

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

Flávia Regina Estrada

Técnicas de difração de elétrons e de caracterizações
elétricas e térmicas combinadas para análise de
transformações de simetria em estruturas perovskitas
distorcidas: caso das soluções sólidas $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$

UFSCar – São Carlos

2017

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

Flávia Regina Estrada

Técnicas de difração de elétrons e de caracterizações
elétricas e térmicas combinadas para análise de
transformações de simetria em estruturas perovskitas
distorcidas: caso das soluções sólidas $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Física da Universidade Federal de
São Carlos como parte dos requisitos necessários
para a obtenção do Título de Doutora em Ciências.

Orientação: Profa. Dra. Ducinei Garcia

UFSCar – São Carlos

2017

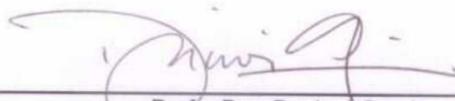


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

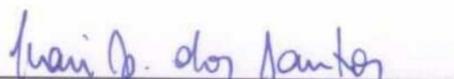
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Flávia Regina Estrada, realizada em 03/03/2017:



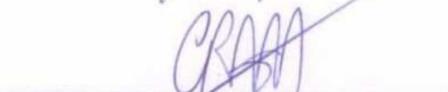
Prof. Dra. Ducinei Garcia
UFSCar



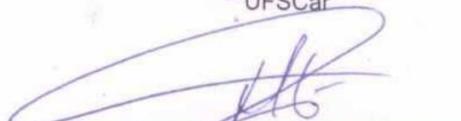
Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
UEM



Prof. Dr. Alexandre Mesquita
UNESP



Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso
UFSCar



Prof. Dr. Michel Venet Zambrano
UFSCar

Meus pais, José e Ignez
Meus irmãos, Juliana e Anderson
Meu namorado, Paulo

AGRADECIMENTOS

Às agências de fomento CNPq, Capes e FAPESP.

À Universidade Federal de São Carlos à qual me orgulho de ter pertencido à esta família. Ao programa de Pós-Graduação em Física da UFSCar, seus coordenadores e secretárias. Ao Departamento de Física da UFSCar, seu corpo docente e equipe técnica.

À professora Dra. Ducinei Garcia, que me guiou com sucesso nos caminhos de física de materiais cerâmicos, me ensinou sobre ética acadêmica e ainda me apoiou no desafio de aprender TEM. Obrigada pelo carinho e compreensão. Prometo seguir seu exemplo.

Ao professor Dr. José Antonio Eiras por todos os conselhos e discussões de ferroeletricidade.

Ao professor Dr. Fábio Luis Zabotto pela amizade, discussão e apoio em todos os momentos.

Aos amigos do Grupo de Materiais Ferroicos. Em especial, àqueles que me apoiaram e não mais se assustaram com os meus gritos no laboratório: André, obrigada pela amizade desde 2007, Flávio, em especial pelos programas!, Diego, desde conselhos à uma boa comida japonesa e ainda Jacaré, Michel, Kevin, Julian, Javier e Mauricio. O meu mais profundo agradecimento ao Picon por tantas horas me ensinando repetitivamente e por me ensinar a fazer a melhor e menor solda que o GMF já viu. Agradeço ainda ao apoio da nossa secretária Suely e da técnica Laís.

Ao professor Dr. Michael Lufaso da *University of North Florida* e Sociedade Brasileira de Física e Sociedade Americana de Física pelo período curto de intercâmbio.

Ao professor Dr. Manuel Henrique Lente pelas discussões quanto às expansões térmicas e pelo apoio a minha visita técnica à UNIFESP para efetuar os ensaios.

Ao professor Dr. Dragan Damjanovic, da Escola Politécnica de Lausanne, por me receber na Suíça e discutir os desafios do nosso querido sistema PCT.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, em especial ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNNano e Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, linha XPD, pelo suporte técnico durante as análises de microscopia e DRX. Em especial a equipe do LME: Dr. Jefferson Bettini, Dr. Carlos Ospina e Dr. Vishinu Mongoli por tudo que me ensinaram desde preparação de amostras a microscopia eletrônica de transmissão.

Aos meus mestres da Universidade Estadual de Maringá, do Colégio Estadual Abraham Lincoln, da Escola Municipal Ângelo Impossetto e da Pré-escola Municipal da Mônica.

À minha família, que mesmo sem compreender a minha ausência sempre me apoiou.

Aos amigos, os de longa data que a saudade é sempre grande: Talita, Melissa, Camila, Ludimila e José Antônio. Aos que a UEM me deu: Marcelo, Jefferson, Aline, Débora, Vitor, Smurf e Fernando. Aos melhores amigos que São Carlos poderia ter me dado: Giovana, Bárbara, Isabela, Pedro, Pedro Schio, Maraíssa, Carlos, Tiago e Lucas. Aos que a microscopia me deu: Laura, Herbert e Camilo.

À Deus, que em sua infinita misericórdia, me guiou nos momentos de maior ansiedade.

“O ‘saber’ não ocupa espaço”

Vó Eliza

“Estuda bastante!”

Vó Ana

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi a determinação inequívoca das simetrias cristalinas de estruturas perovskitas distorcidas pela combinação de métodos diretos e indiretos, utilizando o sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (PCT) como estudo de caso. Para tanto, cerâmicas ferroelétricas de PCT foram investigadas por técnicas de difração de elétrons, de caracterização elétrica e de expansão térmica em composições cujas simetrias e estados polares ainda são temas controversos na literatura, principalmente as do contorno morfotrópico de fases (CMF) em baixas temperaturas. Na análise qualitativa por difração de raios X síncrotron dos pós de PCT, confirmou-se a existência das distorções devido à inclinação (*tilt*) dos octaedros de oxigênio e que tais distorções ocorrem a partir da concentração de cálcio $x = 0,40$. Verificado isso, com base na análise de relações de subgrupos e levando-se em conta, por adequação ao sistema, apenas o grupo pontual $2mm$ como subgrupo máximo, as simetrias $Pna2_1$ e $Pcm2_1$ foram predeterminadas como os subgrupos comuns aos grupos espaciais reconhecidos como sendo das fases limítrofes ($P4mm$, $Pbnm$, $I4/mcm$ e $Pm-3m$). Por sua vez, pela caracterização elétrica, realizada a partir das análises da dependência com temperatura da permissividade elétrica e das curvas polarização vs. campo elétrico, e da expansão térmica, foram determinadas as possíveis transições de fase cristalográficas, assim como avaliado o caráter polar das fases. Para se determinar o sistema de *tilt* e a simetria cristalina, a técnica de difração de elétrons foi usada à temperatura ambiente para uma das composições que se mostraram mais representativas para o CMF do PCT, a com 47,5% em mol de Ca. Foi determinado que essa fase possui o mesmo sistema de *tilt* da fase CaTiO_3 , representado pela mistura de *tilt* em fase e em antifase, $a^-a^+c^+$. Finalmente, a partir da combinação de resultados da aplicação do conjunto de técnicas de difração de elétrons com o conjunto de técnicas indiretas, a simetria ortorrômbica de grupo pontual $2mm$ e espacial $Pna2_1$ foi a encontrada para a solução sólida $\text{Pb}_{0,525}\text{Ca}_{0,475}\text{TiO}_3$. Esta simetria se estende às outras fases do CMF à temperatura ambiente. Ainda, esses resultados do protocolo de técnicas permitiram inferências estendidas às simetria e caráter polar das fases do CMF em função da temperatura, trazendo novas contribuições para a elucidação do diagrama de fases do sistema PCT.

Palavras-chave: Cerâmicas piezoelétricas. Microscopia eletrônica de transmissão. Difração de raios X. Transição de fase ferroelétrica. Difração de elétrons por feixe convergente.

ABSTRACT

The main objective of this work was the unequivocally determination of the crystal symmetry of distorted perovskite structure by direct and indirect methods, with the solid solution system $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (PCT) as the case study. Therefore, ferroelectric ceramic of PCT were investigated using electron diffraction techniques, electric characterization and thermal expansion measurements at compounds with controversial results in the literature about its crystallographic symmetries and polar states, mainly in the Morphotropic Phase Boundary (MPB). Qualitative analysis of synchrotron X-ray diffraction pattern from PCT powders confirms that the octahedral tilting distortions exist from the calcium concentration $x = 0.40$. From this result, based on subgroup relations analysis and considering only the point group $2mm$ as a maximal subgroup (as a suit of the system), the symmetries $Pna2_1$ e $Pcm2_1$ were predetermined as common subgroups of the known space groups of the ending phases ($P4mm$, $Pbnm$, $I4/mcm$ e $Pm-3m$). In turn, from the thermal expansion measurements and electric characterization, using thermal dependence of the dielectric permittivity and the polarization vs. electric field curves, some possibilities of crystallographic phase transition were determined, as well as the evaluation of the polar characteristics. To determine the tilt system and the crystal symmetry at room temperature, the electron diffraction techniques were used. The composition choice was 47.5 mol % of Ca, which represent a challenge in PCT MPB. The tilt system determined is the same of CaTiO_3 , the mix of antiphase and in phase tilt $a^-a^+c^+$. Finally, combining results of the electron diffraction techniques set with the indirect techniques set, the orthorhombic symmetry with the point group $2mm$ and the space group $Pna2_1$ was found for the solid solution $\text{Pb}_{0,525}\text{Ca}_{0,475}\text{TiO}_3$. This symmetry might cover other compositions in MPB at room temperatures. The results from the set of techniques protocol allowed concluding this symmetry and polar states from MPB phases as a function of temperature, adding new contribution to elucidate the PCT phase diagram.

Keywords: Piezoelectric ceramics. Transmission electron microscopy. X-Ray diffraction. Ferroelectric phase transition. Convergent beam electron diffraction.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Fluxograma da relação entre os subgrupos dos 32 grupos pontuais cristalográficos. As setas pretas conectam as relações de subgrupo de grupos pontuais com o mesmo sistema cristalino. Os grupos pontuais em negrito (preto e cinza) são os grupos pontuais piezoelétricos. Os grupos em preto e negrito são os polares e piroelétricos. 27
- Figura 2 – Representação dos 10 grupos pontuais bidimensionais. As projeções da simetria 3D observada em um perfil de CBED são equivalentes a um desses 10 conjuntos de operações. 30
- Figura 3 – Exemplo de perfil de CBED para cristal de BaTiO₃ hexagonal. (a) Difração de elétrons de área selecionada. (b) Linhas de HOLZ no disco de perfil de campo claro (*Bright Field Pattern* - BP). (c) Perfil inteiro (*Whole Pattern* – WP) com o anel de HOLZ. (d) Sequência para análise dos perfis..... 31
- Figura 4 – (a) Diagrama esquemático das linhas de extinção dinâmica (ou *GM lines*) em um perfil de CBED. (b) Exemplo de ocorrência de linhas de extinção dinâmica em cerâmica de Sr_{0,60}Ca_{0,40}TiO₃ (18)..... 34
- Figura 5 – Número de publicações na base de dados do Web of Science para pesquisa por “*Perovskite* AND Tilt**” (barra cinza-claro) e “*Perovskite* AND Tilt* and “electron diffraction”*” (barras cinza escuro). 37
- Figura 6 – Diagrama esquemático de *tilt* de octaedro de oxigênio sobre um eixo normal ao plano do papel. Os círculos na cor cinza representam os cátions do sítio B. 38
- Figura 7 – Exemplo de distorções da estrutural perovskita (a) *tilt* em antifase e (b) *tilt* em fase. 38
- Figura 8 – Fluxograma da relação de subgrupos para os grupos pontuais tetragonal *4mm* e romboédrico *3m*. 42
- Figura 9 – Diagrama de fases de monocristais de PCT caracterizado por birrefringência óptica. 45
- Figura 10 – Diagrama de fases do sistema PCT, sugerido por Volkov e colaboradores, com base em simulação de dados de espectroscopia de infravermelho. 46
- Figura 11 – Comparação entre perfil experimental obtido por difração de raios X de pó e refinado pelo método de Rietveld, para cerâmica de Pb_{0,525}Ca_{0,475}TiO₃, em que foi possível observar e refinar as reflexões de super-rede (gráfico inserido). Os parâmetros de qualidade desse refinamento (simetria centrossimétrica *Pbnm*) foram: $\chi^2 = 2,42$ e $R_{WP} = 6,66$ 48
- Figura 12 – Parte real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura para cerâmica de Pb_{1-x}Ca_xTiO₃, com x = 0,475. 49
- Figura 13 – Diagrama esquemático de métodos aplicados no estudo de evolução de simetria do sistema de soluções sólidas Pb_{1-x}Ca_xTiO₃. 51

Figura 14 – Aparato experimental para as medidas da permissividade elétrica em função da temperatura das amostras deste trabalho.	55
Figura 15 – (a) Circuito Sawyer-Tower e (b) aparato experimental para medida de curva de polarização vs. campo elétrico em função da temperatura.	56
Figura 16 – Exemplo de histerese ferroelétrica da composição PCT40 a temperatura ambiente com representação de seus respectivos valores característicos de P_R , P_{Max} , E_C , E_{Max} e área. ..	57
Figura 17 – Representação esquemática do dilatômetro da marca Netzsch modelo DL 402C, utilizado para as medidas de expansão térmica das cerâmicas de PCT.	58
Figura 18 – Representação esquemática das etapas de preparação de amostra pelo método <i>Cross Section</i>	60
Figura 19 – Diagrama esquemático da otimização do processo de desbaste de amostra para TEM, usando o método <i>Cross Section</i>	61
Figura 20 – Diagrama esquemático da formação de difração de elétrons (a) de área selecionada (SAED) e (b) de ângulo convergente (CBED). Em (a) a área AA' é selecionada por meio de uma abertura no primeiro plano imagem da lente objetiva, enquanto que em (b) a área BB' é determinada pelo tamanho da <i>probe</i> . O diâmetro do disco em um perfil de CBED depende do ângulo de convergência 2α	62
Figura 21 – Diagrama esquemático de difração de elétrons para indexação dos spots.	64
Figura 22 – Relação entre perfis de SAED das direções $[111]_P$, $[110]_P$, $[101]_P$ e $[011]_P$. Índices com subscrito PC referem-se à cela unitária pseudo-cúbica correspondendo à estrutura perovskita elementar.	66
Figura 23 – Perfis de difração de raios X do pó de cerâmicas do sistema PCT, a temperatura ambiente, usando radiação síncrotron ($\lambda = 1,378\text{Å}$), em intervalos de ângulo de difração: (a) referentes aos picos principais da estrutura perovskita primitiva (a indexação indicada é de uma estrutura primitiva do grupo espacial $P4mm$, ficha ICSD # 087455); (b) em que geralmente são observados os principais picos associados às distorções de <i>tilt</i> de octaedro de oxigênio. Os símbolos (*) e (♦) indicam picos identificados como reflexões de super-rede devido a <i>tilt</i> e de reflexão <i>concert</i> / deslocamento catiônico, respectivamente. Em (c) proposição de parte do diagrama de fases do sistema PCT, a temperatura ambiente, segundo a simetria e ocorrência de <i>tilt</i> . T refere-se a simetria tetragonal; O, ortorrômbica; e, os subíndices, F e P, ao estado polar da fase, ferroelétrico e paraelétrico, respectivamente.	73
Figura 24 – Perfis de difração de raios X do pó de cerâmicas dos sistemas PCT42,5, PCT45, PCT47,5 e PCT55, em função da temperatura, usando radiação síncrotron ($\lambda = 1,378\text{Å}$), em intervalos de ângulos de difração referentes aos picos principais da estrutura perovskita primitiva.	75
Figura 25 – Fluxogramas para as duas possíveis relações de grupo-subgrupo do sistema PCT, partindo-se dos grupos pontuais $4mm$ (polar) e mmm (apolar) referentes aos de temperatura ambiente das fases limítrofes $PbTiO_3$ e $CaTiO_3$, respectivamente. Destaca-se, entre os subgrupos, o $2mm$, como sendo o único comum e possível de assumir uma simetria de caráter polar.	77

