.

Mesmo sem muitas discussões detalhadas sobre sua proposta, até hoje, o diagrama de fases levantado por Eremkin e colaboradores (2, 3), para monocristais do sistema PCT, é o mais completo. Por sua vez, estudos do diagrama de fase desse sistema, na forma de cerâmica policristalina, têm sido realizados, havendo divergências de resultados para amostras preparadas pelo mesmo método de síntese.

O sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ na forma policristalina começou a ser estudado na década de 1950(27, 28). Nessa época, os estudos de Sawaguchi e colaboradores (27) para cerâmicas preparadas por reação do estado sólido, caracterizaram a estrutura cristalina a temperatura ambiente, em que observaram uma transição de fase de tetragonal para cúbico em $x = 0,40$.

Em estudos mais recentes, resultados de difração de nêutrons para corpos cerâmicos do sistema PCT, preparados por coprecipitação química, por Ranjan e colaboradores (29), mostraram uma estrutura perovskita com simetria ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$) já para $x > 0,391$, sem distinção para aquelas simetrias V e VI (Figura 2-5), encontradas por Eremkin e colaboradores (2) para os monocristais. Ademais, os autores da referência (29) sugerem, sem comprovação, a coexistência das simetrias tetragonal e ortorrômbica para o sistema PCT entre 40 e 50% em mol de cálcio. Adicionalmente, em estudos das propriedades dielétricas em função da temperatura do composto com $x=0,50$, observaram comportamento típico de material ferroelétrico relaxor*, cuja dispersão com a frequência observada por eles é de ~ 15 K (mesma ordem da dispersão do material ferroelétrico relaxor já conhecido $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - como citado por eles).

Do ponto de vista do caráter ferroelétrico das soluções sólidas policristalinas de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, foi observado por Lemanov e colaboradores (26) que a transição de fase ferroelétrica para a composição com 70% em mol de cálcio é também do tipo relaxora. Curvas de histerese ferroelétrica foram obtidas por estes autores, para todas as concentrações de Ca inferiores a 70%. A partir dessa concentração de cálcio, eles classificaram as composições como ferroelétricas incipientes.

Para cerâmicas preparadas por reação do estado sólido, Chandra e colaboradores (31, 32) estudaram o comportamento estrutural do sistema PCT, a partir de análise de difração de raios X. Eles encontraram que, entre $x=0,40$ e $x=0,56$, há a coexistência da simetria tetragonal ($P4mm$) e da ortorrômbica ($Pbnm$), ou seja, existiria um contorno

* Um material ferroelétrico relaxor, entre outras características, apresenta transição de fase difusa com dispersão da temperatura de máximo da permissividade elétrica com a frequência (30).

morfotrópico de fases (CMF) nesse intervalo de composições. Com isso, eles justificaram os altos coeficientes de acoplamento piezoelétrico encontrado para composições no entorno de $x=0,40$ (24).

Shou-Yi Kuo e colaboradores (33), em 2004, a partir de perfis de difração de raios X em cerâmicas do sistema PCT, preparadas por sol-gel, observaram três regiões com fases diferentes a temperatura ambiente: uma delas, para baixas concentrações de Ca, tetragonal ($P4mm$, ferroelétrica); outra cúbica para concentrações entre 0,35 e 0,60; e, a última ortorrômbica, para $x>0,65$.

Em 2007, Singh e colaboradores (34), em estudos de cerâmicas do sistema PCT sintetizadas por sol-gel, também verificaram, a temperatura ambiente, três fases de simetrias diferentes com o aumento de cálcio. Sendo estas, tetragonal até $x \sim 0,35$; outra trigonal (contudo, sem comprovação) até $x=0,60$; e, por fim, cúbica para $x > 0,6$.

Ainda em 2007, Lázaro e colaboradores (35) mostraram, a partir de análise por difração de raios X, a passagem de simetria tetragonal para cúbica em $x=0,50$, para corpos cerâmicos preparados pelo método dos precursores poliméricos.

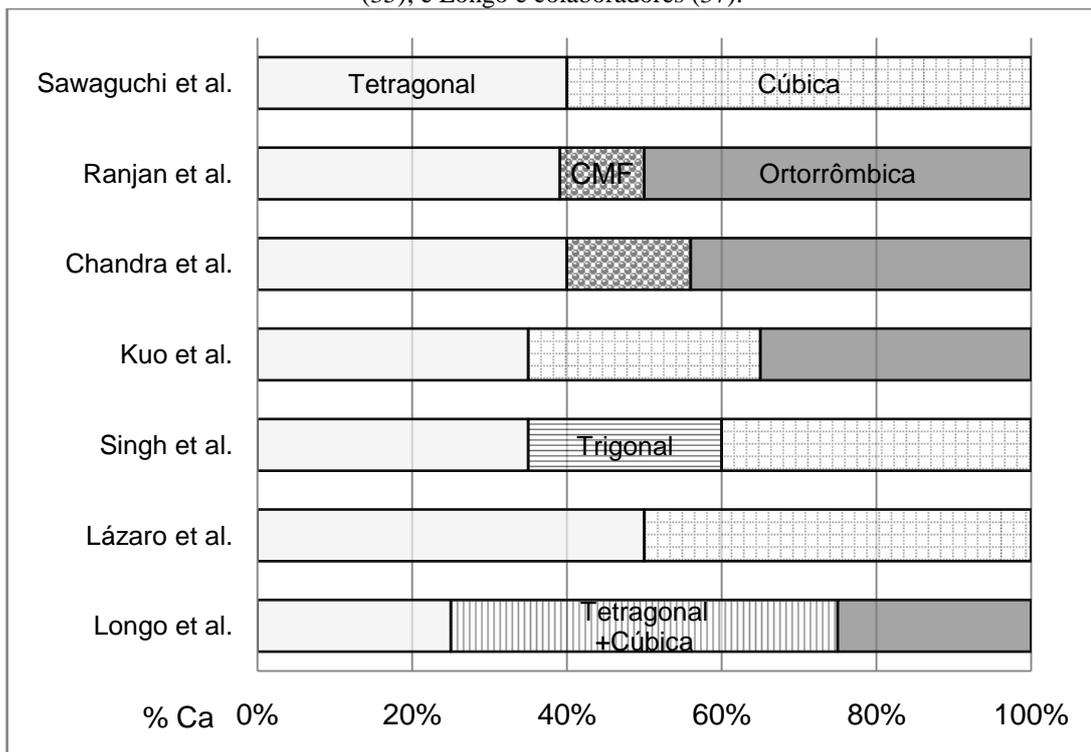
Já em 2010, Longo e co-autores (36) também, a partir de análise por difração de raios X e, neste caso, refinamento estrutural usando o método de Rietveld, concluíram que, no sistema $(Pb,Ca)TiO_3$, coexistem a fase tetragonal e cúbica (com a porcentagem de fase cúbica aumentando com a concentração de cálcio), entre $0,25 \leq x \leq 0,75$.

A Figura 2-6 resume as observações e propostas realizadas por esses diferentes trabalhos. É evidente que os resultados são divergentes quanto às composições que compõe o contorno morfotrópico de fases, assim como as simetrias esperadas para elas. Ainda, pouco se discutiu sobre a dependência dessas fases com a temperatura. Uma contribuição mais elaborada, neste sentido, foi o trabalho de Volkov e colaboradores (4). Com base em uma simulação de dados de espectroscopia de infravermelho, para diferentes concentrações de cálcio, do material preparado por mistura de óxidos, Volkov e colaboradores (4) levantaram um diagrama de fases do sistema PCT (Figura 2-7) muito próximo aquele sugerido por Eremkin e colaboradores (2, 3) da Figura 2-5, para monocristais. As linhas tracejadas da Figura 2-7 representam as transições de fase cristalográficas. Dois eixos verticais de temperatura foram estabelecidos, sendo o primeiro, T' , representando a composição $PbTiO_3$ e o segundo, T , representando a composição $CaTiO_3$. Neste diagrama de fases, três fases polares são observadas, sendo elas $P4mm$, típica do $PbTiO_3$, $I4cm$ (também do grupo pontual $4mm$) e $Pna2_1$ (do grupo pontual ortorrômbico $mm2$). As fases centrossimétricas foram observadas

$Pm-3m$ (grupo pontual $m-3m$), $I4/mcm$ ($4/mmm$) e $Pbnm$ (mmm), que são aqueles grupos espaciais já conhecidos para o CaTiO_3 (9). O grupo espacial $Pna2_1$ é a simetria que representa, para Volkov e colaboradores (4), a fase “ferroelétrica” do CaTiO_3 à qual é impossível a caracterização, já que esta composição é ferroelétrica incipiente. Como consequência da adição de Pb no CaTiO_3 , como também visto por Lemanov e colaboradores(26), quando se atinge a concentração molar de $\sim 30\%$ de Pb, a solução sólida passa a ser ferroelétrica. Em alguns intervalos de composições, duas fases ferroelétricas podem ser observadas em função da temperatura, sendo elas $Pna2_1 \leftrightarrow I4cm$ para algumas concentrações e para outras $I4cm \leftrightarrow P4mm$.

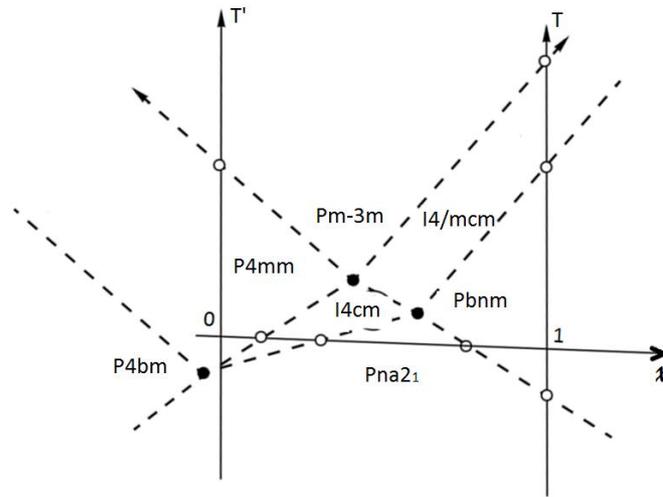
Assim, percebe-se que estudos detalhados adicionais sobre o diagrama de fases do sistema PCT, principalmente na forma policristalina, se faz necessário.

Figura 2-6: Resumo das fases encontradas na literatura para o sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ a temperatura ambiente com as propostas de (a) Sawaguchi e colaboradores (27); (b) Ranjan e colaboradores (29); (c) Chandra e colaboradores(31, 32); (d) Kuo e colaboradores (33); (e) Singh e colaboradores (34); Lázaro e colaboradores (35); e Longo e colaboradores (37).



Fonte: elaborada pelo autora.

Figura 2-7: Diagrama de fases do sistema PCT, sugerido por Volkov e colaboradores, com base em simulação de dados de espectroscopia de infravermelho.



Fonte: adaptada de Volkov e colaboradores (4).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das amostras

As composições de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ utilizadas neste trabalho foram: $x=0,24, 0,35, 0,475, 0,50, 0,55$ e $1,00$, que a partir de agora serão chamadas, respectivamente, de PCT24, PCT35, PCT47,5, PCT50, PCT55 e $CaTiO_3$. Estas composições foram preparadas por reação do estado sólido. Os corpos cerâmicos foram compactados e sinterizados pelo método convencional*. Para tanto, os precursores – óxido de chumbo (PbO), carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e dióxido de titânio (TiO_2) – foram misturados, em massas estequiométricas, por três horas, em moinho de bolas, com cilindros de zircônia e água destilada. Em seguida, as misturas foram secadas e, com exceção da composição $CaTiO_3$, calcinadas, separadamente, a 1373 K , por três horas. Após a confirmação da fase por análise de difração de raios X, os pós foram moldados na forma de cilindros por prensagem uniaxial e hidrostática a frio. A sinterização foi realizada em atmosfera de óxido de chumbo, nas condições otimizadas para a obtenção de alta densidade e homogeneidade microestrutural.

A composição $CaTiO_3$ ($x = 1,00$), estudada no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas em caracterizações elásticas (38), foi obtida[†] pelo mesmo método das composições anteriores, mas com condições de calcinação de 1723 K , por 6 h, e, de sinterização, de 1723 K , por 6 h.

3.2 Técnicas de caracterização e de análise de dados

3.2.1 Difração de raios X e refinamento estrutural pelo método de Rietveld

A técnica de difração de raios X (DRX) de pó é uma técnica usada para: determinar as fases que compõem a amostra; fazer análise quantitativa de fases; determinar os parâmetros estruturais; entre outros. Para a difração de raios X de pó é importante que as

*Por Lauro R. Freitas, durante sua iniciação científica no GCFerr, sob supervisão da Profa. Dra. Ducinei Garcia.

†Por Me. Willian do Nascimento e Dra. Bárbara Fraygola, sob supervisão do Prof. Dr. José Antonio Eiras.

partículas estejam distribuídas aleatoriamente, tal que sejam medidas, com a mesma possibilidade, as intensidades referentes a todas as reflexões possíveis.

Dado sua grande relevância na caracterização de materiais, esta técnica foi usada, neste trabalho, para confirmar quão monofásico o material estava ao final do processo de produção (por meio de indexação dos picos comparação com fichas catalogadas do arquivo ICDD – *International Centre for Diffraction Data* (39) – e ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database* (13) – as quais podem ser acessados pelo portal da pesquisa da Capes (40)). Para esses casos, as análises foram realizadas em varredura contínua, a temperatura ambiente, com os pós calcinados e das amostras maceradas. O difratômetro de raios X utilizado foi da marca Rigaku modelo Rotaflex RU200B, do Laboratório de Difração de Raios X do Grupo de Cristalografia do IFSC-USP.

A técnica de difração de raios X de pó também foi utilizada como caracterização-chave neste trabalho, na intenção de combinar os resultados de uma análise estrutural criteriosa com aqueles das caracterizações dielétricas e de expansão térmica (descritas adiante) buscando esclarecer as questões abertas sobre o diagrama de fases do sistema PCT. Dessa forma, os pós de amostras maceradas, foram submetidos à análise de DRX, no modo de varredura passo a passo a temperatura ambiente (com passos de 0,02 graus e permanência de cinco segundos por ponto e usando o difratômetro de raios X Rigaku Rotaflex modelo RU200B com fonte de radiação Cu K_{α} , operando em 40 kV e 80 mA). Após a indexação da fase cristalográfica à temperatura ambiente tornou-se viável (com exceção do CaTiO_3) avaliar as fases acima e abaixo da temperatura de transição de fase ferroelétrica. As temperaturas de análise por difração de raios X foram moduladas pelo limite técnico da câmara de temperatura acoplada no difratômetro de raios X (150 até 570 K). As condições de medidas foram as mesmas usadas a temperatura ambiente (passo de 0,02 com 5 segundos por ponto) no ciclo de aquecimento das amostra, porém o difratômetro de raios X utilizado nesta etapa foi da marca Rigaku modelo Ultima-N com câmara de alta e baixa temperatura, operando em 40 kV e 40 mA. Tais ensaios também foram feitos no Grupo de Cristalografia do IFSC-USP.

É comum encontrar na literatura estudos de evolução cristalográfica por meio de refinamento Rietveld em cerâmicas nas quais após serem maceradas, são levadas a um tratamento térmico para relaxar as tensões residuais do processo de trituração do corpo cerâmico (32, 41). A fim de validar a necessidade destes tratamentos térmicos nas cerâmicas do sistema $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$, uma cerâmica macerada da composição PCT24 e outra do PCT47,5

foram dividida em duas partes iguais, na qual uma de cada composição foi submetida a um tratamento térmico a 873 K por 3 horas. Por fim, os refinamentos Rietveld não apresentaram diferenças relevantes ao proposto neste trabalho com diferenças nos parâmetros estruturas e nas posições atômicas entre os refinamentos inferiores 0,1 %. Com isso as análises de difração de raios X de pó apresentadas neste trabalho de mestrado são referentes às amostras sem tratamento térmico.

O método de análise de perfis de DRX utilizado neste trabalho foi o de Rietveld(42). Nesse método a estrutura cristalina é refinada, de forma que o perfil calculado se aproxime o melhor possível do observado. Para tanto, o que o método de Rietveld faz é variar os parâmetros de forma com que a somatória do quadrado das diferenças, entre a intensidade observada e a calculada, S_y , atinja um valor mínimo (43), ou seja:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2 \quad 14$$

onde para cada $2\theta_i$; $y_{C,i}$ é a intensidade calculada no ponto; $y_{O,i}$ é a intensidade observada; e w_i , chamado de peso, é $1/\sigma^2[y_{O,i}]$, com $\sigma[y_{O,i}]$ sendo o desvio padrão, dado por $\sigma^2[y_{O,i}] = \langle (y_{O,i} - \langle y_{O,i} \rangle)^2 \rangle$.

Para a conclusão do refinamento existem alguns indicadores, como os fatores R 's e χ^2 , que ao atingirem baixos valores indicariam o melhor ajuste de um modelo aos dados experimentais. Porém, é sabido (43) que modelos errados e/ou com baixa qualidade de dados podem também exibir um valor relativamente baixo dos indicadores. Algumas vezes até mais baixos do que aqueles com modelos adequados e/ou alta qualidade dos dados, devendo então analisar a “compatibilidade química” dos dados obtidos pelo refinamento.

O índice de discrepância R_{WP} (*weighted profile R-factor*) é um destes indicadores a serem observados. Ele segue diretamente da raiz quadrada da quantidade minimizada (resíduo, S_y), dividida pelo peso das intensidades (43):

$$R_{WP}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2}{\sum_i w_i (y_{O,i})^2} \quad 15$$

Outro índice definido pelo “melhor valor possível de R_{WP} ” (43) é o R_{WP-exp} , *expected R factor*, seria o valor de R_{WP} quando de atingisse um modelo ideal para o difratograma refinado. R_{exp} pode ser dado por(43):

$$R_{exp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i (y_{O,i})^2} \quad 16$$

com N sendo o número de pontos do difratograma.

Em um refinamento ideal, o valor minimizado na equação 14 é igual a 1. Então define-se o valor médio destes valores como χ^2 (43):

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_i \frac{(y_{C,i} - y_{O,i})^2}{\sigma^2[y_{O,i}]} \quad 17$$

Ou ainda, χ^2 pode ser entendido como:

$$\chi^2 = \frac{R_{WP}^2}{R_{exp}^2} \quad 18$$

Para o refinamento estrutural pelo método de Rietveld deste trabalho utilizou-se o programa de refinamento *General Structure Analysis System* (GSAS-2004) (44), com a interface gráfica EXPGUI (45). No processo de refinamento, o *background* foi modulado usando a função de *Shifted Chebyshev* e o formato dos picos foi descritos por uma função do tipo pseudo-Voigt (32, 46, 47). O parâmetro de ocupação para todos os íons foram mantidos fixos na composição nominal durante o refinamento. *Shift*, fator de escala, *background*, parâmetros de meia altura, parâmetros de rede, posição atômica e fatores térmicos* foram variados durante o refinamento.

3.2.2 Caracterização dielétrica e elétrica

Cerâmicas ferroelétricas são conhecidas por seus relativamente altos valores de permissividade elétrica relativa (da ordem de centenas). Para estudar as propriedades dielétricas dos materiais ferroelétricos, entre outras, determinam-se as dependências da permissividade dielétrica com a temperatura e com a frequência, com isso a transição de fase ferroelétrica pode ser observada. Para tal fim, pode-se usar a técnica de espectroscopia de impedância.

Para a caracterização por impedanciometria complexa, o material estudado deve estar entre dois eletrodos, formando um capacitor. A análise é feita a partir da resposta da amostra ao aplicar-se uma tensão alternada nos eletrodos. Tal resposta pode ser dependente

tanto do material (condutividade, permissividade elétrica, entre outros), quanto dos eletrodos (48, 49).

*Os fatores térmicos de alguns átomos tendem a convergir para valores negativos de U_{iso} . Para este caso, alguns programas, como por exemplo o FullProf, travam o valor de U_{iso} como sendo um valor próximo de zero. Como o software GSAS não o faz, os U_{iso} 's "negativos" dos átomos com foram assumidos como 0,001.

A impedância, que pode ser interpretada como a “resistência” enfrentada por um sinal elétrico ao atravessar um sistema, é dada por:

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad 19$$

em que $V(t)$ é uma diferença de potencial variável e, $I(t)$, é a corrente alternada aplicada ao sistema.

A impedância pode ser representada por um número complexo:

$$Z^* = |Z^*| \exp j\theta \quad 20$$

ou ainda:

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad 21$$

onde $j = \sqrt{-1}$, Z' e Z'' são números reais que dependem da frequência; e $\theta = \text{tg}^{-1}(-\frac{Z''}{Z'})$.

Para um circuito RC em paralelo dada por:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} - \frac{1}{X_C} \quad 22$$

onde R é a resistência do resistor e, X_C , é a reatância capacitiva, dada por $1/j\omega C$.

A relação da impedância com a admitância, Y , é da forma:

$$Y^* \equiv \frac{1}{Z^*} \equiv Y' + Y'' \quad 23$$

Representando a admitância e a impedância em função de componentes resistivas e capacitivas da amostra, tem-se que:

$$Z^* = R(\omega) - jX(\omega) \quad 24$$

$$Y^* = G(\omega) - jB(\omega) \quad 25$$

com X , G e B sendo, respectivamente, a reatância, a condutância e a susceptância. Com G e B sendo dado, respectivamente, por:

$$G = \sigma \frac{A}{l} \quad 26$$

$$B = \omega C \quad 27$$

Outra variável, definida a partir da admitância, é a permissividade elétrica:

$$\varepsilon^* \equiv \frac{Y^*}{j\omega C_0} = \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad 28$$

Se considerado que:

$$C_0 \equiv \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad 29$$

é a capacitância geométrica da amostra com os eletrodos de área A separados por uma distância d , então, a parte real e a parte imaginária da permissividade elétrica relativa podem ser dada por:

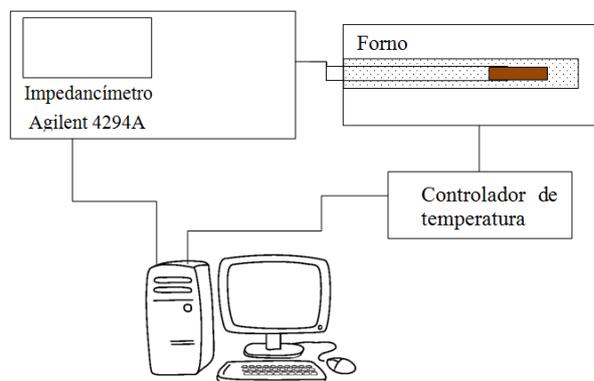
$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\varepsilon_0 \omega A} \quad 30$$

e

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{\varepsilon_0 \omega A} \quad 31$$

Portanto, após corte, polimento e deposição de eletrodos, os corpos cerâmicos foram caracterizados por impedanciometria complexa, para a obtenção das curvas da parte real e imaginária da permissividade elétrica em função da frequência e da temperatura. Todas as medidas foram feitas com taxa de 2 K/min e campo de prova com amplitude de 500 mV_{RMS}, em intervalo entre 15 K e 800 K. A montagem para realização das medidas está representada na Figura 3-1. O aparato experimental é constituído por um impedancímetro da marca Agilent, modelo 4294A; um forno fabricado no próprio GCFerr (para medida de temperatura ambiente até ~ 850 K), ligado a um controlador de temperatura; e um microcomputador com interface para captação dos dados por uma rotina do software HPVEE. Para realização das medidas abaixo da temperatura ambiente, o forno é trocado por um criostato (APD 201) com controlado por um controlador de temperatura DTC 9650.

Figura 3-1: Aparato experimental para as medidas da permissividade elétrica (parte real e imaginária) em função da temperatura e da frequência, por impedanciometria complexa, das amostras deste trabalho.



Fonte: elaborada pelo autora.

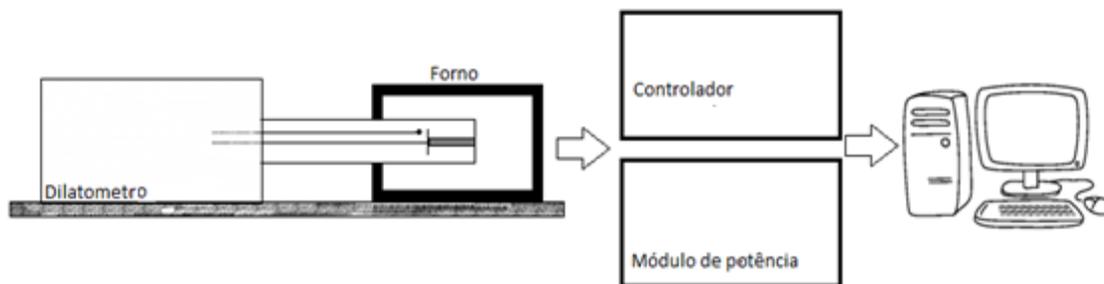
Como discutido na seção 2.3 deste trabalho, o estado polar de uma fase ferroelétrica pode ser avaliado por medidas de polarização em função do campo elétrico (curvas de histerese ferroelétrica). Ainda, se o material estiver pré-polarizado, a polarização macroscópica pode ser obtida em função da temperatura a partir da corrente de despolarização termoinduzida. Assim, amostras polidas e com eletrodos nas faces também foram submetidas à caracterização piroelétrica (medida da corrente termoinduzida após polarização da amostra em relativamente alto campo elétrico DC) e ferroelétrica (medidas de ciclos de polarização versus campo elétrico, P vs E). Porém, os resultados dos diversos ensaios realizados, em ambos os casos, mostraram uma forte influência da história de cada amostra, efeito de envelhecimento (como também observado por Sawaguchi e colaboradores (27)), assim como falta de reprodutibilidade, e, portanto, não serão expostos neste trabalho.

3.2.3 Expansão térmica

A maioria dos materiais expande quando aquecidos. Isso se dá de acordo com o aumento das distâncias das ligações relacionada com a natureza do potencial no qual cada átomo constituinte vibra. Então, transições de fase podem ser verificadas em curva de expansão térmica em função da temperatura por mudanças no coeficiente de expansão térmica entre fases distintas (50, 51). Para tanto, as medidas de expansão térmica dos corpos cerâmicos já sinterizados (com dimensão de aproximadamente 1mm x 1mm x 10mm) foram feitas no intervalo de 300-1100K, durante o aquecimento e resfriamento. Foram usadas taxas de 10 e de 2 K/min, porém, apenas as medidas feitas durante o resfriamento a 2 K/min estão representadas neste trabalho.

O dilatômetro usado foi da marca NETZSCH, modelo 402 EP. O aparato experimental (Figura 3-2) consiste basicamente em um forno vinculado a um sensor, que mede a dilatação relativa da amostra como uma função da temperatura. Os dados de dilatação relativa, temperatura e tempo de medida são adquiridos digitalmente a partir de interface de dados e software de captação do próprio equipamento.

Figura 3-2: Aparato experimental usado para medida de expansão térmica para o estudo para o estudo de transições de fase das amostras de PCT.



Fonte: elaborada pelo autora.

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização estrutural a temperatura ambiente

A caracterização estrutural por difração de raios X, a temperatura ambiente, foi realizada para todas as composições estudadas neste trabalho. Os perfis de DRX estão dispostos na , para o intervalo de 2θ entre 20 e 60°. Comparando o perfil da composição PCT24 (indexado com os picos da fase tetragonal $P4mm$, típica de composições com altas concentrações de PT (1)) com o da composição PCT35, percebem-se certas semelhanças. Porém, uma clara diferença está na separação ($\Delta 2\theta$) de certos pares de picos, como no caso daqueles referentes aos planos (002) e (200), a qual diminui com o aumento da concentração de cálcio.

Observando a relação entre os índices de Miller das reflexões e os parâmetros de rede de uma cela tetragonal, dado por (52)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 32$$

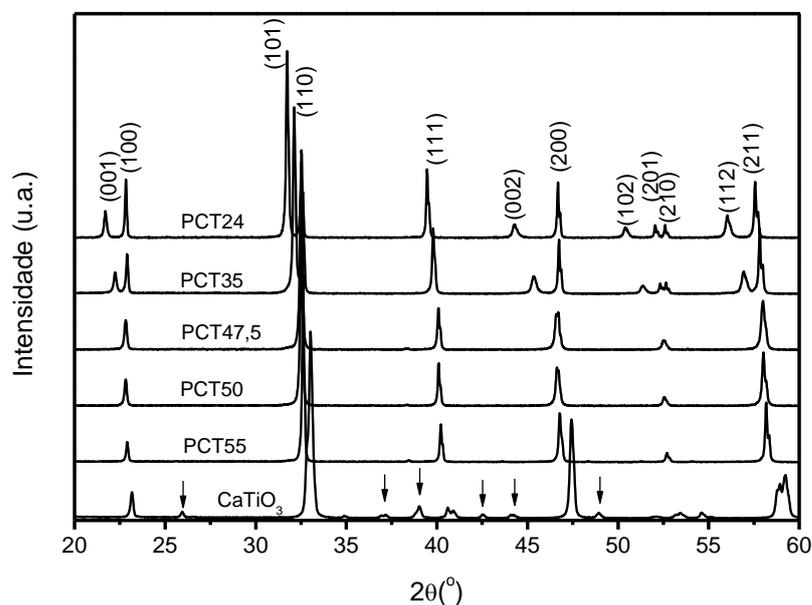
com a e c sendo os parâmetros de rede e d é a distância interplanar vinda da lei de Bragg, tal que:

$$\text{para o pico (002)} \quad \left(\frac{2 \sin[\theta_{(002)}]}{n \lambda} \right)^2 = \frac{2^2}{c^2} \quad 33$$

$$\text{para o pico (200)} \quad \left(\frac{2 \sin[\theta_{(200)}]}{n \lambda} \right)^2 = \frac{2^2}{a^2} \quad 34$$

vê-se que quanto menor o $\Delta 2\theta$ entre estes dois picos, menor é o fator de tetragonalidade (c/a) da cela unitária perovskita. Essa diminuição do fator de tetragonalidade com a adição de elementos substitucionais ao PbTiO_3 (e como claramente observado pela redução da separação dos picos dos planos (200) e (002) ao aumentar-se a concentração de Ca^{+2} de 24 para 35 % em mol) é, por vezes, desejável, principalmente do ponto de vista tecnológico de preparação de cerâmicas a base de PT. Como comentado na seção 2.4, a redução de c/a favorece a produção de corpos cerâmicos a base de PbTiO_3 densos e livres de trincas e, conseqüentemente, permitir o potencial uso desses materiais em transdutores eletromecânicos (27, 33, 53, 54).

Figura 4-1: Perfis de difração de raios X de pó (amostras maceradas), de cerâmicas $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, a temperatura ambiente. A composição, $x = 0,24$ ou PCT24, está com os picos indexados referente ao grupo espacial $P4mm$ (ficha ICSD # 087455).



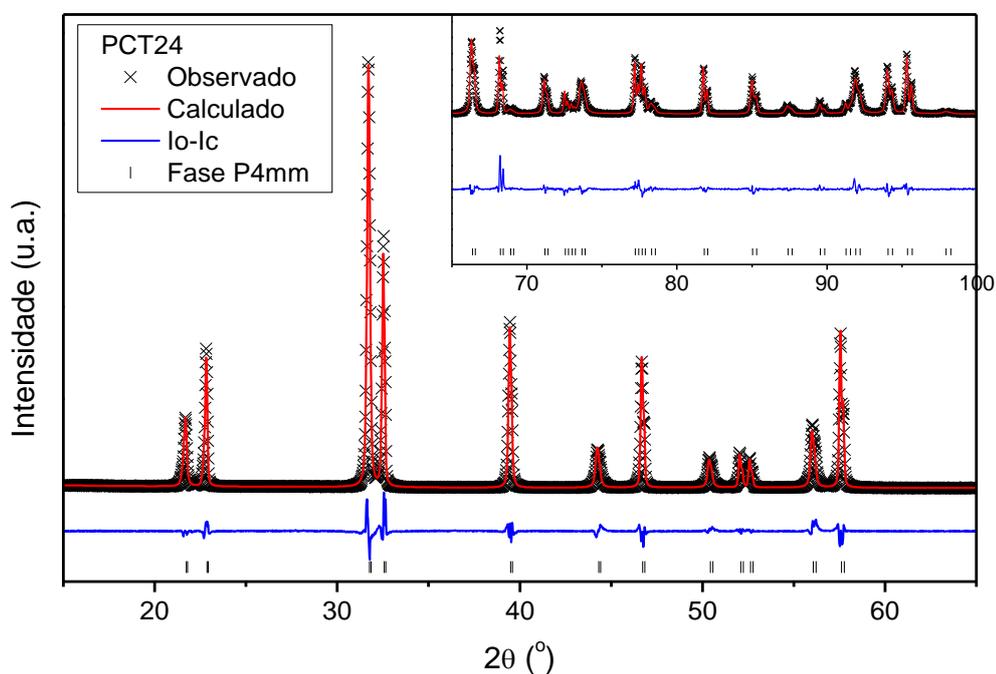
Fonte: elaborada pela autora.

Uma conclusão precipitada, que pode ser induzida a partir da , é de que ocorre uma transição de fase da simetria tetragonal para cúbica, observando que, a partir $x = 0,475$, não há distinção entre os picos (002) e (200). Porém, antes de tal conclusão, os refinamentos estruturais desses perfis de DRX devem ser criteriosamente analisados. No perfil de DRX do $CaTiO_3$ observa-se picos de baixa intensidade (marcados com setas na), que indicam ser uma fase com simetria distinta da cúbica. Estes picos, pouco intensos, são satélites aos da estrutura perovskita e estão associados às distorções devido às inclinações (ou *tilts*) dos octaedros de oxigênio. Esse é o perfil típico esperado (a temperatura ambiente) para o grupo espacial $Pbnm$, de simetria ortorrômbica do $CaTiO_3$, com os picos das reflexões de super-rede são atribuídos às distorções de *tilt* em fase e em contra fase ($a^-a^+c^+$) (9) como já discutido na seção 2.2.

Os perfis de DRX das composições PCT24 e PCT35 foram refinados com a simetria tetragonal do grupo espacial $P4mm$ e os ajustes entre as intensidades calculadas e as observadas das respectivas composições seguem na Figura 4-2 e Figura 4-3, respectivamente. Na Tabela 4-1 estão apresentados os parâmetros de qualidade, os parâmetros de rede, o fator de tetragonalidade, as posições atômicas e os fatores térmicos obtidos através do refinamento estrutural. A composição PCT24 apresentou melhor convergência do perfil calculado com relação ao observado quando comparada a da composição PCT35. Isso pode indicar as

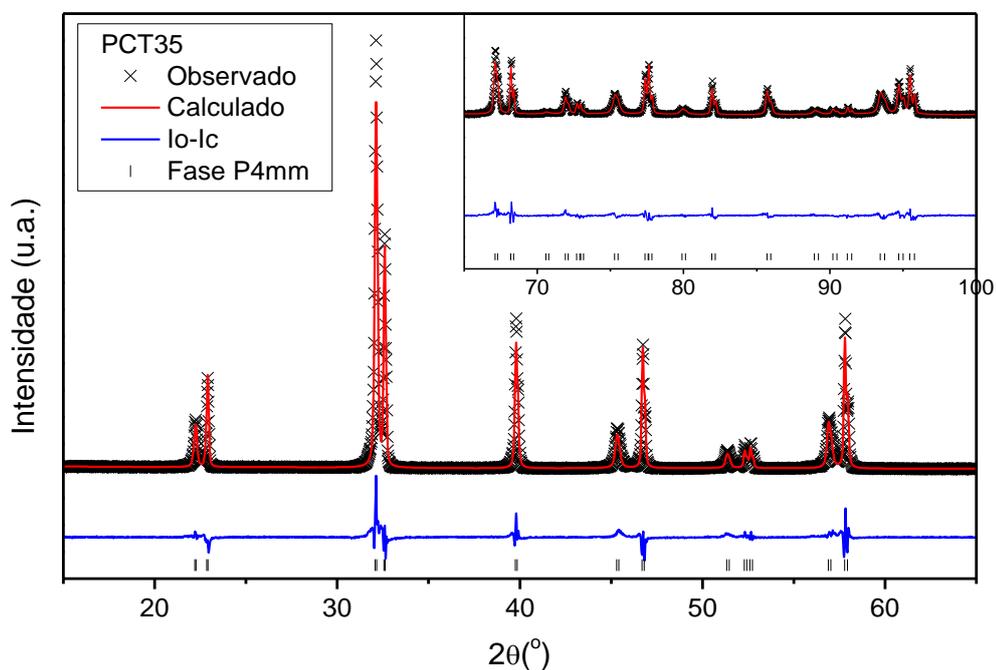
dificuldades para a determinação precisa da simetria dessa última, já que se sabe das divergências encontradas na literatura para concentrações de cálcio partir de 35% em mol, em que os autores observam transição de fase cristalográfica de tetragonal para cúbica ou para trigonal a partir desta composição (33, 34). Além disso, Yamamoto e colaboradores (24), por análise de difração de elétrons observaram o aparecimento de reflexões de super-rede em $x = 0,35$, embora tenham escolhido indexar esse sistema com simetria tetragonal.

Figura 4-2: Perfil refinado pelo método Rietveld, usando o grupo espacial $P4mm$, comparado ao perfil observado de difração de raios X, da composição PCT24, à temperatura ambiente.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 4-3: Perfil refinado pelo método Rietveld, usando o grupo espacial $P4mm$, comparado ao perfil observado de difração de raios X, da composição PCT35, à temperatura ambiente.



Fonte: elaborada pela autora.

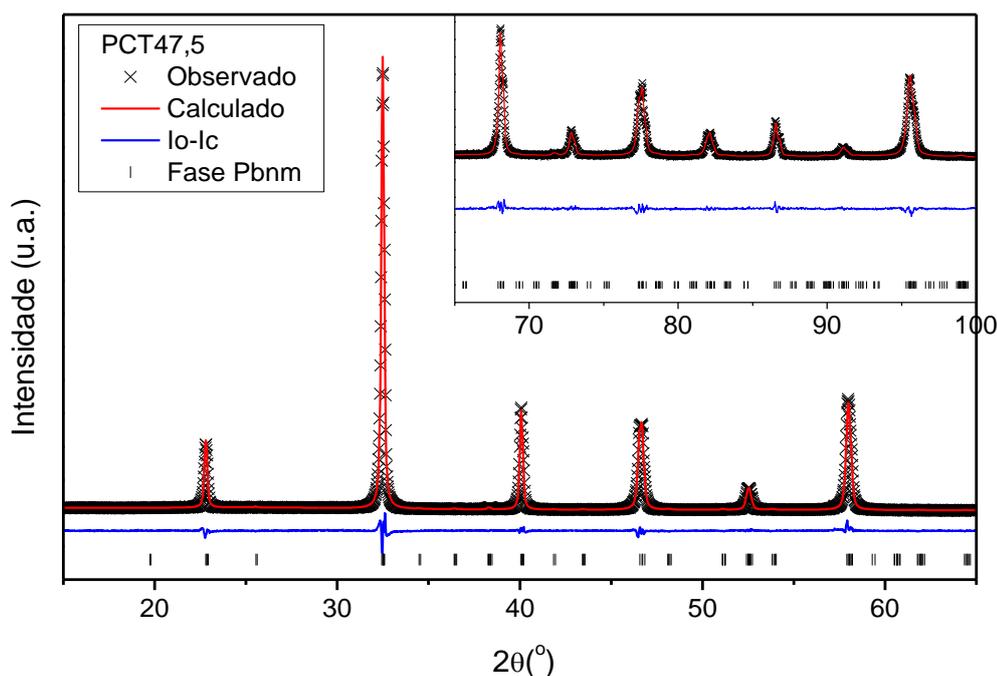
Para as composições com $x \geq 0,475$, devido às divergências sobre seu grupo espacial encontradas, por exemplo, nas referências (27, 32, 55), e já discutidos na seção 2.5 os perfis de difração de raios X foram refinados com diferentes simetrias, a saber:

- ortorrômbica, do grupo espacial $Pbnm$ (como mencionado anteriormente, típica do CaTiO_3 temperatura ambiente (8));
- tetragonal $P4mm$; e
- com simetria cúbica $Pm-3m$.

Os dados desses refinamentos estão também na Tabela 4-1. Observa-se que os três refinamentos da composição $x = 0,475$ apresentaram valores razoáveis para os parâmetros de qualidade. Assim, dois outros fatores, além dos menores valores dos parâmetros de qualidade, foram usados para se considerar o modelo de refinamento da fase $Pbnm$ como o mais adequado: 1) o melhor ajuste entre os dados experimentais e as intensidades calculadas, principalmente na parte superior de cada pico, onde alguns apresentam um desdobramento; e 2) o pequeno pico em $2\theta \sim 38^\circ$, que só é ajustado quando se usa o modelo com essa simetria (pois o inclui como reflexão de super-rede para estrutura perovskita). Na Figura 4-4, é apresentado o ajuste entre às intensidades calculadas e os dados experimentais para o material

PCT47,5, considerando a fase *Pbnm*. Os refinamentos com as simetrias tetragonal e cúbica estão em anexo na seção A.1. Dos resultados de simulação das simetrias que compõe o diagrama de fases do PCT obtidos por Volkov e colaboradores (4), juntamente com o diagrama de fases de monocristais (sem especificações dos grupos espaciais que compõe os sistemas) proposto por Eremkin e colaboradores (2, 3), poder-se-ia usar a simetria *Pna2₁* para refinar composições do sistema PCT que não são caracterizadas nem com simetria *P4mm* e nem com simetria *Pbnm*, a temperatura ambiente. Porém, não foi encontrado um exemplo de estrutura perovskita, com baixa distorção dos parâmetros de rede e com pequenos *tilts* dos octaedros de oxigênio, como a simetria *Pna2₁*, catalogado nos bancos de dados, para ser usado como parâmetro inicial de refinamento.

Figura 4-4: Perfil refinado pelo método Rietveld, usando o grupo espacial *Pbnm*, comparado ao perfil observado de difração de raios X, da composição PCT47,5, à temperatura ambiente.

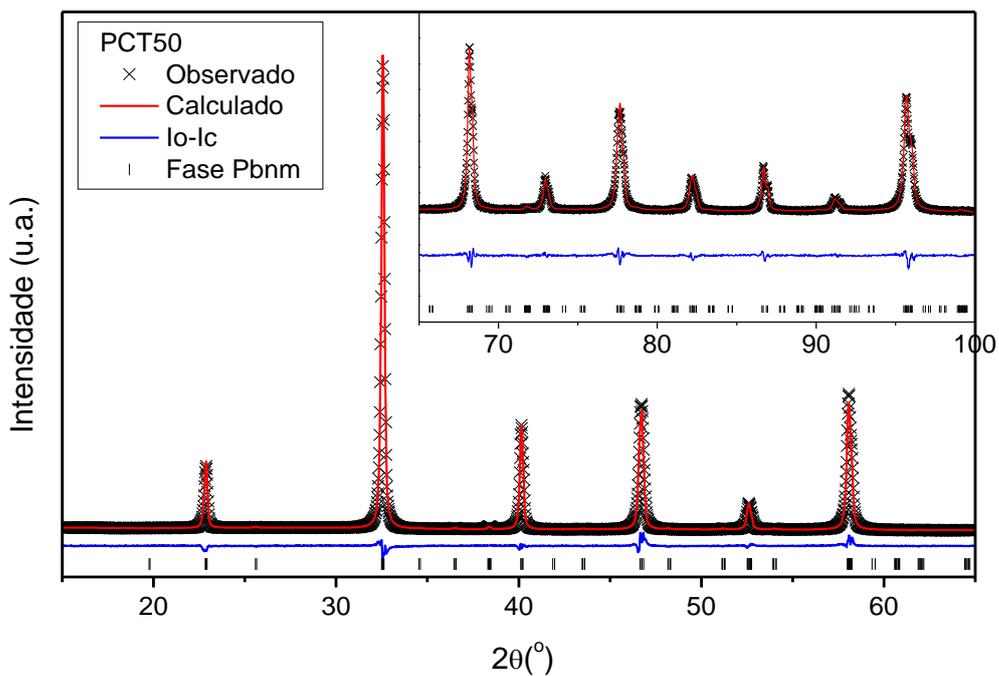


Fonte: elaborada pela autora.

Assim, da mesma forma que no caso do material PCT47,5, os perfis refinados para as composições com $x > 0,475$ tiveram melhor convergência para a fase *Pbnm*. A temperatura ambiente, a composição $x = 0,50$ também foi caracterizada como ortorrômbica do grupo espacial *Pbnm*, tanto a partir de dados de DRX, pelos autores da referência (32), quanto por difração de nêutrons, da referência (29). Os refinamentos estruturais para o PCT50, PCT55 e CaTiO_3 a temperatura ambiente, seguem respectivamente na Figura 4-5, na

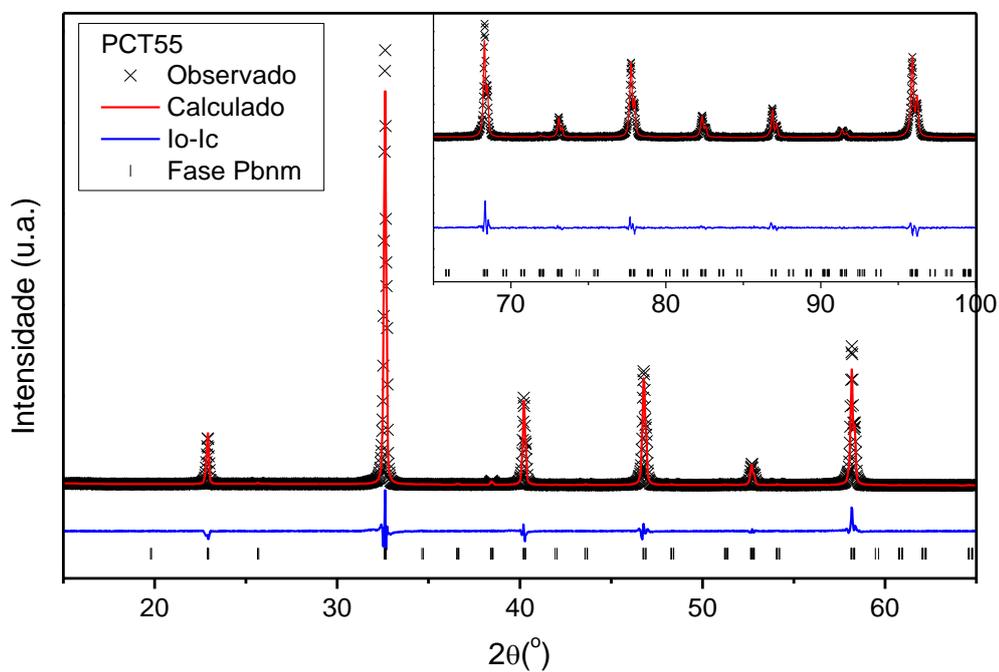
Figura 4-6 e na Figura 4-7. Na Tabela 4-1 estão os parâmetros qualidade de cada um destes refinamentos, assim como os parâmetros de rede, volume da cela unitária, as posições atômicas e os fatores térmicos.

Figura 4-5: Perfil refinado pelo método Rietveld, usando o grupo espacial *Pbnm*, comparado ao perfil observado de difração de raios X, da composição PCT50, à temperatura ambiente.



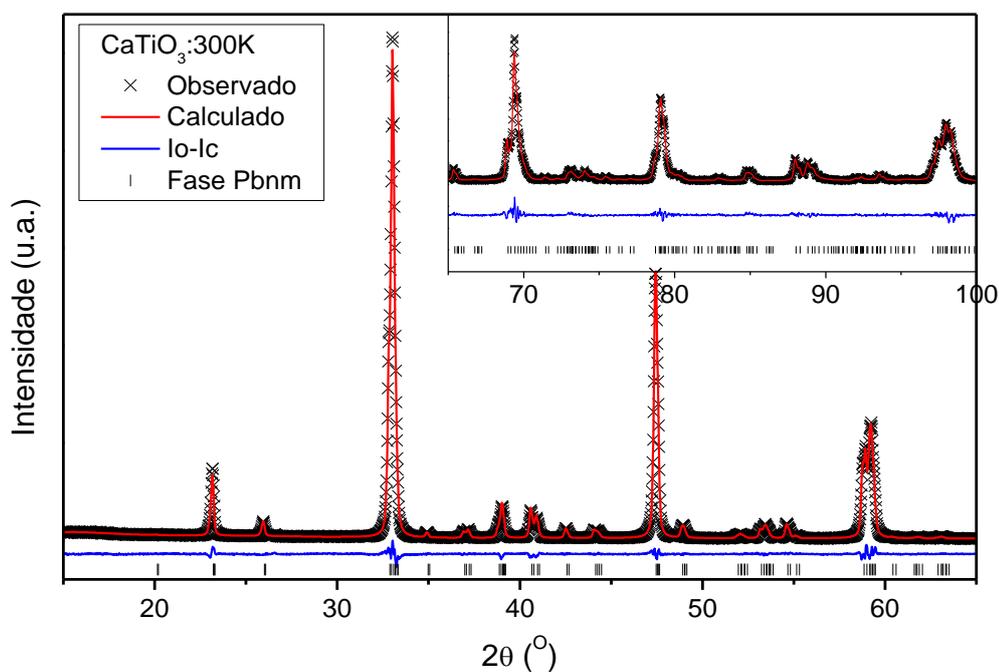
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 4-6: Perfil refinado pelo método Rietveld, usando o grupo espacial *Pbnm*, comparado ao perfil observado de difração de raios X, da composição PCT55, à temperatura ambiente.



Fonte: elaborada pela autora.

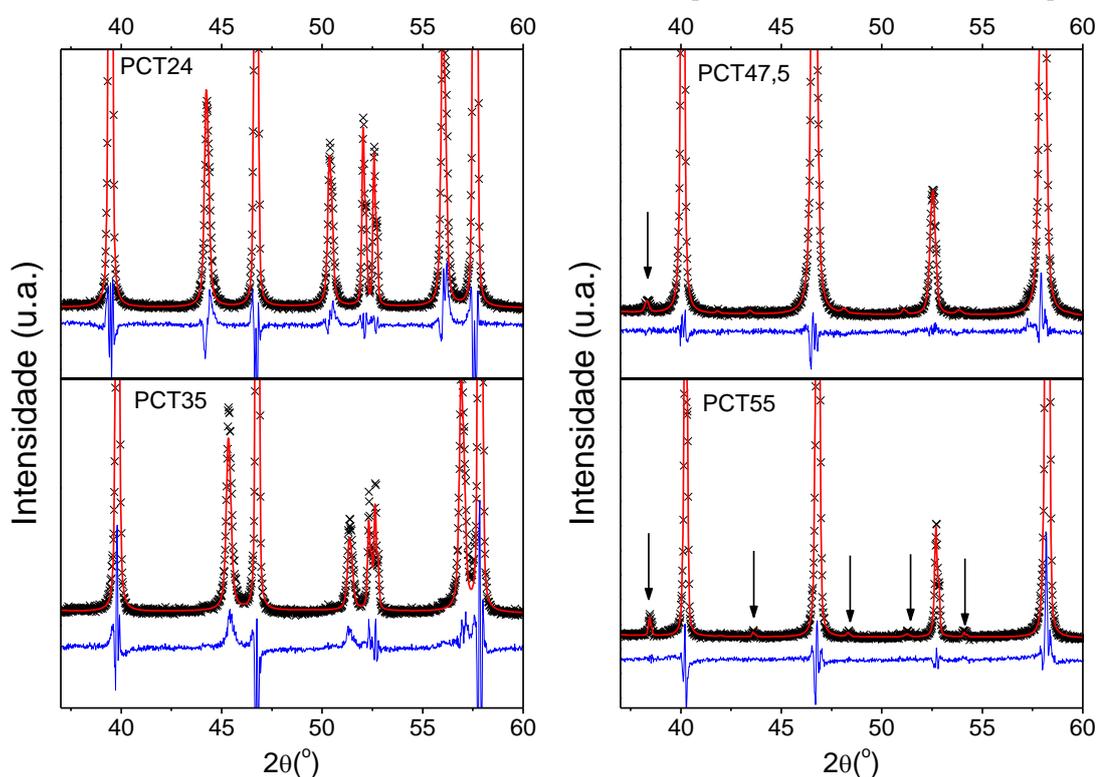
Figura 4-7: Perfil refinado pelo método Rietveld, usando o grupo espacial *Pbnm*, comparado ao perfil observado de difração de raios X, da composição CaTiO_3 , à temperatura ambiente.



Fonte: elaborada pela autora.

Quanto às discordâncias encontradas na literatura, principalmente quanto aos resultados das referências (27, 33, 35), os quais indicam as composições intermediárias de PCT como sendo cúbica, pode-se utilizar os perfis de DRX deste trabalho, em escala mais sensível como a utilizada na Figura 4-8 para ajudar a compreender conclusões precipitadas daqueles autores. Nas composições PCT47,5 e PCT55 há um pico (indicado com uma seta) em $2\theta \approx 38^\circ$ referente às reflexões de super-rede, porém, apenas evidente porque a medida foi realizada com relativamente alta contagem. Se este pico não estiver tão evidente, a simetria pode ser interpretada como cúbica $Pm-3m$. Para as composições com 24 e 35 % de cálcio, não são observados picos referentes às reflexões de super-rede. Contudo, no trabalho da referência (24) tais reflexões foram observadas por difração de elétrons a partir de $x = 0,35$. Assim, análises mais detalhadas, até mesmo a partir de dados coletados por outras técnicas de difração são necessárias para futuras conclusões.

Figura 4-8: À direita: composições com simetria tetragonal ($P4mm$) como o $PbTiO_3$. À esquerda: composições com simetria ortorrômbica ($Pbnm$) como $CaTiO_3$. As setas indicam os picos referentes a reflexões de super-rede.



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 4-1: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld do perfil de difração de raios X de pó (amostra macerada), obtido a temperatura ambiente, de todas as composições estudadas neste trabalho. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento, os parâmetros de rede, o volume da cela unitária e o fator de tetragonalidade.

Composição	PCT24	PCT35	PCT47,5	PCT47,5	PCT47,5	PCT50	PCT55	CaTiO ₃
Grupo espacial	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
R _{WP} (%)	11,24	13,88	7,51	7,91	6,66	6,22	10,70	7,09
R _{WP-EXP} (%)	4,72	6,02	4,24	4,24	4,28	3,26	6,13	4,72
χ^2	5,692	5,327	3,147	3,497	2,42	3,655	3,051	2,261
a(Å) ou A _o (Å)	3,884941(23)	3,887401(28)	3,889449(27)	3,892397(20)	5,50688(7)	5,50134(8)	5,49517(13)	5,38441(7)
b(Å) ou B _o (Å)	3,884941	3,887401	3,889449	3,892397	5,51666(9)	5,50728(11)	5,48944(8)	5,44280(6)
c(Å) ou C _o (Å)	4,084846(62)	4,00037(8)	3,89953(6)	3,892397	7,77040(10)	7,76922(11)	7,76089(11)	7,64657(9)
c/a	1,051	1,029	1,003	--	--	--	--	--
Vol(Å ³)	61,652(1)	60,4530(20)	58,9910(10)	58,9730(10)	236,061(5)	235,387(4)	234,111(5)	224,092(4)

Continuação da Tabela 4-1: Dados de posição atômica e parâmetros térmicos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld obtidos para medida de difração de raios X de pó a temperatura ambiente.

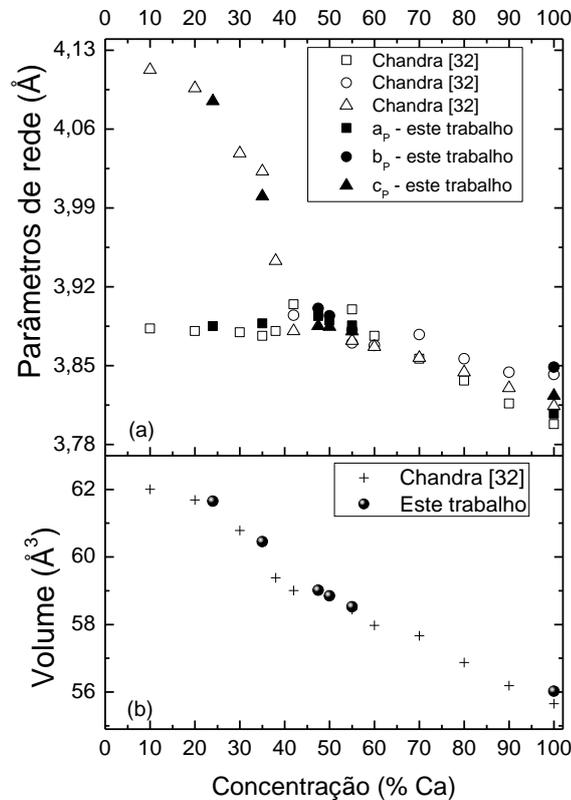
Composição		PCT24	PCT35	PCT47,5	PCT47,5	PCT47,5	PCT50	PCT55	CaTiO ₃
Grupo espacial		<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
Pb	x	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,0077(1)	-0,0070(2)	-0,0041(3)	--
	y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5072(1)	0,5080(2)	0,5068(3)	--
	z	-0,0012(12)	0,0034(16)	0,0048(9)	0,0	0,25	0,25	0,25	--
	Uiso	0,001	0,0030(2)	0,00996(15)	0,009(1)	0,00875(15)	0,0056(2)	0,0006(34)	--
Ca	x	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,0077(1)	-0,0070(2)	-0,0041(3)	0,00676(30)
	y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5072(1)	0,5080(2)	0,5068(3)	0,53464(13)
	z	-0,0012(12)	0,0034(16)	0,0048(9)	0,0	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,0067(33)	0,786(41)	0,0540(14)	0,010(6)	0,0111(9)	0,0039(10)	0,0225(18)	0,0104(2)
Ti	x	0,5	0,5	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
	y	0,5	0,5	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
	z	0,5282(17)	0,5036(47)	0,5339(10)	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
	Uiso	0,0058(7)	0,0082(7)	0,001	0,0021(4)	0,0033(3)	0,001	0,001	0,0030(1)
O1	x	0,5	0,5	0,5	0,0	0,0142(64)	0,0145(46)	-0,024(5)	-0,0739(5)
	y	0,5	0,5	0,5	0,5	-0,0066(20)	-0,0048(20)	-0,0088(27)	-0,0163(4)
	z	0,0754(28)	0,0746(45)	0,068(4)	0,5	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,002(3)	0,0495(44)	0,081(4)	0,038(1)	0,004(2)	0,001	0,001	0,0168(9)
O2	x	0,5	0,5	0,5	--	0,2202(37)	0,2266(22)	0,2567(38)	0,2111(4)
	y	0,0	0,0	0,0	--	0,2724(40)	0,2780(21)	0,2825(19)	0,28941(34)
	z	0,4188(20)	0,4299(20)	0,4610(22)	--	0,0131(18)	0,0119(17)	0,0284(14)	0,03670(28)
	Uiso	0,0250(27)	0,0177(24)	0,0070(12)	--	0,0311(14)	0,0206(12)	0,0185(19)	0,0186(6)

Para melhor compreensão dos resultados dos refinamentos a temperatura ambiente, na Figura 4-9 apresenta-se os valores refinados dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária*, comparadas aos encontrados para o PCT na literatura. Há concordância entre os dados deste trabalho e os dados do trabalho de Chandra e colaboradores (32). Vê-se na Figura 4-9(a) que, na fase tetragonal, há uma queda brusca no parâmetro de rede c , enquanto o parâmetro a é quase constante. Nas composições PCT47,5, PCT50 e PCT55, para este trabalho, observa-se distorção ortorrômbica menor, que as encontradas no trabalho da referência (32). No gráfico da Figura 4-9(b), verifica-se a queda do volume da cela perovskita elementar, com relação à concentração de cálcio. Os pontos deste trabalho complementam os da referência (32), revelando intervalos interessantes para toda a extensão de composições. Ainda dentro do grupo espacial $P4mm$, o volume da cela apresenta duas regiões de queda linear, uma entre 0 e 20 % e outra (mais inclinada) entre 20 e 30 % em mol de cálcio. Neste último intervalo, o fator de tetragonalidade também reduz drasticamente (devido à queda do parâmetro c) e é onde se concentram as composições de PCT utilizadas para aplicações eletromecânicas (17, 24).

Mesmo considerando o mesmo grupo $Pbnm$ para o refinamento das composições $x = 0,475, 0,50$ e $0,55$, a temperatura ambiente, parece viável considerar que o volume da cela unitária perovskita elementar da simetria ortorrômbica, também, não diminui com uma única taxa linear entre $0,40 > x \geq 1,00$. Uma inclinação menor dessa queda parece ocorrer entre $0,40 > x > 0,60$. Nesta região os parâmetros refinados neste trabalho e por Chandra e colaboradores (32), apresentam valores de a_P, b_P e c_P se aproximando entre si, com $a_P/b_P \approx b_P/c_P \approx 1$. Para $x > 0,60$, os valores de parâmetros de rede se afastam novamente (segundo resultados da referência (32)), alcançando a maior diferença entre si para o CaTiO_3 puro. Então, seria a região $0,40 > x > 0,60$ representativa de composições com um grupo espacial muito próximo ao $Pbnm$? Sabe-se que o grupo $Pbnm$ (referente ao grupo pontual mmm) não é polar (1, 9, 25, 56). Portanto, devido a evidencia de ferroeletricidade, a temperatura ambiente, nas composições de PCT com $x \leq 0,50$ (24), seria essa fase a $Pna2_1$ (polar e com distorções do tipo *tilt* ($a^-a^+c^+$) pertencente ao grupo pontual $mm2$), como proposta por Volkov e colaboradores (4)? Os resultados de outras técnicas de caracterização, aplicadas neste trabalho, podem auxiliar nas respostas a essas questões, como discutido mais adiante.