- Figura 26 – Dependência da permissividade elétrica (parte real, ϵ' , e imaginária, ϵ'') com a temperatura (resfriamento) sob diferentes frequências para cerâmicas das composições: PCT40, PCT42,5, PCT45, PCT47,5, PCT50 e PCT55. Os gráficos das composições PCT47,5, PCT50 e PCT55 foram reproduzidos de Estrada (52). 81
- Figura 27 – (a) Curvas da permissividade elétrica real (experimentais e ajustadas pela equação 6)) em função da temperatura, para frequência de 1 MHz, para cerâmicas do sistema PCT; e (b) curvas experimentais normalizadas de ϵ' vs. $T-T_M$. A curva ϵ' vs. T de cerâmica PCT35⁵⁴ foi adicionada como referência. 85
- Figura 28 – Parâmetros de ajuste da equação 6 em função da concentração percentual molar de cálcio, X (=100x), para cerâmicas do sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, obtidos a partir das curvas experimentais de ϵ' vs. T, em 1 MHz, durante o resfriamento representadas na Figura 27(a): (a) temperatura em que ocorre o máximo de ϵ' , T_M ; (b) máximo da parte real da permissividade elétrica, ϵ'_M ; (c) grau de difusividade da transição, Δ ; e (d) expoente crítico, ξ . A área demarcada em cinza refere às composições onde é previsto o contorno morfotrópico de fases. 87
- Figura 29 – (a) Imagem de TEM de um grão de cerâmica do sistema PCT47,5, orientado na direção $[-301]_{PC}$; (b) SAED do grão; e (c) imagem de campo escuro da reflexão 1 referente a super-rede $\frac{1}{2}(130)$ causada por *tilt* do octaedro de oxigênio (possivelmente em fase). 90
- Figura 30 – Campo elétrico coercitivo, E_c , polarização remanescente, P_R , e polarização máxima (como uma aproximação da polarização de saturação), P_{Max} , obtidas a partir de curvas de polarização versus campo elétrico, em função da temperatura, em 1 Hz, para as composições PCT40, PCT42,5, PCT45, PCT47,5, PCT50 e PCT55. 93
- Figura 31 – Área da histerese ferroelétrica, obtida a partir de curvas de polarização versus campo elétrico, em função da temperatura, em 1 Hz, para as composições PCT40, PCT42,5, PCT45, PCT47,5, PCT50 e PCT55. 96
- Figura 32 – Eixo à esquerda (linha preta): expansão térmica linear para cerâmicas do sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, com $0,35 \leq x \leq 0,55$; e eixo à direita: respectivos coeficientes de expansão térmica (α) em função da temperatura. 100
- Figura 33 – (a) Expansão térmica com respectivo ajuste linear em altas temperaturas; (b) raiz de $Q.P^2$ calculada a partir da equação 7 e dos dados de expansão térmica; e (c) temperaturas características T_M e T_B , respectivamente determinados a partir de ϵ' vs. temperatura (Figura 28 (a)), em 1 MHz, e do ajuste linear da expansão térmica, e a diferença $T_B - T_M$ para as cerâmicas do sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, com $0,35 \leq x \leq 0,55$ 102
- Figura 34 – Perfis de difração de elétrons de área selecionada obtidos para a composição PCT47,5 a temperatura ambiente. Estes indexados com os eixos de zona (a) $[001]_{PC}$, (b) $[-211]_{PC}$, (c) $[30-1]_{PC}$, (d) $[111]_{PC}$, (e) $[101]_{PC}$, (f) $[011]_{PC}$ e (g) $[110]_{PC}$. Todos os índices referem-se à cela unitária pseudo-cúbica que corresponde a estrutura perovskita elementar. (a), (b) e (c) foram obtidos em grãos aleatórios dentro da amostra, enquanto (d), (e), (f) e (g) foram obtidos no mesmo grão seguindo o método orientacional descrito por Woodward e Reaney(23) em que as relações de orientação entre os perfis de difração são de $\sim 35^\circ$ na direção em que as figuras foram dispostas. As reflexões de super-rede estão marcadas e identificadas na figura. 105

Figura 35 – Perfis de WP CBED, para eixos de zona $[111]_{PC}$, $[101]_{PC}$ e $[03-1]_{PC}$ de cerâmica do sistema PCT47,5, em temperatura ambiente. Abertura da condensadora 3, tamanho do <i>spot</i> 15nm, α 1 tente 3.	108
Figura 36 – Relações de simetria de um perfil WP CBED e seus possíveis grupos de difração.	109
Figura 37 – Os 10 grupos espaciais possíveis para o sistema PCT47,5, a temperatura ambiente, considerando que apresenta o grupo pontual 2mm e rede do tipo P.	111
Figura 38 – Perfil de ZOLZ de CBED para o eixo de zona $[100]_{PC} = [1-10]_O$ de cerâmica do sistema PCT47,5, em temperatura ambiente. Abertura da condensadora 4, tamanho do <i>spot</i> 15nm, α 6.	112
Figura 39 – Novos pontos (símbolos) e regiões (destacadas em diferentes cores) do diagrama de fases do sistema $(Pb,Ca)TiO_3$, obtidos a partir dos resultados deste trabalho e sobrepostos ao diagrama (linhas contínuas) sugerido por Eremkin e colaboradores (42). CMF indica a região do contorno morfotrópico de fases; Nor são composições que apresentaram transição de fase ferroelétrica normal e Di difusa; $T_F a^0 a^0 a^0$ é a fase ferroelétrica com transição de fase normal e do grupo espacial sem <i>tilt</i> $P4mm$; $T_F a^2 a^2 c^2$ corresponde a uma fase ferroelétrica com simetria tetragonal e sistema de <i>tilt</i> (ainda) indeterminado; $O_F a^- a^- c^+$, a uma fase ferroelétrica de simetria ortorrômbica com grupo espacial $Pna2_1$; $M(?)_F a^2 b^2 c^2$, a uma fase ferroelétrica de maior ancoramento dos domínios. As áreas <i>a-negativo</i> e Incom correspondem, respectivamente, ao coeficiente de expansão térmica negativo e “incomensurável”; O_P , T_P e C_P correspondem às simetrias paraelétricas do $CaTiO_3$	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das características básicas do fenômeno de difração usando feixe de raios X e feixe de elétrons.	22
Tabela 2 – Classificação cristalográfica de acordo com o centro de simetria e estado polar do cristal. Em cinza destacam-se os grupos pontuais piezoelétricos.....	26
Tabela 3 – Relação entre as simetrias 2D observadas no perfil de CBED e os possíveis conjuntos de grupos de difração com os quais podem estar relacionadas.	32
Tabela 4 – Relação entre os grupos de difração e os grupos pontuais.	33
Tabela 5 – Faixas de temperatura aplicadas a cada método de caracterização para análise das transições de fase e alterações de simetria.....	52
Tabela 6 – Condições de reflexão para as redes de Bravais.....	67
Tabela 7 – Relação de subgrupos comuns aos grupos espaciais $P4mm$, $Pnma$, $I4/mcm$ e $Pm-3m$, obtida pelo programa COMMONSUBS (66).....	78
Tabela 8 – Relação de subgrupo máximo para o grupo espacial $P4mm$	79
Tabela 9 – Temperaturas de anomalias, obtidas a partir das curvas da parte real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura, em 1 MHz, no resfriamento, apresentadas na Figura 26. No caso das temperaturas entre parênteses são de anomalias observadas na parte imaginária em uma temperatura diferente da anomalia observada na parte real (fora dos parênteses).	84
Tabela 10 – Temperaturas de anomalias dielétricas, como representadas na 9, porém com a sugestão dos mecanismos responsáveis e pelo tipo de transição. F-F – transição entre fases ferroelétricas; F-FI – transição entre fases ferroelétricas e/ou transições lock-in de incomensurabilidade; F-PD – transição ferroelétrica-paraelétrica difusa; e F-PN – transição ferroelétrica-paraelétrica normal.	91
Tabela 11 – Resumo de temperaturas e intervalos de temperaturas em que se observam anomalias ou comportamentos distintos nos parâmetros de histerese ferroelétrico, indicados na Figura 30, ou na área da histerese ferroelétrica, representada na Figura 31.....	97
Tabela 12 – Parâmetros do ajuste linear para a expansão térmica em altas temperatura para as composições do sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, com $0,35 \leq x \leq 0,55$ (Figura 33 (a)).	102
Tabela 13 – Lista dos 15 sistemas de <i>tilt</i> existentes(61). A nomenclatura e o número de série do sistema de <i>tilt</i> segue a original proposta por Glazer (21, 22), grupo espacial de simetria (e seu número de referência na Tabelas Internacionais de Cristalografia(15)) e vetores da rede (em termos dos vetores de rede de $Pm-3m$)......	104
Tabela 14 – Lista de reflexões de superestrutura presentes em difração de elétrons em determinados eixos de zona para sistema com mistura de tilt.....	107

Tabela 15 – Relação dos grupos de difração possíveis para simetria de WP CBED correspondendo a m (cinza escuro) e $2mm$ (cinza claro) e os possíveis grupos pontuais. Os grupos contornados em negrito correspondem aos que têm pelo menos um dos grupos de difração em cinza claro e um em cinza escuro. 110

Tabela 16: Indexação dos perfis de SAED da Figura 34 (d), (e), (f) e (g). As regras de soma dos novos índices de Miller indica que a rede dessa composição é primitiva. 129

Tabela 17: Tabela de subgrupo do grupo espacial Pm-3m. Para cada subgrupo é dado (i) um número de referência arbitrário, (ii) o grupo espacial de simetria, (iii) sistema de tilt e de deslocamento usando notação de Glazer, (iv) vetores de rede, (v) origem do subgrupo com relação..... 131

LISTA DE ABREVIATURAS

PCT	$\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$
DRX	Difração de Raios X
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i> – Difração de elétrons de Área Seleccionada
NBD	<i>Nanobeam Diffraction</i> – Nano difração de elétrons
CBED	<i>Convergent Beam Electron Diffraction</i> – Difração de elétrons por feixe convergente
CMF	Contorno Morfotrópico de Fases
MPB	<i>Morphotropic Phase Boundary</i>
ZOLZ	<i>Zero Order Laue Zone</i> – Zona de Laue de ordem zero
HOLZ	<i>High Order Laue Zone</i> – Zona de Laue de alta ordem
BP	<i>Bright Field Pattern</i> – Perfil de difração de campo claro
WP	<i>Whole Pattern</i> – Perfil de difração inteiro
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
G-M	Linhas de Gjønnnes-Moodie – Extinções dinâmicas
DN	Difração de Nêutrons
PC	Pseudo-cúbico
PZT	$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$
PMN-PT	$(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$
PZN-PT	$(\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$
BF-BT	$(\text{BiFeO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$
GMF	Grupo de Materiais Ferroicos
DF	Departamento de Física
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
XPD	<i>X ray Powder Diffraction</i>
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
UNIFESP	Universidade Federal de São Paulo

TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> – Microscopia Eletrônica de Transmissão
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
PIPS	<i>Precision Ion Polishing System</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> – Base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas

LISTA DE SÍMBOLOS

m	<i>Mirror</i> – Operação de simetria - reflexão
n -fold	Operação de simetria – rotação
$-n$ ou \bar{n}	Operação de simetria – inversão
a, b, c	Direção dos eixos na cela unitária
n_p ($2_1, 3_1, 4_1, 4_2, 6_1, 6_2, 6_3$)	Operação de simetria – eixo de <i>screw</i>
F	Fator de estrutura
L	Comprimento de câmara
a_{PC}, b_{PC}, c_{PC}	Parâmetros de rede da cela pseudo-cúbica
Z	Números de moléculas na cela unitária
A_o, B_o, C_o	Parâmetro de rede da cela ortorrômbica
$a^+, b^+, c^+, a^-, b^-, c^-, a^0, b^0, c^0$	Notação de Glazer para inclinação do octaedro de oxigênio nos determinados eixos com “+” em fase, “-” em antifase e “0” sem inclinação.
(hkl)	Índice de Miller para um plano
{hkl}	Índice de Miller para uma família de planos
[HKL]	Índice de Miller para uma direção
<HKL>	Índice de Miller para uma família de direção
T_M	Temperatura de máxima permissividade elétrica na transição de fases ferroelétrica-paraelétrica
K	Kelvin
$^{\circ}C$	Graus Celsius
h	Hora
Pa	Pascal
ϵ^*	Permissividade elétrica complexa
ϵ'	Permissividade elétrica real
ϵ'_M	Permissividade elétrica do pico
ϵ''	Permissividade elétrica imaginária
Y^*	Admitância complexa
i	$\sqrt{-1}$
G	Condutância

B	Susceptância
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
d	Espessura da amostra
A	Área dos eletrodos
ω	Frequência ($2\pi f$)
Hz	Hertz
Ω	Ohm
C	Coulomb
V_i	Tensão aplicada no Circuito
V_x, V_y	Tensões de saída
C_R	Capacitor de referência
R_1, R_2	Resistores
P	Polarização elétrica
P_R	Polarização Remanescente
P_{Max}	Polarização máxima atingida
E	Campo elétrico
E_C	Campo elétrico coercitivo
E_{Max}	Campo elétrico máximo
g_{hkl}	Vetor de uma reflexão do plano (hkl) no perfil de difração
T_F	Simetria tetragonal ferroelétrica
T_P	Simetria tetragonal paraelétrica
O_F	Simetria ortorrômbica ferroelétrica
O_P	Simetria ortorrômbica paraelétrica
$M?$	Simetria monoclinica com estado polar desconhecido
Δ	Parâmetro de largura para ajuste Santos-Eiras de ϵ'
ξ	Parâmetro de difusividade
T_B	Temperatura de Burns

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	Simetria cristalina	25
2.1.1	Simetria em difração de elétrons: a importância do espalhamento dinâmico.....	28
2.2	Qual é a complexidade da estrutura perovskita “simples”?	35
2.2.1	Uma descrição mais detalhada das distorções observadas em uma estrutura perovskita: <i>tilt</i> dos octaedros de oxigênio	37
2.2.2	Deslocamentos catiônicos.....	39
2.2.3	As reflexões (hkl) que definem as distorções da estrutura perovskita.....	40
2.3	Contorno Morfotrópico de Fases em sistemas ferroelétricos com estrutura perovskita	41
2.4	O sistema escolhido: $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	Síntese das amostras	52
3.2	Caracterização estrutural por difração de raios X	53
3.3	Caracterização das propriedades elétricas: dielétricas e ferroelétricas	54
3.3.1	Medidas de permissividade elétrica em função da temperatura para diferentes frequências.....	55
3.3.2	Medidas das curvas de polarização <i>versus</i> campo elétrico.....	56
3.4	Caracterização da expansão térmica	58
3.5	Microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons	59
3.5.1	Preparação das amostras para TEM usando o método <i>cross section</i>	59
3.5.2	Técnicas de difração de elétrons e algumas convenções	62
3.5.2.1	Difração de elétrons de área selecionada	63
3.5.2.2	Difração de elétrons por ângulo convergente.....	67
4	RESULTADOS	69
4.1	Análise de fases do sistema PCT por difração de raios X síncrotron	70
4.2	Avaliação do diagrama de fases do sistema $(Pb,Ca)TiO_3$ quanto as relações de subgrupos	76

4.3	Determinação de transição de fases e análise de transformação de simetria por técnicas indiretas	80
4.3.1	Propriedades dielétricas em função da temperatura.....	80
4.3.2	Curvas de histerese P x E em função da temperatura	91
4.3.3	Análise da expansão térmica.....	98
4.4	Análise por difração de elétrons à temperatura ambiente.....	103
4.5	Combinação dos resultados das técnicas indiretas as técnicas difração de raios X e elétrons.....	113
5	CONCLUSÕES	116
6	PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS	118
7	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	120
8	REFERÊNCIAS.....	123
	APÊNDICE A	129
	ANEXO A.....	131
	ANEXO B.....	132

1 INTRODUÇÃO

A estrutura perovskita, com fórmula ABX_3 , pode ter três tipos de distorções, ocorrendo isoladamente ou concomitantemente, sendo elas: deslocamento dos cátions, geralmente responsável pelo estado polar do sistema; inclinação ordenada dos octaedros rígidos de ânions em relação aos eixos da cela unitária (ou do termo em inglês, *tilt*); e distorção dos octaedros de ânions. A referência de uma estrutura perovskita elementar é a do grupo espacial do $SrTiO_3$, o $Pm-3m$, que não possui nenhum tipo de distorções e, por consequência, possui uma única molécula na cela unitária. Pela possibilidade de acomodar, de forma estável, diferentes cátions metálicos nos sítios A e B ou mesmo diferentes ânions no sítio X, materiais com esse tipo de estrutura podem ter propriedades facilmente modificadas pela composição química, principalmente devido ao surgimento das distorções descritas acima. Para exemplificar, entre os materiais perovskitas ferroelétricos displacivos, tem-se o: $BaTiO_3$ e o $PbTiO_3$ (1) que apresentam deslocamento catiônico paralelo no sítio B, conseqüentemente, a piezoelectricidade (em $T < T_c$)ⁱ; entre perovskitas com acoplamento magnetoelétrico, os casos do $BiFeO_3$ (2) e do $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (3) que apresentam tanto *tilt* dos octaedros de oxigênio quanto deslocamento dos cátions do sítio B; e os materiais a base de $LaMnO_3$, entre as perovskitas com magnetorresistência gigante (4) e que apresentam *tilt* dos octaedros de oxigênio.

No caso de materiais ferroelétricos perovskitas, a simetria da rede cristalina tem papel chave para o potencial desempenho em dispositivos tecnológicos. Contudo, a determinação inequívoca da simetria cristalina em materiais ferroelétricos com estrutura perovskita distorcida pode não ser simples. Por exemplo, para estruturas pouco distorcidas (baixa razão entre os parâmetros de rede) e ainda com deslocamento dos cátions, a dificuldade da determinação da simetria se agrava pela indistinção dos resultados de refinamentos estruturais com aqueles da simetria cúbica. A partir da análise estrutural por difração de raios X ou de nêutrons, essa diferença pode ser $<1\%$, levando a conclusões equivocadas de que a estrutura do material analisado é centrossimétrica ou a avaliações inconclusivas de que a estrutura é “pseudo-cúbica” (5, 6), mesmo quando o material apresenta propriedades de caráter polar, como as piezoelétricas.

Por essas dificuldades, o sistema ferroelétrico de soluções sólidas perovskitas $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, embora tenha sido muito explorado e seja de interesse comercial para aplicações

ⁱ T_c é a temperatura crítica em que o material passa a apresentar polarização elétrica espontânea, durante o resfriamento.

tecnológicas, ainda tem lacunas quanto à determinação de seu diagrama de fases, principalmente de temperatura ambiente até baixas temperaturas. Essas lacunas são mais destacadas em composições próximas de $x = 0,475$ – as do contorno morfotrópico de fases – que se crê apresentarem, nesse material, estruturas com distorções de pequenos deslocamentos catiônicos e/ou inclinações ordenadas dos octaedros de oxigênio.