* Para a cela unitária ortorrômbica (representada por dupla perovskita) utilizou-se os parâmetros de rede a_P, b_P e c_P e o volume por V_P da perovskita elementar.

Figura 4-9: (a) - Parâmetros de rede refinados da cela unitária perovskita para cerâmicas do sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ em função da concentração de cálcio. Os pontos preenchidos representam resultados deste trabalho, enquanto os pontos vazados são resultados de Chandra e colaboradores (32). (b) – Volume da cela perovskita elementar em que as cruzes são resultados de Chandra (32) e os círculos representam resultados deste trabalho.



Fonte: elaborada pela autora.

4.2 Análise da transição de fase por difração de raios X em função da temperatura

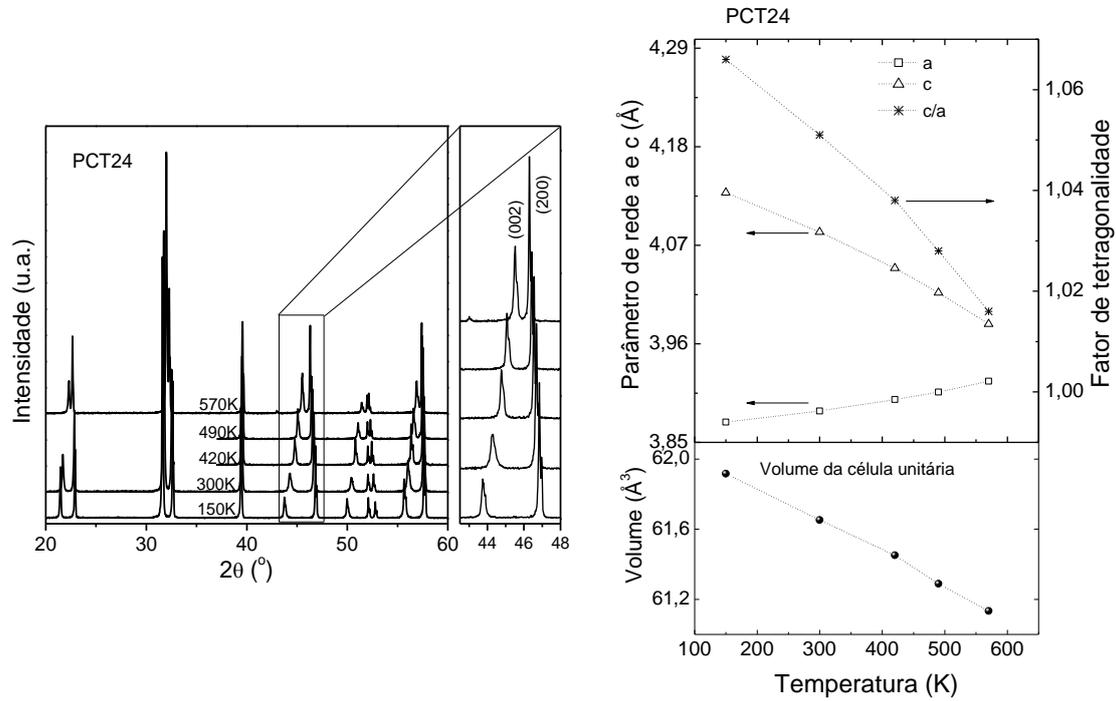
Caracterizações estruturais em função da temperatura, por refinamento de perfis de difração de raios X pelo método de Rietveld, foram feitas para as composições estudadas neste trabalho (com exceção do $CaTiO_3$ o qual foi caracterizado apenas a temperatura ambiente), tendo, como finalidade, compreender as transições de fase cristalográficas/ferroelétricas deste sistema.

Pela simplicidade estrutural que apresentam, os primeiros refinamentos a serem apresentados nesta seção são para as composições PCT24 e PCT35. Os gráficos da Figura 4-10 e Figura 4-11 mostram os respectivos perfis de difração de raios X, em diferentes temperaturas (entre 150 K e 570 K), para essas composições. Em ambos os casos, observa-se que a distância entre os picos referentes aos planos (002) e (200) (com um destaque nos respectivos gráficos) diminui com o aumento da temperatura. Porém, para a composição com

$x = 0,24$, esses picos permanecem em posições distintas entre si até mesmo para a medida feita a 570 K, enquanto que, na composição $x = 0,35$, a partir de 500 K, não há distinção entre os picos referentes aos planos (002) e (200).

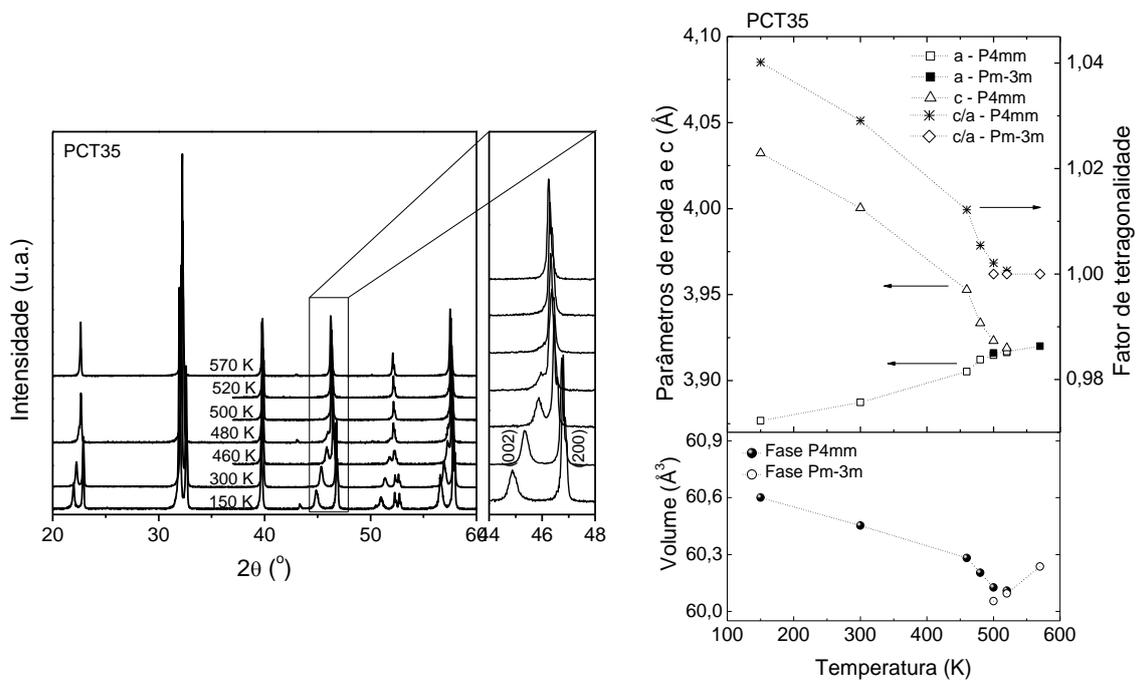
Os perfis da composição PCT24 e os da composição PCT35 foram refinados e os dados de refinamento, como fatores de qualidade, parâmetros de rede, volume da cela unitária, posições atômicas e fatores térmicos seguem, respectivamente na Tabela 4-2 e na Tabela 4-3. As intensidades calculadas, comparados às observadas, dessas cerâmicas estão nos anexos A.2 e A.3. Para melhor análise dos dados de refinamento, na Figura 4-10 estão os parâmetros de rede, fatores de tetragonalidade e volume da cela unitária em função da temperatura, para a composição PCT24. A temperatura de 570 K, mais alta alcançada para essa medida (devido a limitações técnicas), não foi ainda suficiente para ocorrer a transição de fase cristalográfica, mas é observado que o fator de tetragonalidade varia de 1,066, a 150 K, até 1,0016, para 570 K. Por outro lado, para a composição PCT35 (Figura 4-11), a partir de 500 K não é possível distinguir os picos referentes aos planos (002) e (200). Mesmo assim, os refinamentos para essa composição a 500 K e a 520 K foram feitos tanto para a fase $P4mm$ quanto para a fase $Pm-3m$. Para 500 K, os parâmetros de qualidade têm melhor convergência para a fase $P4mm$, enquanto que, para o perfil de DRX a 520 K não houve grande divergência entre os parâmetros de qualidade daquelas fases. Do ponto de vista do fator de tetragonalidade, em função da temperatura, vê-se uma queda brusca no mesmo a partir de 460 K, chegando a 1,0006 em 520 K, sendo, então, a fase $P4mm$ a 520 K, muito pouco distinta da cúbica. Assim como queda no fator de tetragonalidade, percebe-se também queda no volume da cela unitária em função da temperatura. Contudo, a partir da transição da simetria tetragonal para cúbica, passa a ocorrer a expansão da cela unitária com o aumento da temperatura. Esse comportamento fica particularmente claro para a evolução do volume em função da temperatura da composição PCT35. Resultado similar foi apontado pelos autores das referências (50, 51).

Figura 4-10: Perfis de difração de raios X, com destaque na região dos picos referentes aos planos (002) e (200); e parâmetros de rede, fator de tetragonalidade e volume da célula unitária em função da temperatura, para a composição PCT24.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 4-11: Perfis de difração de raios X, com destaque na região dos picos referentes aos planos (002) e (200); e parâmetros de rede, fator de tetragonalidade e volume da célula unitária em função da temperatura, para a composição PCT35.



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 4-2: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld do perfil de difração de raios X de pó (amostra macerada) da composição PCT24, obtido em diferentes temperaturas. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento, os parâmetros de rede, o fator de tetragonalidade e o volume da cela unitária.

Temperatura	150	300*	420†	480†	570
Grupo espacial	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>
R _{WP} (%)	20,30	11,24	18,42	18,42	19,40
R _{WP-EXP} (%)	11,27	4,72	10,26	10,17	11,06
χ^2	3,256	5,692	3,249	3,327	3,081
a(Å)	3,872519(25)	3,884941(23)	3,89786(4)	3,90599(4)	3,918190(26)
c(Å)	4,12873(7)	4,084846(62)	4,04464(11)	4,01715(11)	3,98207(8)
c/a	1,066	1,051	1,038	1,028	1,016
Vol(Å ³)	61,916(1)	61,652(1)	61,451(2)	61,289(2)	61,134(1)

* mesmo refinamento feito e usado na análise estrutural a temperatura ambiente em função da composição. † Refinamentos feitos no intervalo de $37^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

Continuação da Tabela 4-2: Dados de posição atômica e parâmetros térmicos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld, obtidos a partir dos perfis de difração de raios X em função da temperatura para a composição PCT24.

Temperatura		150	300*	420†	480†	570
Grupo espacial		<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>
Pb	x	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	z	0,0026(16)	-0,0012(12)	0,0144(22)	0,049(8)	0,041(3)
	Uiso	0,003(3)	0,0017(3)	0,0162(7)	0,014(10)	0,0143(3)
Ca	x	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	z	0,0026(16)	-0,0012(12)	0,0144(22)	0,049(8)	0,041(3)
	Uiso	0,015(6)	0,0067(33)	0,015(10)	0,0133(7)	0,044(8)
Ti	x	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	y	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	z	0,4731(25)	0,5282(17)	0,5768(24)	0,532(9)	0,539(10)
	Uiso	0,001	0,0058(7)	0,0013(22)	0,0138(22)	0,0075(11)
O	x	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	y	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	z	0,0872(42)	0,0754(28)	0,0084(1436)	0,04(12)	0,034(27)
	Uiso	0,001	0,002(3)	0,327(39)	0,114(13)	0,058(6)
O	x	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	z	0,4000(29)	0,4188(20)	0,4524(75)	0,55(7)	0,4568(32)
	Uiso	0,037(5)	0,0250(27)	0,071(7)	0,061(6)	0,011(4)

Tabela 4-3: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld do perfil de difração de raios X de pó (amostra macerada) da composição PCT35, obtido em diferentes temperaturas. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento, os parâmetros de rede, o fator de tetragonalidade e o volume da cela unitária.

Temperatura	150	300*	460†	480	500	500	520†	520†	570
Grupo espacial	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>P4mm</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>Pm-3m</i>
RWP (%)	18,44	13,88	16,34	17,32	16,04	18,57	15,25	16,36	17,22
RWP-EXP (%)	10,70	6,02	9,71	10,77	9,68	9,68	9,87	9,87	10,79
χ^2	2,971	5,327	2,851	2,587	2,783	3,733	2,421	2,801	2,558
a(Å)	3,87672(4)	3,887401(28)	3,90521(6)	3,91222(4)	3,91484(5)	3,91603(5)	3,91637(6)	3,91692(12)	3,920001(25)
c(Å)	4,03228(12)	4,00037(8)	3,95278(18)	3,93348(15)	3,92311(19)	--	3,91895(15)	--	--
c/a	1,040	1,029	1,012	1,005	1,002	--	1,0006	--	--
Vol(Å ³)	60,601(2)	60,453(2)	60,282(3)	60,204(3)	60,126(3)	60,054(2)	60,109(3)	60,094(5)	60,236(1)

* mesmo refinamento feito e usado na análise estrutural a temperatura ambiente em função da composição. † Refinamentos feitos no intervalo de $37^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

Continuação da Tabela 4-3: Dados de posição atômica e parâmetros térmicos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld, obtidos a partir dos perfis de difração de raios X em função da temperatura para a composição PCT35.

Temperatura		150	300*	460†	480	500	500	520†	520†	570
Grupo espacial		<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>P4mm</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>Pm-3m</i>
Pb	x	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	z	-0,0266(24)	0,0034(16)	0,0012(40)	-0,0465(52)	0,0489(32)	0,0	-0,0147(48)	0,0	0,0
	Uiso	0,0006(3)	0,0030(2)	0,015(1)	0,0076(3)	0,014(1)	0,011(1)	0,024(1)	0,012(2)	0,0092(3)
Ca	x	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	z	-0,0266(24)	0,0034(16)	0,0012(40)	-0,0465(52)	0,0489(32)	0,0	-0,0147(48)	0,0	0,0
	Uiso	0,001	0,786(41)	0,027(6)	0,025(4)	0,094(9)	0,020(7)	0,013(6)	0,027(19)	0,049(5)
Ti	x	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	y	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	z	0,4786(73)	0,5036(47)	0,5195(101)	0,4488(63)	0,5103(37)	0,5	0,5073(64)	0,5	0,5
	Uiso	0,001	0,0082(7)	0,007(2)	0,001	0,004(2)	0,004(2)	0,009(2)	0,003(2)	0,0004(8)
O	x	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,0	0,5	0,0	0,0
	y	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	z	0,0625(45)	0,0746(45)	0,0531(99)	0,0745(113)	0,6162(67)	0,5	-0,022(47)	0,5	0,5
	Uiso	0,014(6)	0,0495(44)	0,051(9)	0,001	0,011(53)	0,001	0,001	0,006(3)	0,032(2)
O	x	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	--	0,5	--	--
	y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	--	0,0	--	--
	z	0,5617(30)	0,4299(20)	0,4186(43)	0,4709(147)	0,0541(326)	--	0,4071(70)	--	--
	Uiso	0,001	0,0177(24)	0,029(5)	0,043(3)	0,001	--	0,028(5)	--	--

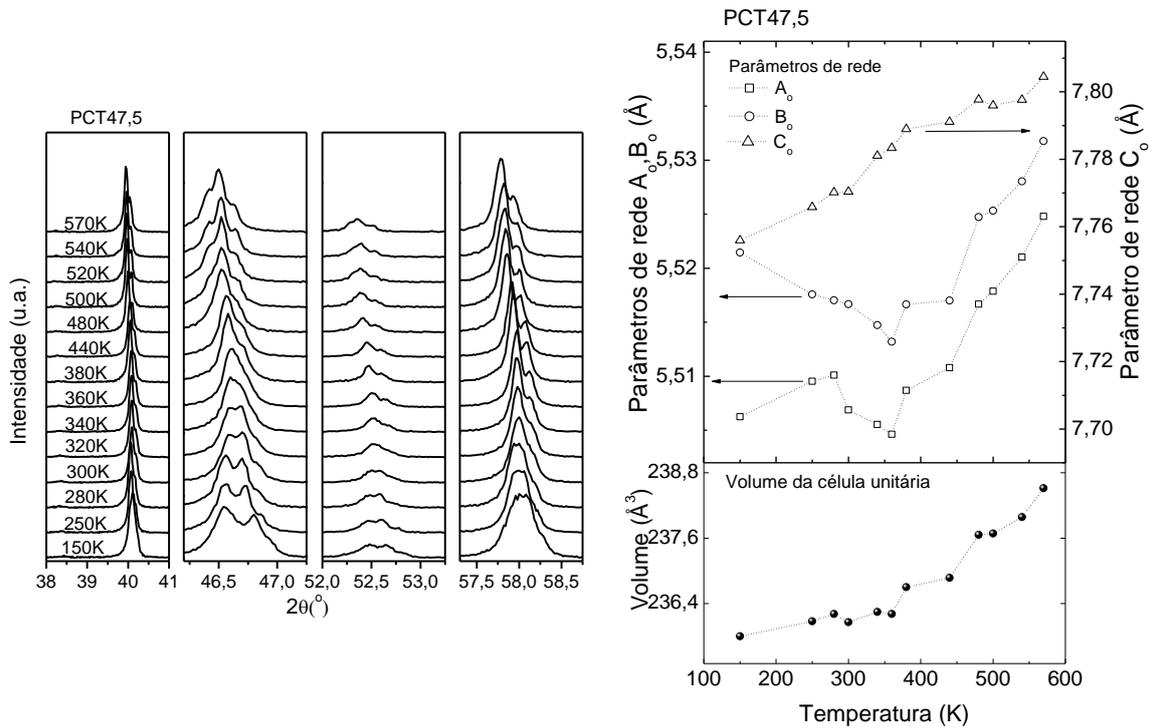
Para as composições de PCT, as quais foram caracterizadas como ortorrômbicas ($x = 0,475, 0,50$ e $0,55$), as transições de fase cristalográficas não são facilmente verificáveis por difração de raios X, pois apresentam baixas distorções dos parâmetros de rede em comparação a cela perovskita cúbica. Alguns intervalos angulares dos perfis de difração de raios X, em função da temperatura, estão representados na Figura 4-12, na Figura 4-13 e na Figura 4-14. Vê-se mudanças sensíveis nos perfis em função da temperatura no intervalo de 2θ entre $46,25$ e $47,25^\circ$. Para as composições $x = 0,475$ e $0,50$, são observadas duas mudanças de desdobramento de pico no intervalo de 150 a 570 K. Para a composição PCT47,5 a primeira mudança no perfil acontece entre 340 e 360 K e a segunda entre 480 e 500 K, enquanto que, para a composição PCT50, a primeira está entre 320 e 380 K, e a segunda entre 540 e 570 K. Por outro lado, para a composição PCT55, somente é observada uma única mudança, entre 210 e 230 K.

Os dados de refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as composições com $x = 0,475, 0,50$ e $0,55$, em função da temperatura, encontram-se, respectivamente, na Tabela 4-4, Tabela 4-5 e Tabela 4-6. Como, a temperatura ambiente, essas composições tiveram o refinamento estrutural de melhor convergência para a simetria ortorrômbica $Pbnm$, e como, segundo Eremkin e colaboradores (2, 3) se espera, ao subir a temperatura, uma transição de fase cristalográfica para a simetria $I4/mcm$, o perfil de DRX do PCT50 a 570 K foi refinado para simetria ortorrômbica ($Pbnm$) e simetria tetragonal ($I4/mcm$). Porém, novamente, a melhor convergência se deu para a simetria $Pbnm$. Por outro lado, há algumas considerações a serem feitas antes de definir o PCT50 a 570 K como ortorrômbico, o primeiro deles é que nem o perfil refinado com fase $Pbnm$ e nem o com fase $I4/mcm$ convergiu perfeitamente como os dados observados, principalmente em picos que se desdobram em três (em destaque no segundo quadro da Figura 4-12(d)). Outro fato importante é que, aparentemente, os ensaios por DRX, como realizados, não fornecem resultados com sensibilidade suficiente para gerar perfis calculados que distinguem as diferenças entre esses grupos espaciais (principalmente as relacionadas são tipo de *tilt* dos octaedros de oxigênio, que passaria de $\bar{a}^+ \bar{a}^- c^+$ do $Pbnm$ para $a^0 a^0 c^-$ do $I4/mcm$). No outro extremo de temperatura, o PCT50 a 150 K, segundo a fase caracterizada na literatura para esta composição (4, 26), seria de um grupo espacial não centrossimétrico (referente ao grupo pontual polar ($mm2$) com *tilt* do tipo $\bar{a}^+ \bar{a}^- c^+$) o $Pna2_1$. Porém, como já justificada para o caso do refinamento a temperatura ambiente, não foi possível refinar com essa fase pela inexistência de dados de referência para estrutura perovskita.

Portanto, todos os perfis de DRX das composições $x = 0,475$, $0,50$ e $0,55$, em função da temperatura, foram refinados como sendo de uma fase *Pbnm*. O comportamento dos parâmetros de rede e do volume da cela ortorrômbica em função da temperatura para a composição PCT47,5 podem ser observados na Figura 4-12. É observado que o parâmetro de rede A_o aumenta de 150 até 280 K, e, a partir de então, diminui até 360 K voltando a aumentar novamente. Em temperaturas mais elevadas, no entorno de 480 K, é observando certa estabilidade no parâmetro de rede C_o e, também, uma mudança não linear no volume da cela unitária em função da temperatura. Nota-se com a observação dessas anomalias dos parâmetros de rede que, mesmo refinando-se a estrutura com a simetria ortorrômbica *Pbnm*, há certa sensibilidade dos resultados para prováveis transições de fase cristalográficas desta composição em função da temperatura. O mesmo foi percebido para as outras composições, como discutido a seguir.

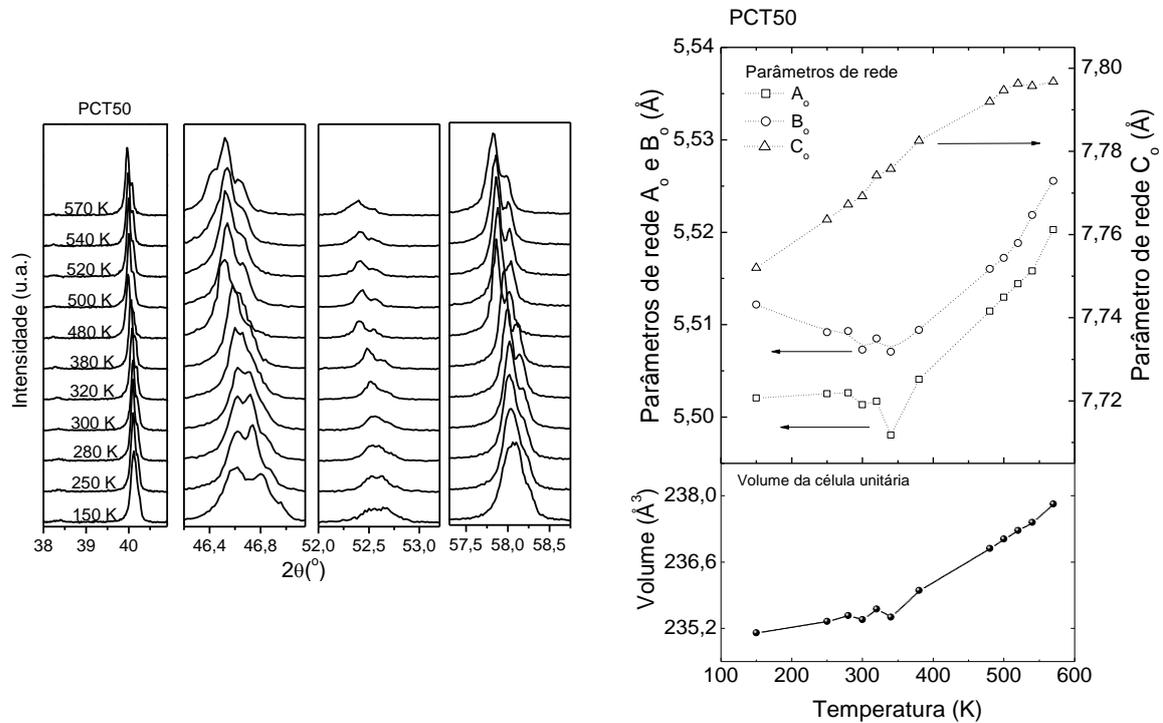
Para a composição PCT50 (Figura 4-13), em ~ 320 K, é possível notar um mínimo nos parâmetros de rede A_o e B_o . Para toda a faixa de temperatura analisada, o parâmetro de rede C_o aumenta, porém, entre 520 e 570 K, com uma taxa menor. No caso do volume, pode-se observar claramente que há pelo menos duas inclinações na expansão da cela unitária, separadas em aproximadamente 320 K. Para a composição PCT55 (Figura 4-14) o parâmetro de rede A_o permanece estável até 300 K, aumentando linearmente a partir daí. Por outro lado, o parâmetro de rede B_o aumenta em toda faixa de temperatura, porém em uma maior taxa entre 150 e 230 K. Neste caso, como os parâmetros de rede não variam intensamente, no volume da cela unitária, é observado uma alteração da taxa de expansão entre 230 e 300 K. Assim, todas essas temperaturas em que são observadas mudanças nos parâmetros de rede ou volume poderiam demarcar transições de fases. No entanto, outros subsídios são necessários para a determinação dessas transições, como por exemplo, advindos dos resultados de propriedades dielétricas ou de expansão térmica como são discutidos na próxima seção.

Figura 4-12: Perfis de difração de raios X, em diferentes temperaturas; e parâmetros de rede e volume da célula unitária para a composição PCT47,5.



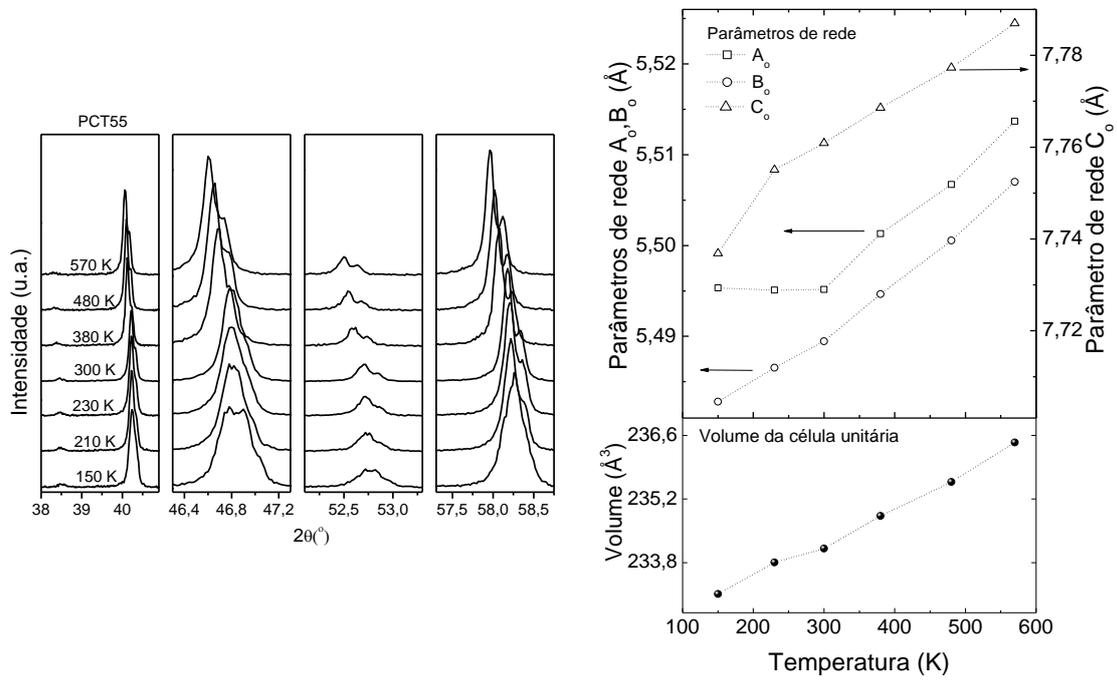
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 4-13: Perfis de difração de raios X, em diferentes temperaturas; e parâmetros de rede e volume da célula unitária para a composição PCT50.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 4-14: Perfis de difração de raios X, em diferentes temperaturas; e parâmetros de rede e volume da célula unitária para a composição PCT55.



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 4-4: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X de pó (amostra macerada) da composição PCT47,5 obtidos em diferentes temperaturas entre 150 e 360 K. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento estrutural, os parâmetros de rede e o volume da cela unitária.

Temperatura (K)	150‡	250	280‡	300*	340†	360†
Grupo espacial	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
RWP (%)	15,08	13,78	13,94	6,66	10,85	10,91
RWP-EXP (%)	10,91	10,21	10,21	4,28	8,36	8,36
χ^2	1,924	1,822	1,875	2,42	1,719	1,736
$A_o(\text{Å})$	5,50626(14)	5,50953(11)	5,51011(10)	5,50688(7)	5,50554(12)	5,50464(11)
$B_o(\text{Å})$	5,52145(17)	5,51757(15)	5,51703(16)	5,51666(9)	5,51473(19)	5,51320(19)
$C_o(\text{Å})$	7,75599(16)	7,76585(14)	7,77022(14)	7,77040(10)	7,78105(18)	7,78335(15)
Vol(Å ³)	235,801(11)	236,076(9)	236,210(9)	236,061(5)	236,245(11)	236,210(11)

* mesmo refinamento feito e usado na análise estrutural a temperatura ambiente em função da composição. † Refinamentos feitos no intervalo de $37^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

Continuação da Tabela 4-4: Dados de posição atômica e parâmetros térmicos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld obtidos para medida de perfis de difração de raios X, em função da temperatura, para a composição PCT47,5.

Temperatura (K)		150‡	250	280‡	300*	340†	360†
Grupo espacial		<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
Pb	X	-0,0080(3)	-0,0079(3)	-0,00793(28)	-0,0077(1)	-0,0082(4)	-0,0087(4)
	Y	0,50696(29)	0,5071(3)	0,50707(28)	0,5072(1)	0,5068(4)	0,5063(4)
	Z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,001	0,001	0,001	0,00875(15)	0,0186(5)	0,0149(5)
Ca	X	-0,0080(3)	-0,0079(3)	-0,00793(28)	-0,0077(1)	-0,0082(4)	-0,0087(4)
	Y	0,50696(29)	0,5071(3)	0,50707(28)	0,5072(1)	0,5068(4)	0,5063(4)
	Z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,001	0,001	0,001	0,0111(9)	0,0239(25)	0,0291(27)
Ti	X	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Z	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Uiso	0,001	0,001	0,001	0,0033(3)	0,0066(10)	0,0015(9)
O	X	-0,001(6)	0,005(7)	0,001(6)	0,0142(64)	-0,062(5)	-0,032(9)
	Y	-0,003(5)	-0,008(4)	-0,008(4)	-0,0066(20)	-0,032(7)	-0,026(8)
	Z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,007(4)	0,001	0,004(4)	0,004(2)	0,072(8)	0,081(8)
O	X	0,2201(31)	0,2252(32)	0,222(3)	0,2202(37)	0,2178(33)	0,224(4)
	Y	0,266(5)	0,237(5)	0,243(6)	0,2724(40)	0,244(9)	0,234(6)
	Z	0,0072(27)	0,0148(22)	0,0109(24)	0,0131(18)	0,0026(22)	0,0050(24)
	Uiso	0,0253(28)	0,0256(26)	0,0245(26)	0,0311(14)	0,0439(32)	0,0459(33)

Continuação da Tabela 4-4: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X de pó (amostra macerada) da composição PCT47,5 obtidos em diferentes temperaturas entre 380 e 570 K. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento estrutural, os parâmetros de rede e o volume da cela unitária.

Temperatura (K)	380	440 [†]	480	500	540	570
Grupo espacial	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
R _{WP} (%)	14,39	10,22	13,83	13,77	13,82	13,47
R _{WP-EXP} (%)	10,82	8,34	10,76	10,39	10,37	10,78
χ^2	1,781	1,546	1,661	1,770	1,789	1,573
A _o (Å)	5,50869(7)	5,51079(10)	5,51667(8)	5,51786(8)	5,52103(8)	5,52480(8)
B _o (Å)	5,51665(17)	5,51700(19)	5,52474(16)	5,52533(15)	5,52803(16)	5,53175(16)
C _o (Å)	7,78898(12)	7,79109(14)	7,79776(11)	7,79601(11)	7,79768(11)	7,80446(11)
Vol(Å ³)	236,703(9)	236,872(10)	237,661(8)	237,685(8)	237,988(8)	238,518(8)

* mesmo refinamento feito e usado na análise estrutural a temperatura ambiente em função da composição. [†] Refinamentos feitos no intervalo de $37^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

Continuação da Tabela 4-4: Dados de posição atômica e parâmetros térmicos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld obtidos para medida de perfis de difração de raios X, em função da temperatura, para a composição PCT47,5.

Temperatura (K)		380	440†	480	500	540	570
Grupo espacial		<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
Pb	X	-0,00747(29)	-0,0014(14)	-0,00750(29)	-0,00776(29)	-0,0079(3)	-0,00764(30)
	Y	0,50753(29)	0,5025(8)	0,50750(29)	0,50724(29)	0,5071(3)	0,50736(30)
	Z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,00142(27)	0,0211(5)	0,00554(28)	0,00608(28)	0,00718(29)	0,00744(28)
Ca	X	-0,00747(29)	-0,0014(14)	-0,00750(29)	-0,00776(29)	-0,0079(3)	-0,00764(30)
	Y	0,50753(29)	0,5025(8)	0,50750(29)	0,50724(29)	0,5071(3)	0,50736(30)
	Z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,0197(19)	0,0272(26)	0,0209(19)	0,0116(17)	0,0157(18)	0,0165(18)
Ti	X	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Z	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Uiso	0,001	0,0080(9)	0,001	0,001	0,001	0,001
O	X	0,013(5)	-0,021(6)	0,010(5)	0,005(5)	0,004(5)	0,005(5)
	Y	-0,004(4)	-0,072(4)	-0,003(4)	0,002(4)	0,002(4)	-0,004(4)
	Z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,001	0,040(7)	0,001	0,001	0,001	0,001
O	X	0,2282(31)	0,251(10)	0,235(5)	0,241(7)	0,249(8)	0,247(8)
	Y	0,2897(25)	0,265(6)	0,272(4)	0,267(5)	0,273(4)	0,273(4)
	Z	0,0025(35)	0,0243(16)	0,005(3)	0,0045(27)	0,0029(26)	0,0050(26)
	Uiso	0,0144(26)	0,0376(32)	0,0216(25)	0,0226(24)	0,0230(25)	0,0189(23)

Tabela 4-5: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X de pó (amostra macerada) da composição PCT50 obtidos em diferentes temperaturas entre 150 e 380 K. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento estrutural, os parâmetros de rede e o volume da cela unitária.

Temperatura (K)	150	250	280‡	300*	320	340†	380‡
Grupo espacial	<i>Pbnm</i>						
R _{WP} (%)	13,43	11,45	11,84	6,22	13,61	11,51	13,20
R _{WP-EXP} (%)	10,12	8,98	9,10	3,26	10,04	8,45	10,10
χ^2	1,766	1,642	1,700	3,655	1,847	1,896	1,720
A _o (Å)	5,50206(11)	5,50252(9)	5,50262(8)	5,50134(8)	5,5017(1)	5,49806(11)	5,50408(6)
B _o (Å)	5,51217(14)	5,50919(13)	5,50931(12)	5,50728(11)	5,5085(1)	5,50707(19)	5,50942(13)
C _o (Å)	7,75199(13)	7,76360(12)	7,76724(12)	7,76922(11)	7,7742(1)	7,77583(16)	7,78257(9)
Vol(Å ³)	235,105(8)	235,349(8)	235,469(7)	235,387(4)	235,608(7)	235,438(10)	236,001(7)

* mesmo refinamento feito e usado na análise estrutural a temperatura ambiente em função da composição. † Refinamentos feitos no intervalo de $37^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

Continuação da Tabela 4-5: Dados de posição atômica e parâmetros térmicos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld obtidos para medida de perfis de difração de raios X, em função da temperatura, para a composição PCT50.

Temperatura (K)	150	250	280‡	300*	320	340†	380‡	
Grupo espacial	<i>Pbnm</i>							
Pb	X	-0,0077(2)	-0,0080(3)	-0,0076(3)	-0,0070(2)	-0,0075(2)	-0,0078(4)	-0,0077(3)
	Y	0,5073(2)	0,5070(3)	0,5074(3)	0,5080(2)	0,5075(2)	0,5072(4)	0,50733(25)
	Z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,001	0,0020(2)	0,00359(26)	0,0056(2)	0,0048(3)	0,0180(5)	0,0052(3)
Ca	X	-0,0077(2)	-0,0080(3)	-0,0076(3)	-0,0070(2)	-0,0075(2)	-0,0078(4)	-0,0077(3)
	Y	0,5073(2)	0,5070(3)	0,5074(3)	0,5080(2)	0,5075(2)	0,5072(4)	0,50733(25)
	Z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,0010(12)	0,001	0,001	0,0039(10)	0,001	0,0138(24)	0,001
Ti	X	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Z	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Uiso	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0074(10)	0,001
O	X	0,022(6)	0,004(8)	-0,002(9)	0,0145(46)	0,0077(66)	-0,004(11)	0,014(5)
	Y	-0,012(4)	-0,012(4)	-0,005(4)	-0,0048(20)	-0,0089(36)	0,049(6)	-0,001(4)
	Z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,049(5)	0,009(4)	0,001	0,001	0,001	0,058(8)	0,001
O	X	0,2282(29)	0,2327(31)	0,2251(32)	0,2266(22)	0,2284(33)	0,237(6)	0,2282(30)
	Y	0,2762(27)	0,2955(22)	0,2846(28)	0,2780(21)	0,2810(29)	0,2889(33)	0,2868(25)
	Z	0,0116(24)	0,0126(22)	0,0159(20)	0,0119(17)	0,0133(25)	0,005(4)	0,0124(25)
	Uiso	0,0174(22)	0,0155(24)	0,0220(25)	0,0206(12)	0,001	0,045(4)	0,0260(26)

Continuação da Tabela 4-5: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X de pó (amostra macerada) da composição PCT50 obtidos em diferentes temperaturas entre 150 e 380 K. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento estrutural, os parâmetros de rede e o volume da cela unitária.

Temperatura (K)	480	500	520‡	540‡	570	570
Grupo espacial	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>Pbnm</i>
R _{WP} (%)	13,77	12,11	11,51	12,21	13,65	12,16
R _{WP-EXP} (%)	10,13	9,57	9,54	9,61	9,94	9,94
χ^2	1,852	1,613	1,468	1,625	1,896	1,506
A _o (Å)	5,51147(6)	5,51298(6)	5,51442(6)	5,51581(8)	5,51444(5)	5,52028(7)
B _o (Å)	5,51604(14)	5,51723(14)	5,51883(14)	5,52185(12)	5,51444	5,52556(13)
C _o (Å)	7,79193(11)	7,79469(9)	7,79627(9)	7,79571(9)	7,81632(15)	7,79676(9)
Vol(Å ³)	236,886(7)	237,087(7)	237,265(7)	237,438(7)	237,687(6)	237,822(7)

* mesmo refinamento feito e usado na análise estrutural a temperatura ambiente em função da composição. † Refinamentos feitos no intervalo de $37^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

Continuação da Tabela 4-5: Dados de posição atômica e parâmetros térmicos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld obtidos para medida de perfis de difração de raios X, em função da temperatura, para a composição PCT50.

Temperatura (K)		480	500	520‡	540‡	570	570
Grupo espacial		<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>I4/mcm</i>	<i>Pbnm</i>
Pb	X	-0,0077(2)	-0,0080(3)	-0,0076(3)	-0,0070(2)	-0,0075(2)	-0,0078(4)
	Y	0,5073(2)	0,5070(3)	0,5074(3)	0,5080(2)	0,5075(2)	0,5072(4)
	Z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,001	0,0020(2)	0,00359(26)	0,0056(2)	0,0048(3)	0,0180(5)
Ca	X	-0,0077(2)	-0,0080(3)	-0,0076(3)	-0,0070(2)	-0,0075(2)	-0,0078(4)
	Y	0,5073(2)	0,5070(3)	0,5074(3)	0,5080(2)	0,5075(2)	0,5072(4)
	Z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,0010(12)	0,001	0,001	0,0039(10)	0,001	0,0138(24)
Ti	X	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Z	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Uiso	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0074(10)
O	X	0,022(6)	0,004(8)	-0,002(9)	0,0145(46)	0,0077(66)	-0,004(11)
	Y	-0,012(4)	-0,012(4)	-0,005(4)	-0,0048(20)	-0,0089(36)	0,049(6)
	Z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,049(5)	0,009(4)	0,001	0,001	0,001	0,058(8)
O	X	0,2282(29)	0,2327(31)	0,2251(32)	0,2266(22)	0,2284(33)	0,237(6)
	Y	0,2762(27)	0,2955(22)	0,2846(28)	0,2780(21)	0,2810(29)	0,2889(33)
	Z	0,0116(24)	0,0126(22)	0,0159(20)	0,0119(17)	0,0133(25)	0,005(4)
	Uiso	0,0174(22)	0,0155(24)	0,0220(25)	0,0206(12)	0,001	0,045(4)

Tabela 4-6: Resultados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld do perfil de difração de raios X de pó (amostra macerada), obtido a temperatura ambiente, da composição PCT55. Destacam-se os parâmetros de qualidade do refinamento estrutural, os parâmetros de rede e ângulos calculados de *tilt* dos octaedros de oxigênio e os parâmetros de estrutura.

Temperatura (K)	150	230	300	380	480	570
Grupo espacial	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
R _{WP} (%)	18,31	10,60	10,70	17,12	17,07	15,08
R _{WP-EXP} (%)	11,05	8,80	6,13	11,10	11,01	10,97
χ^2		1,478	3,051	2,384	2,415	1,896
A _o (Å)	5,49533(15)	5,49508(19)	5,49517(13)	5,50131(15)	5,50671(14)	5,51369(15)
B _o (Å)	5,48280(14)	5,48653(13)	5,48944(8)	5,49465(9)	5,50054(9)	5,50700(8)
C _o (Å)	7,73688(17)	7,75506(17)	7,76089(11)	7,76858(13)	7,77732(13)	7,78697(10)
Vol(Å ³)	233,111(10)	233,807(10)	234,111(5)	234,827(8)	235,574(8)	236,443(8)

* mesmo refinamento feito e usado na análise estrutural a temperatura ambiente em função da composição. † Refinamentos feitos no intervalo de $37^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

Continuação da Tabela 4-6: Dados de posição atômica e parâmetros térmicos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld obtidos para medida de perfis de difração de raios X, para a composição PCT55 em função da temperatura.

Temperatura (K)		150	230	300	380	480	570
Grupo espacial		<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>	<i>Pbnm</i>
Pb	x	-0,0046(5)	-0,0035(4)	-0,0041(3)	-0,0058(5)	-0,0064(5)	-0,0069(4)
	y	0,5063(5)	0,5074(4)	0,5068(3)	0,5051(5)	0,5045(5)	0,5040(4)
	z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,001	0,0276(5)	0,0006(34)	0,0058(4)	0,0460(25)	0,0054(14)
Ca	x	-0,0046(5)	-0,0035(4)	-0,0041(3)	-0,0058(5)	-0,0064(5)	-0,0069(4)
	y	0,5063(5)	0,5074(4)	0,5068(3)	0,5051(5)	0,5045(5)	0,5040(4)
	z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,001	0,0553(24)	0,0225(18)	0,0203(18)	0,0077(4)	0,00477(33)
Ti	x	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	z	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Uiso	0,001	0,0198(9)	0,001	0,001	0,001	0,001
O	x	-0,037(4)	0,059(5)	-0,024(5)	0,006(14)	0,013(9)	0,006(13)
	y	-0,013(5)	-0,019(6)	-0,0088(27)	0,009(6)	0,013(9)	-0,0016(64)
	z	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Uiso	0,007(5)	0,078(8)	0,001	0,023(5)	0,001	0,001
O	x	0,261(4)	0,230(5)	0,2567(38)	0,257(7)	0,236(6)	0,257(6)
	y	0,2870(23)	0,2938(30)	0,2825(19)	0,267(4)	0,265(5)	0,2740(27)
	z	0,0206(16)	0,0386(16)	0,0284(14)	0,0165(20)	0,0124(28)	0,0154(19)
	Uiso	0,001	0,076(4)	0,0185(19)	0,0036(24)	0,0157(27)	0,0053(23)

4.3 Transição de fase caracterizada pela permissividade elétrica em função da frequência e da temperatura

Na Figura 4-15 estão apresentadas as curvas de permissividade elétrica relativa (partes real e imaginária) em função da temperatura, em diferentes frequências, para as composições: a) PCT24; b) PCT35; c) PCT47,5; d) PCT50; e e) PCT55. Na Figura 4-16, seguem o máximo da permissividade elétrica relativa (parte real) e a temperatura de máxima permissividade elétrica ajustados pela equação de Santos-Eiras (57), dada por:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon'_m} \left\{ 1 + \left[\frac{(T - T_m)}{\Delta} \right]^\xi \right\} \quad 35$$

em que T_m é a temperatura de máximo da permissividade elétrica (ε_m), Δ e ξ são parâmetros empíricos de difusividade. Essa é uma expressão fenomenológica para modelar a dependência da permissividade elétrica em um intervalo de temperatura de uma transição de fase ferro-paraelétrica do tipo difusa. Devido a alta condutividade elétrica em baixas frequências, que prejudicou a resolução da medida, para a cerâmica PCT24, foi usada a curva do ensaio de aquecimento em 1 MHz, para o ajuste do modelo, enquanto que, para as outras composições, foram utilizadas as curvas de resfriamento, em 100 KHz.

Para a composição PCT24 (Figura 4-15a), a anomalia em $T_m = 589,70(1)^*$ pode ser realmente atribuída à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, ou seja, da simetria tetragonal $P4mm$ para cúbica centrossimétrica $Pm-3m$ (1). Porém, como no difratômetro de raios X usado neste trabalho não foi possível atingir esta temperatura, essa fase de simetria cúbica não foi observada a partir dos resultados da análise estrutural, discutida na seção anterior.

Para a composição PCT35 (Figura 4-15b), também se pode atribuir uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, como no caso da composição PCT24, na temperatura em que ocorre um aumento brusco na permissividade elétrica, em $T_m = 498,30(1)$ K. Pela análise por difração de raios X, na seção 4.2, a composição PCT35 apresenta transição de fase cristalográfica tetragonal – cúbica de um grupo de simetria não centrossimétrico ($P4mm$) para um centrossimétrico ($Pm-3m$) entre 500 e 520K.

Para a composição PCT47,5, podem ser observadas duas anomalias na permissividade elétrica em função da frequência e da temperatura (Figura 4-15(c)), a primeira

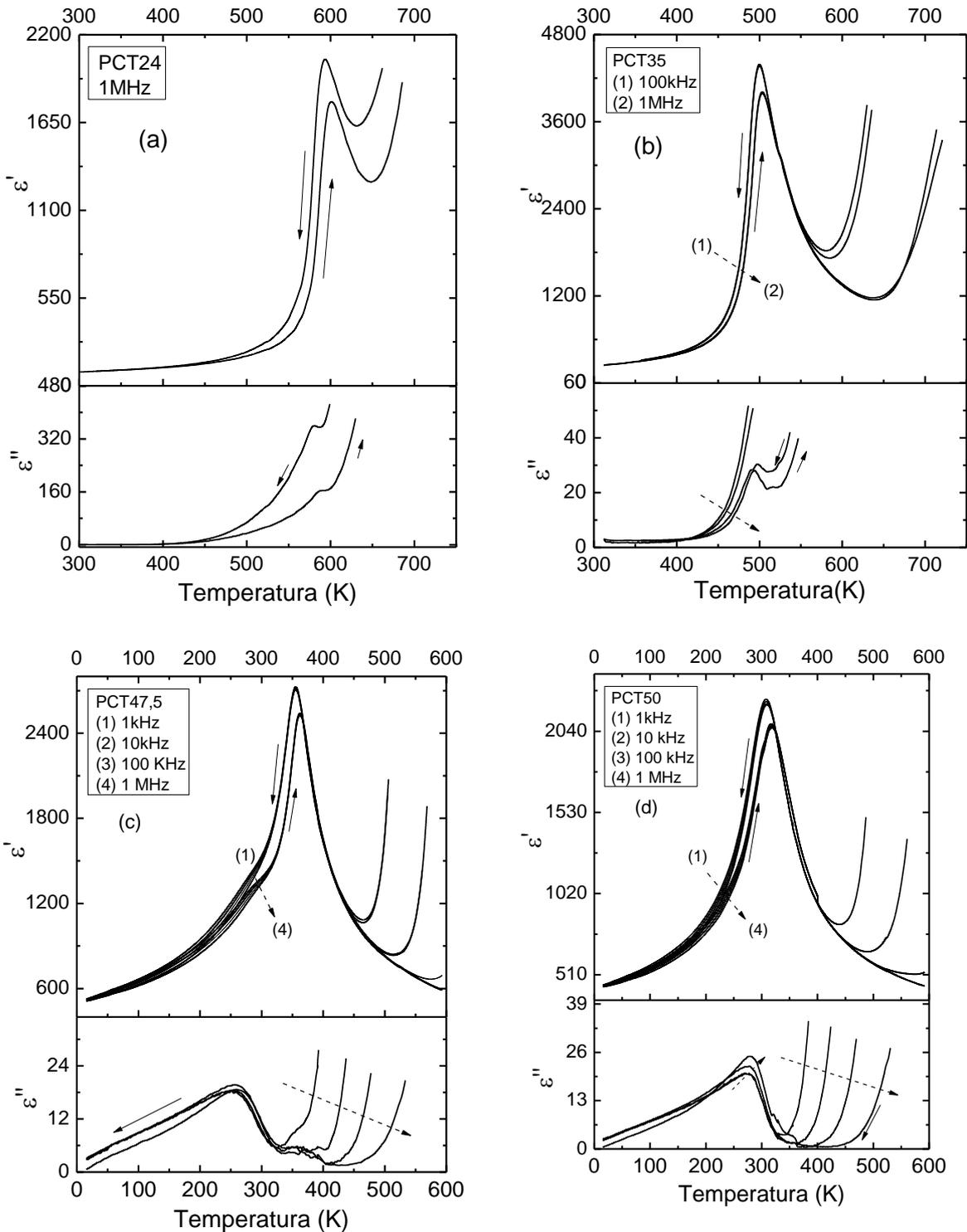
*O número em parênteses é o desvio obtido a partir do ajuste dos dados experimentais usando o método dos mínimos quadrados ao aplicar-se o modelo de Santos-Eiras.

delas encontra-se em ~ 300 K caracterizada por um ombro na curva de permissividade com dispersão em relação à frequência. E a segunda, ajustada com a equação de Santos-Eiras, em $T_m = 354,290(4)$ K, como um pico sem aparente dispersão com a frequência. Ambas as anomalias podem ser verificadas tanto na parte real quanto na parte imaginária da permissividade elétrica. Uma característica interessante da segunda anomalia é a presença de histerese térmica com relação aos pontos de máximo do aquecimento e do resfriamento. Esta histerese térmica pode ser justificada por um comportamento de transição de fase de primeira ordem, como observado para o BaTiO_3 (58). Para tanto, no processo de resfriamento, o material, ainda no estado paraelétrico, atinge a temperatura de Curie (ver Figura 2-4(b)) e tende a permanecer em um estado meta-estável não-polar, transicionando para uma fase ferroelétrica em $T_0 < T < T_C$. Durante o aquecimento, a partir de T_0 , em alguma temperatura acima de T_C , o material volta ao estado não-polar, dando origem à histerese térmica observada na medida da permissividade elétrica em função da temperatura. No diagrama de fases de Eremkin e colaboradores (2, 3), para monocristais da composição com 47,5 % de cálcio duas transições de fase são apontadas, das quais a primeira (a de menor temperatura) é sugerida ser de uma fase ortorrômbica ferroelétrica para uma tetragonal (não ferroelétrica), enquanto, a segunda, devido uma transição entre duas tetragonais não ferroelétricas, supostamente diferentes apenas por mudanças nos *tilts* dos octaedros de oxigênio (2, 3). Porém, embora sem resultados sistemáticos para as curvas de polarização versus campo elétrico (e, portanto, não apresentados aqui), durante a pré-análise das curvas de histerese ferroelétrica da composição PCT 47,5, a temperatura ambiente foi observada resposta não linear, fraca, mas ainda típica de uma fase polar. Portanto, se a fase a temperatura ambiente ainda é polar, a primeira anomalia poderia ser atribuída a uma transição de fase ferro-ferroelétrica. Na verdade, em seu trabalho, Eremkin e colaboradores deixam em aberto se a fase tetragonal, na faixa de menores temperaturas, é ou não ferroelétrica, incluindo o caso das composições entre 42 e 48 % de cálcio. Em um estudo com policristais de PCT, Yamamoto e colaboradores (24) não apresentam ou comentam resultados associados a uma anomalia dielétrica, como essa observada aqui, em 300 K, para a composição 47,5 %. No entanto, o material preparado neste caso foi acrescido de 1 % mol de MnO . Assim, as duas anomalias dielétricas, podem ser relacionadas às duas fases observadas pela análise de birrefringência óptica em monocristais de PCT nas composições entre 42 e 48 % de cálcio pelos autores da ref. 24. Para as caracterizações por DRX foram notadas três variações dos parâmetros estruturais (Figura 4-12): a primeira em ~ 280 K, a segunda em ~ 360 K e, a terceira, entre 480 e 540 K. As duas

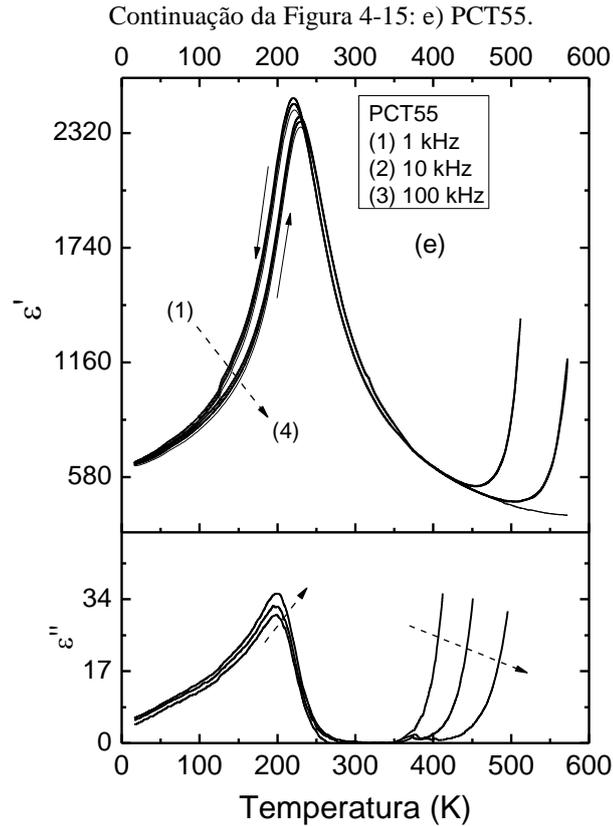
primeiras podem ter analogia com as anomalias dielétricas discutidas aqui, enquanto que a terceira não foi observada na caracterização dielétrica, possivelmente devido ao efeito da alta condutividade acima de 360 K para essa composição e/ou pela baixa sensibilidade da técnica para esta específica transição de fase.

Na Figura 4-15(d), caso da composição PCT50, vê-se que, diferentemente da cerâmica PCT47,5, apenas uma anomalia dielétrica em $T_m = 308,11(1)$ K é observável. Nota-se que esta anomalia é mais difusa, quando comparada com aquelas das composições PCT24 e PCT35, porém, a dispersão com a frequência, entre 1 kHz e 1 MHz, é inferior a 3 K, tanto na parte real quanto na parte imaginária da permissividade elétrica. No entanto, Ranjan e colaboradores(29), também para cerâmicas PCT50, observaram uma única anomalia dielétrica em $T_m \approx 230$ K, com relativamente alta dispersão com frequência, caracterizando esta composição como do tipo ferroelétrica relaxora. Na anomalia dielétrica da Figura 4-15(d), também pode ser observada uma histerese térmica, com uma diferença entre os máximos de ~ 9 K. Para a cerâmica PCT55, Figura 4-15(e), nota-se que a histerese térmica entre o máximo da anomalia dielétrica entre o aquecimento e o resfriamento diminui para ~ 5 K, se comparada com o PCT47,5 e PCT50, e a temperatura desse máximo, no resfriamento, é $T_m = 222,290(1)$ K.

Figura 4-15: Permissividade elétrica (parte real e imaginária) em função da temperatura e da frequência, para as composições: a) PCT24; b) PCT35; c) PCT47,5; d) PCT50. Setas contínuas representam o processo de aquecimento e resfriamento para a medida e as tracejadas o aumento da frequência.



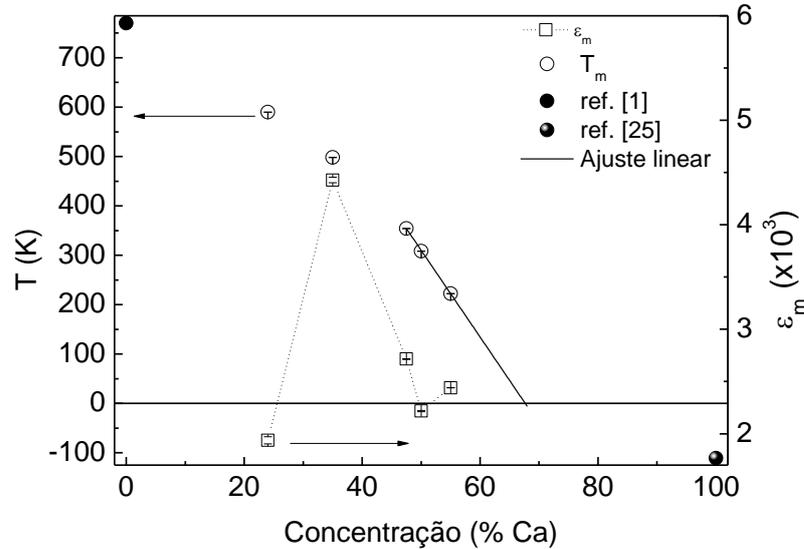
Fonte: elaborada pela autora.



Fonte: elaborada pela autora.

Na Figura 4-16 seguem os parâmetros T_m e ϵ_m dos ajustes de Santos-Eiras em função da concentração de Ca. Também foram adicionados, para referência, a temperatura de transição de fase ferro-paraelétrica do PbTiO_3 , obtida experimentalmente (1), e da transição de fase ferroelétrica incipiente do CaTiO_3 (25). Da variação de T_m com a concentração de Ca, é possível observar que há uma mudança significativa na taxa com que seu valor cai a partir de 35 % em mol de cálcio. Para que T_m varie continuamente até o valor predito para a transição da composição $x = 1,00$, em algum outro ponto, a taxa deve se alterar novamente. Para melhor verificar esta mudança de taxa, o ajuste linear (em linha contínua) mostra que $T_m = 0$ para ~ 69 % em mol de cálcio, a partir de então, em uma taxa de queda na temperatura de transição de fase diferente da região entre 47,5 e 55 % de cálcio, o sistema pode ser ferroelétrico incipiente. Por sua vez, a permissividade elétrica (em T_m) tem uma variação positiva de seu valor até 35%, passando a cair até ~ 50% de cálcio, para, daí, voltar a uma taxa positiva mais suave. Assim, é razoável induzir que entre 35% e 55 % encontra-se uma região de mudanças.

Figura 4-16: Máximo da parte real da permissividade elétrica, ϵ'_m , e temperatura de máximo da permissividade elétrica, T_m , em função concentração de cálcio para cerâmicas do sistema (Pb,Ca)TiO₃.



Fonte: elaborada pela autora.