As diferentes técnicas experimentais para a caracterização estrutural de um cristal podem apresentar tanto vantagens como desvantagens de aplicação. Em certos casos, até mesmo inviabilidade para o alcance de determinados objetivos. No caso deste trabalho, em que se utilizou a técnica de difração de raios X – DRX de pó e a de difração de elétrons, pode-se perceber diferentes vantagens (ou desvantagens) da aplicação de cada uma na avaliação estrutural de perovskitas distorcidas, mostrando que é interessante utilizar a segunda como complementar à primeira. Isso se deveu principalmente à natureza da radiação e às características da interação radiação-matéria de cada caso, comparadas para o fenômeno da difração na Tabela 1.

De uma maneira geral, a técnica de DRX de pó, já tão rotineira na área de pesquisa em materiais, permite que de modo fácil e rápido sejam realizadas a determinação e a quantificação das fases encontradas no material. Assim, os resultados dessa técnica são necessários, mas por vezes insuficientes para a avaliação de determinadas distorções que a estrutura do cristal apresenta (por exemplo se o cristal apresenta distorção em sub-redes de átomos leves como carbono e oxigênio), ou quando se trata da determinação de grupo pontual de simetria cristalina diferente dos 11 grupos pontuais de Laue, devido à natureza cinemática do espalhamento dessa onda no cristal (como ocorre no caso dos materiais piezoelétricos e que será mais detalhado nesta tese).

A técnica de difração de elétrons, complementar à de DRX, tem como vantagens o fato de o feixe de elétrons ser bastante sensível aos átomos leves e a possibilidade de diferenciar os perfis entre todos os 32 grupos pontuais de simetria que um cristal pode assumir, devido à natureza dinâmica dos espalhamentos.

Tabela 1 – Comparação das características básicas do fenômeno de difração usando feixe de raios X e feixe de elétrons.

	Difração de Raios X	Difração de Elétrons (SAED/NBD/CBED)*
Comprimento da onda	$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ (Cu $K\alpha$) → O raio da esfera de Ewald é menor	$\lambda = 0,0197 \text{ \AA}$ (200 kV) → O raio da esfera de Ewald é maior
Interação	Com a distribuição da densidade eletrônica do cristal	Com a distribuição do potencial eletrostático do cristal
Volume/área de interação	Da ordem de centenas de micrômetros	Espessura da amostra até ~100 nm, abertura da SAED de unidades de μm feixe em NBD ou CBED com dezenas ou unidades de nm de diâmetro
Natureza da difração	Cinemática (espalhamento elástico)	Dinâmica (espalhamento múltiplo)
Aplicabilidade	Todos os cristais desde que com tamanho mínimo, limitado pelo aparato experimental.	Todos os cristais desde que transparentes para transmitir o feixe
Perfil	Perfil resultante de todo o cristal com todas as direções igualmente prováveis	Perfil projetado em um único eixo de zona de cada vez
Intervalo de espalhamento angular	$(0 < 2\theta < 90^\circ)$	$(0 < 2\theta < 2^\circ)$

SAED – Selected Area Electron Diffraction: Difração de elétrons de área selecionada; NBD – *Nanobeam Diffraction*: Nano difração de elétrons; CBED - *Convergent Beam Electron Diffraction* – Difração de elétrons por feixe convergente

Fonte: Elaborada pela autora com base nas referências de Weirich, Lábár e Zou (7), Williams e Carter (8) e Zuo (9).

Assim, motivado no desafio da determinação de simetria em estruturas perovskitas e com o objetivo de determinar inequivocamente as simetrias cristalinas de estruturas perovskitas polares distorcidas usando a combinação de métodos diretos e indiretos, buscou-se definir um protocolo para determinação dos grupos pontual e espacial de simetria combinando técnicas de difração de raios X e de elétrons, de caracterizações elétricas e de expansão térmica, e da análise de relações de subgrupos, utilizando-se cerâmicas ferroelétricas de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ como estudo de caso. O estudo foi realizado em função da concentração de cálcio no entorno de $x = 0,475$. Ainda, quando tecnicamente possível, as caracterizações foram realizadas em função da temperatura para auxiliar na indicação de transformações da simetria cristalina e ou variação no estado polar.

As metas definidas como parte de protocolo de análise de estruturas perovskitas distorcidas, no caso específico de cerâmicas ferroelétricas de titanato de cálcio e chumbo, foram:

- determinação de mudanças críticas na simetria cristalina em função da composição e da temperatura usando análise por difração de raios X;
- identificação, a partir da análise das relações de subgrupo, das possíveis simetrias que o sistema pode assumir ao ocorrer mudança de composição e/ou temperatura;
- obtenção das curvas de permissividade elétrica em função de frequência e de temperatura, para a determinação e análise de transições de fases e auxílio da definição do caráter polar do sistema;
- obtenção das curvas de polarização por campo elétrico em função da temperatura, principalmente criogênicas, para definição do estado polar das fases em função da temperatura e da concentração de cálcio;
- caracterização da expansão térmica entre 150 K e 900 K para determinação das temperaturas de transições estruturais incluindo àquelas entre fases cristalográficas com caráter apolar; e
- determinação do grupo pontual e espacial de simetria (limitada inicialmente à investigação a temperatura ambiente) com o uso da técnica de difração de elétrons de área selecionada e da técnica de difração de elétrons por feixe convergente.

Tais metas, quando completamente satisfeitas como no caso do material $\text{Pb}_{0,525}\text{Ca}_{0,475}\text{TiO}_3$, possibilitaram a determinação e identificação de distorções concomitantes do tipo deslocamento de cátion e inclinação de octaedros, ao permitir se identificar que a estrutura a temperatura ambiente pertence ao grupo pontual de simetria $2mm$, com definição de grupo espacial como $Pna2_1$. Conclui-se, portanto, que pelos métodos diretos (cristalografia de raios X e elétrons) e indiretos (caracterizações elétricas e de expansão térmica), indicados nesse protocolo, é factível contornar as dificuldades de se determinar a simetria de sistemas ferroelétricos com estruturas perovskitas distorcidos. O caminho percorrido sugerido aqui foi considerado e concluído como adequado para estudos estruturais a serem expandidos para outras perovskitas com contorno morfotrópico de fases e/ou com alguma propriedade polar, ou ainda com desafios acerca de sua real simetria cristalina.

Para descrever e discutir o desenvolvimento deste trabalho, a tese foi dividida em seis capítulos. A revisão bibliográfica e fundamentos seguem no Capítulo 2, em que se discutem inicialmente operações e grupos de simetria; a relação entre imagens na difração de

elétrons e os grupos de simetria; as propriedades de sistemas ferroelétricos a base de PbTiO_3 , e as relações dessas propriedades com a simetria cristalina. Em seguida, descreve-se a estrutura perovskita, suas possíveis distorções e como essas distorções podem ser identificadas. Então, é apresentada uma análise fenomenológica das propriedades de composições de contorno morfotrópico de fases de alguns sistemas ferroelétricos, finalizada com a do sistema $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$, destacando-se uma das motivações para a escolha deste material de estudo.

O processamento dos materiais, e as técnicas e os métodos explorados neste trabalho seguem no Capítulo 3 com a síntese das amostras e as caracterizações estruturais dielétrica, ferroelétrica e de expansão térmica.

No Capítulo 4, apresentam-se resultados de todas as caracterizações estruturais, dielétricas e ferroelétricas em função da temperatura suas discussões e a contribuição de cada etapa de análise para a elucidação das distorções da estrutura perovskita das composições $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$.

Finalmente, os capítulos 5 e 6 trazem, respectivamente, as conclusões desta etapa de estudos e as perspectivas de trabalhos futuros. Seguido das seções de apêndice com alguns resultados e análises complementares e anexo tabelas de apoio a serem consultadas.

2 FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma vez que esta tese foi focada em estudos de estruturas perovskitas óxidas, entende-se que a presença e o ângulo de *tilt*ⁱ dos octaedros de oxigênio e os deslocamentos catiônicos não somente afetam a estrutura cristalina, como também têm influência nas propriedades físicas, tais como: elétricas; dielétricas; elásticas; magnéticas; e acopladas (10, 11). Portanto, o entendimento das mudanças estruturais causadas pelos *tilts* dos octaedros de oxigênio e as relações com as respectivas propriedades dos materiais com estrutura perovskita é relevante para explicar a fenomenologia responsável pelas características dos sistemas que os apresentam. Além disso, pode facilitar a compreensão da maximização das propriedades de sistemas de soluções sólidas, para se explorar seu potencial em aplicações tecnológicas.

Desse modo, a apresentação deste capítulo de fundamentos e revisão bibliográfica está da seguinte forma: primeiramente segue de uma maneira geral quais são as operações de simetria de um cristal e suas relações de grupo-subgrupo e algumas definições de simetria a serem usadas nas técnicas de difração (de raios X e de elétrons); em seguida seguem detalhadamente as distorções estruturais da estrutura perovskita e a notação que descreve cada distorção; então, uma descrição de Contorno Morfotrópico de Fases (CMF) observado em muitos sistemas de soluções sólidas de estrutura perovskita; segue a escolha de sistema deste trabalho como sendo o sistema de soluções sólidas de (Pb,Ca)TiO₃ junto com sua revisão bibliográfica focada nas simetrias do diagrama de fases, principalmente com composições que envolvem o contorno morfotrópico de fases; e por último, são apresentados os principais resultados preliminares pra este trabalho que foram gerados no Grupo de Materiais Ferroicos previamente a esta tese. Nesta última etapa são também descritos os principais desafios à serem investigados no sistema (Pb,Ca)TiO₃.

2.1 Simetria cristalina

Todos os cristais podem ser classificados dentro de 32 grupos pontuais de simetria tridimensional (são as classes cristalinas). Estes são definidos usando os elementos de simetria - espelho (*mirror* – “*m*”), rotação (*n-fold* – “*n*”, onde *n* é inteiro) e inversão (“-*n*” ou “*n̄*”, que consiste em uma rotação de 360°/*n* seguida de uma inversão com relação a origem). Destes grupos pontuais são gerados os sete sistemas cristalinos. Entre os 32 grupos pontuais

ⁱ Neste trabalho foi escolhido manter-se o termo em inglês *tilt* para representar as distorções do tipo inclinação ordenada do octaedro rígido.

(Tabela 2), 11 são centrossimétricos (grupos de Laue), dos 21 não-centrossimétricos, 20 são piezoelétricos (apresentam uma polarização elétrica sob uma pressão mecânica ou uma deformação sob ação de um campo elétrico – estes estão marcados com fundo cinza na Tabela 2) e, finalmente, 10 dos grupos piezoelétricos são polares. A descrição dos grupos pontuais de simetria, juntamente com a descrição do centro de simetria, estado polar e grupos pontuais piezoelétricos seguem na Tabela 2.

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

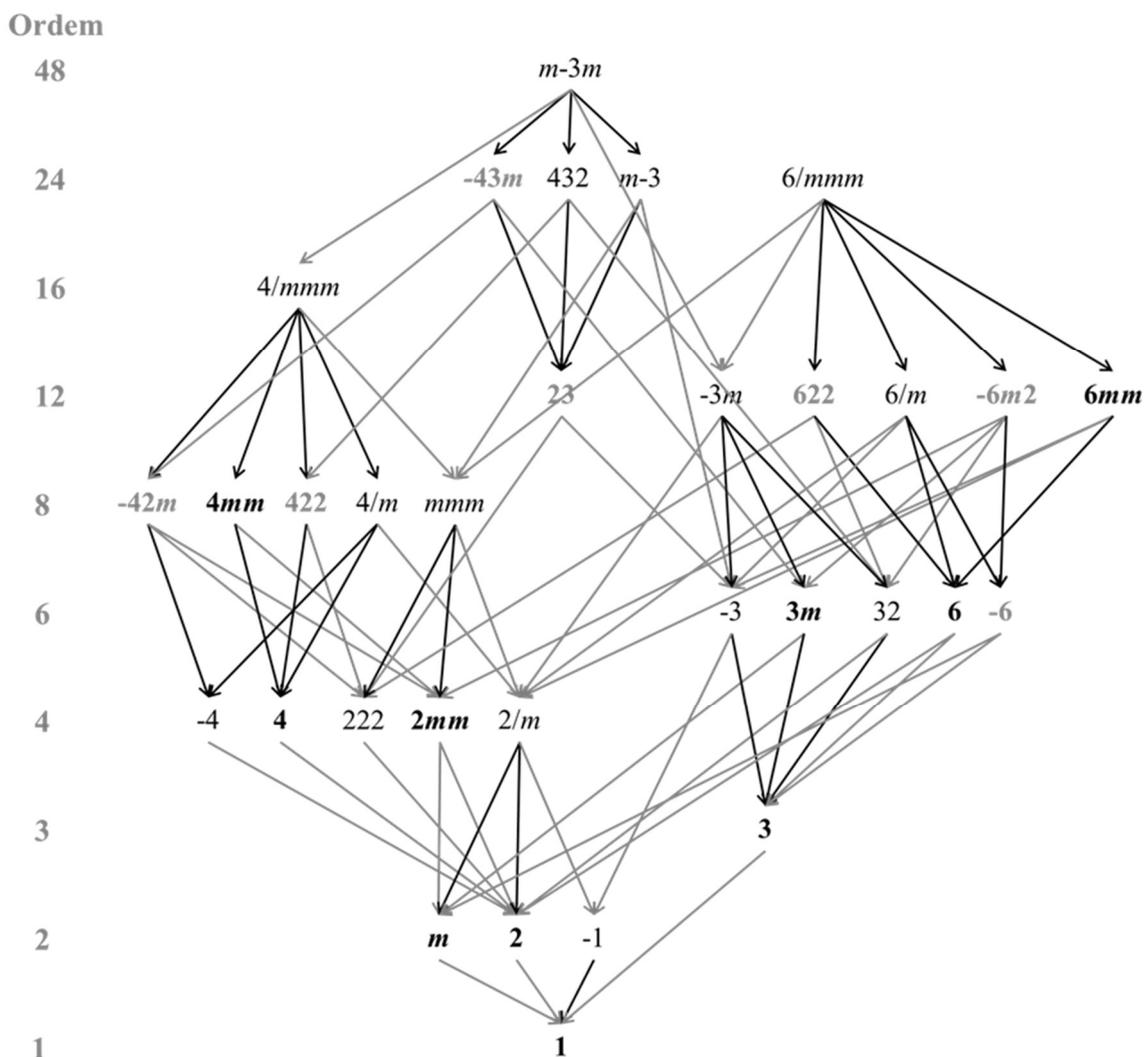
Sistema cristalino	Grupo pontual	
	Não centrossimétrico	Centrossimétrico
	Polar (Piezoelétrico)	Não Polar
Triclínica	1	-1
Monoclínica	2, m	2/m
Ortorrômbica	2mm	222
Tetragonal	4	-4
	4mm	422, -42m
Trigonal	3	32
	3m	-3 -3m
Hexagonal	6	-6
	6mm	622, -62m
Cúbica		23, -43m
		432
		m-3 m-3m

Fonte: adaptado de Uchino (12) e Giacovazzo e colaboradores (13).

Ainda sobre os grupos pontuais apresentados na Tabela 2, a Figura 1 traz um diagrama como uma “árvore genealógica” das relações de grupo-subgrupo entre os 32 grupos pontuais de simetria. Um subgrupo é um grupo que resulta da remoção de alguma(s) operação(ões) de simetria(s). A ordem do grupo, i.e., o número de elementos de simetria, é mostrada em forma de escala do lado esquerdo da Figura 1. As linhas conectam grupos pontuais que se diferem por um número mínimo de operações (conhecido como subgrupo máximo ou supergrupo mínimoⁱ). Todo grupo pontual cristalográfico é um subgrupo do grupo pontual cúbico $m-3m$ ou do grupo pontual hexagonal $6/mmm$ (14).

ⁱ O supergrupo mínimo refere-se ao aumento de simetria de um grupo para outro com o menor passo possível (aumentando o menor número de operações de simetria possível), enquanto que, o subgrupo máximo, à redução de simetria com o menor passo possível.

Figura 1 – Fluxograma da relação entre os subgrupos dos 32 grupos pontuais cristalográficos. As setas pretas conectam as relações de subgrupo de grupos pontuais com o mesmo sistema cristalino. Os grupos pontuais em negrito (preto e cinza) são os grupos pontuais piezoelétricos. Os grupos em preto e negrito são os polares e piroelétricos.



Fonte: Adaptada da Tabelas Internacionais de Cristalografia (15).

A mudança de simetria pode ocorrer quando há transição de fase, ou quando há substituição de um componente com diferentes forças mecânicas anisotrópicas, ou quando há ação de um campo elétrico ou magnético (14). Ainda, se há a redução de simetria de um grupo para um subgrupo, isso implica em uma mudança das condições equivalentes em uma molécula, tal que (14):

- o sítio de simetria dos átomos foi reduzido, ou
- os pontos de órbitas (ou posições de Wickoff) de átomos simetricamente equivalentes dividiu-se em órbitas diferentes, ou
- os dois aconteceram.

Portanto, a redução da simetria é geralmente acompanhada por um aumento na mobilidade dos átomos tal que os parâmetros (coordenadas, parâmetros térmicos), com valores fixos ou acoplados, se tornam independentes.