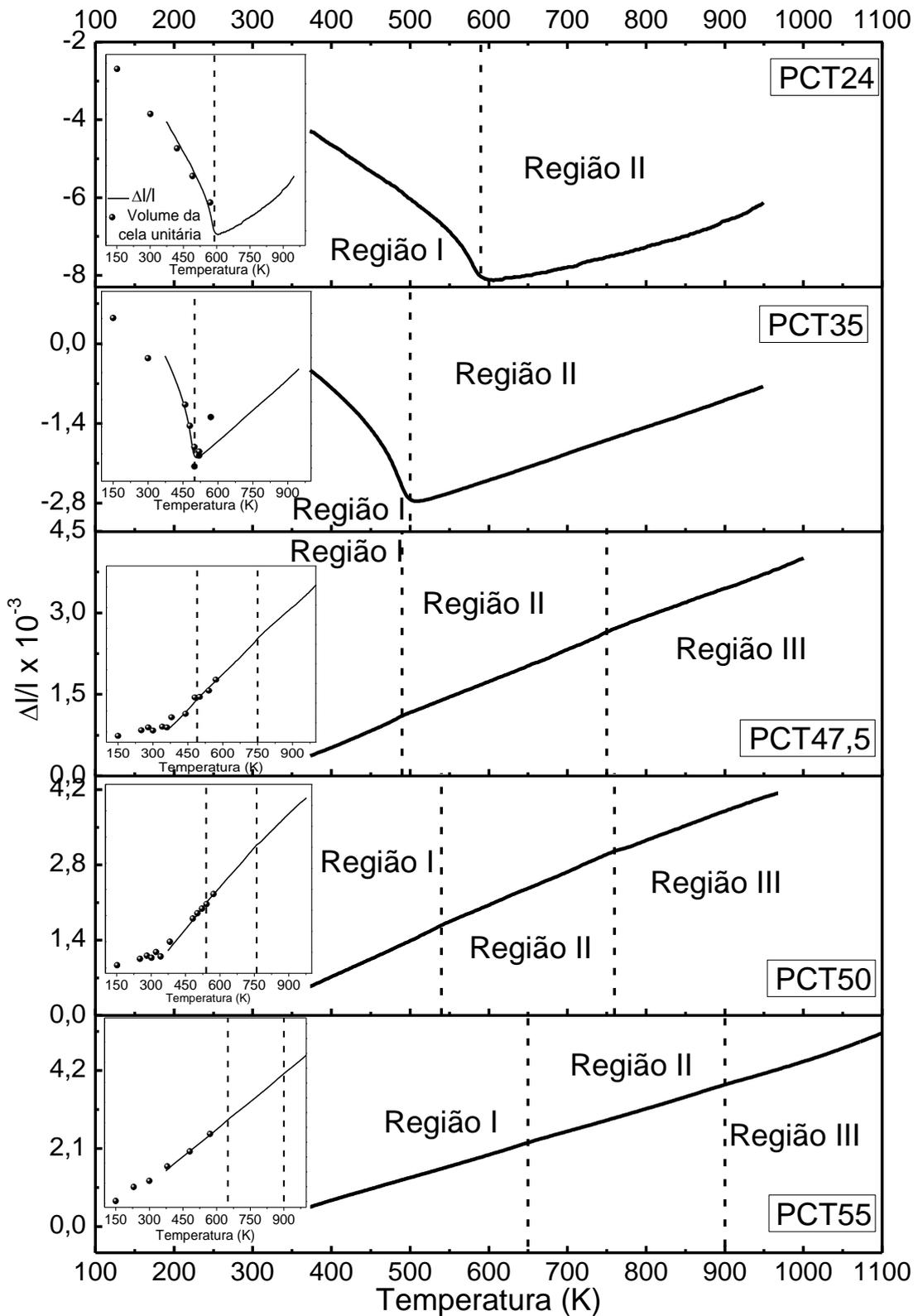
4.4 Caracterização por expansão térmica

Tendo em vista que as composições limítrofes do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ em altas temperaturas apresentam simetria cúbica ($Pm-3m$) (1, 9), pode-se esperar que as composições intermediárias também a tenha. Para algumas composições Eremkin e colaboradores (2) reportaram a simetria cúbica para temperaturas superiores a 570 K. Neste trabalho, como comentado na seção 4.2, devido ao limite superior da câmara de temperatura do difratômetro de raios X usado, que é de 570 K, para as composições PCT24, 47,5, 50 e 55, não foi possível observar a transição de fase esperada para simetria cúbica. Além disso, nas caracterizações dielétricas também não foi possível observar anomalias de altas temperaturas nestas composições, devido à contribuição da condutividade a partir de 350K, a qual possivelmente mascarou as possíveis próximas anomalias a partir desta temperatura. Então, a fim de identificar outras possíveis transições de fase no sistema PCT, seguem para análise, na Figura 4-17, os resultados para as medidas de dilatação térmica das composições PCT24, 35, 47,5, 50 e 55. Vê-se claramente que o comportamento de expansão térmica das cerâmicas PCT24 e 35, em que se vê um mínimo, é um tanto inusitado. Entre outras cerâmicas que apresentam este comportamento (59), as cerâmicas a base de PT, como por exemplo: PT-BaTiO₃(60), PT-SrTiO₃(61) e PCT (51), vêm sendo estudadas por apresentarem coeficiente de expansão térmico negativo na fase tetragonal, e coeficiente de expansão térmica positivo na fase cúbica. Dando destaque para estudos de Chandra e colaboradores (51), com medida de

dilatação térmica a partir da temperatura ambiente, eles reportaram que composições com 30 e 35% em mol de cálcio apresentam coeficiente de expansão térmica negativo, enquanto que composições, com concentração de cálcio acima de 40% em mol, apresentam coeficiente de expansão térmica próximo de zero. Chandra e colaboradores acreditam que o mecanismo que causa a expansão térmica no PCT pode ser explicado em função da distância Ti-O, não descartando, contudo, a influência da distância Pb-O. No gráfico inserido na Figura 4-17 das composições PCT24 e 35, destaca-se a variação do volume da cela unitária em unidades arbitrárias (obtido pelo refinamento estrutural, seção 4.2) em comparação com os pontos experimentais da expansão. Considerando a concordância dos resultados, o coeficiente de expansão térmica negativo seria explicado, neste caso, pela contração volumétrica da cela unitária, principalmente devido à contração no eixo c, e, conseqüentemente, pelas distâncias Ti-O.

Para as composições PCT47,5, PCT50 e PCT55, em regiões demarcadas pelas linhas verticais tracejadas na Figura 4-17, podem ser observadas sutis anomalias, dadas por uma mudança no coeficiente de expansão térmica (ou seja, pela taxa com que a expansão varia). Estas anomalias poderiam estar relacionadas com as transições de fase cristalográficas. Se comparada com o diagrama de fases de Eremkin e colaboradores (2, 3), a região I (para PCT47,5, PCT50, PCT55) seria a de uma fase ortorrômbica paraelétrica como o titanato de cálcio e as outras seriam relacionadas com as duas fases de alta temperatura do CT, sendo respectivamente tetragonal e cúbica paraelétricas. Nos gráficos inseridos na Figura 4-17, para as concentrações PCT47,5 e 50, é possível observar que a primeira mudança do coeficiente de expansão térmica de cada composição coincide com mudança do volume da cela unitária caracterizada com refinamento estrutural na sessão 4.2, sendo em $T = 480\text{K}$ para o PCT47,5 e $T = 520\text{K}$ para o PCT50. No entanto para a composição com 55% em mol de Ca a primeira mudança no coeficiente de expansão térmica da é acima do que foi possível caracterizar com DRX, e portanto, é observada apenas com a caracterização de expansão térmica relativa feita por dilatométrica.

Figura 4-17: Expansão térmica relativa, em resfriamento para as composições PCT24, 35, 45,7, 50 e 55. As linhas tracejadas marcam as temperaturas em que se observam variações nas taxas lineares expansão térmica (equivalente a mudanças no coeficiente térmico). Nos gráficos inseridos representam a comparação entre o comportamento do volume da cela unitária (em unidade arbitrárias) e a expansão térmica relativa.



Fonte: elaborada pela autora.

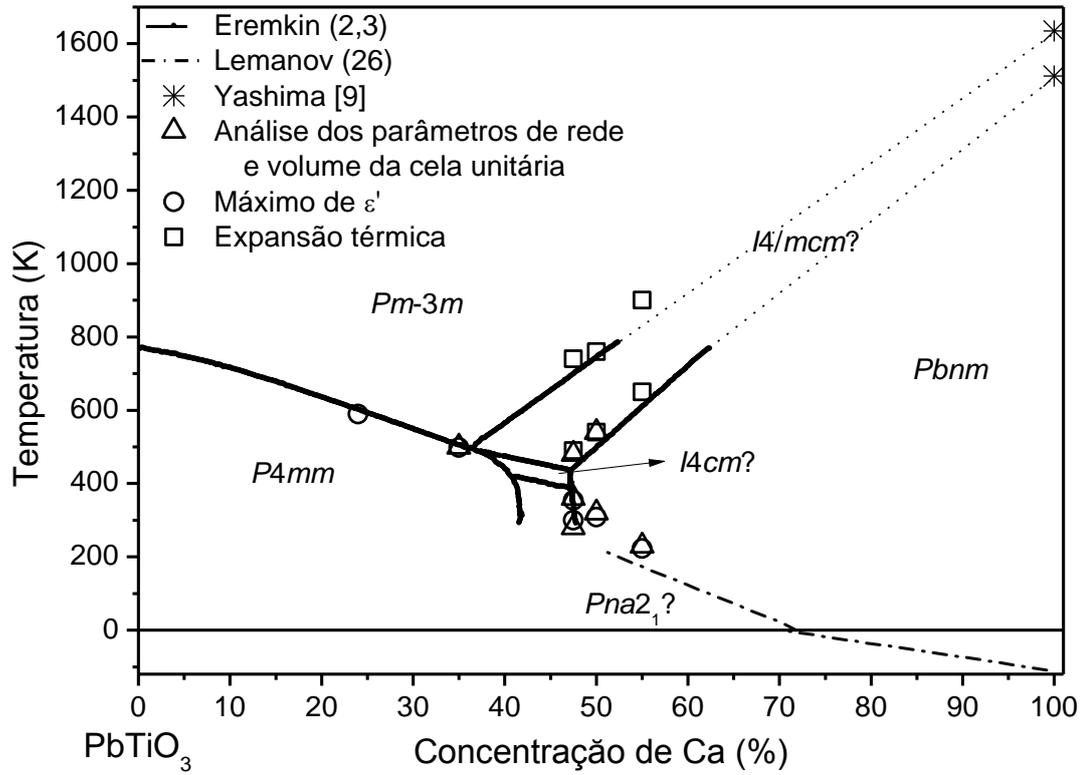
4.5 Discussão e análise de diagrama de fases

Para finalizar a compreensão dos dados levantados neste trabalho de mestrado, as temperaturas de anomalias, dadas por transições cristalográficas, anomalias dielétricas e mudanças nos coeficientes de expansão térmica, estão apresentadas na Figura 4-18. Esses resultados estão comparados sobre os pontos experimentais encontrados na literatura para o diagrama de fases do PCT de monocristais (2, 3) e de policristais (26) e com uma analogia aos resultados de simulações (4). As linhas contínuas representam o diagrama de fases para monocristais de PCT caracterizado por birrefringência óptica por Eremkin e colaboradores (2, 3), com limitação em temperatura (800 K) e em concentração de Ca (62%); os asteriscos marcam as transições de fases cristalográficas para o CaTiO_3 determinadas por Yashima e colaboradores (9) (por difração de nêutrons em função da temperatura) e extrapoladas com linhas pontilhadas até o diagrama de fases de Eremkin e colaboradores (2, 3); as linhas tracejadas representam os estudos de Lemanov e colaboradores (26), a respeito da incipiência no CaTiO_3 , proposta por pontos de temperatura de transição de fase ferroelétrica para composições com concentração de Ca acima de 50%; e, por último, as simetrias levantadas por simulações por de Volkov e colaboradores (4) foram comparadas e distribuídas no diagrama de fases.

A única transição de fase caracterizada (do tipo ferro-paraelétrica) para o PCT24 foi quanto àquela da anomalia observada para a permissividade elétrica. Para o PCT35 a transição de fase foi observada em $\sim 500\text{K}$ para todas as técnicas de caracterização usadas neste trabalho. Nesses casos, as temperaturas de transição indicadas concordam as publicadas por Eremkin e colaboradores (2, 3). Já para as composições com $x \geq 0,475$, não houve muita concordância para com os pontos de transição de fase dos dados observados neste trabalho com os da literatura. A composição PCT47,5 apresentou duas anomalias dielétricas, em que a primeira (em $\sim 300\text{K}$) poderia ser uma transição de simetria ortorrômbica – tetragonal ($Pna2_1 - I4cm$), porém, estas não foram refinadas neste trabalho, mas apresentaram anomalias nos parâmetros de rede e volume da cela unitária (em 280K). A segunda anomalia dielétrica (em $\sim 360\text{K}$), cuja temperatura coincide com aquela da variação dos parâmetros da cela unitária, poderia estar relacionada a uma transição de fase ferroelétrica saindo da simetria $I4cm$ para uma outra centrossimétrica. A terceira anomalia observada para esta composição está em $\sim 480\text{K}$, que, em temperatura logo acima, foi observada uma mudança no coeficiente de expansão térmica e uma variação nos coeficientes de parâmetros de rede. E, ainda para o

PCT47,5, foi observada uma mudança no coeficiente de expansão térmica em 740 K, que pode estar relacionada a transição de fase desta composição para a simetria cúbica. Para a composição PCT50, a temperatura de máximo da permissividade elétrica (308 K) concorda razoavelmente com a anomalia encontrada na dilatação do volume da cela unitária, relacionada com a transição de fase ferroelétrica desta composição da simetria ortorrômbica $Pna2_1$ para a simetria ortorrômbica paraelétrica $Pbnm$. Porém, a fase $Pna2_1$ nunca foi realmente confirmada para esse sistema. Pela análise de expansão térmica, foram observadas duas mudanças, a primeira em 540 K, a qual coincide com alterações nos parâmetros de rede, e, a segunda, em 760 K, em que, também em acordo com os dados de Eremkin e colaboradores (2, 3), representaria a transição para a fase cúbica. Por último, para a composição PCT55, com um comportamento muito similar ao da cerâmica PCT50, a transição de fase inferida pelo comportamento anômalo da permissividade elétrica em ~ 222 K, foi também observada, em temperatura muito próxima, como anomalia nos parâmetros de rede. Sem quaisquer outras anomalias dielétricas, ou mesmo cristalográficas, observáveis, pode-se sugerir transições para esta composição quando da mudança nos coeficientes de expansão térmica em 650 e 900 K, temperaturas para as quais há acordo para aquelas cujas transições são indicadas no diagrama de fases do titanato de chumbo e cálcio proposto por Eremkin e colaboradores (2, 3).

Figura 4-18: Sobreposição de diagrama de fases para o sistema cerâmico $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ encontrados na literatura, comparado com os pontos de transições de fase levantados neste trabalho.



Fonte: elaborada pela autora.

5 CONCLUSÕES

Foram avaliadas, neste trabalho, relações estrutura-propriedades, as quais permitiram contribuir para a elucidação do diagrama de fases de cerâmicas ferroelétricas do sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0,24, 0,35, 0,475, 0,50, 0,55$ e $1,00$), sintetizadas por reação do estado sólido e sinterizadas convencionalmente.

Pela análise estrutural, à temperatura ambiente, a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld de perfis de difração de raios X de pó, foi observada para as composições $x = 0,24$ e $0,35$ a simetria tetragonal não centro-simétrica do grupo espacial $P4mm$. Como esperado, com o aumento da concentração do íon Ca^{+2} , no sítio A da estrutura perovskita, ocorreu também queda do fator de tetragonalidade, passando de 1,051, com 24% em mol de cálcio, para 1,029 com 35% em mol de cálcio. Por outro lado, para as composições $x = 0,475, 0,50, 0,55$ e $1,00$, a simetria que apresentou melhor convergência para o refinamento estrutural foi a centrossimétrica $Pbnm$. As análises estruturais por refinamento pelo método de Rietveld, de perfis de difração de raios X, em função da temperatura, foram feitas para todas as composições (com exceção do $CaTiO_3$). Foi a primeira vez que a caracterização estrutural, em uma larga faixa de temperatura, foi realizada para essas composições. No caso daquelas com simetria tetragonal a temperatura ambiente (PCT24 e PCT35), a evolução dos parâmetros de rede em função da temperatura foi identificada como uma típica de materiais a base de PT, com a contração da cela unitária e a redução do fator de tetragonalidade. Porém, para a faixa de temperatura da análise, só foi observada transição cristalográfica para a composição PCT35, da simetria tetragonal não centrossimétrica para a cúbica centrossimétrica ($Pm-3m$). Para as demais composições (PCT47,5, 50 e 55), a simetria centrossimétrica $Pbnm$, também foi a de melhor convergência em toda a faixa de temperatura estudada, porém os resultados foram sensíveis para indicar anomalias nos parâmetros de rede e volume da cela unitária, as quais puderam ser associadas a transições de fase desse sistema.

As transições de fase ferroelétricas foram observadas por meio das medidas de permissividade elétrica em função da frequência e da temperatura, observadas a partir de uma anomalia dielétrica. Este parâmetro foi marcado por uma queda na temperatura de máximo da permissividade elétrica, T_m , com o aumento da concentração de cálcio, comportamento este que se encaixa com relação às temperaturas de transição de fase ferroelétrica e ferroelétrica incipiente para as composições limítrofes. Para o PCT47,5, com dados inéditos para este sistema, duas anomalias dielétricas, sendo uma em ~ 300 K com relaxação com relação a frequência e a segunda em ~ 360 K de maior permissividade elétrica real (e menos imaginária)

sem dispersão com a frequência. Estas podem ser vestígios das transições de fase simuladas por Volkov e colaboradores (4), em que a primeira anomalia representaria uma transição de fase ferro-ferroelétrica, enquanto a segunda representaria a transição de fase ferro-paraelétrica.

As análises de expansão térmica foram feitas como uma tentativa de observar as transições de fase de mais alta temperatura. Para a composição PCT35, foi observado um coeficiente de expansão térmica negativo que, na passagem da temperatura de transição de fase ferroelétrica, torna-se positivo, análogo ao que é observado para o volume de cela unitária dessa composição em função da temperatura. Para as demais composições caracterizadas, os coeficientes de expansão térmica foram todos positivos e apresentaram variação nas temperaturas que foram analisadas como sendo muito próximas as temperaturas de transição de fase propostas por Eremkin e colaboradores (3).

Portanto, a combinação de caracterizações feitas neste trabalho puderam contribuir para a definição do diagrama de fases do sistema PCT em função da temperatura.

6 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Em relação ao sistema PCT e a determinação inequívoca de seu diagrama de fases, algumas sugestões de trabalhos futuros são:

- Síntese de várias composições de PCT entre $0,40 < x < 0,50$, para caracterização estrutural em função da temperatura, com maior resolução em função da concentração;
- Caracterização sistemática das propriedades piroelétricas, ferroelétricas e piezoelétricas das composições com $x > 0,40$, principalmente em baixas temperaturas;
- Caracterização das propriedades térmicas, inclusive expansão, das composições com $x > 0,40$, principalmente a baixas temperaturas, além de usar outras condições de contorno para as medidas; e
- Caracterização estrutural, com temperatura, utilizando fontes de radiação mais intensas e/ou adequadas aos sistemas de estrutura perovskita com distorções de *tilt* dos octaedros de oxigênio, tais como Síncrotron, de nêutrons, e de elétrons.

7 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados em periódicos:

1. L.F. Cótica; F.R. Estrada; V. F. Freitas; G. S. Dias; I. A. Santos; J. A. Eiras; D. Garcia. Ferroic states in La doped BiFeO₃-PbTiO₃ multiferroic compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 114105, 2012.) 111: 114105.
2. V. F. Freitas, F. R. Estrada, G. S. Dias, L. F. Cótica, I. A. Santos, D. Garcia, J. A. Eiras. HRTEM investigation in BiFeO₃-PbTiO₃ multifunctional ceramics. **Ceramic Transactions**, v. 235, p. 207-213, 2012.
3. A. Mesquita; F. R. Estrada; V. R. Mastelaro; J. A. Eiras; D. Garcia. Titanium K-edge XAS study on local structure of Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ ferroelectric ceramics. **Submetido para Ferroelectrics**.

Apresentação de trabalhos em eventos nacionais:

1. F. R. Estrada, V. F. Freitas, L. F. Cotica, I. A. Santos. La doping effects on the ferroic properties of (0.6)BiFeO₃-(0.4)PbTiO₃ ceramics, **Encontro de Física de 2011**.
2. F. R. Estrada, D. Garcia, J. A. Eiras. Phase diagram of the (Pb,Ca)TiO₃ system investigated through structural and dielectric characterization: preliminary studies. **XXXV Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada 2012**.

Apresentação de trabalho em eventos internacionais

1. F. R. Estrada, L. R. Freitas, J. A. Eiras, D. Garcia. Structural Properties of Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ Ferroelectric Ceramics. **IWA3M 2011– International Workshop on Advances in Multifunctional, Multiferroic, Materials and Their Applications**.
2. F. R. Estrada, D. Garcia, J. A. Eiras. Relationship of dielectric-structural properties of Pb_{0.5}Ca_{0.5}TiO₃ ceramics on the ferroelectric phase transition. **Workshop on Multiferroic and Multifunctional Materials, 2012**.

BIBLIOGRAFIA

1. JAFFE, B.; COOK, W.R. JAFFE, H.L. **Piezoelectric ceramics**, Local: Academic Press, 1971.
2. EREMKIN, V.V., et al. Phase-X, T-Diagram of $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (0-Less-Than-or-Equal-to-X-Less-Than-or-Equal-to-0.62) Single-Crystals. **Fizika Tverdogo Tela**, v. 36, n. 2: p. 349-352, 1994.
3. EREMKIN, V.V., et al. Phase T,x-diagram of $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ single crystals. **Isaf '94 - Proceedings of the Ninth Ieee International Symposium on Applications of Ferroelectrics**, Local: IEEE Xplore, 1994. p. 97-100.
4. VOLKOV, A.A., et al. Soft polar modes and phase states of $Ca_{1-x}Pb_xTiO_3$ solid solutions. **Physics of the Solid State**, v. 46, n. 5: p. 927-941, 2004.
5. UCHINO, K. **Ferroelectric Devices**, Local: Marcel Dekker, 2000.
6. GIACOVAZZO, C., et al. **Fundamentals of Crystallography**. Local: Oxford University Press, 2011.
7. SMOLENSKIĬ, G.A. **Ferroelectrics and Related Materials**. Local: Gordon and Breach Science Publishers, 1984.
8. MÜLLER, O. ROY, R. **The major ternary structural families**. Local: Springer-Verlag, 1974.
9. YASHIMA, M. ALI, R. Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite $CaTiO_3$. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 2-3: p. 120-126, 2009.
10. GLAZER, A.M. Simple Ways of Determining Perovskite Structures. **Acta Crystallographica Section A**, v. 31, n. Nov1: p. 756-762, 1975.
11. GLAZER, A.M. Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. B 28, n. Nov15: p. 3384-&, 1972.
12. CRYSTAL IMPACT. **Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization**. Disponível em: <http://www.crystalimpact.com/diamond/>. Acesso em: 27 de janeiro de 2012.
13. FIZ Karlsruhe. **ICSD - Inorganic Crystal Structure Database**. Disponível em: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>. Acesso em: Janeiro 2012.
14. LUFASO, M. **SPuDS - Structure Prediction Diagnostic Software**. Disponível em: <http://www.unf.edu/~michael.lufaso/spuds/>. Acesso em: 12 de janeiro 2013.

15. REANEY, I.M.;COLLA, E.L.SETTER, N. Dielectric and Structural Characteristics of Ba-Based and Sr-Based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 33, n. 7A: p. 3984-3990, 1994.
16. LINES, M.E.GLASS, A.M. **Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials**, Local: Clarendon Press - Oxford, 1977.
17. RITTENMYER, K.M.;TING, R.Y.HENRIQUEZ, T.A. Piezoelectric Properties of Calcium-Modified Lead Titanate and Its Application in Underwater Transducers. **Journal of the Acoustical Society of America**, v. 79, n. 6: p. 2073-2076, 1986.
18. JAFFE, B.;JR., W.R.C.JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. Local: Academic Press, 1971.
19. SINGH, A., et al. Influence of Ca additives on the optical and dielectric studies of sol-gel derived PbTiO₃ ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, n. 2: p. 119-123, 2007.
20. KUMAR, P., et al. Low temperature perovskite phase formation in PCT 90/10 system by modified chemical route. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 11: p. 5686-5689, 2009.
21. SINGH, S., et al. Dielectric behaviour and improved anisotropy in piezoelectric properties of modified lead titanate ceramics. **Materials Letters**, v. 61, n. 4-5: p. 1082-1085, 2007.
22. MENDIOLA, J., et al. Influence of Calcium on the Ferroelectricity of Modified Lead Titanate Ceramics. **Ferroelectrics**, v. 94, n. p. 183-188, 1989.
23. KING, G., et al. Crystal-Structure and Defects of Ordered (Pb_{1-x}Ca_x)TiO₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, n. 6: p. 454-460, 1988.
24. YAMAMOTO, T., et al. Electrical-Properties and Microstructure of Ca Modified Pbtio₃ Ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 26, n. p. 57-60, 1987.
25. LEMANOV, V.V., et al. Perovskite CaTiO₃ as an incipient ferroelectric. **Solid State Communications**, v. 110, n. 11: p. 611-614, 1999.
26. LEMANOV, V.V., et al. From incipient ferroelectricity in CaTiO₃ to real ferroelectricity in Ca_{1-x}Pb_xTiO₃ solid solutions. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 5: p. 886-888, 2002.
27. SAWAGUCHI, E.;MITSUMA, T.ISHII, Z. Double Hysteresis Loop of (Pb_yCa_{1-y})TiO₃ Ceramics. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 11, n. 12: p. 1298-1298, 1956.
28. IKEDA, T. Some Studies on the Ternary System (Ba-Pb-Ca)TiO₃. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 13, n. 4: p. 335-340, 1958.

29. RANJAN, R., et al. Room temperature crystal structure and relaxor ferroelectric behavior of $\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 24: p. 3221-3223, 1997.
30. UCHINO, K. Relaxor Ferroelectric Devices. **Ferroelectrics**, v. 151, n. p. 321-330, 1994.
31. CHANDRA, A. Comment on " $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solution ($x=0.0, 0.25, 0.50$, and 0.75): A theoretical and experimental approach". **Physical Review B**, v. 77, n. 1: p. 2008.
32. CHANDRA, A.PANDEY, D. Evolution of crystallographic phases in the system $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$: A Rietveld study. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 2: p. 407-414, 2003.
33. KUO, S.Y.;LI, C.T.HSIEH, W.F. Lattice dynamics of perovskite $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$. **Physical Review B**, v. 69, n. 18: p. 2004.
34. SINGH, A., et al. Evidence of pseudocubic structure in sol-gel derived $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.35-0.48$) ceramic by dielectric and Raman spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 7: p. 2007.
35. DE LAZARO, S.R., et al. $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solution ($x=0.0, 0.25, 0.50$, and 0.75): A theoretical and experimental approach. **Physical Review B**, v. 75, n. 14: p. 2007.
36. LONGO, E., et al. Reply to "Comment on ' $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solution ($x=0.0, 0.25, 0.50$, and 0.75): A theoretical and experimental approach'". **Physical Review B**, v. 81, n. 5: p. 2010.
37. LONGO, E., et al. Reply to "Comment on ' $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solution ($x=0.0, 0.25, 0.50$, and 0.75): A theoretical and experimental approach'". **Physical Review B**, v. 81, n. 5: p. 2010.
38. PLACERES-JIMENEZ, R., et al. Low-temperature elastic anomalies in CaTiO_3 : dynamical characterization. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 24, n. 47: p. 2012.
39. JCPDS, **ICDD International Centre for Diffraction Data** Disponível em: <http://www.icdd.com/>. Acesso em: 29/11/2012]
40. ROBERTSON, C.M.T., et al. High prevalence of sensorineural hearing loss among survivors of neonatal congenital diaphragmatic hernia. **American Journal of Otology**, v. 19, n. 6: p. 730-736, 1998.
41. BHATTACHARJEE, S.PANDEY, D. Stability of the various crystallographic phases of the multiferroic $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ system as a function of composition and temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 12: p. 2010.
42. GIACOVAZZO, C., et al. **Fundamentals of Crystallography**, International Union of Crystallography - Oxford University Press, 1994.

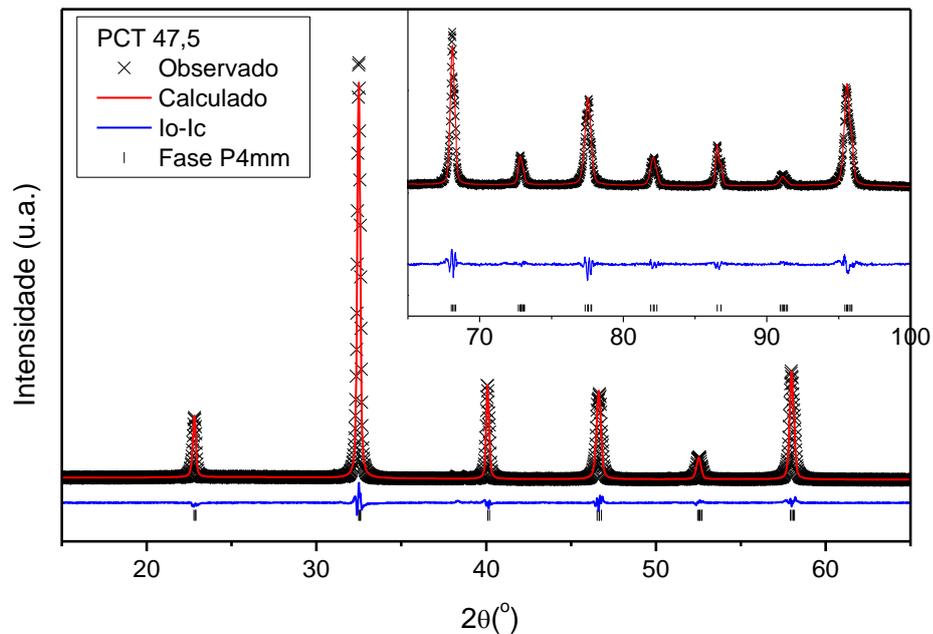
43. TOBY, B.H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1: p. 67-70, 2006.
44. LARSON, A.C., DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory**, v. n. p. 86-718, 1994.
45. TOBY, B.H. EXPGUI, A graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. p. 210-213, 2001.
46. MESQUITA, A. **Síntese e Caracterização Estrutural e Dielétrica de Compostos Ferroelétricos $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$ (R = La, Ba)**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
47. BOTERO, E.R. **Regras de ocupação e influência de dopantes trivalentes em matrizes cerâmicas transparentes de PLZT 9/65/35**. Tese (Doutorado em ciências) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
48. CHINAGLIA, D.L., et al. Impedance spectroscopy used in a teaching lab. **Revista Brasileira De Ensino De Física**, v. 30, n. 4: p. 2008.
49. MACDONALD, E.B.A.J.R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications**, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey., 2005.
50. XING, X.R., et al. Novel thermal expansion of lead titanate. **Rare Metals**, v. 22, n. 4: p. 294-297, 2003.
51. CHANDRA, A., et al. Large negative thermal expansion and phase transition in $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.45$) ceramics. **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 2: p. 350-356, 2005.
52. TILLEY, R.J.D. **Crystals and Crystal Structures**, Wiley, 2006.
53. GARCIA, D. **Preparação e Caracterização de Cerâmicas de Titanato de Chumbo Dopado com La, Sr, Nb e Mn**. Dissertação (mestrado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
54. GUPTA, S.M.VIEHLAND, D. Tetragonal to rhombohedral transformation in the lead zirconium titanate lead magnesium niobate lead titanate crystalline solution. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 1: p. 407-414, 1998.
55. A MESQUITA, et al.. Titanium K-edge XAS study on local structure of $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ferroelectric ceramics. **Ferroelectrics**, Submetido.
56. STOKES, H.T., et al. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 58, n. p. 934-938, 2002.
57. SANTOS, I.A.EIRAS, J.A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 13, n. 50: p. 11733-11740, 2001.

58. FATUZZO, E.MERZ, W.J. **Ferroelectricity**, North-Holland Publishing Company, 1967.
59. CHU, C.N.;SAKA, N.SUH, N.P. Negative Thermal-Expansion Ceramics - a Review. **Materials Science and Engineering**, v. 95, n. p. 303-308, 1987.
60. XING, X.R., et al. Solid solution $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ and its thermal expansion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 353, n. 1-2: p. 1-4, 2003.
61. XING, X.R., et al. Solid solution $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ and its thermal expansion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 360, n. 1-2: p. 286-289, 2003.

ANEXO A – RESULTADOS DE REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD PARA OS PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

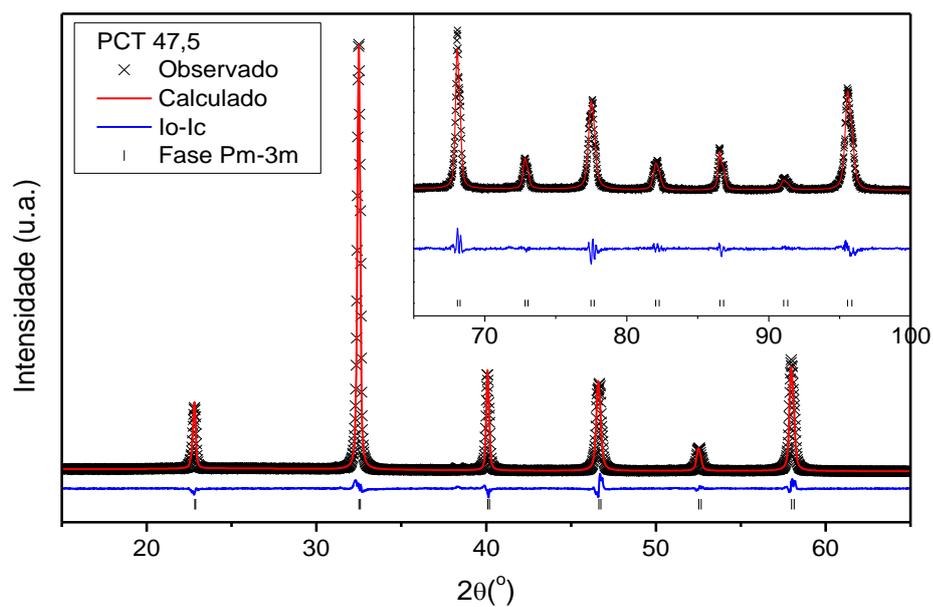
A.1 – Refinamentos do PCT47,5 a temperatura ambiente.

Figura A.1 - 1: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a temperatura ambiente.



Fonte: elaborada pela autora.

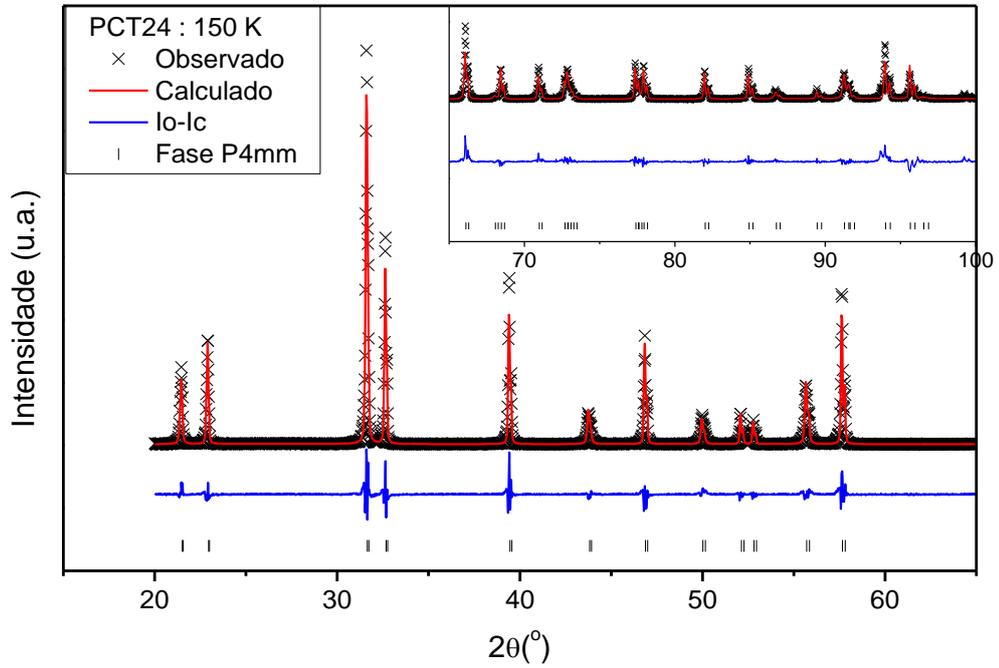
Figura A.1 - 2: Perfil de DRX refinado com fase $Pm-3m$ e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a temperatura ambiente.



Fonte: elaborada pela autora.

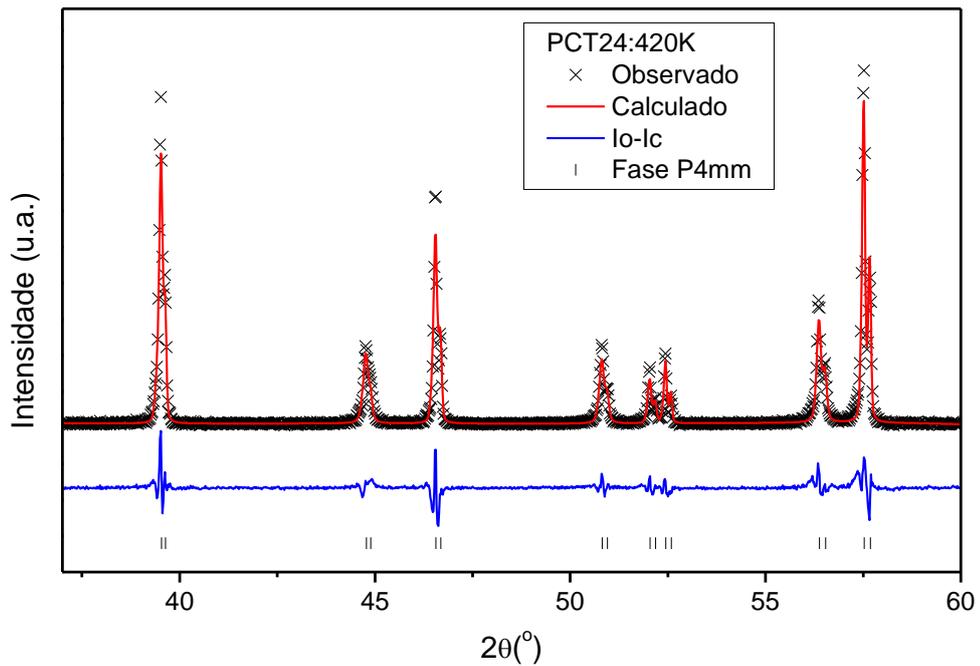
A.2 – PCT24 em função da temperatura

Figura A.2 - 1: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT24 a 150 K.



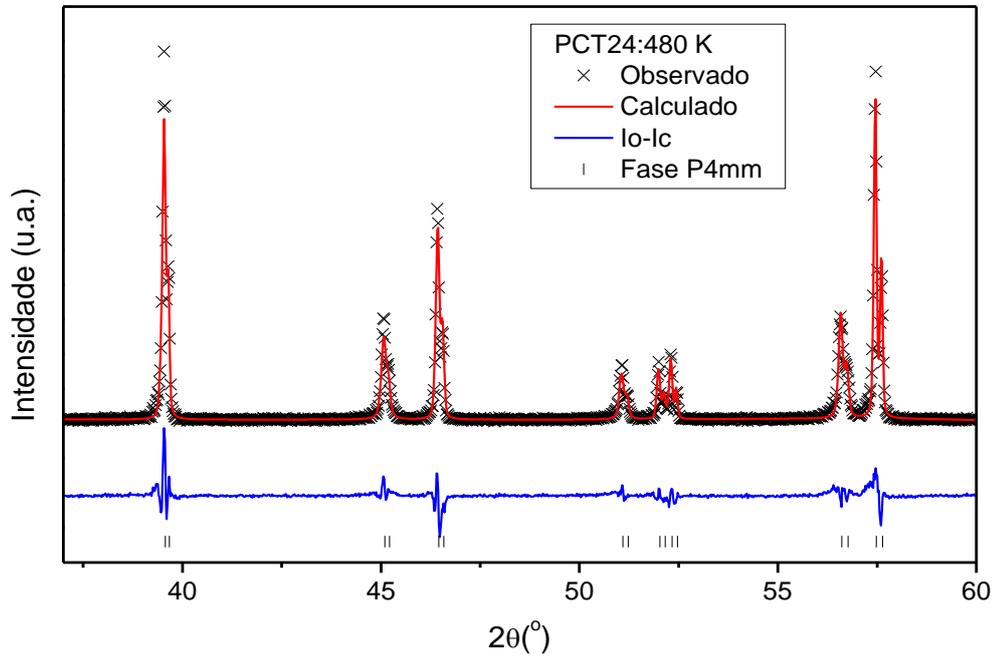
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.2 - 2: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT24 a 420 K.



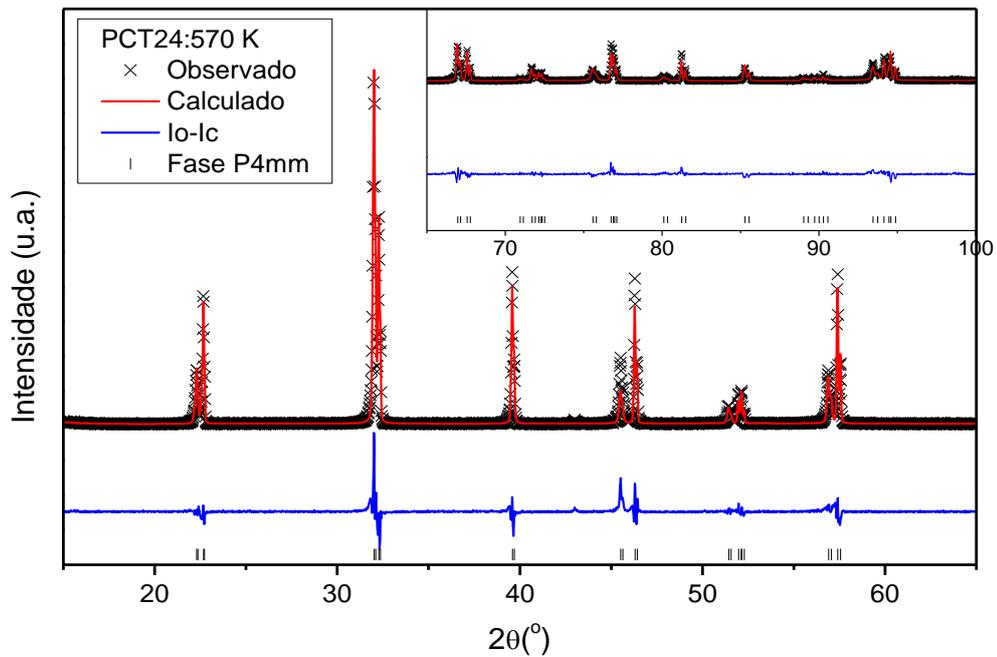
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.2 - 3: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT24 a 480 K



Fonte: elaborada pela autora.

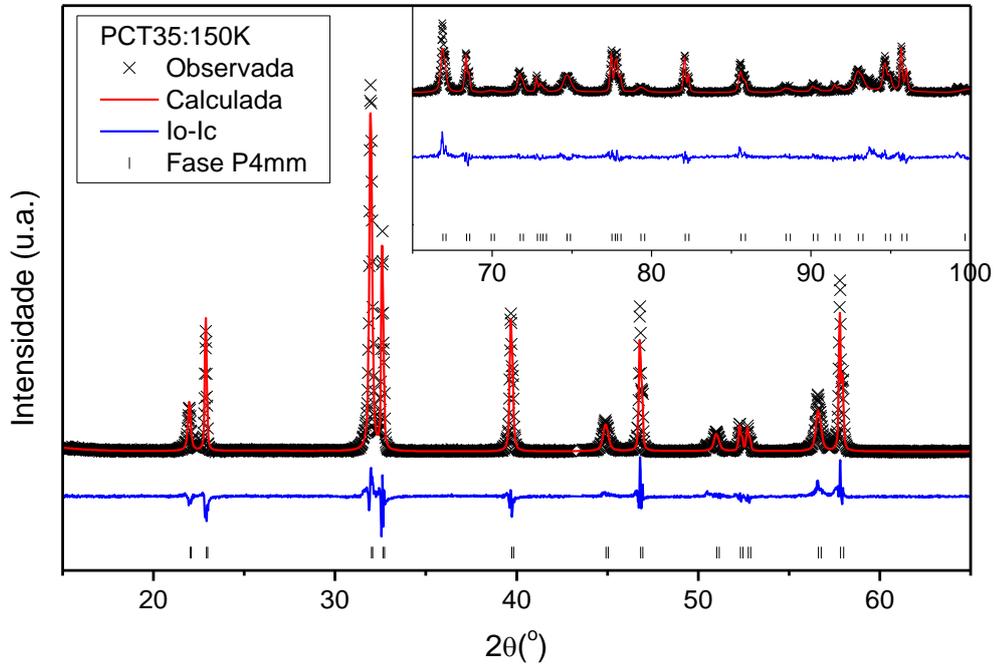
Figura A.2 - 4: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT24 a 570 K.



Fonte: elaborada pela autora.

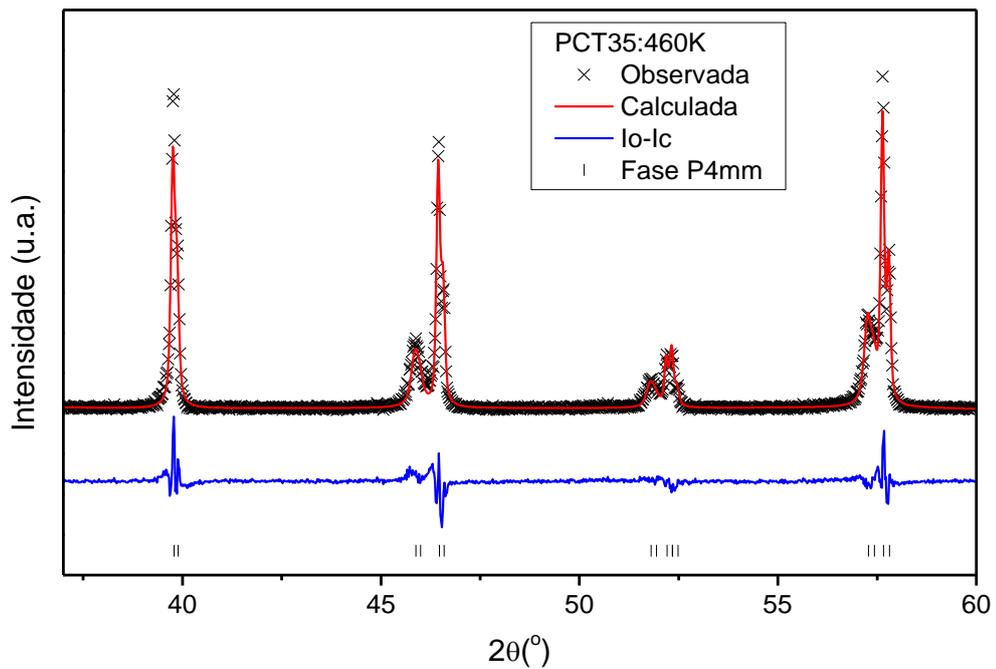
A.3 – PCT35 em função da temperatura

Figura A.3 - 1: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 150 K.



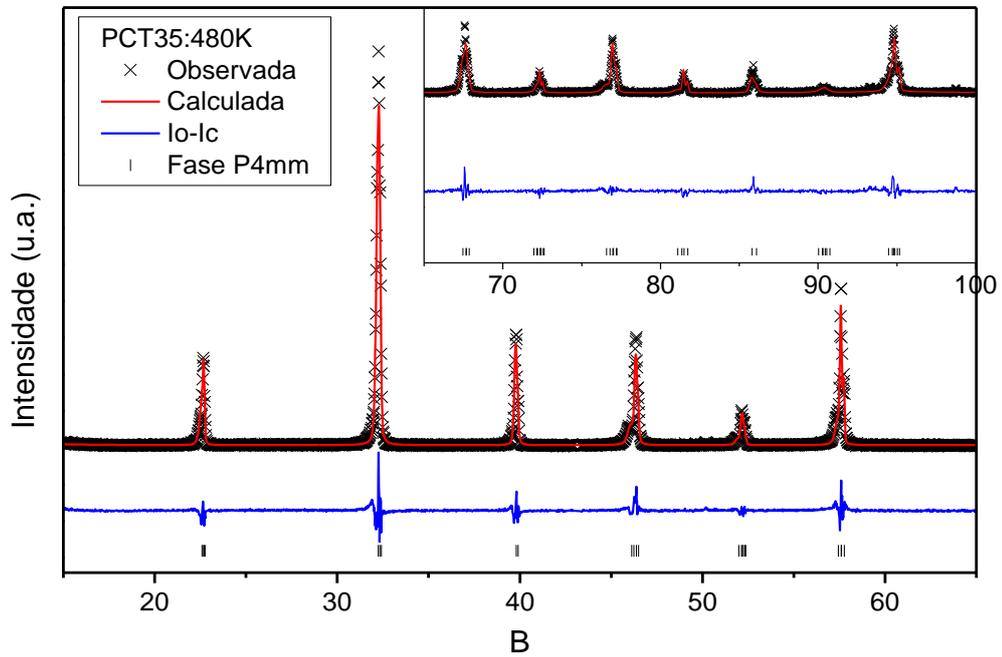
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.3 - 2: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 460 K.



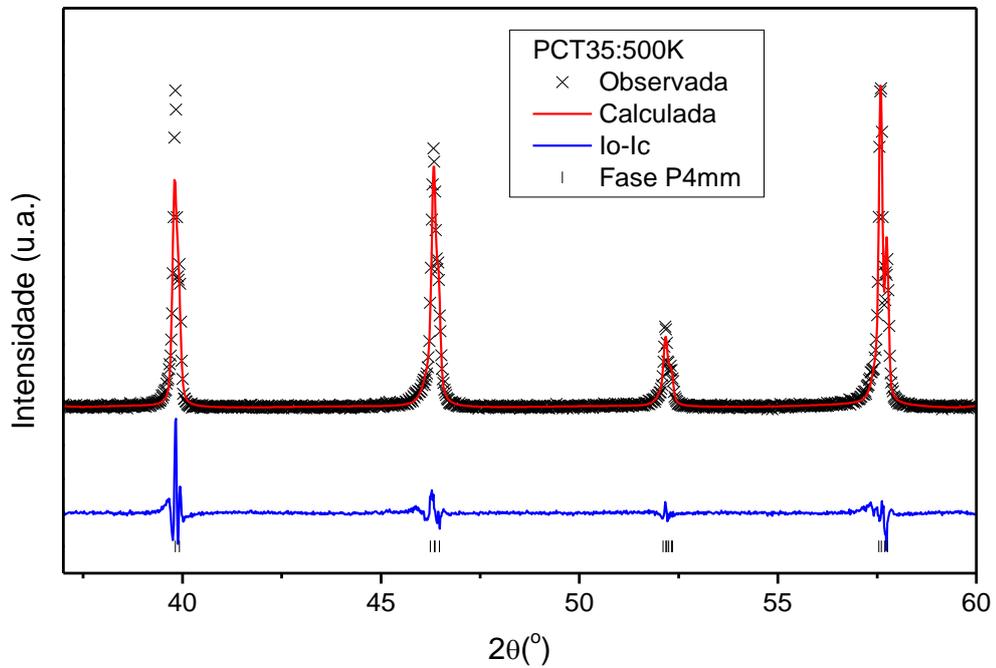
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.3 - 3: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 480 K.



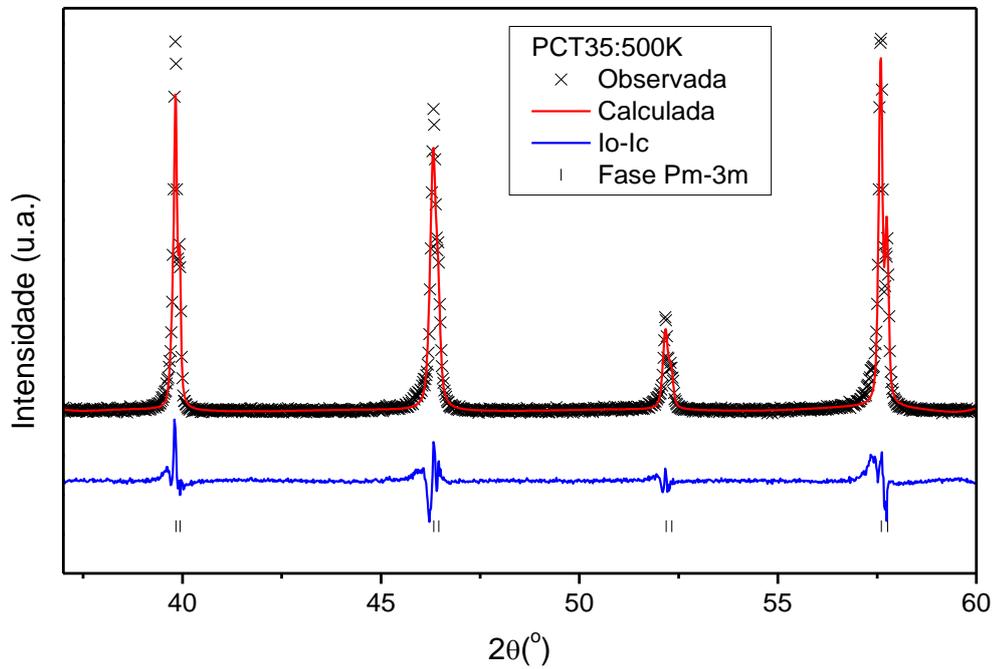
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.3 - 4: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 500 K.



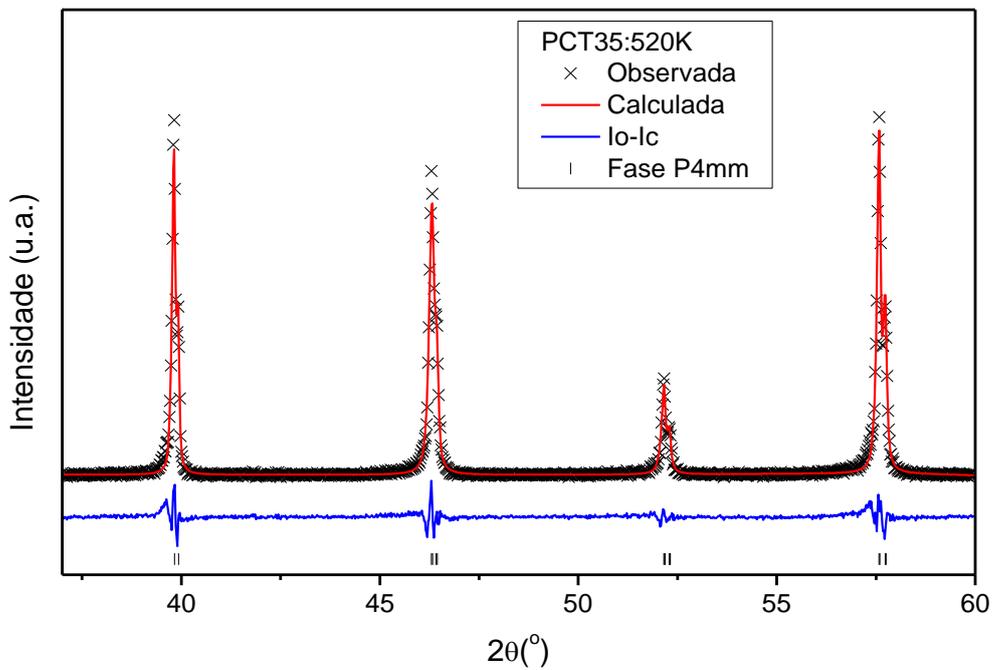
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.3 - 5: Perfil de DRX refinado com fase $Pm-3m$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 500 K.



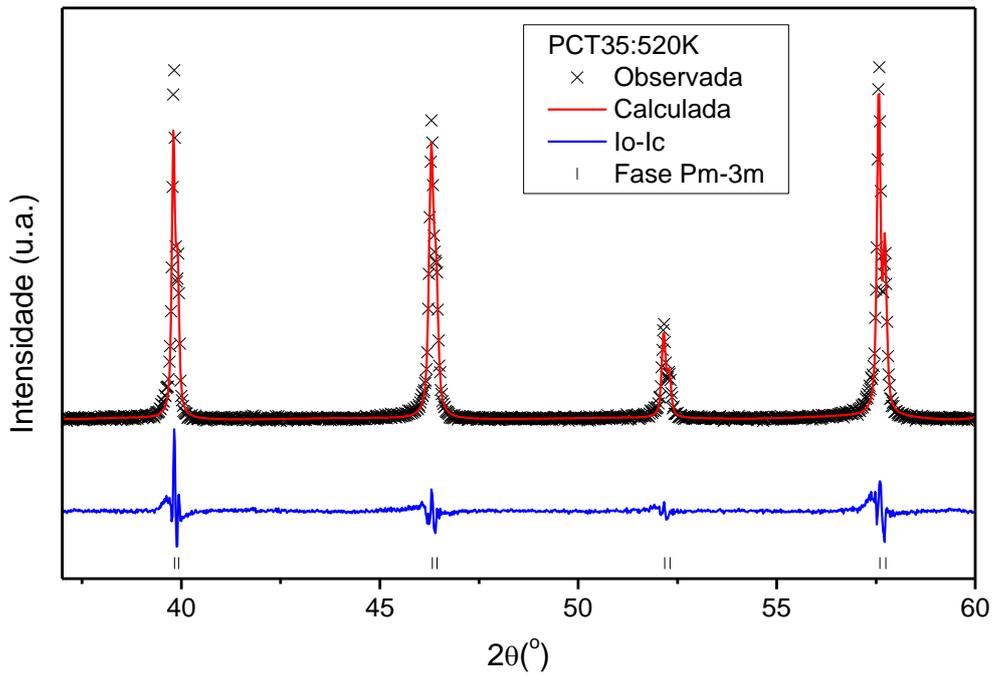
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.3 - 6: Perfil de DRX refinado com fase $P4mm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 520 K.



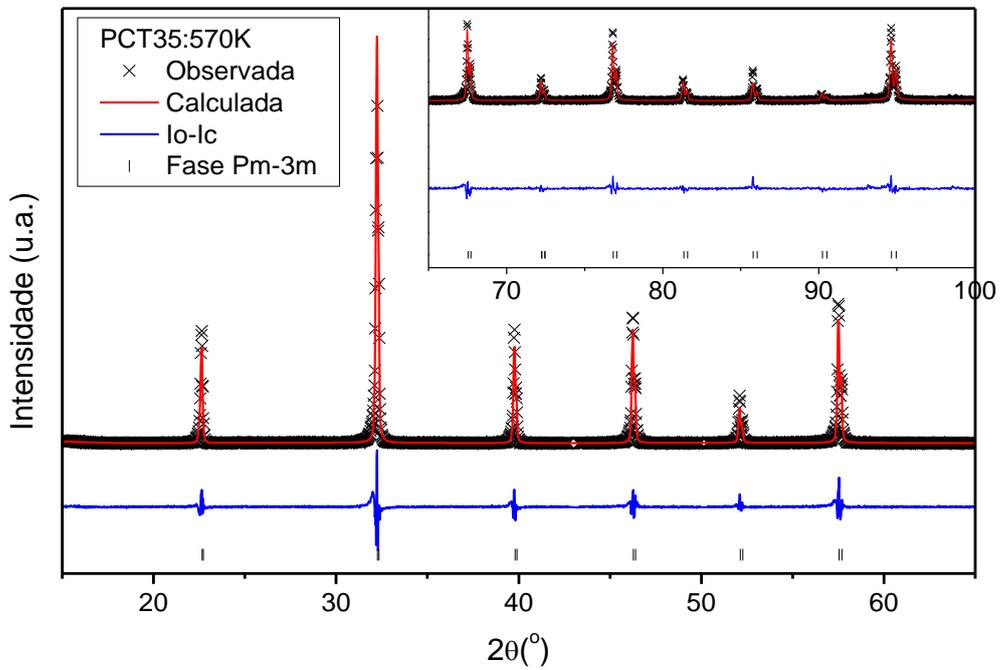
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.3 - 7: Perfil de DRX refinado com fase $Pm-3m$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 520 K.



Fonte: elaborada pela autora.

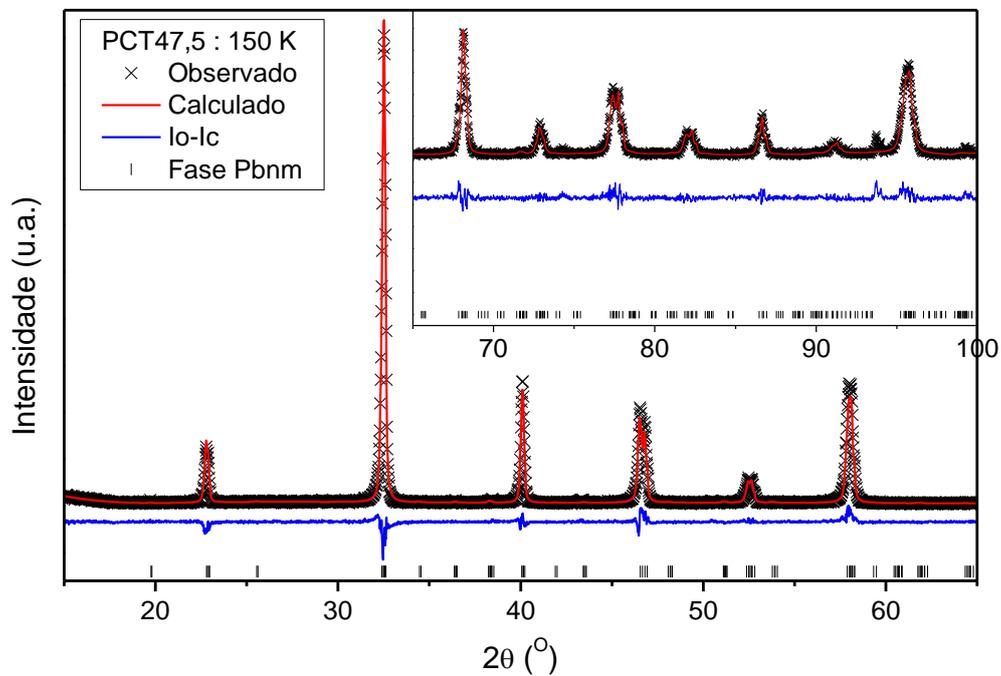
Figura A.3 - 8: Perfil de DRX refinado com fase $Pm-3m$ e perfil de DRX observado para a composição PCT35 a 570 K.