Todos os cristais podem ser classificados dentro de 230 grupos espaciais, descritos nas Tabelas Internacionais de Cristalografia (15), originados da combinação dos grupos pontuais de simetria com os elementos de simetria translacionais (as 14 redes de Bravais, planos de *glide* e eixos de *screw*). A operação de simetria de plano de *glide* surge da combinação de uma reflexão com uma translação, podendo ocorrer em um dos eixos ou de uma combinação deles, tal que (16):

- *a* combina um espelho com uma translação de $\mathbf{a}/2$;
- *b* combina um espelho com uma translação em $\mathbf{b}/2$;
- *c* combina um espelho com uma translação de $\mathbf{c}/2$;
- *n* combina um espelho e translação em $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$, $(\mathbf{a}+\mathbf{c})/2$ ou $(\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$; e
- *d* (com origem na simetria encontrada no diamante) combina um espelho com uma translação em $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/4$, $(\mathbf{a}+\mathbf{c})/4$ ou $(\mathbf{b}+\mathbf{c})/4$.

A operação de eixo de *screw* (n_p), por sua vez, é a combinação de uma rotação com uma translação, em que a componente da rotação é aplicada *n* vezes em um ciclo de 360° e, paralelo ao eixo da rotação, ocorre um deslocamento *t*. Assim, a notação da operação de eixo de *screw* é definida como n_p , sendo “*n*” a ordem da rotação e, o subscrito “*p*”, o comprimento da translação *t* que é de p/n de uma cela unitária. Ou seja, as operações de eixo de *screw* são 2_1 , 3_1 , 4_1 , 4_2 , 6_1 , 6_2 ou 6_3

Portanto, para saber o grupo pontual de um grupo espacial basta saber que a primeira letra (sempre maiúscula) refere-se ao tipo de rede e que as demais ao grupo pontual (sendo que algumas das operações podem ser plano de *glide* e/ou eixo de *screw*). Então, a partir da substituição dos símbolos do eixo de *screw* n_p por um eixo de rotação *n* e o plano de *glide* por um plano de espelho *m*, será conhecido o grupo pontual daquele grupo espacial. Por exemplo, o grupo espacial $Pbnm$ tem grupo pontual mmm centrossimétrico e não polar, enquanto o grupo espacial $Pna2_1$ tem grupo pontual $2mm$, não centrossimétrico e polar.

2.1.1 Simetria em difração de elétrons: a importância do espalhamento dinâmico

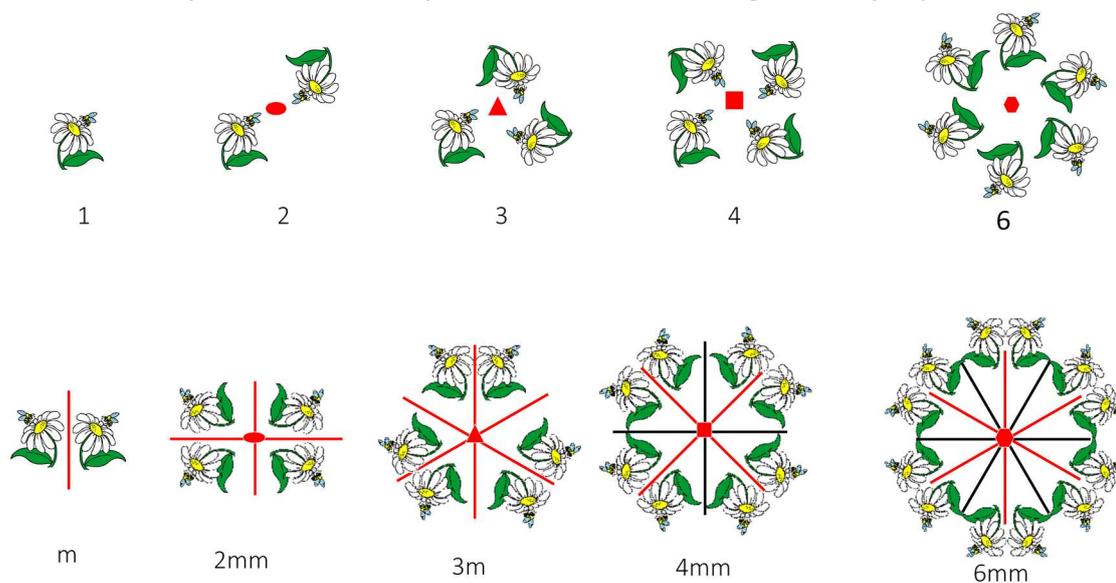
A simetria de uma estrutura cristalina é um dos fatores mais influentes nas intensidades dos picos de difração, junto ao fator de estrutura. Desta forma, considerando a lei

de Friedel para condições de difração cinemática, o fator de estrutura, F , de um par de reflexões hkl e $-h-k-l$ são de igual magnitude com a diferença de uma fase e têm, portanto, a mesma intensidade (8). Deste modo, sob condições de difração cinemática, não se pode verdadeiramente distinguir entre um plano de espelho e um eixo de rotação 2, paralelo ao plano de espelho (isso é equivalente a dizer que a difração cinemática não distingue entre os grupos pontuais 2 e m). Esta é a desvantagem da técnica de difração de raios X comparada a técnica de difração de elétrons, uma vez que o espalhamento dinâmico de elétrons em um cristal faz falhar a lei de Friedel e, então, é possível identificar os 32 grupos pontuais de simetria, ao invés dos 11 grupos de Laue como no caso em que há apenas difração cinemática (8). Os perfis de difração de elétrons por feixe convergente (*Convergent Beam Electron Diffraction* - CBED) contêm informações cristalográficas tridimensionais, mesmo sendo imagens de uma projeção em duas dimensões.

Os padrões de difração bidimensionais podem ser classificados em 10 grupos pontuais bidimensionais. Há 10 grupos de projeções de difração que são equivalentes aos grupos pontuais bidimensionais: 1, 2, 3, 4, 6, m , $2mm$, $3m$, $4mm$ e $6mm$. Eles são usados para classificar os perfis em zona de Laue de ordem zero (*Zero Order Laue Zone* – ZOLZ)ⁱ em CBED (9). As representações dessas 10 projeções seguem na Figura 2. Quando se trata da classificação em três dimensões, há 31 grupos de difração. Esses são usados para classificar perfis de CBED que incluem interações de zona de Laue de alta ordem (*High Order Laue Zone* – HOLZ). Um cristal de um determinado grupo pontual dá origem à diferentes grupos de difração em diferentes orientações de eixo de zona.

ⁱ Foi escolhido manter-se alguns termos técnicos em inglês no texto deste trabalho, principalmente aqueles que envolvidos com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão e suas análises.

Figura 2 – Representação dos 10 grupos pontuais bidimensionais. As projeções da simetria 3D observada em um perfil de CBED são equivalentes a um desses 10 conjuntos de operações.



Fonte: Elaborada pela autora.

Em casos favoráveis, apenas um conjunto de perfis de CBED, tirados ao longo de um eixo de zona de alta simetria, é necessário para determinar o grupo pontual de simetria. Detalhes mais aprofundados desta teoria (de cálculos à demonstrações) podem ser encontrados nos livros de Williams e Carter (8) e Tanaka (17). Um exemplo de análise e os passos para a determinação de simetria cristalina é mostrado para o composto BaTiO_3 -hexagonal é mostrado na Figura 3, em que segue:

(a) imagem do perfil de difração de elétrons de área selecionada;

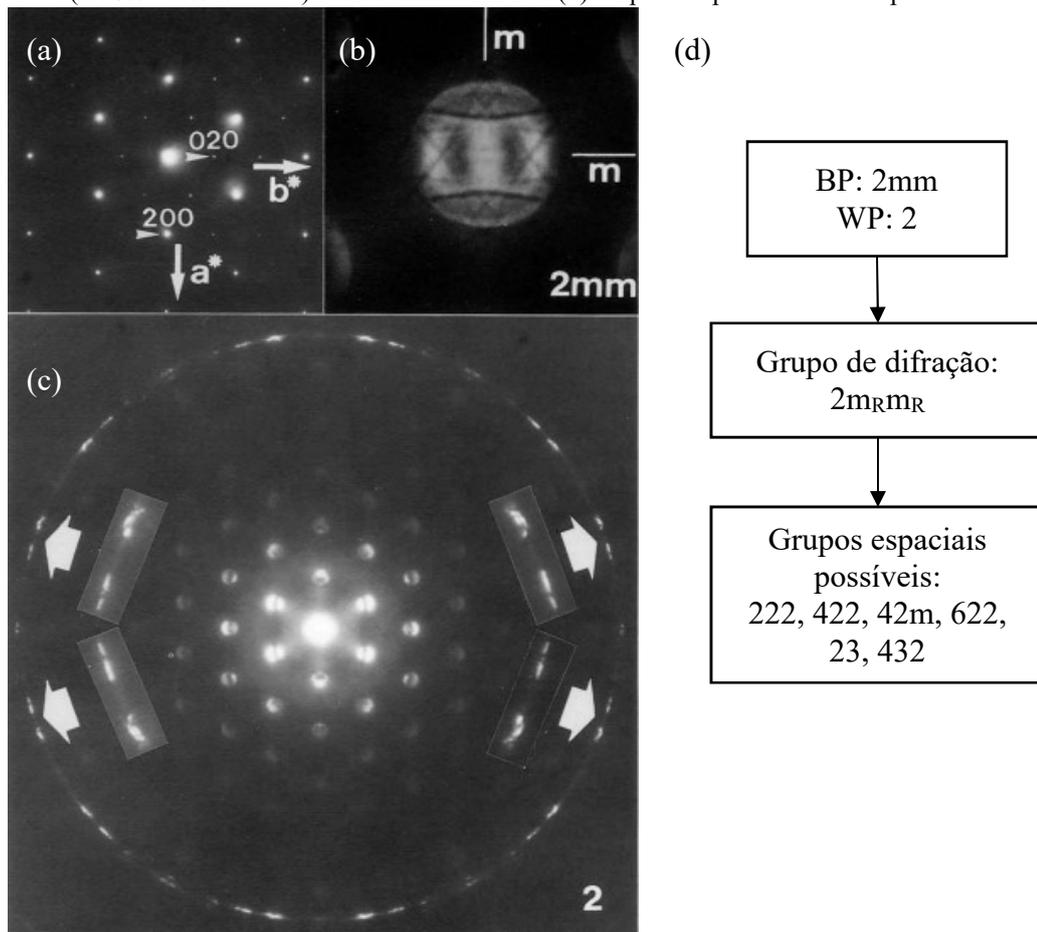
(b) o perfil de campo claro (*Bright Field Pattern* – BP), i.e., com alto comprimento de câmeraⁱ. Por se tratar de uma informação de ordem zero, a imagem de difração de BP é uma projeção da simetria bidimensional do cristal ao longo desse eixo de zona. Esta simetria corresponde a uma das 10 mostradas na Figura 2. As linhas finas no disco (000) tratam-se de informação tridimensional e são originadas por espalhamento elástico em planos de HOLZ. Para o exemplo mostrado, as linhas de HOLZ no disco de campo claro 000 é identificada como $2mm$;

ⁱ Comprimento de câmera, representado por L , é a medida da distância da amostra ao plano em que o perfil de difração é observado. Como uma analogia, o comprimento de câmera para imagens medidas no modo difração, equivale a magnificação para imagens feitas no modo imagem.

(c) o perfil inteiro (*Whole Pattern* – WP), i.e., perfil tirado de baixo comprimento de câmera. Nele é observado tanto as linhas de HOLZ quanto o anel de HOLZ. Este WP indica simetria 2;

(d) ao considerar as simetrias de WP e BP, a Tabela 3 vem auxiliar a identificação do grupo de difração, e finalmente os possíveis grupos espaciais.

Figura 3 – Exemplo de perfil de CBED para cristal de BaTiO₃ hexagonal. (a) Difração de elétrons de área selecionada. (b) Linhas de HOLZ no disco de perfil de campo claro (*Bright Field Pattern* - BP). (c) Perfil inteiro (*Whole Pattern* – WP) com o anel de HOLZ. (d) Sequência para análise dos perfis.



Fonte: Adaptada de Tanaka e colaboradores (17).

As linhas de HOLZ, tanto no disco (000) quanto no anel de HOLZ, são sensíveis à pequenas mudanças no parâmetro de rede e são degradadas mesmo por relativamente pequenas deformações/tensões da rede. Para a visualização de linhas de HOLZ e de anéis de HOLZ é necessária uma amostra relativamente espessa.

Na Tabela 3 apresenta-se a relação entre as simetrias bidimensionais (2D) (cuja Figura 2 auxilia na indexação dessas simetrias) observadas em modo CBED (campo claro ou perfil todo) com os possíveis conjuntos de grupos de difração. Portanto, a simetria do perfil de

CBED em um eixo de zona pertence a um dos 31 grupos de difração que são isomórficos com os grupos pontuais cristalográficos em planos bidimensionais (9). Logo, os elementos de simetria de um grupo pontual são analisados usando do grupo de difração de diferentes eixos de zona. A relação entre os grupos de difração e os grupos pontuais cristalinos segue na Tabela 4.

Tabela 3 – Relação entre as simetrias 2D observadas no perfil de CBED e os possíveis conjuntos de grupos de difração com os quais podem estar relacionadas.

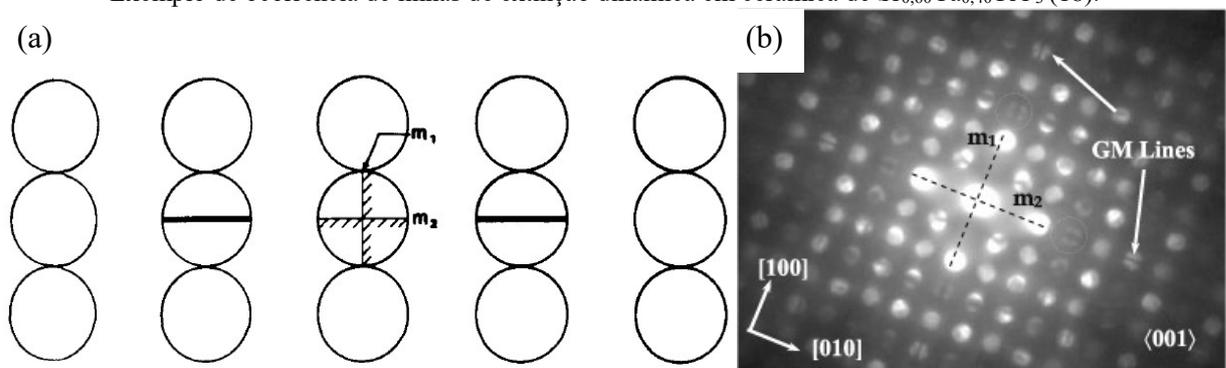
Grupo de difração	Simetria da informação de alta ordem (3D)		Grupo de difração projetado
	WP	BP	
1	1	1	1 _R
1 _R	1	2	
2	2	2	21 _R
2 _R	1	1	
21 _R	2	2	
<i>m</i> _R	1	<i>m</i>	<i>m</i> 1 _R
<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	
<i>m</i> 1 _R	<i>m</i>	2 <i>mm</i>	
2 <i>m</i> _R <i>m</i> _R	2	2 <i>mm</i>	
2 <i>mm</i>	2 <i>mm</i>	2 <i>mm</i>	2 <i>mm</i> 1 _R
2 _R <i>mm</i> _R	<i>m</i>	<i>m</i>	
2 <i>mm</i> 1 _R	2 <i>mm</i>	2 <i>mm</i>	
3	3	3	
31 _R	3	6	
3 <i>m</i> _R	3	3 <i>m</i>	3 <i>m</i> 1 _R
3 <i>m</i>	3 <i>m</i>	3 <i>m</i>	
3 <i>m</i> 1 _R	3 <i>m</i>	6 <i>mm</i>	
4	4	4	41 _R
41 _R	4	4	
4 _R	2	4	
4 <i>m</i> _R <i>m</i> _R	4	4 <i>mm</i>	
4 <i>mm</i>	4 <i>mm</i>	4 <i>mm</i>	4 <i>mm</i> 1 _R
4 <i>mm</i> 1 _R	4 <i>mm</i>	4 <i>mm</i>	
4 _R <i>mm</i> _R	2 <i>mm</i>	4 <i>mm</i>	
6	6	6	61 _R
6 _R	3	3	
61 _R	6	6	
6 <i>m</i> _R <i>m</i> _R	6	6 <i>mm</i>	6 <i>mm</i> 1 _R
6 <i>mm</i>	6 <i>mm</i>	6 <i>mm</i>	
6 _R <i>mm</i> _R	3 <i>m</i>	3 <i>m</i>	
6 <i>mm</i> 1 _R	6 <i>mm</i>	6 <i>mm</i>	

Fonte: Adaptada de Tanaka (17).

crystal for suficientemente espesso. Este que parece ser um problema é, na verdade, uma das vantagens para o modo CBED pois, tais reflexões podem mostrar linhas centrais que caracteristicamente têm perda de intensidade. Tais linhas são chamadas de “extinções dinâmicas” ou “linhas de Gjønnes-Moodie (G-M)”, mostradas na Figura 4. Elas ocorrem ao longo de um eixo principal quando o cristal está corretamente alinhado com o eixo de zona, e se tornam largas conforme a espessura da amostra diminui. No limite cinemático, preenchem o disco completamente. Se o efeito tridimensional for relativamente fraco, quando há uma reflexão proibida e no ângulo de Bragg, uma segunda linha preta, perpendicular, pode ser vista no disco, resultando numa cruz.