Fonte: elaborada pela autora.

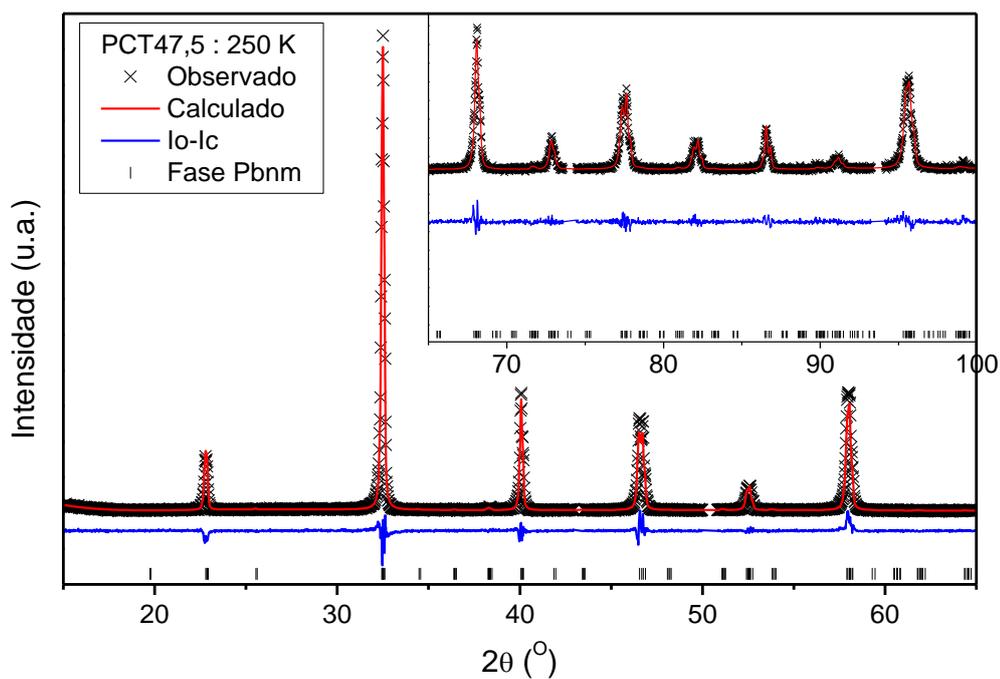
A.4 – PCT47,5 em função da temperatura

Figura A.4 - 1: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 150 K.



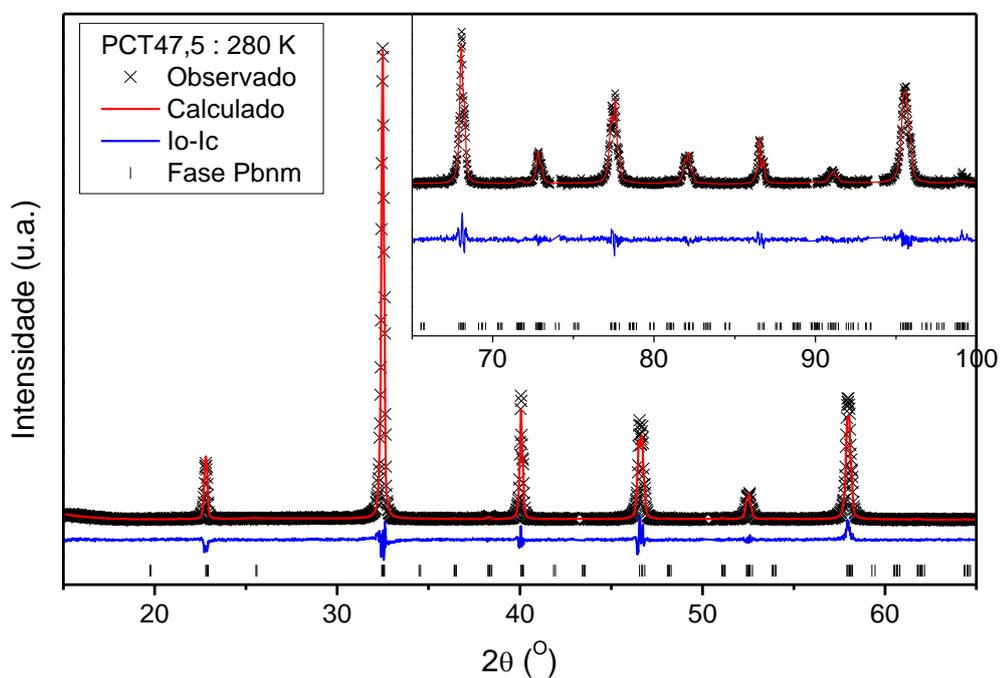
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.4 - 2: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 250 K.



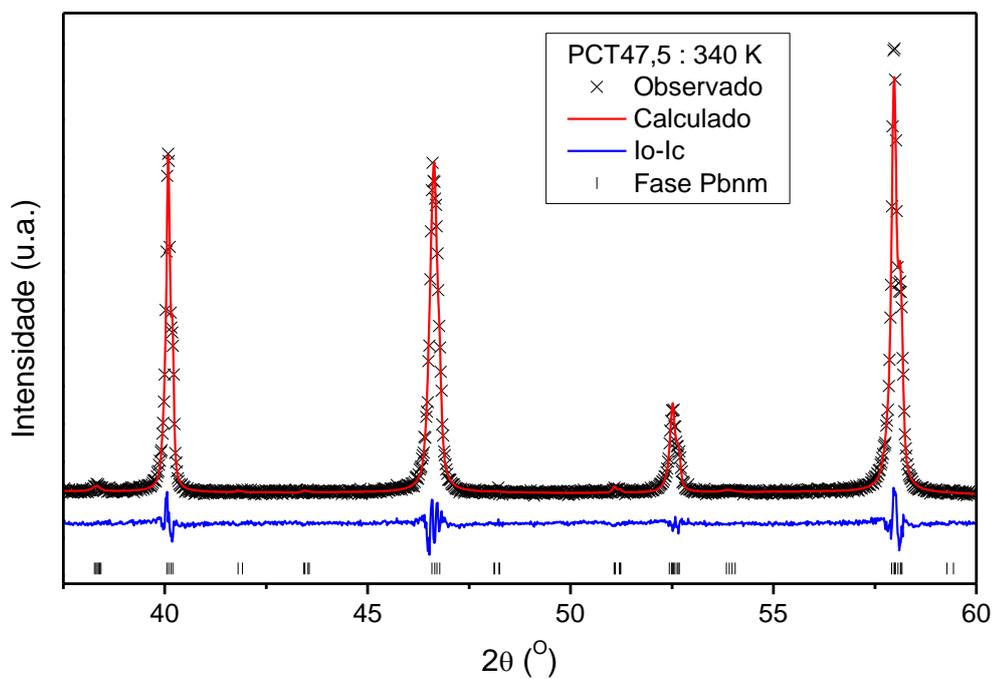
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.4 - 3: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 280 K.



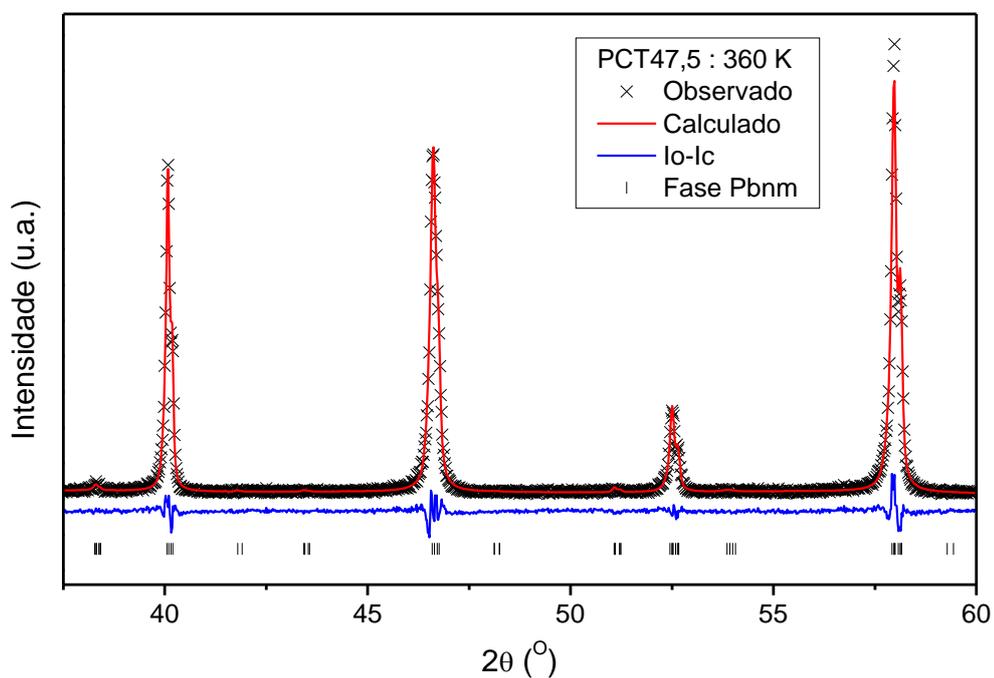
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.4 - 4: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 340 K.



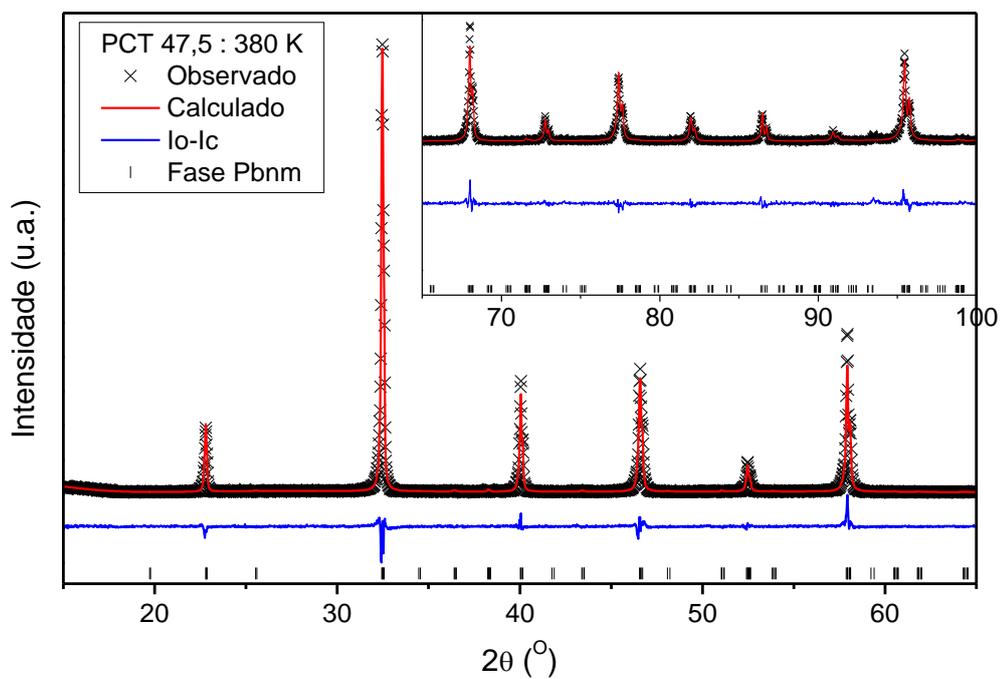
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.4 - 5: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 360 K.



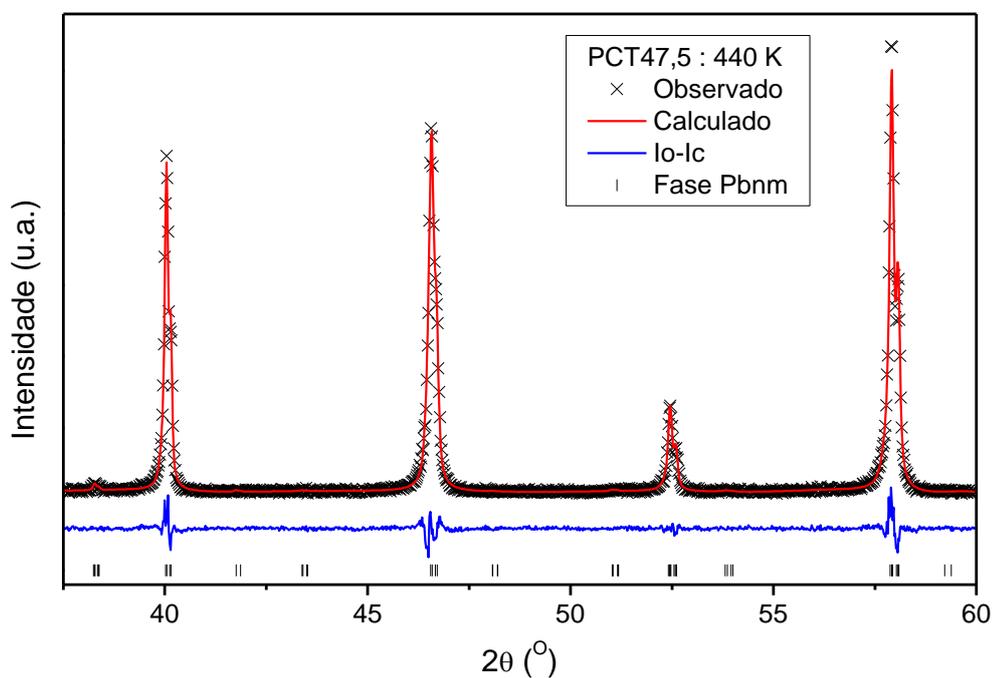
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.4 - 6: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 380 K.



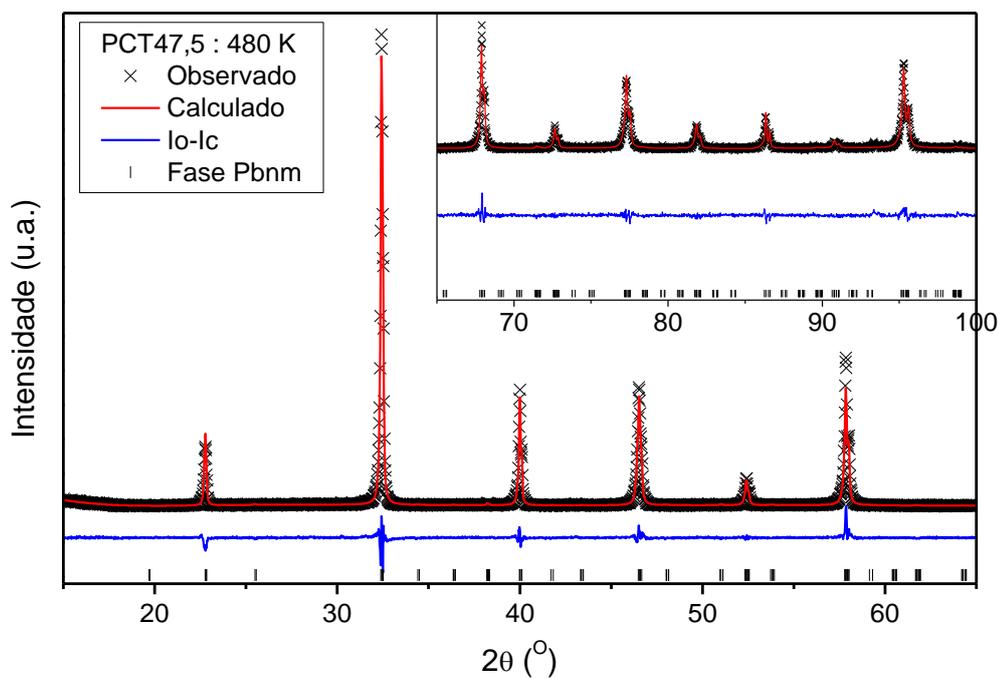
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.4 - 7: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 440 K.



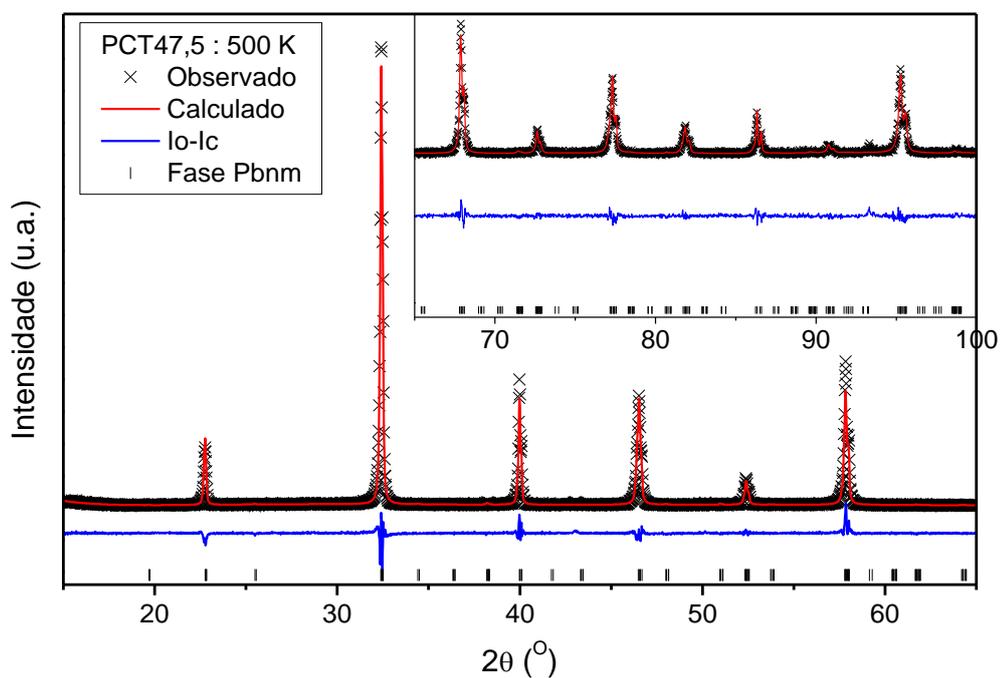
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.4 - 8: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 480 K.



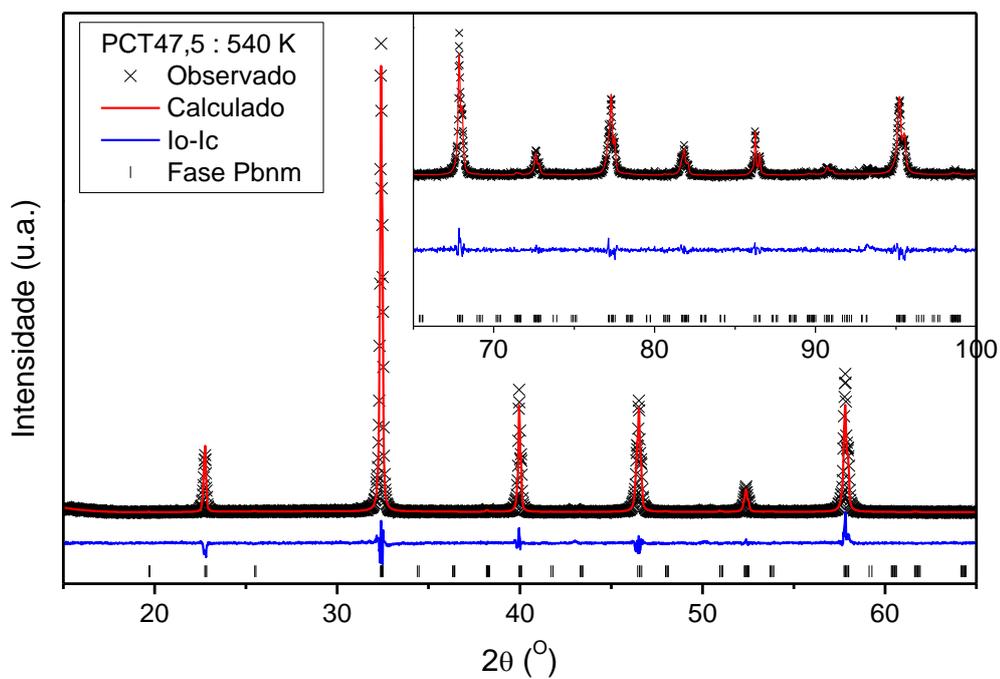
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.4 - 9: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 500 K.



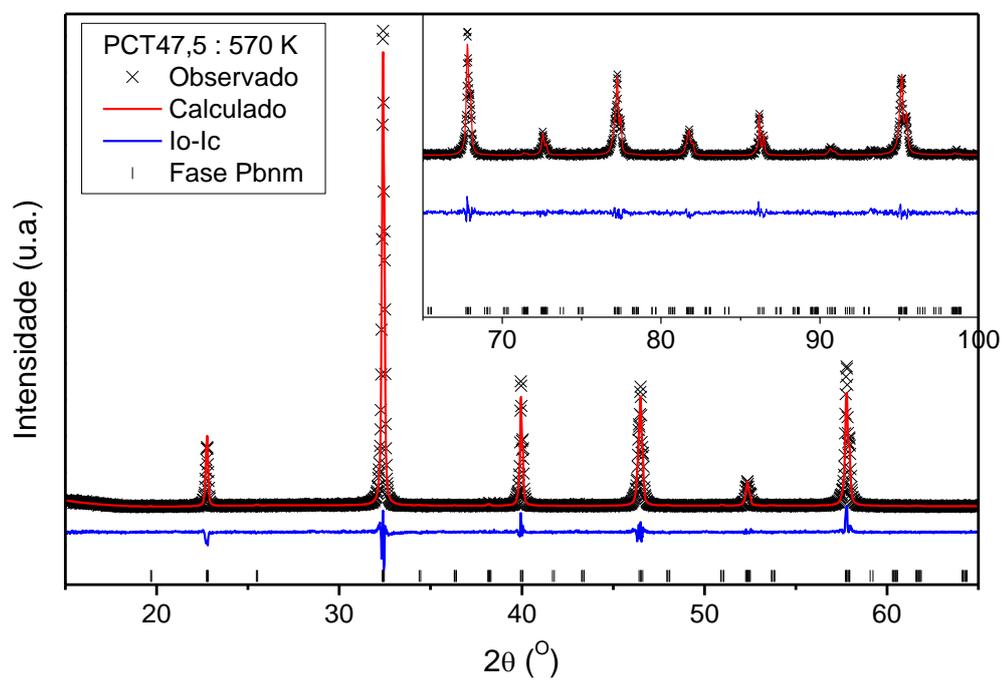
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.4 - 10: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 540 K.



Fonte: elaborada pela autora.

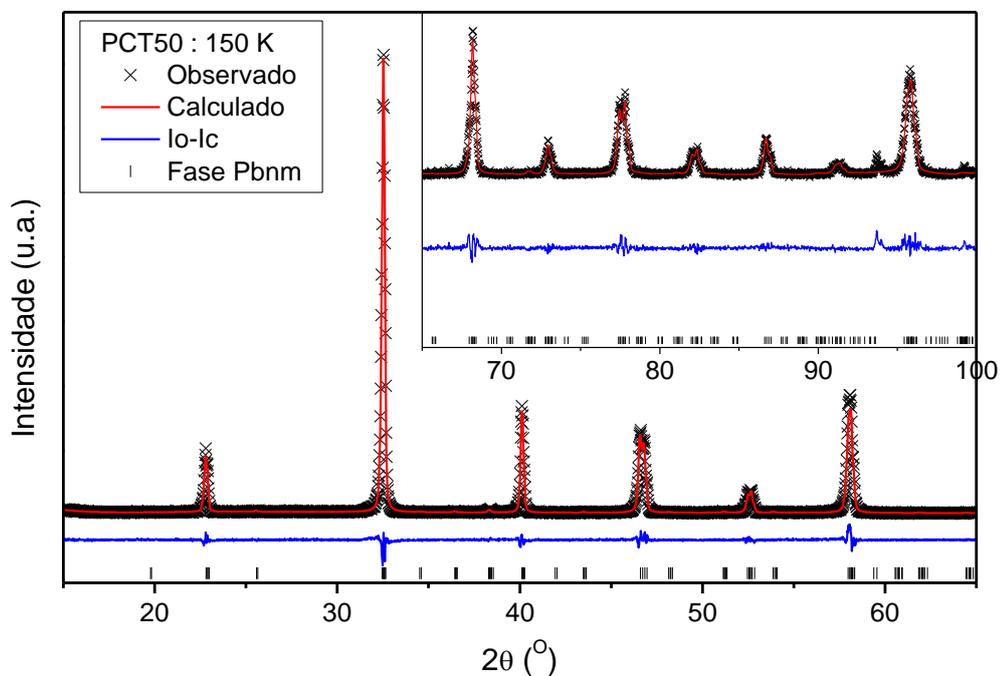
Figura A.4 - 11: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT47,5 a 570 K.



Fonte: elaborada pela autora.

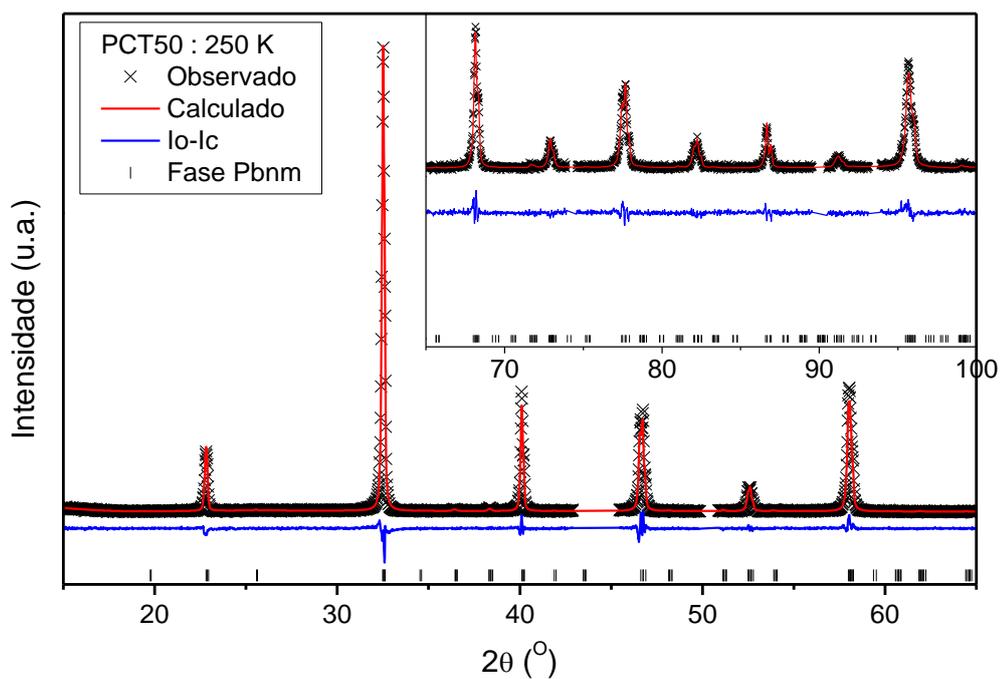
A.5 –PCT50 em função da temperatura

Figura A.5 - 1: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 150 K.



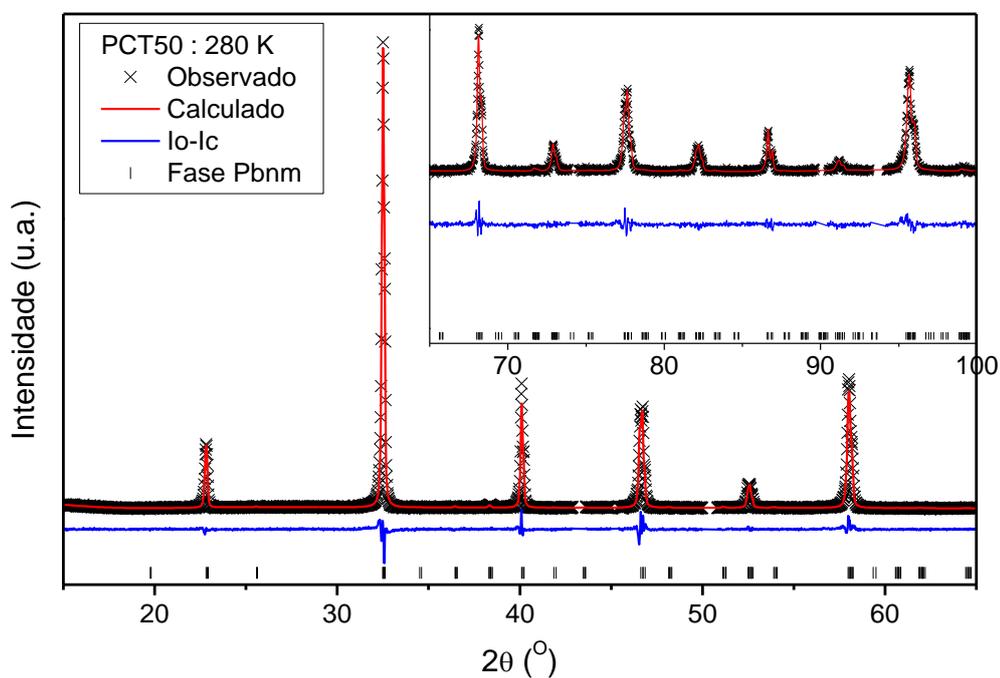
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.5 - 2: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 250 K.



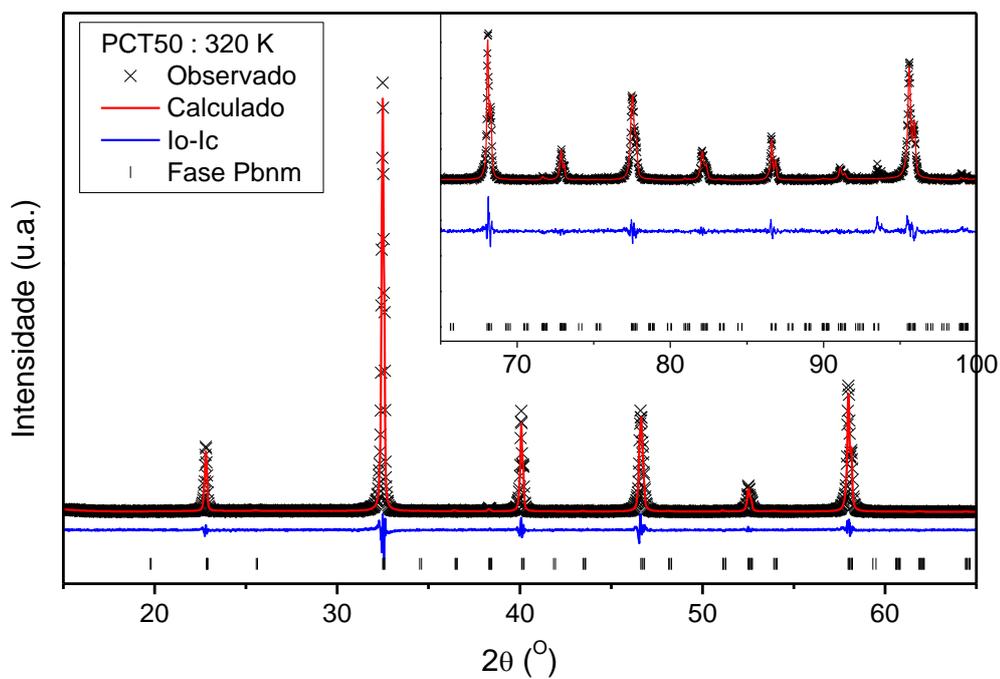
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.5 - 3: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 280 K.



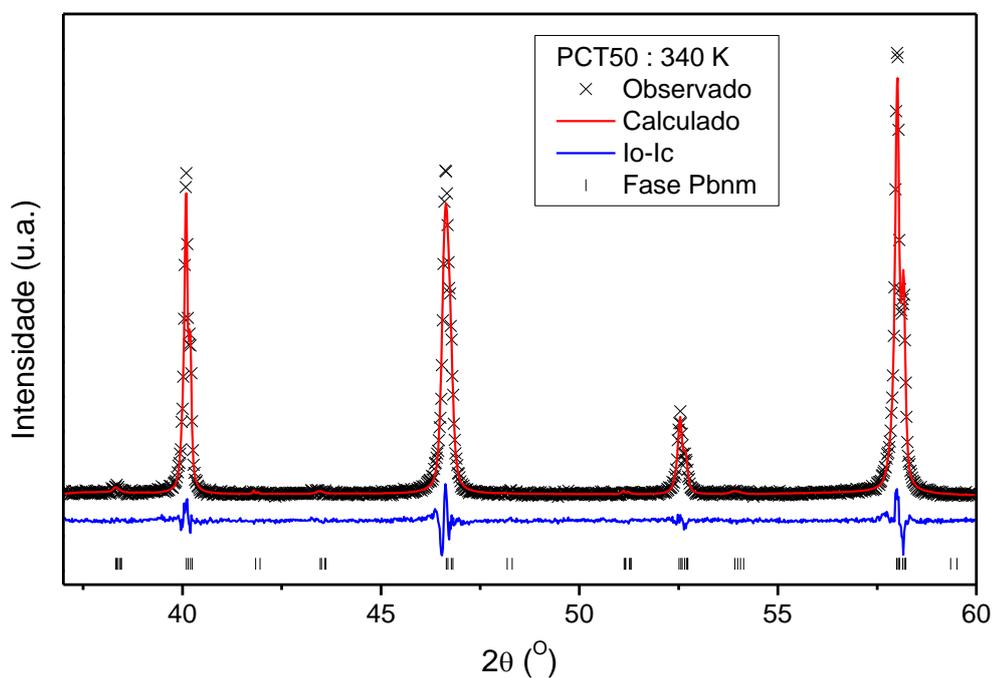
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.5 - 4: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 320 K.



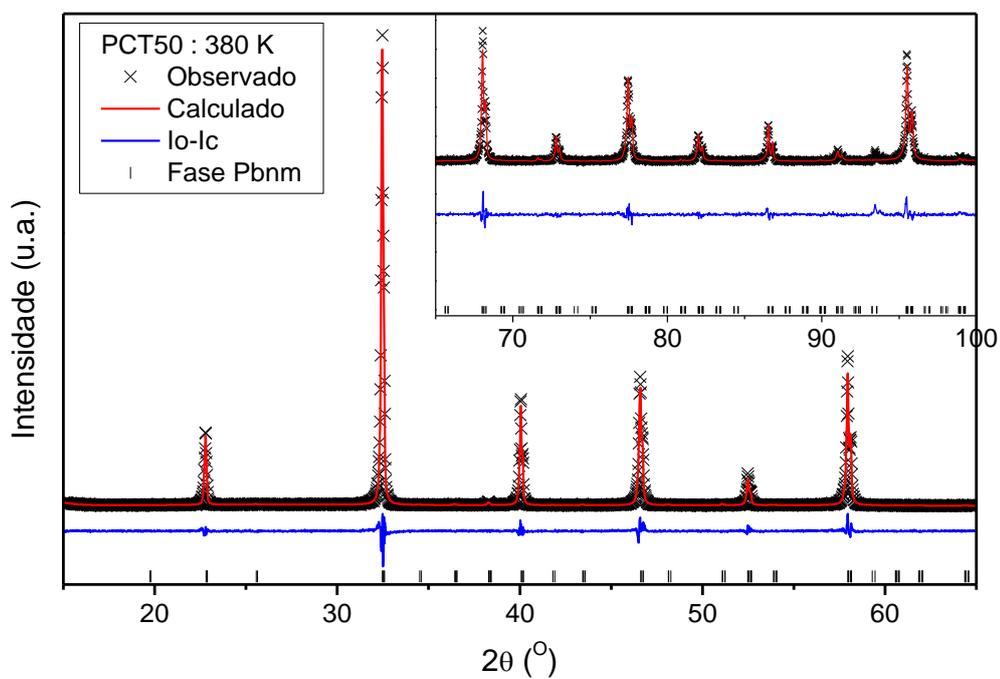
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.5 - 5: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 340 K.



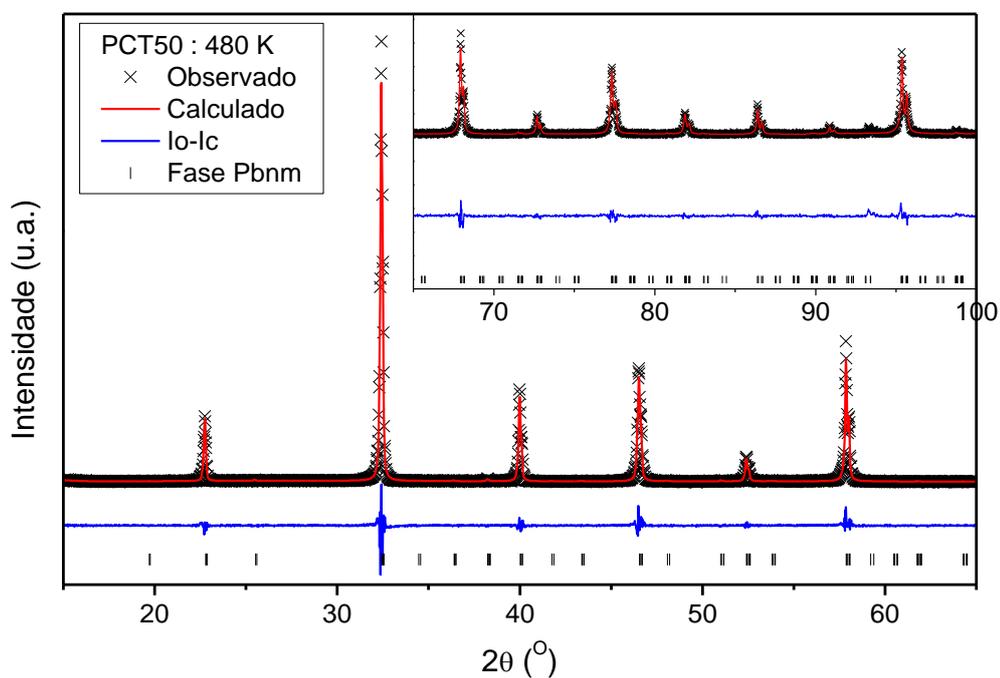
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.5 - 6: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 380 K.



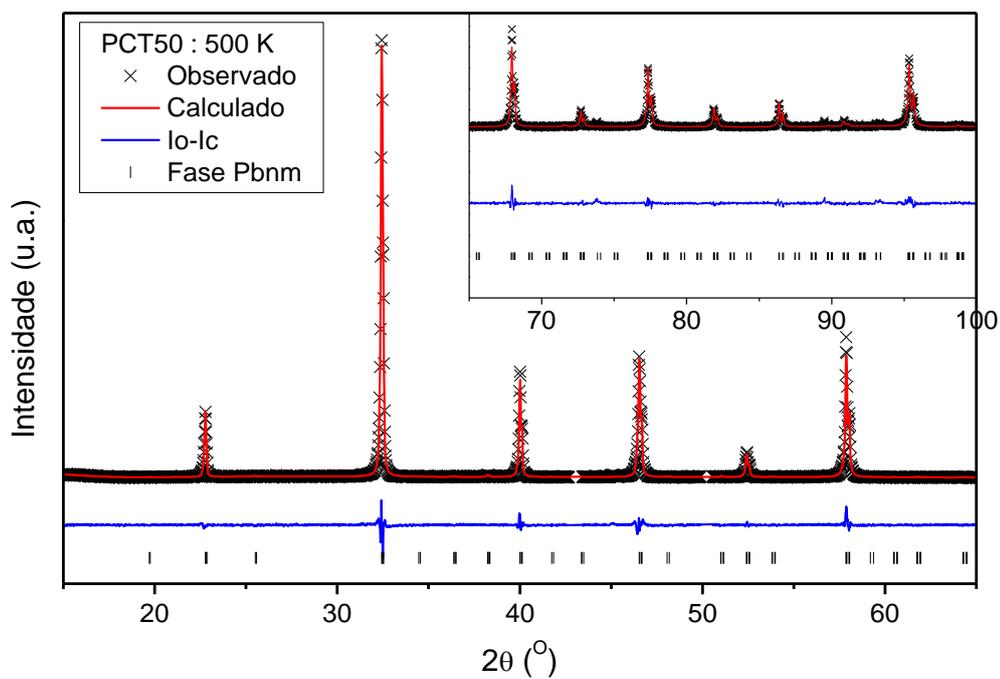
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.5 - 7: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 480 K.



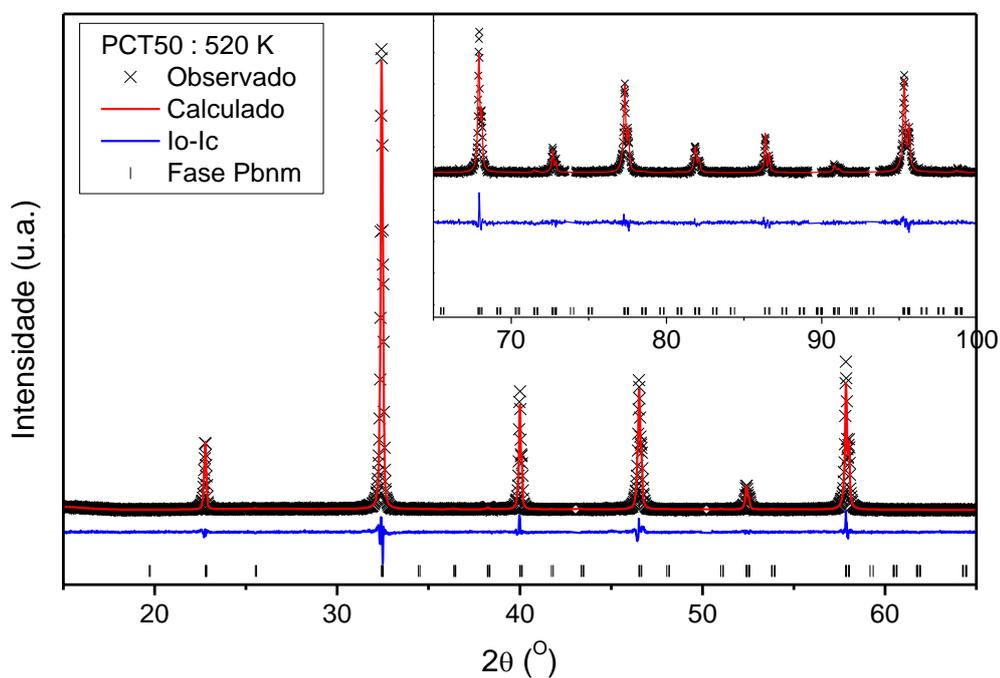
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.5 - 8: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 500 K.



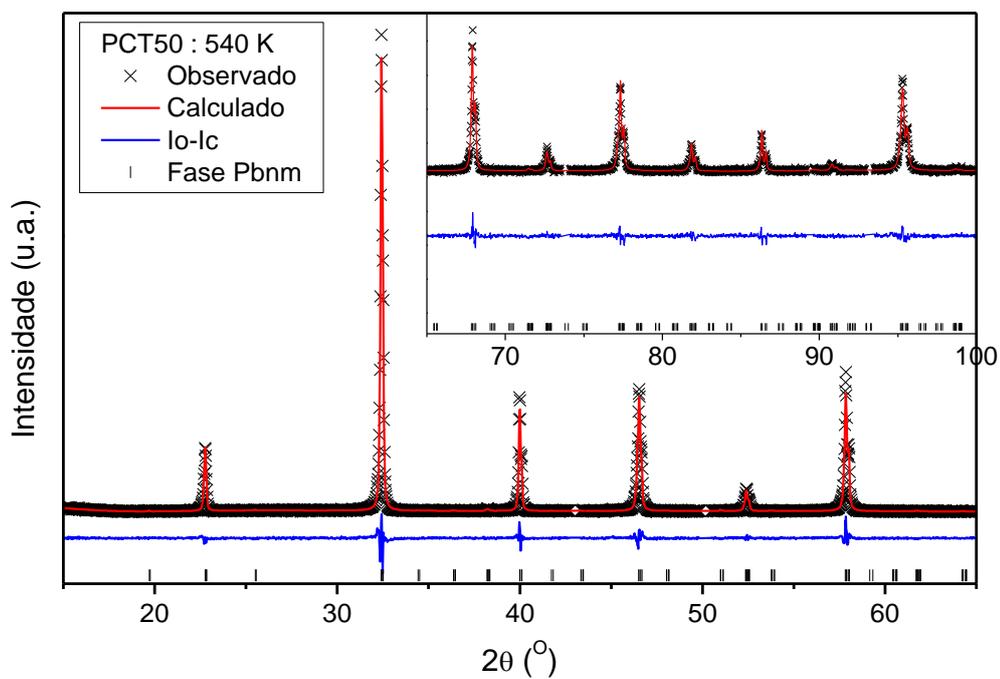
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.5 - 9: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 520 K.



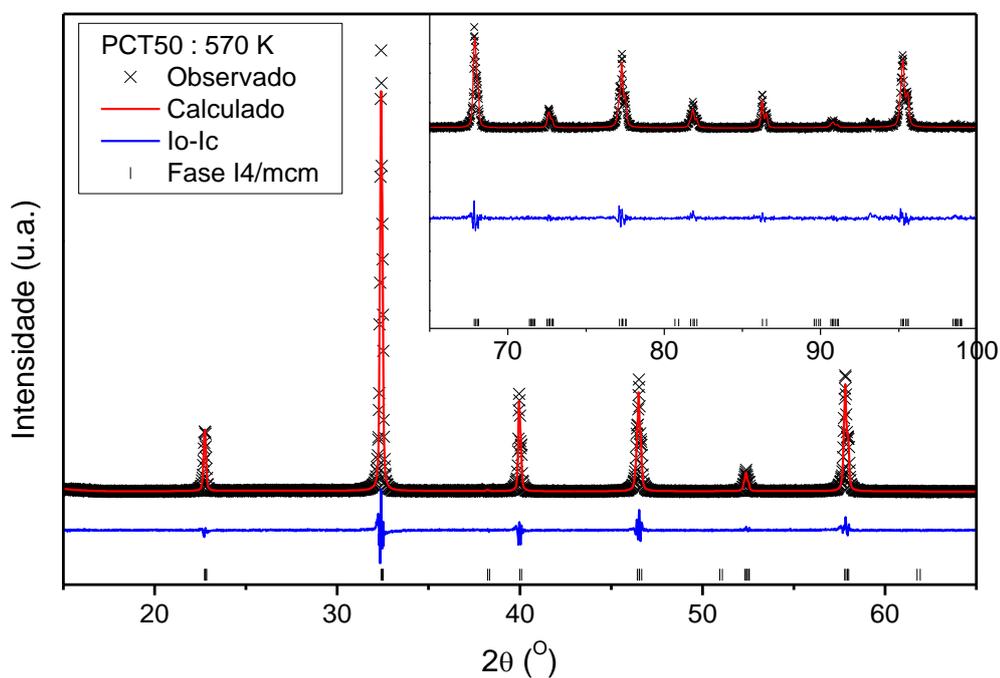
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.5 - 10: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 540 K.



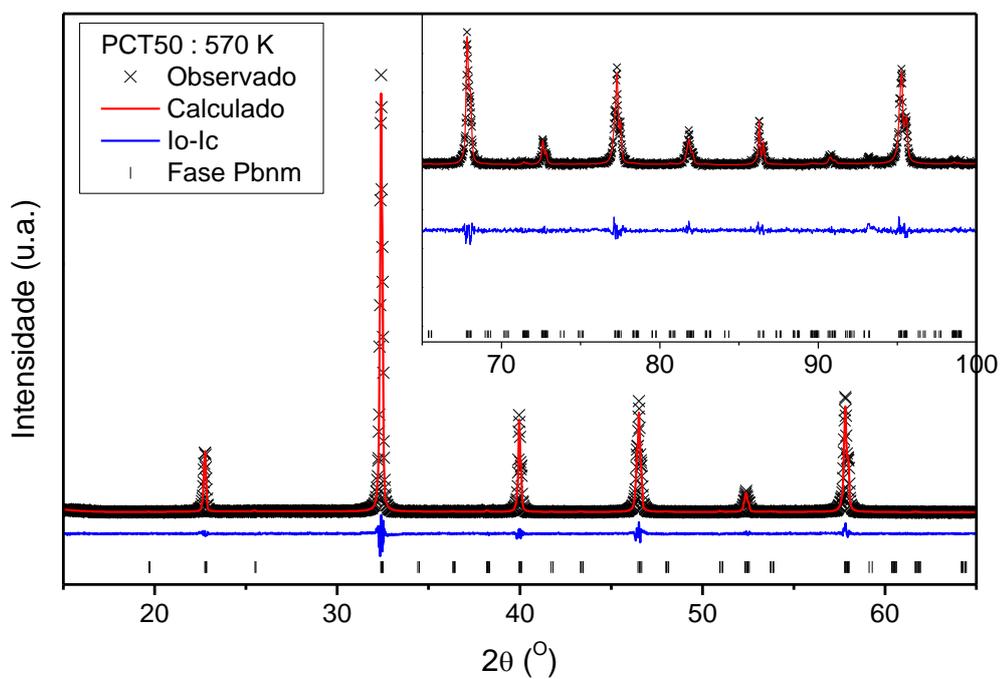
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.5 - 11: Perfil de DRX refinado com fase $I4/mcm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 570 K.



Fonte: elaborada pela autora.

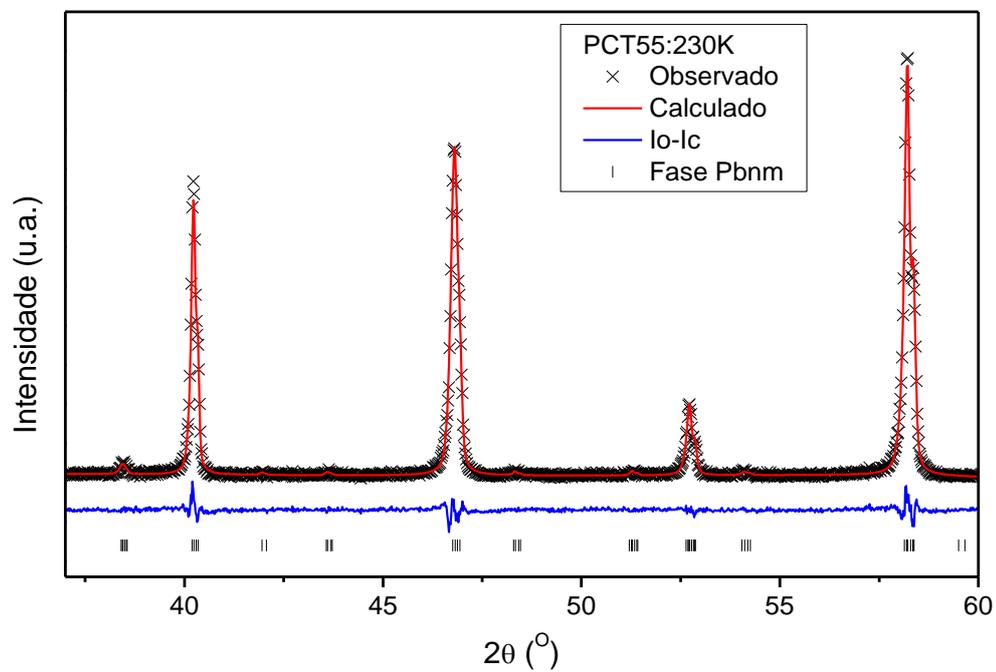
Figura A.5 - 12: Perfil de DRX refinado com fase $Pbnm$ e perfil de DRX observado para a composição PCT50 a 570 K.



Fonte: elaborada pela autora.

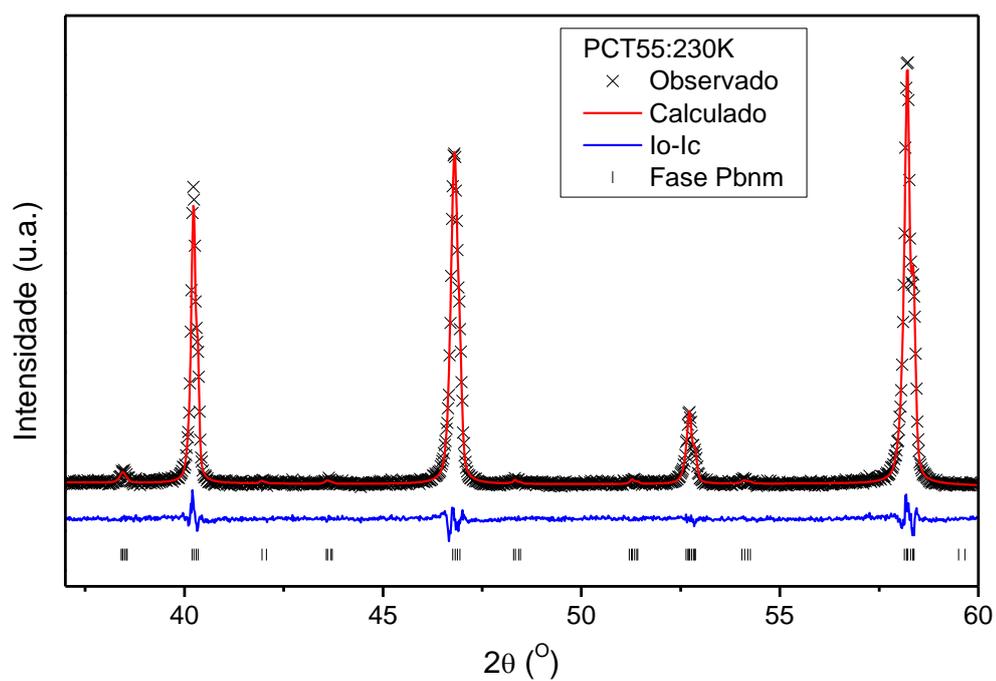
A.5 –PCT55 em função da temperatura

Figura A.6 - 1: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT55 a 150 K.



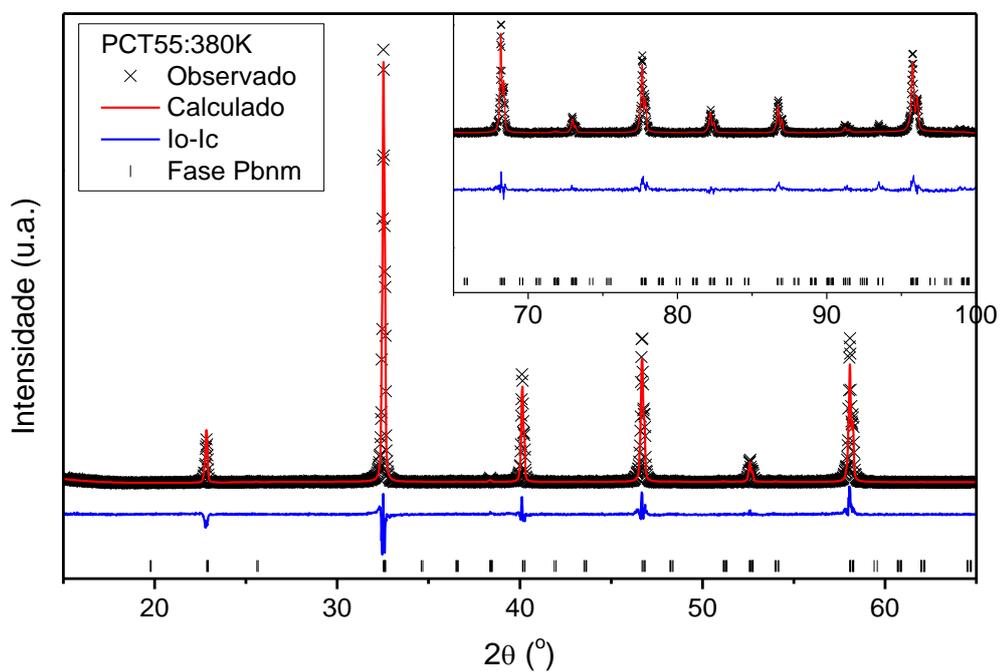
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.6 - 2: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT55 a 150 K.



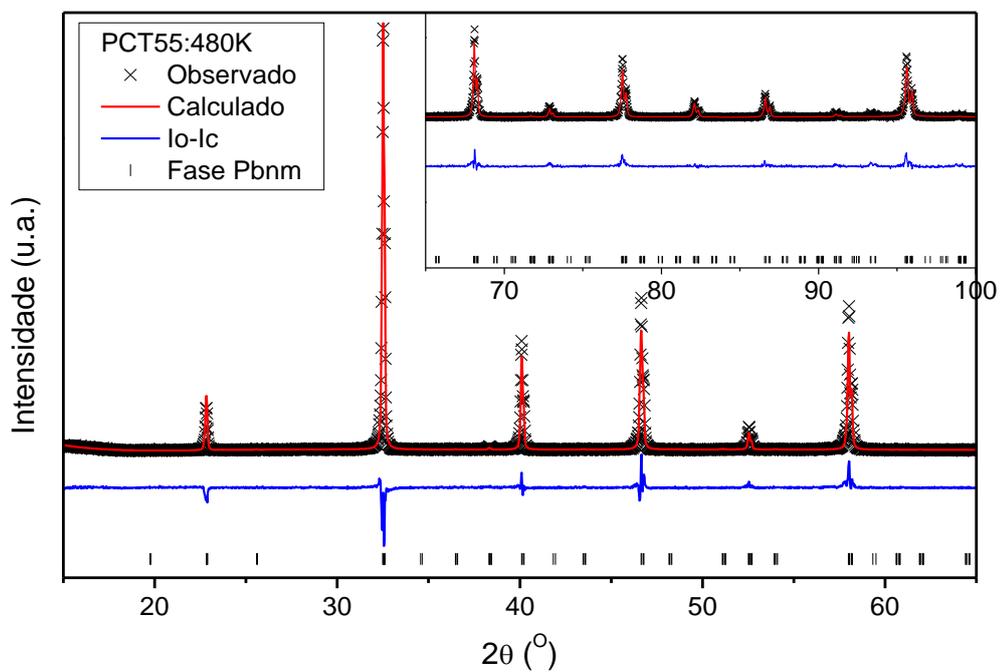
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.6 - 3: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT55 a 380 K.



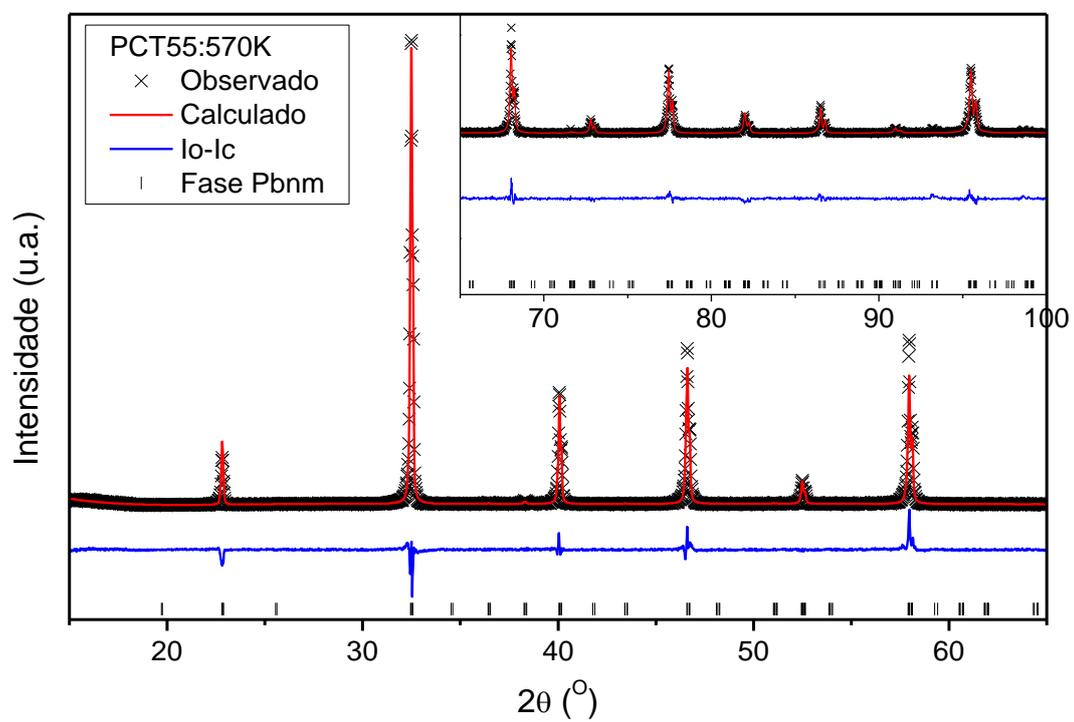
Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.6 - 4: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT55 a 480 K.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura A.6 - 5: Perfil de DRX refinado com fase *Pbnm* e perfil de DRX observado para a composição PCT55 a 570 K.



Fonte: elaborada pela autora.