Assim, pelo discutido acima, as linhas de extinções dinâmicas (ou cruz preta no disco de CBED) indicam que há planos de *glide* com componente translacional perpendicular ao feixe ou eixo de *screw* perpendicular ao feixe. Se a amostra é suficientemente grossa para mostrar linhas de HOLZ no disco de campo claro, essas duas possibilidades podem ser facilmente distinguíveis. Se a linha de espelho m_2 estiver presente no disco BF, o elemento de simetria translacional responsável pela extinção dinâmica é o *screw*; mas se for a linha de espelho m_1 presente, então a simetria responsável é o plano de *glide*. No exemplo de espelho m_1 e m_2 observados na direção $\langle 001 \rangle$ de uma cerâmica de $\text{Sr}_{0,60}\text{Ca}_{0,40}\text{TiO}_3$ (Figura 4 (b)), as linhas nos discos proibidos do tipo $(h00)$ e $(0k0)$, com h e k ímpares, ocorrendo nas respectivas direções $[100]$ e $[010]$, confirmaram o grupo espacial $Pbnm$ (18). Desta forma, a técnica de CBED sozinha pode determinar o grupo espacial do cristal. Mas é adequado, e muitas vezes necessário, combiná-la com outras técnicas que permitam a identificação ao menos do sistema cristalino e/ou grupo pontual ao qual o grupo espacial procurado pertence.

Figura 4 – (a) Diagrama esquemático das linhas de extinção dinâmica (ou GM *lines*) em um perfil de CBED. (b) Exemplo de ocorrência de linhas de extinção dinâmica em cerâmica de $\text{Sr}_{0,60}\text{Ca}_{0,40}\text{TiO}_3$ (18).



Fonte: (a) Chanpness (19) (b) Anwar e Lalla (18).

2.2 Qual é a complexidade da estrutura perovskita “simples”?

Entre as principais razões de cristais e/ou policristais ferroelétricos com estrutura perovskita serem aplicados na indústria eletroeletrônica estão aquelas relacionadas ao fato de apresentarem interessantes características piroelétricas, piezoelétricas, eletro-ópticas, entre outras (20). Geralmente, a resposta e o desempenho em cada caso depende sensivelmente da simetria cristalina do material e, conseqüentemente, das transformações de simetria em função de parâmetros como temperatura, pressão, composição, etc. (20). Desta forma, para compreender a origem e as variações das propriedades físicas do cristal nas proximidades e sua transição de fase é necessário (embora não suficiente) identificar-se o arranjo de átomos na estrutura e, ainda, como se dá suas alterações.

Há dois trabalhos de Glazer, publicados na década de 1970, que são, até hoje, referências em qualquer estudo de análise estrutural em perovskitas: “*Simple way of determining perovskite structure*” (21) e “*Classification of Tilted Octahedra in Perovskites*” (22). Nesses trabalhos, Glazer salienta as dificuldades para a determinação de simetria de uma estrutura perovskita, uma vez que a diferença entre os parâmetros de uma fase para outra é frequentemente muito pequena e as distorções chegam a ser menores do que 3% (caso do fator de tetragonalidade da estrutura do BaTiO_3 a temperatura ambiente (20)). Glazer descreveu as distorções das estruturas perovskitas simples como sendo de três tipos: deslocamento dos cátions (que, no caso de alguns sistemas ferroelétricos com esta estrutura e com grupos espaciais polares, apresentavam principalmente o deslocamento do cátion no sítio B); inclinações ordenadas dos octaedros rígidos de oxigênio (ou *tilt* dos octaedros de oxigênio); e distorções dos octaedros. No entanto, ainda até hoje, há trabalhos contribuindo com discussões para a identificação de estruturas e simetrias de perovskitas com *tilt* no octaedro de oxigênio (23).

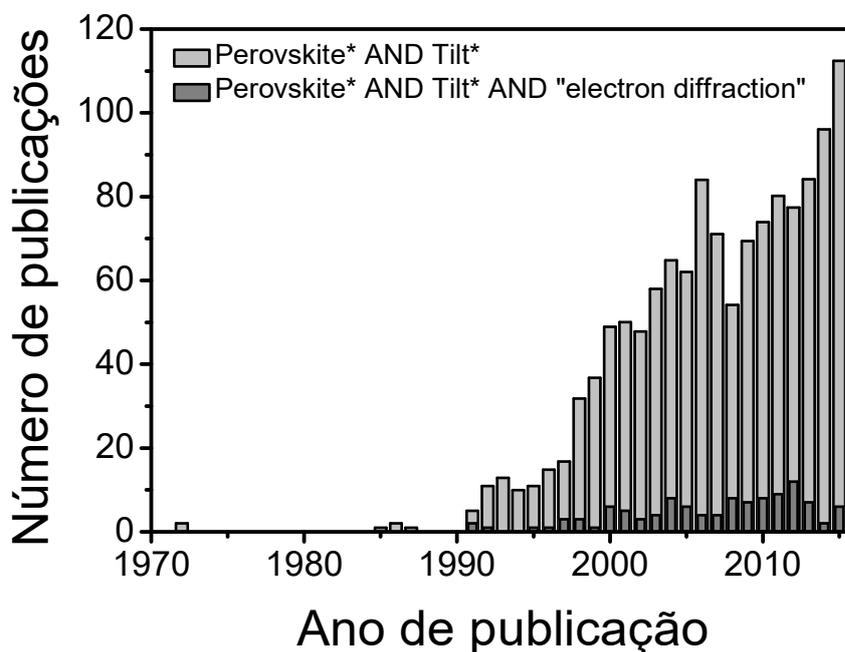
Quanto às técnicas de coleta de dados para análise estrutural de perovskitas de oxigênio com estrutura distorcida, há vantagens e desvantagens em relação a cada uma. A técnica por difração de raios X do pó, embora apresente certa resolução para as distorções, em geral, é limitada pelo fato do espalhamento por oxigênio ser consideravelmente mais fraco do que a dos cátions e, assim, da informação relativa à sub-rede de oxigênio acabar sendo mascarada. A resposta da difração de nêutrons (DN), por sua vez, da sub-rede de oxigênio é muito mais forte, em relação a da difração de raios X. Então, a DN torna a identificação de distorções ou de rotações do octaedro mais viável. No entanto, pequenas distorções estruturais que dão origem a reflexões fracas de super-rede podem ainda ser difíceis de se observar. A

técnica de difração de elétrons, por outro lado, tem a vantagem de que os dados/domínios de difração do cristal podem ser rotineiramente obtidos a partir de regiões com dimensões de $\sim 0,5$ μm . Também é sensível às reflexões de super-rede que surgem devido a efeitos fracos de curto alcance. Portanto, a análise por difração de elétrons pode fazer da determinação inequívoca de simetria uma etapa mais fácil para a complexidade que pode se apresentar para as perovskitas “simples”.

De acordo com a lei de Friedel (explicada na seção 2.1.1, Simetria em difração de elétrons: a importância do espalhamento dinâmico), para difração de raios X, a intensidade da reflexão \mathbf{g} é igual à da reflexão $-\mathbf{g}$ (8). Então, o perfil de difração de raios X sempre mostrará centro de simetria. Portanto, não é possível determinar o grupo pontual do cristal por difração de raios X, uma vez que cristais não centrossimétricos produzem um padrão centrossimétrico, sempre remetendo às 11 classes de Laue. Essa lei, formulada para difração cinemática, não se aplica à difração de elétrons dinâmica (em que há ainda a interação entre os feixes difratados), tornando possível a determinação, quando houver, da ausência de ponto de inversão no cristal.

Apesar das potenciais vantagens discutidas acima, a técnica de difração de elétrons ainda foi pouco explorada na análise estrutural de perovskitas distorcidas. A Figura 5 traz histograma de comparação do número de publicações encontrados no site de busca de periódicos *Web of Science* (24) contendo os termos combinados “*perovskite*” e “*tilt*”, e “*perovskite*”, “*tilt*” e “*electron diffraction*”. Os primeiros trabalhos envolvendo a distorção de *tilt* em estruturas perovskitas foram publicados ainda na década de 1970, por Megaw (25) e Glazer (21, 22). O crescimento do número de publicações, porém, só é observado a partir da década de 1990, acredita-se que muito possivelmente devido às mudanças e avanços tecnológicos da época nos equipamentos de difração. Quando se vincula “*electron diffraction*” aos termos “*perovskite*” e “*tilt*”, percebe-se que há relativamente poucos trabalhos publicados (menos de 2 centenas no total acumulado até o momento), com frequência maior apenas a partir do ano 2000.

Figura 5 – Número de publicações na base de dados do Web of Science para pesquisa por “Perovskite* AND Tilt*” (barra cinza-claro) e “Perovskite* AND Tilt* and “electron diffraction” (barras cinza escuro).

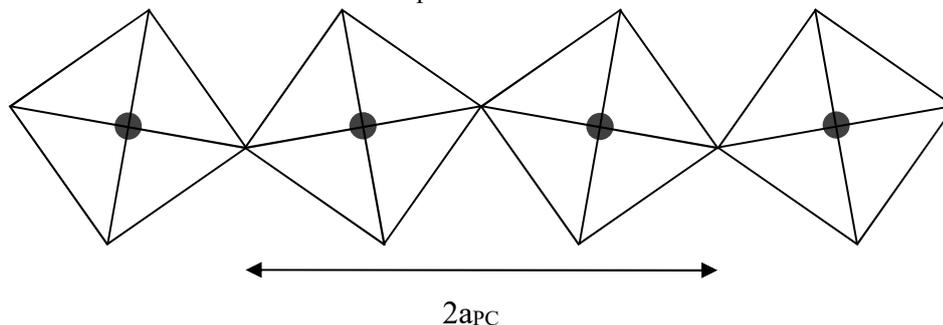


Fonte: Elaborada pela autora a partir de dados gerados na base de dados *Web of Science* (24).

2.2.1 Uma descrição mais detalhada das distorções observadas em uma estrutura perovskita: *tilt* dos octaedros de oxigênio

Para a determinação do grupo espacial de estruturas perovskitas, aquela de um sistema que apresenta distorção de *tilt* pode ser a mais importante e trabalhosa, começando pela relativa complexidade de se compreender sua cela unitária. A cela unitária de uma estrutura perovskita com *tilt* tem alguns de seus eixos dobrados, pois ao se ter o octaedro de oxigênio inclinado em um eixo específico, para manter a ligação entre cátion B e o íon de oxigênio, os octaedros vizinhos inclinam-se na direção oposta, duplicando a distância de repetição perpendicularmente ao eixo de *tilt* (passando, por exemplo, de a_p para $2a_p$, se o eixo de *tilt* é em c). A Figura 6 traz um diagrama esquemático para facilitar o entendimento dessa situação de duplicação. A escolha pela notação com subscrito “PC”, a_{PC} , b_{PC} ou c_{PC} , refere-se ao termo pseudo-cúbico, que remete a simetria com $Z > 1$ (Z é o número de moléculas na cela unitária) para seu equivalente com apenas uma molécula na cela unitária. Essa notação será mais explorada e melhor compreendida adiante, ao longo do aprofundamento das discussões.

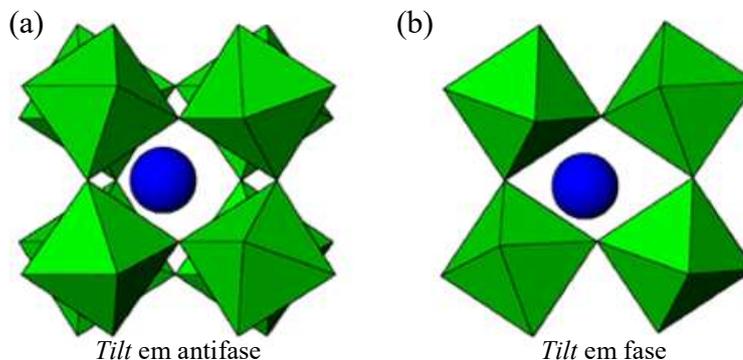
Figura 6 – Diagrama esquemático de *tilt* de octaedro de oxigênio sobre um eixo normal ao plano do papel. Os círculos na cor cinza representam os cátions do sítio B.



Fonte: adaptada de Glazer(21)

A notação para descrever e classificar os *tilts* foi proposta por Glazer (22) em 1972 e é a usada até hoje. Todos os *tilts* podem ser descritos como a combinação das componentes de inclinação sobre três eixos tétrades. As letras *a*, *b* e *c* são usadas para denotar a magnitude das inclinações sobre os eixos da perovskita elementar [100], [010] e [001] sequencialmente. Onde o octaedro está inclinado igualmente sobre dois eixos, repete-se a letra apropriada. Por exemplo, “*aaa*” refere-se às inclinações iguais sobre todos os eixos, e “*abc*” refere-se às inclinações diferentes em cada um dos três eixos. A inclinação de octaedro de oxigênio pode ser em fase ou em antifase, distinguido na ilustração da Figura 7. Inclinação em fase, aparece com um sobrescrito “+” depois da referente letra. Inclinação em antifase é denotada com um sobrescrito “-” depois da referente letra. No eixo onde não há inclinação do octaedro de oxigênio é usado o sobrescrito “0”. Então, $a^0a^0c^-$, por exemplo, refere-se à uma estrutura perovskita com inclinação do octaedro de oxigênio em antifase somente no eixo elementar *c*.

Figura 7 – Exemplo de distorções da estrutural perovskita (a) *tilt* em antifase e (b) *tilt* em fase.



Fonte: Adaptado de Lufaso e colaboradores (10).

Compreendendo-se que a repetição cristalina se dá a partir de duas celas perovskitas devido ao *tilt*, toma-se como referência esta cela unitária “duplicada”. Uma vez que os *tilts* dos octaedros duplicam o eixo da cela unitária, reflexões extras (muitas vezes conhecidas em microscopia como reflexões satélites) são produzidas devido aos planos semi-inteiros da rede recíproca. As reflexões devido ao *tilt* são indexadas com alguns índices ímpares, enquanto as reflexões principais têm todos os índices *hkl* pares. *Tilts* em fase e em antifase geram dois tipos diferentes de reflexão, tal que:

a^+ gera reflexões com índices (par-ímpar-ímpar) (i.e. (pii)) com $k \neq l$;

b^+ gera reflexões com índices (ipi) com $h \neq l$;

c^+ gera reflexões com índices (iip) com $h \neq k$;

a^- gera reflexões com índices (iii) com $k \neq l$;

b^- gera reflexões com índices (iii) com $h \neq l$; e

c^- gera reflexões com índices (iii) com $h \neq k$.

Além disso, *tilts* em fase geram reflexões de Bragg em pontos da rede recíproca correspondente à posição de uma face centrada, enquanto *tilts* em antifase ocorrem em pontos com todas as faces centradas (21).

2.2.2 Deslocamentos catiônicos

As vezes as reflexões semi-inteiras (ou reflexões de índices ímpares para a cela duplicada)ⁱ podem ocorrer também devido aos deslocamentos catiônicos antiparalelos. Deslocamentos paralelos, no entanto, não geram reflexões extras.

Os casos dos deslocamentos paralelos podem ser apurados pela geometria da cela unitária. Por exemplo, na fase tetragonal do sistema $BaTiO_3$ há um deslocamento do cátion do sítio B ao longo do eixo c da cela unitária. Por sua vez, na fase ortorrômbica, o deslocamento ocorre ao longo de uma das faces. Já na fase romboédrica, ocorre na direção diagonal da cela (20). Neste exemplo não há formação de reflexões extras.

O indicador mais confiável de deslocamento catiônico é, geralmente, o sítio de Wyckoff do cátion no grupo espacial. Além disso, a partir do grupo espacial, é possível saber se o material é centrossimétrico ou não. Se os deslocamentos são apenas antiparalelos a

ⁱ Neste texto foi escolhida a notação de reflexões semi-inteiras para as reflexões de super-rede geradas pelas distorções da estrutura perovskita. Quando a notação for com relação à cela duplicada, estará especificado no texto.

estrutura é centrossimétrica. Por outro lado, quando há deslocamentos paralelos, a estrutura é não-centrossimétrica.

Para os casos de materiais que apresentam *tilt* e deslocamento catiônico antiparalelo, o grupo espacial que os descreve é um daqueles propostos por Glazer (21). Quando apresenta deslocamento catiônico paralelo, o grupo espacial é um dos subgrupos daqueles dos sistemas com *tilt* também propostos por Glazer (21). Contudo, em um trabalho mais atual, Stokes e colaboradores (26) indicaram relações de grupo e subgrupo de estruturas perovskitas que apresentam, isoladamente ou concomitantemente, deslocamento catiônico paralelo e *tilt* do octaedro. Este estudo resultou em uma lista com 60 estruturas diferentes, disponibilizadas no Anexo A, que foi muito utilizada na discussão de resultados deste trabalho.

2.2.3 As reflexões (hkl) que definem as distorções da estrutura perovskita

Para relembrar as regras de reflexão de super-rede causadas por distorções em estrutura perovskita descritas por Glazer (22) e por Woodward e Reaney (23), tal que, em sistemas de *tilt* apenas com *tilt* em antifase, tem-se (considerando a cela pseudo-cúbica ao invés da cela duplicada):

- $a^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{ (iii)}$, com $k \neq l$;
- $b^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{ (iii)}$, com $h \neq l$;
- $c^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{ (iii)}$, com $h \neq k$.

Ainda, para sistemas de *tilt* apenas com *tilt* em fase, tem-se:

- $a^+ \rightarrow \frac{1}{2} \text{ (pii)}$, com $k \neq l$;
- $b^+ \rightarrow \frac{1}{2} \text{ (ipi)}$, com $h \neq l$;
- $c^+ \rightarrow \frac{1}{2} \text{ (iip)}$, com $h \neq k$.

E para sistema de *tilt* com mistura de *tilt* em fase e em antifase, encontra-se que:

- $a^+ \rightarrow \frac{1}{2} \text{ (ipp)}$, com a reflexão $\frac{1}{2} \text{ (h00)}$ ausente;
- $b^+ \rightarrow \frac{1}{2} \text{ (pip)}$ com a reflexão $\frac{1}{2} \text{ (0k0)}$ ausente;
- $c^+ \rightarrow \frac{1}{2} \text{ (ppi)}$ com a reflexão $\frac{1}{2} \text{ (00l)}$ ausente.

Além disso, dois eixos inclinados em fase produzem $\frac{1}{2} \text{ (ipp)}$, $\frac{1}{2} \text{ (pip)}$ e $\frac{1}{2} \text{ (ppi)}$ com as reflexões $\frac{1}{2} \text{ (h00)}$, $\frac{1}{2} \text{ (0k0)}$ e $\frac{1}{2} \text{ (00l)}$, respectivamente, ausentes. As reflexões também são ausentes para perfis de difração com eixo de zona orientado paralelo ao eixo de *tilt*, mais precisamente:

- $a^0 b^- c^+ : k \neq 0$

- $a^-b^-c^+$: sem condição adicional
- $a^-a^-c^+$: $h - k \neq 0$ (ou $h + k \neq 0$ dependendo do sentido do *tilt* em antifase)
- $a^+a^+c^-$: $h \neq \pm k$

Finalmente, no sistema $a^0b^-c^+$, as reflexões $\frac{1}{2}\{iii\}$ são geradas sem nenhuma abstenção em todos os perfis de difração nos eixos de zona $\langle 110 \rangle_{PC}$.

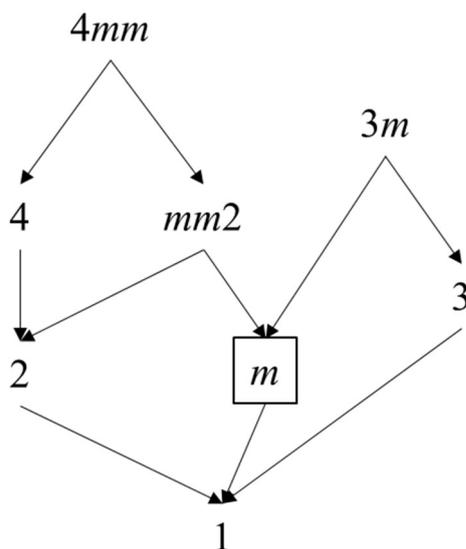
2.3 Contorno Morfotrópico de Fases em sistemas ferroelétricos com estrutura perovskita

O termo “Contorno Morfotrópico de Fases” (CMF) é usado para a transição de fase que ocorre devido à variação da composição em um sistema de soluções sólidas, entre as fases limítrofes cujas morfologias ou simetrias são diferentes e independem da temperatura (27). Geralmente, as composições do CMF em sistemas ferroelétricos apresentam coeficientes piezoelétricos maximizados, e separam fases com diferentes orientações de polarização. Até meados da década de 90, o CMF de um sistema de soluções sólidas era considerado como uma região de coexistência de simetrias das fases limítrofes, ou oriundo de flutuação composicional, ou como uma mudança brusca de simetria de uma composição. Pouco detalhamento havia sobre a natureza cristalográfica de relações entre grupos e subgrupos que justificariam essas transições (exemplo do trabalho de PZT (28) e em PMN-PT (29)).

Um dos primeiros trabalhos a discutir a relação de subgrupos entre os grupos das fases limítrofes do CFM, foi de Noheda e colaboradores (30), baseado no estudo do sistema de soluções sólidas de PZT. A motivação da investigação era o fato incoerente de que os grupos espaciais $P4mm$ (grupo pontual $4mm$ de ordem 8, ou seja com 8 elementos de simetria) e $R3m$ (grupo pontual $3m$ de ordem 6) das fases limítrofes do CFM não caracterizarem uma transição cristalográfica de grupo e subgrupo. Assim, foi observado, por difração de raios X e analisado usando o método de refinamento estrutural de Rietveld, que em determinadas temperaturas e composições, o sistema assume simetria monoclinica com grupo espacial Cm (grupo pontual m de ordem 2). Embora já indicada na Figura 1, a Figura 8 traz um fluxograma esquemático contextualizado apenas para essa relação de subgrupos dos grupos pontuais $4mm$ e $3m$ e destaca o grupo pontual monoclinico m como um dos subgrupos comuns aos dois. A fase monoclinica indicada por Noheda e colaboradores para as composições do CFM sugere que, ao invés desse contorno morfotrópico de fases, há uma fase “morfotrópica” entre as fases tetragonal e romboédrica do PZT. Além disso, os mecanismos que favorecem a maximização da polarização no CMF do PZT seriam, então, os de rotação do eixo de polarização entre a direção (001) da

simetria tetragonal para (111) da simetria romboédrica. Nesse caso, a simetria monoclinica possibilita um eixo de polarização que não é fixo em um eixo cristalográfico, mas sim que transita em um plano de espelho que passa por $[101]_{PC}$ e $[010]_{PC}$ (31).

Figura 8 – Fluxograma da relação de subgrupos para os grupos pontuais tetragonal $4mm$ e romboédrico $3m$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Fases monoclinicas no CMF também foram identificadas para outras soluções sólidas, como por exemplos, para os sistemas $Pb(Mg,Nb,Ti)O_3$, $Pb(Zn,Nb,Ti)O_3$ e $(Bi,Ba)(Fe,Ti)O_3$ (respectivamente PMN-PT, PZN-PT e BF-BT). Nesses casos, novamente, a fase monoclinica foi considerada como favorecedora do mecanismo de rotação da polarização, e responsável pela intensificação da resposta piezoelétrica (29).

O mecanismo de rotação da polarização, contudo, não é o único responsável pela maximização dos coeficientes piezoelétricos. A extensão da polarização também leva ao aumento desses coeficientes (27). Essencialmente, a rotação da polarização e a extensão da polarização podem ser diferenciadas já que a primeira se trata de uma distorção ao longo de uma direção não polar e a segunda se trata de uma distorção ao longo da direção polar (32). O mecanismo de rotação de polarização faz maior diferença quando se trata do coeficiente piezoelétrico de cisalhamento, d_{15} , devido a permissividade elétrica transversal ϵ_{11} . Enquanto o mecanismo de extensão da polarização reflete-se mais no coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} . Portanto, quando um campo elétrico é aplicado em uma direção arbitrária, as contribuições relativas a extensão da polarização (devido a qualquer componente de campo na direção do eixo polar) e de rotação de polarização (devido a qualquer componente perpendicular) será descrito

pela razão d_{15}/d_{33} e $\epsilon_{11}/\epsilon_{33}$, que são o fator de anisotropia piezoelétrica e dielétrica, respectivamente.

O mecanismo de extensão da polarização pode ser verificado mais “isoladamente” em soluções sólidas cujo CMF separa uma fase polar e uma fase não polar (27), ou muito perto da transição de fase de tetragonal para cúbica em materiais como o BaTiO₃ (27), ou ainda da transição de romboédrica para cúbica e de tetragonal para cúbica, no PZT (27). Basicamente a extensão da polarização é dominante no sistema quando há um “achatamento” do perfil da energia livre de Gibbs (27, 33). Esse efeito já foi verificado em composições de soluções sólidas de BiInO₃-BaTiO₃ e em ligas de Al_{1-x}Sc_xN (27). Porém nas primeiras, as propriedades piezoelétricas ainda não foram determinadas. É previsto que sistemas a base de BiFeO₃ deverão também apresentar esse tipo de polarização (32).

Outro ponto a ser considerado em um CMF com maximização devido ao mecanismo de extensão de polarização é que a fase não polar não poderia ser antiferroelétrica, (caso do zirconato de chumbo). A razão para isso é que os mecanismos de extensão e de rotação de polarização operam em escala de cela unitária. Então, embora a polarização macroscópica de um antiferroelétrico seja zero, cada cela unitária exibe polarização diferente de zero (27).

As propriedades verificadas nas composições do CMF são, na verdade, parcialmente devido às particularidades estruturais da fase que as compõem. Outras contribuições relevantes originam-se dos movimentos de parede de domínios, embora a configuração dessas paredes dependa da fase cristalográfica de cada composição limítrofe do CMF. Sabe-se que as paredes de domínios contribuem significativamente para as propriedades eletromecânicas (27). Porém, nesta tese, a discussão dos resultados ficou restrita às contribuições dos mecanismos de polarização do ponto de vista cristalográfico.

Analogamente aos materiais exemplificados nesta seção, o sistema de soluções sólidas (Pb_{1-x}Ca_x)TiO₃, escolhido como estudo de caso neste trabalho de doutorado, também apresenta um CMF bastante interessante e com maximização de propriedades (34). Então, na próxima seção, discutiu-se as questões abertas desse sistema que, com o objetivo de respondê-las, motivaram a investigação desenvolvida nesta tese.

2.4 O sistema escolhido: $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

O titanato de cálcio (CaTiO_3) foi a primeira estrutura perovskita encontrada na natureza, em forma de pequenos cristais (35). Este é um composto ferroelétrico incipienteⁱ, em que a temperatura ambiente apresenta uma simetria centrossimétrica ortorrômbica com *tilt* e grupo espacial $Pbnm$, com transições para simetria tetragonal ($I4/mcm$ - centrossimétrica com *tilt*) em 1512 K e para cúbica ($Pm-3m$ - centrossimétrica sem *tilt*) em 1636 K (36). Em estudos sobre ferroeletricidade incipiente no sistema CaTiO_3 , Lemanov e colaboradores (37) observaram que, ao substituir-se estequiometricamente 28% em mol de cálcio por chumbo, o composto apresenta uma transição de fase ferroelétrica, tornando-se possível a verificação de histerese ferroelétrica à baixas temperaturas. Dessa forma, surgiu a suspeita de que um grupo espacial não-centrossimétrico, semelhante ao centrossimétrico $Pbnm$, mas com deslocamentos dos íons dos sítios B, pudesse descrever melhor a estrutura deste sistema.

Por sua vez, o PbTiO_3 , conhecido composto ferroelétrico displacivo, também tem estrutura perovskita. À temperatura ambiente apresenta simetria tetragonal não centrossimétrica ($P4mm$), com deslocamento do íon no sítio B, mas sem *tilt* dos octaedros de oxigênio. Tem sua transição de fase para cúbica $Pm-3m$ (paraelétrica) em 763 K.

Assim, soluções sólidas $\text{CaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$, em alguma(s) concentração(ões) específica(s), e em função da temperatura, passam de materiais ferroelétricos sem *tilt* dos octaedros de oxigênio para paraelétricos com *tilt* dos octaedros de oxigênio. Porém, até hoje, a determinação dessa região de transição continua em aberto, como discutido em mais detalhes a seguir.

O sistema de soluções sólidas $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (daqui em diante denominado PCT100x) é principalmente explorado devido a características peculiares como, entre outras:

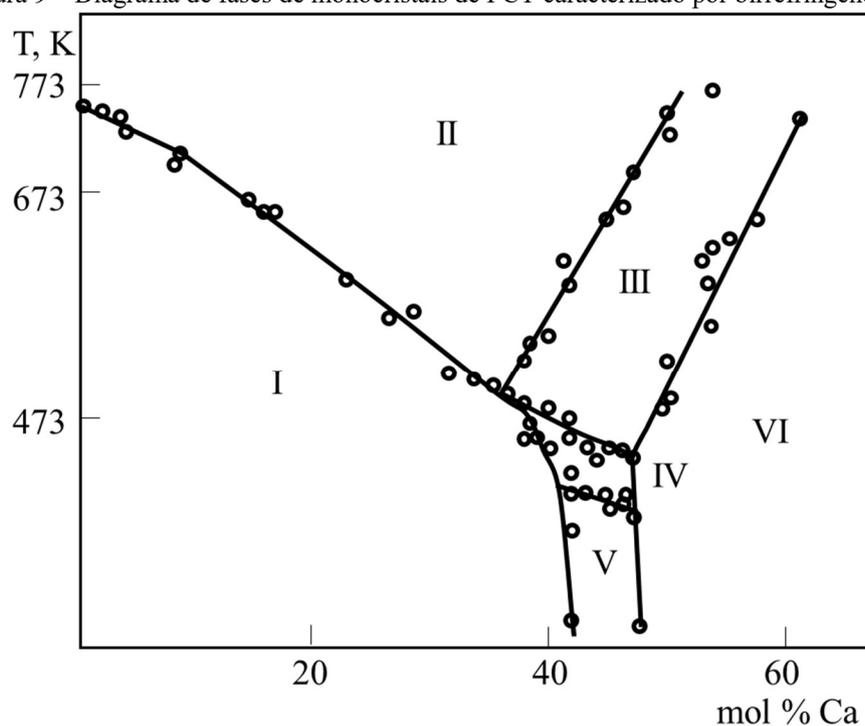
- relativamente altos coeficientes piezoelétricos (34);
- coeficientes de expansão térmica negativos (38);
- baixos coeficientes de temperatura para resposta eletromecânica, propriedades piroelétricas para sensores de infra-vermelho (39);
- potencial para colheita de energia (40); e
- altos coeficientes magnetoelétricos quando em forma de compósito com CoFe_2O_4 (41).

ⁱPossui modos de vibração polares e um aumento da permissividade elétrica com a queda da temperatura, mas, até próximo de 0 K, não é observado, por exemplo, o pico da permissividade elétrica que caracterizaria uma transição de fase para-ferroelétrica.

Embora os sistemas de soluções sólidas venham sendo investigados desde a década de 1950 (6), como discutido acima, o sistema PCT não possui um diagrama de fases bem definido, havendo diversas controvérsias entre os resultados da literatura. Uma das maiores divergências encontradas é na região de concentração molar entre 35 e 50 % de cálcio, justamente onde ocorre uma maximização dos coeficientes piezoelétricos.

Em 1994, Eremkin e colaboradores (42), a partir de resultados de medidas de birrefringência óptica, levantaram o primeiro diagrama de fases em função da temperatura observado para monocristais do sistema PCT, ilustrado na Figura 2. Na região $0 \leq x \leq 0,62$, propuseram fases com diferentes simetrias e estados ferroelétricos para esse sistema: I, com simetria tetragonal e estado ferroelétrico; II, com simetria cúbica e comportamento paraelétrico; III, com simetria tetragonal e não ferroelétrica; IV, com simetria tetragonal e estado polar indefinido; V, com simetria ortorrômbica e estado possivelmente ferroelétrico; VI, com simetria ortorrômbica. Porém, devido à técnica aplicada para a determinação do diagrama de fases, os grupos espaciais de cada fase não foram esclarecidos. Mesmo assim, até hoje, o diagrama de fases levantado por Eremkin e colaboradores (42), para os monocristais do sistema PCT, é o mais completo. Os outros estudos do diagrama de fases desse sistema à temperatura ambiente, na forma policristalina (cerâmica), são controversos, mesmo quando as amostras são preparadas pelo mesmo método de síntese (43-48).

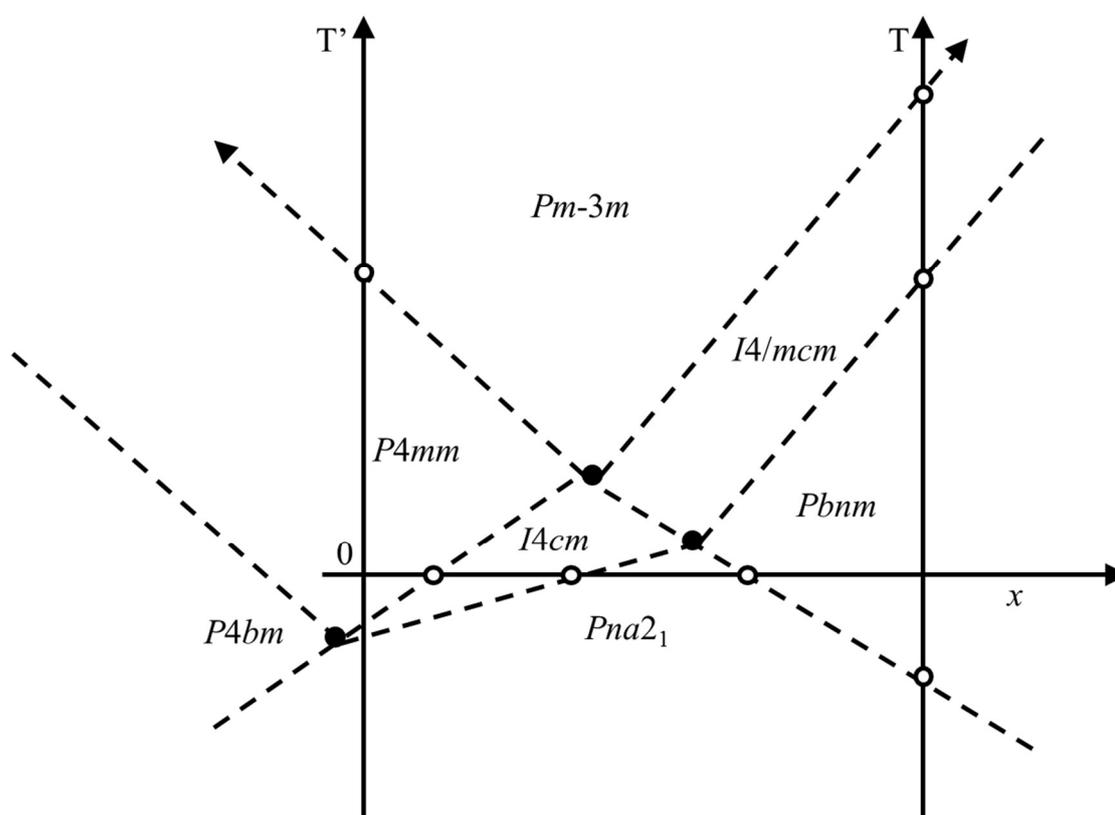
Figura 9 – Diagrama de fases de monocristais de PCT caracterizado por birrefringência óptica.



Fonte: Eremkin e colaboradores (42).

Outra contribuição para o diagrama de fases em função da concentração de cálcio e da temperatura para o sistema PCT foi o trabalho de Volkov e colaboradores (49). Com base em uma simulação de dados de espectroscopia de infravermelho, para policristais de PCT com diferentes concentrações de cálcio, levantaram um diagrama de fases (Figura 10) muito próximo àquele sugerido por Eremkin e colaboradores (42) na Figura 9 para monocristais. As linhas tracejadas da Figura 10 representam as transições de fase cristalográficas. Dois eixos verticais de temperatura foram estabelecidos, com T' representando a composição $PbTiO_3$ e T , representando a composição $CaTiO_3$. Neste diagrama de fases são observadas quatro fases polares: $P4mm$, típica do $PbTiO_3$; $I4cm$ (também do grupo pontual $4mm$); $P4bm$ ($4mm$); e $Pna2_1$ (o grupo pontual ortorrômbico $2mm$). Outras três fases centrossimétricas: $Pm-3m$ (grupo pontual $m-3m$); $I4/mcm$ ($4/mmm$); e $Pbnm$ (mmm) já conhecidas para o $CaTiO_3$ (36). Ineditamente, o grupo espacial $Pbn2_1$ é a simetria proposta para representar a fase “ferroelétrica” do $CaTiO_3$ para $T < 0$ K. Além disso, duas transições entre fases ferroelétricas são sugeridas: $Pna2_1 \leftrightarrow I4cm$, ou $Pna2_1 \leftrightarrow P4bm$ e $I4cm \leftrightarrow P4mm$. Porém, nem tais simetrias, nem tais transições entre fases ferroelétricas já foram comprovadas.

Figura 10 – Diagrama de fases do sistema PCT, sugerido por Volkov e colaboradores, com base em simulação de dados de espectroscopia de infravermelho.

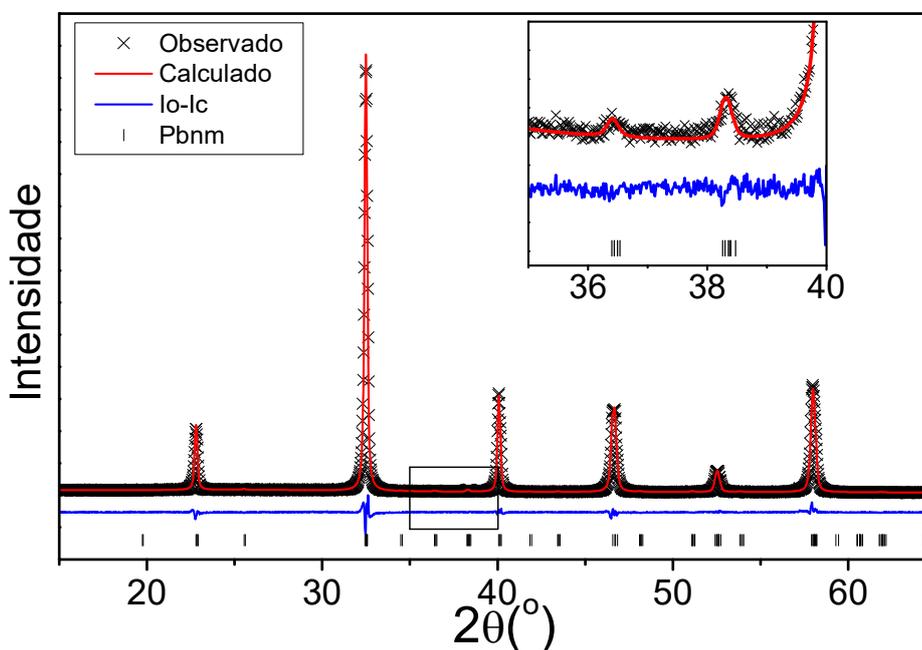


Fonte: adaptada de Volkov e colaboradores (49).

Em 2006, Torgashev e colaboradores (50) observaram, a partir dos resultados de investigação por espectroscopia Raman, pelo menos duas transições de fase em monocristais de $\text{Pb}_{0,55}\text{Ca}_{0,45}\text{TiO}_3$. Estas transições seriam aquelas propostas por Volkov e colaboradores (49). Porém, Torgashev e colaboradores (50) expressam que a qualquer conclusão sobre essa “situação complexa” pode ser prematura, pelo menos até que as estruturas das fases intermediárias do sistema de solução sólida PCT sejam determinadas por métodos diretos. Entende-se, nesse caso, que Torgashev e colaboradores expressam como “situação complexa” a de determinação das fases intermediárias do sistema de soluções sólidas PCT.

As investigações sobre as relações estrutura-propriedades de cerâmicas do sistema $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$, em função da concentração de cálcio e da temperatura, vêm sendo realizadas no Grupo de Materiais Ferroicos do DF-UFSCar, desde 2007. A princípio a síntese das amostras iniciaram com Rodrigues e Garcia (51), prosseguindo com dissertação de mestrado de Estrada que encontrou resultados inéditos na investigação estrutural, e na caracterização da expansão térmica e dielétrica (52). Pela análise estrutural, à temperatura ambiente, a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld de perfis de difração de raios X de pó, para as composições $x = 0,24$ e $0,35$, foi observada a simetria tetragonal não centrossimétrica do grupo espacial $P4mm$ (52). 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 à temperatura ambiente para o refinamento estrutural foi a mesma para todas: a centrossimétrica $Pbnm$. Um exemplo de refinamento com esse grupo espacial, para a composição $x = 0,475$, segue na Figura 11, com destaque para algumas das reflexões de super-rede.

Figura 11 – Comparação entre perfil experimental obtido por difração de raios X de pó e refinado pelo método de Rietveld, para cerâmica de $\text{Pb}_{0,525}\text{Ca}_{0,475}\text{TiO}_3$, em que foi possível observar e refinar as reflexões de super-rede (gráfico inserido). Os parâmetros de qualidade desse refinamento (simetria centrossimétrica *Pbnm*) foram: $\chi^2 = 2,42$ e $R_{\text{WP}} = 6,66$.



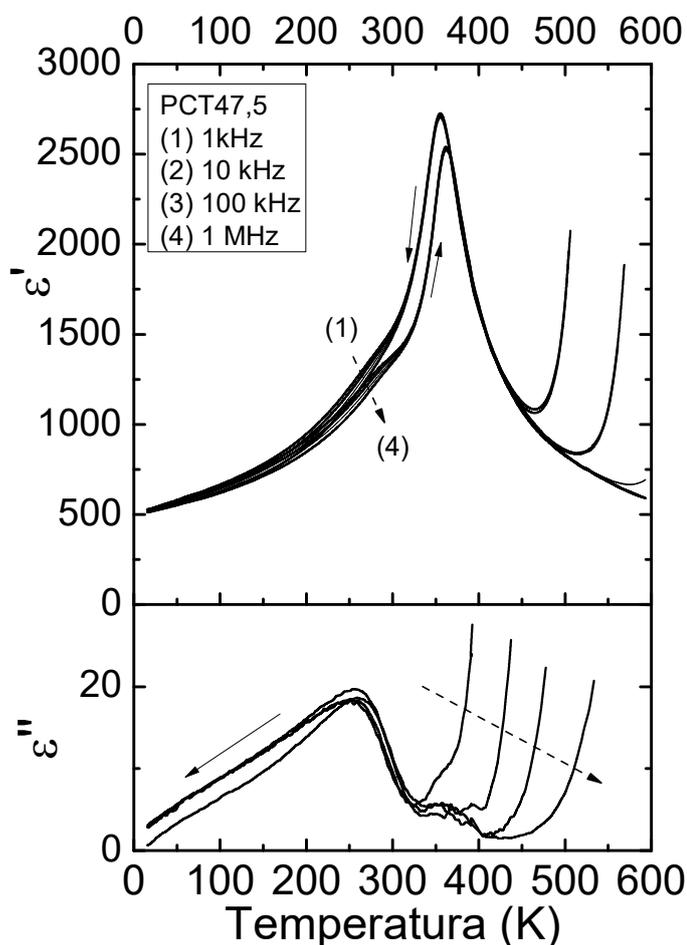
Fonte: adaptada de Estrada (52).

A análise estrutural foi realizada em função da temperatura, entre 150 e 590 K para essas composições (com exceção da CaTiO_3). Foi a primeira vez que a caracterização estrutural, em uma larga faixa de temperatura, foi realizada para as composições de CMF do $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$. No caso daquelas com simetria tetragonal a temperatura ambiente ($x = 0,24$ e $x = 0,35$), a evolução dos parâmetros de rede em função da temperatura foi identificada como típica de materiais a base de PbTiO_3 , com a observação de contração da cela unitária e a redução do fator de tetragonalidade (52). Porém, para a faixa de temperatura da análise, só foi identificada transição cristalográfica para a composição $x = 0,35$, da simetria tetragonal não centrossimétrica para a cúbica centrossimétrica (*Pm-3m*). Para as demais composições ($x = 0,475$, $0,50$ e $0,55$), embora a simetria centrossimétrica *Pbnm*, tenha sido também a de melhor convergência em toda a faixa de temperatura estudada, os resultados obtidos para a variação dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária, em função da temperatura, foram sensíveis suficientemente para verificarem-se anomalias associadas à diferentes transições de fase.

As transições de fase ferroelétricas do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ foram observadas com a avaliação da permissividade elétrica em função da frequência e da temperatura. A temperatura de máximo da permissividade elétrica, T_M , que diminuiu com o aumento da concentração de cálcio, seguiu o comportamento esperado para soluções sólidas de uma fase ferroelétrica, PbTiO_3 , modificada com uma fase ferroelétrica incipiente (37). Para $x = 0,475$

foram observadas pela primeira vez duas anomalias dielétricas, sendo uma em ~ 280 K, com dispersão em relação a frequência e outra ~ 360 K como um pico sem dispersão com a frequência (Figura 12). Duas anomalias, em temperaturas similares a da dielétrica, também foram observadas em medidas de corrente de despolarização e polarização remanescente, comprovando dois estados diferentes de polarização deste sistema (um acima e o outro abaixo de 280 K) (53). Estes estados de polarização podem ser considerados como os das fases ferroelétricas distintas simuladas por Volkov e colaboradores (49). Contudo, os grupos espaciais associados a esses estados polares (no caso, ferroelétricos) não puderam ser determinados.

Figura 12 – Parte real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura para cerâmica de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, com $x = 0,475$.



Fonte: Estrada e colaboradores (53).

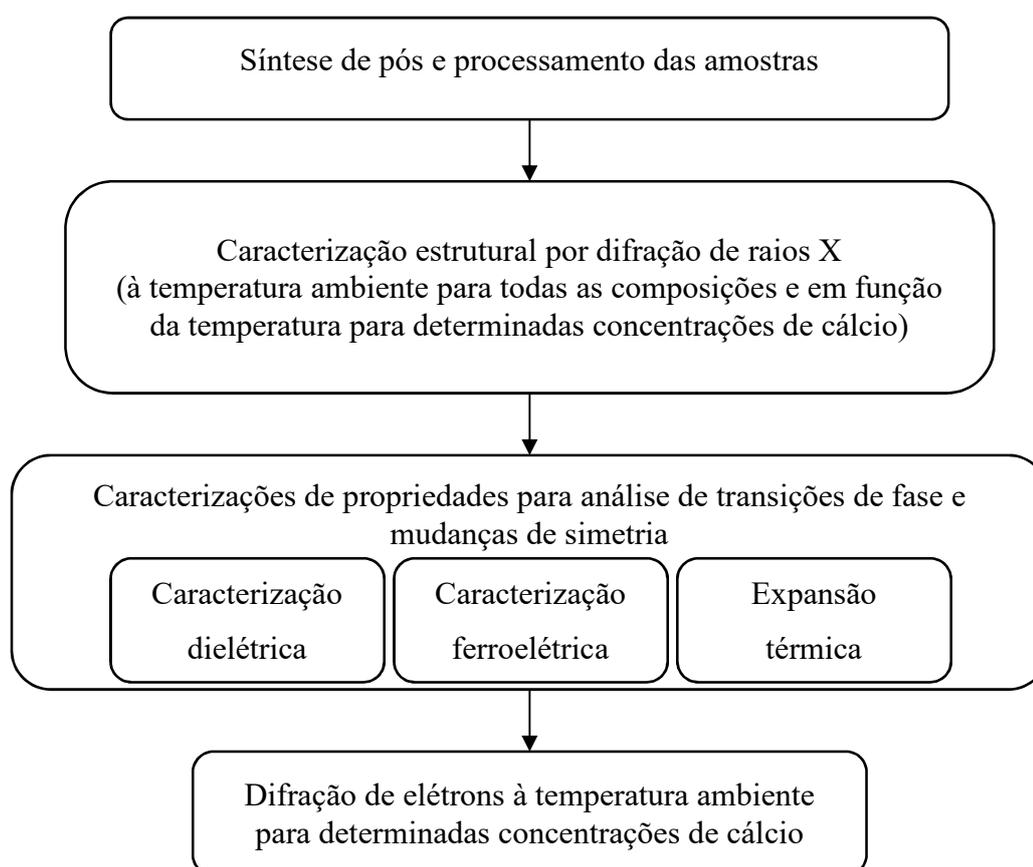
Pelo discutido acima, há várias questões ainda em aberto para o sistema PbTiO_3 - CaTiO_3 . Algumas são: a) como se dá a transição de fase de ferroelétrica normal para incipiente com o aumento da concentração de cálcio? b) quais são e como evoluem as simetrias do sistema

para as composições intermediárias? c) a evolução das simetrias segue a regra de subgrupo no CFM, assim como observado no sistema PZT e em outros sistemas de estrutura perovskita? d) quais são as relações entre a evolução estrutural com temperatura e composição e as propriedades ferroelétricas do sistema? e) quais são os mecanismos que causam o surgimento do *tilt* do octaedro com o aumento da concentração de cálcio e como ele se comporta em função da temperatura? Assim este trabalho visou contribuir com algumas respostas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A sequência de etapas de estudo desta tese pode ser dividida em quatro principais, resumida no diagrama de blocos da Figura 13, desde a síntese das amostras às caracterizações avançadas de suas propriedades à temperatura ambiente e em função da temperatura. Sendo estas etapas: síntese das amostras; caracterização estrutural por difração de raios X – DRX em temperatura ambiente e em função da temperatura; caracterizações e análises das transições de fases em função da composição e da temperatura a partir de caracterizações de propriedades dielétricas, ferroelétricas e expansão térmica; e determinação da simetria cristalina por difração de elétrons.

Figura 13 – Diagrama esquemático de métodos aplicados no estudo de evolução de simetria do sistema de soluções sólidas $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Ao dar ênfase na terceira etapa e considerando que o diagrama de fases do sistema envolve transições de fases com características dielétricas, ferroelétricas e de expansão térmica com grande diversidade desde 15 K até 900 K, as técnicas de caracterização dielétrica, ferroelétrica e de expansão térmica foram complementares entre si para os diversos intervalos

de temperatura que cada uma dessas técnicas puderam ser utilizadas, como detalhado na Tabela 5 com a discriminação das faixas de temperatura em que determinadas técnicas podem observar cada anomalia.

Tabela 5 – Faixas de temperatura aplicadas a cada método de caracterização para análise das transições de fase e alterações de simetria.

Caracterização	Baixa (até 150 K)	Intermediária (150 K-300 K)	Alta I (300 K-500 K)	Alta II (300 K-900 K)
Dielétrica	✓	✓	✓	
Ferroelétrica	✓	✓		
Expansão térmica		✓	✓	✓

Fonte: Elaborada pela autora.

As técnicas de difração de elétrons seguem detalhadas no fim deste capítulo de Materiais e Métodos, mostrando seu potencial como conclusiva na determinação de distorções da estrutura perovskita de materiais com propriedades ferroelétricas (usando os resultados, a temperatura ambiente, da composição PCT47,5, para o estudo de caso). Também, neste capítulo descrevem-se e justificam-se as escolhas específicas que foram feitas em cada etapa de coleta de resultados de difração de elétrons.

3.1 Síntese das amostras

Os corpos cerâmicos estudados neste trabalho de doutorado foram produzidos no Grupo de Materiais Ferrosos (GMF), antigo Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, no Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)ⁱ. As composições trabalhadas foram: $x = 0,35, 0,40, 0,425, 0,45, 0,475, 0,50$ e $0,55$, denominadas, respectivamente, como PCT35, PCT40, PCT42,5, PCT45, PCT47,5, PCT50 e PCT55. Tais concentrações de cálcio foram escolhidas ao longo deste trabalho na tentativa de se esgotar o número suficiente de composições com as quais se pudesse sanar as divergências encontradas para o contorno morfotrópico de fases do sistema $(Pb,Ca)TiO_3$ e contribuir para a determinação das simetrias de suas fases.

ⁱ A síntese de pós e o processamento dos corpos cerâmicos foram realizados, em diferentes períodos de desenvolvimento da pesquisa no GMF, com apoio dos estudantes de iniciação científica Lauro R. Freitas e Michel M. J. Miranda.

Os pós de $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ foram obtidos por reação do estado sólido. Os precursores óxido de chumbo (PbO), carbonato de cálcio (CaCO_3) e dióxido de titânio (TiO_2) foram misturados, em massas estequiométricas, por 3 h, em moinho de bolas, em frasco de polietileno contendo cilindros de zircônia e água destilada. Em seguida, as misturas foram secadas e calcinadas, separadamente, a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, por 3 h. Após a confirmação da obtenção da fase perovskita livre de fases secundárias ou segregação de precursores (por análise de perfis de DRX), os pós foram conformados na forma de cilíndrica por prensagem uniaxial a frio (aproximadamente 160 MPa). Para reduzir o gradiente de densidade, as pastilhas cerâmicas foram também prensadas isostaticamente a frio (~ 88 MPa). A sinterização foi realizada sobre uma alumina fechada com cadinhos de alumina e selados com pó de PbZrO_3 +10% em massa de ZrO_2 , para manter-se a atmosfera enriquecida em óxido de chumbo. As condições de temperatura e tempo foram otimizadas para a obtenção de alta densidade e homogeneidade microestrutural. Todas as amostras alcançaram valores de densidade superiores a 96 %, as quais foram satisfatórias para a caracterização física e elétrica.

3.2 Caracterização estrutural por difração de raios X

Todas as composições foram previamente caracterizadas por DRX do pó a temperatura ambiente e alguma delas também analisadas em função da temperatura em um trabalho de mestrado anterior a esta tese (54). Neste caso foram a coleta de dados usando a radiação $\text{Cu K}\alpha$ foram feitas usando os difratômetros: Shimatzu 6100 do DF-UFSCar e, anteriormente (54), Rigaku modelo Rotaflex RU200B e Rigaku Ultima IV com câmara de alta e baixa temperatura do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos – USP no período de mestrado.

A coleta de dados para a DRX do póⁱ, usando radiação síncrotron, com comprimento de onda de $1,37801\text{ \AA}$ (equivalente a 9 keV), foi realizada em função da composição e em função da temperatura, na linha XPD (*X-Ray Powder Diffraction*), no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais). Para todas as composições estudadas, a coleta foi feita à temperatura ambiente, em um intervalo restrito de 2θ ($32^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$), para o qual se espera a visualização de picos de super-rede quando houver distorções do tipo *tilt*. O tempo de aquisição de cada

ⁱPó da amostra sinterizada, macerada e tratada a 873 K, por 12 h, para redução de tensões mecânicas.

ponto dos perfis coletados em intervalo restrito foi escolhido com a queda da intensidade relativa da reflexão devido ao *tilt*.

Ensaio em intervalo de 10 a 90° foram feitos em temperatura ambiente apenas para composições representativas do ponto de vista de transição de fase em função da composição. Por fim, para coletas em algumas temperaturas diferentes da temperatura ambiente, analisou-se apenas as composições $x = 0,425, 0,45, 0,475$ e $0,55$.

Por uma limitação de tempo de linha, alguns dos perfis em função da temperatura foram coletados ainda em intervalo reduzido de 2θ (o mesmo de temperatura ambiente de algumas composições $32^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$). A escolha pelo comprimento de onda consideravelmente menor que o da radiação do Cu $K\alpha$, juntamente com um passo de $0,005^\circ$ (metade do limite de resolução dos difratômetros da marca Shimatzu), foi para aumentar a resolução dos picos de difração, de modo a poder favorecer a determinação da simetria de fases de cada composição.

3.3 Caracterização das propriedades elétricas: dielétricas e ferroelétricas

Para caracterização das propriedades elétricas utilizou-se as técnicas de espectroscopia de impedância e de levantamento da curva de polarização elétrica em função do campo elétrico. Todas elas foram complementares para análise do caráter polar de cada fase que compõe o sistema $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$.

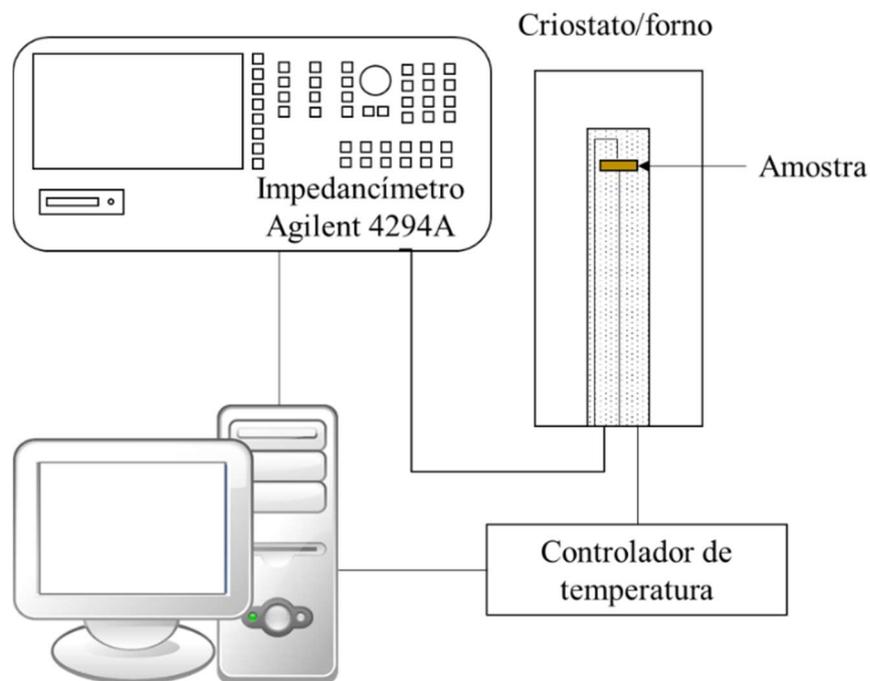
O GMF conta em sua infraestrutura com três sistemas para controle de temperatura com contato durante medidas elétricas: um com forno de fabricação caseira, que opera de temperatura ambiente até ~ 800 K; um com criostato APD 340, que opera de 10 K a 450 K; e um com criostato/forno Linkan, que opera de nitrogênio líquido à ~ 800 K. Cada sistema foi utilizado de acordo com as necessidades de análise de cada composição e propriedades, segundo detalhado na Tabela 5.

As amostras foram cortadas com área retangular e polidas com faces paralelas. As faces receberam eletrodos de tinta prata com cura em alta temperatura (590°C) e foram levadas a cada uma das técnicas de caracterização elétrica em um estado “virgem”, i.e., nunca polarizadas, seguindo os procedimentos descritos na seção a seguir.

3.3.1 Medidas de permissividade elétrica em função da temperatura para diferentes frequências

As medidas de permissividade elétrica por impedanciometria complexa (55) em função da temperatura foram feitas utilizando o aparato experimental descrito na Figura 14. O estágio de temperatura foi alternado de acordo com o intervalo de temperatura caracterizado para cada composição.

Figura 14 – Aparato experimental para as medidas da permissividade elétrica em função da temperatura das amostras deste trabalho.



Fonte: elaborada pela autora.

A permissividade elétrica complexa ($\epsilon^* = \epsilon' + i \epsilon''$) foi calculada a partir dos dados coletados da admitância complexa Y^* ($= G + iB$):

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\epsilon_0 \omega A} \quad 1$$

e

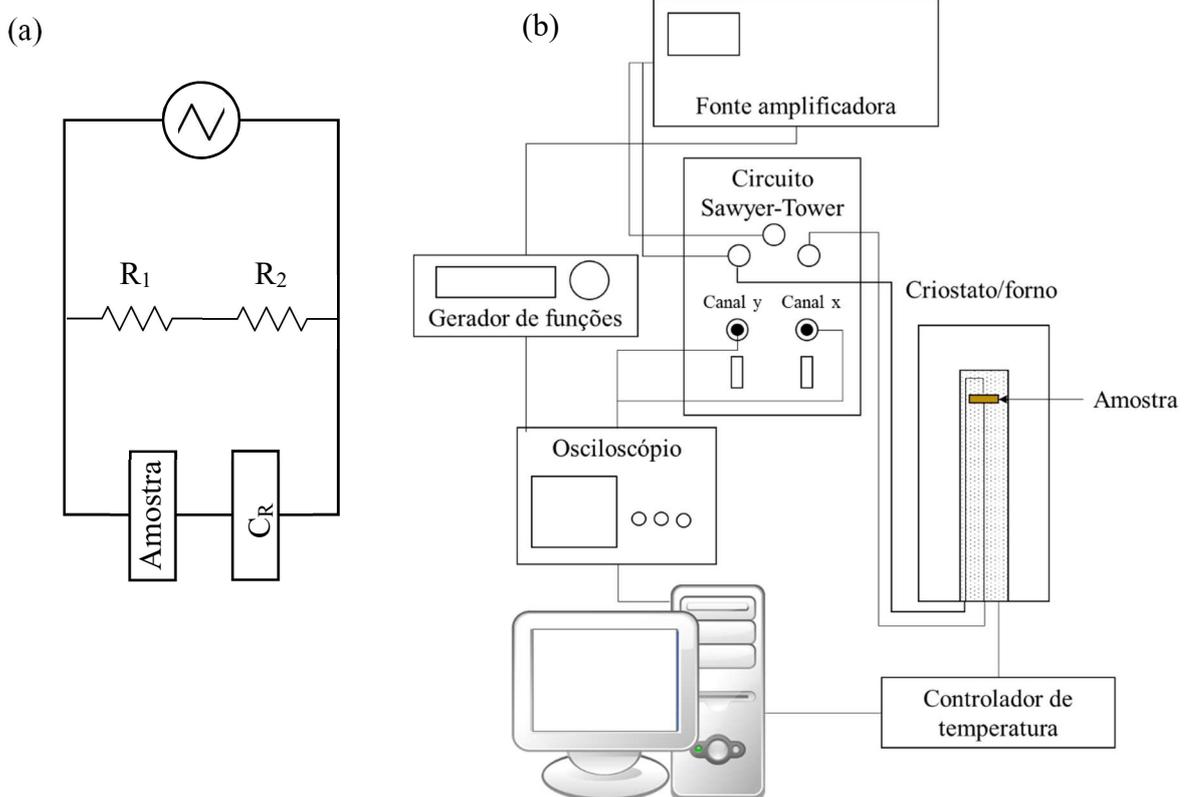
$$\epsilon'' = \frac{Gd}{\epsilon_0 \omega A} \quad 2$$

em que ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, d é a espessura da amostra, A representa a área dos eletrodos, ω é a frequência, B é a susceptância e G é a condutância. As frequências utilizadas foram 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz.

3.3.2 Medidas das curvas de polarização *versus* campo elétrico

Medidas de histerese ferroelétrica foram realizadas com o uso de um circuito Sawyer-Tower apresentado na Figura 15 (a). No circuito, o resistor R_1 tem valor de $11\text{M}\Omega$ e o resistor R_2 é chaveado em duas posições uma de $39\text{k}\Omega$ e a outra de $100\text{ k}\Omega$, obedecendo que $R_1 \gg R_2$. Já no ramo capacitivo, o capacitor ferroelétrico é a representação da amostra e o capacitor comum, C_R , também é chaveado entre os valores discretos $1\mu\text{C}$ e $11\mu\text{C}$, tal que $C_R \gg C_{\text{Amostra}}$. O circuito é alimentado por uma fonte alternada de alta tensão (conjunto gerador de funções + amplificador de tensão) como representado na Figura 15 (b). Nessa montagem foram utilizados os seguintes equipamentos: um gerador de função (marca HP, modelo 33120A) ligado a uma fonte amplificadora de tensão (marca Trek, modelo 610d); um osciloscópio (marca HP modelo 54645a); um circuito Sawyer-Tower; o criostato APD 340 com a amostra envolta em Apiezon® N (graxa condutora térmica e isolante elétrica para equipamentos em vácuo); e um microcomputador para coleta dos dados usando uma rotina desenvolvida no software HPVEE.

Figura 15 – (a) Circuito Sawyer-Tower e (b) aparato experimental para medida de curva de polarização vs. campo elétrico em função da temperatura.



Fonte: Elaborada pela autora.

Quando uma tensão $V_i(t)$ é aplicada no circuito, o osciloscópio mede uma tensão de saída $V_x(t)$ no resistor R_2 e uma tensão $V_y(t)$ no capacitor C_R . Assim, pode-se determinar as amplitudes do campo elétrico aplicado (E) e da polarização elétrica no capacitor ferroelétrico (P) a partir de:

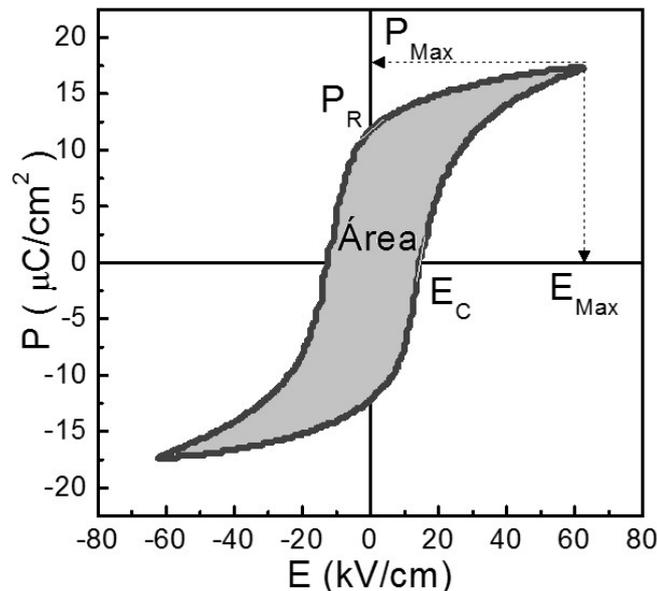
$$P = \frac{C_R V_y(t)}{A} \quad 3$$

$$E = \frac{(R_1 + R_2)V_x(t)}{R_2 d} \quad 4$$

em que d e A são a espessura e a área da amostra, respectivamente.

Um exemplo de histerese ferroelétrica com as marcações dos parâmetros característicos segue na Figura 16. Para a análise das curvas foi usado uma rotina em MatLab elaborada pelo Dr. Flávio P. Milton. A rotina consiste na centralização da curva e na determinação de polarização remanescente (P_R), o campo elétrico coercitivo (E_C), a polarização máxima atingida (P_{Max}) quando o campo elétrico é máximo (E_{Max}), e, também, a área da histerese. Todos esses parâmetros foram analisados em função da temperatura.

Figura 16 – Exemplo de histerese ferroelétrica da composição PCT40 a temperatura ambiente com representação de seus respectivos valores característicos de P_R , P_{Max} , E_C , E_{Max} e área.



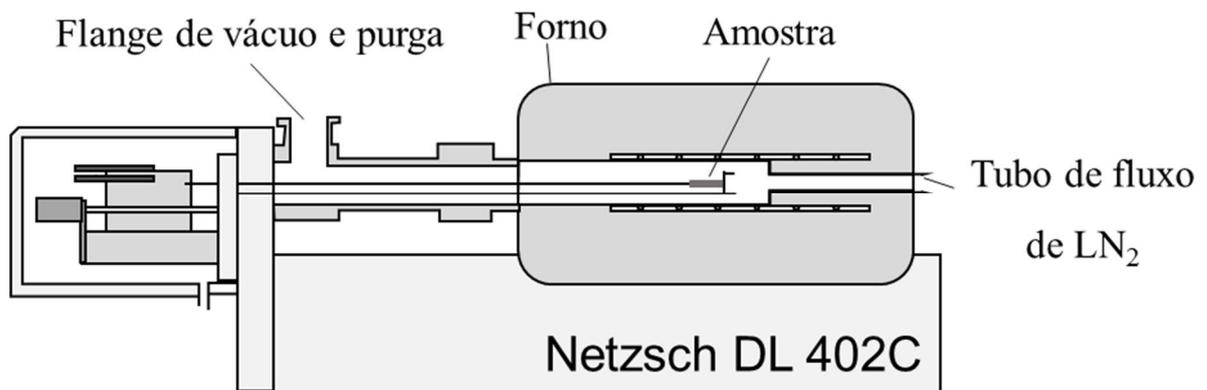
Fonte: Elaborada pela autora.

3.4 Caracterização da expansão térmica

Transições de fases do estado sólido resultam em instabilidades em coeficientes termodinâmicos (como elásticos, térmicos e outros) (56). Quando se trata das detecções de transições de fase do estado sólido (que, neste trabalho, foram subdivididas e chamadas de transições de simetria, transições cristalográficas ou transição de fases ferroelétricas), análises dilatométricas podem ser usadas para caracterizá-las, uma vez que diferentes fases resultam em diferentes coeficientes de expansão térmica ($\alpha = d(\Delta L/L_0)/dT$). Nas amostras do sistema PCT, as caracterizações da expansão térmica foram feitas no Grupo de Materiais Multifuncionais e Sensores da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), sob coordenação do Prof. Dr. Manuel Henrique Lente.

As medidas de expansão térmica foram realizadas em cerâmicas nas dimensões 1,5mm x 1,5mm x 9mm, em dilatômetro da marca Netzsch, modelo DL 402C, com vareta de sílica que opera entre 900 K e nitrogênio líquido. Todas as medidas foram com taxa de resfriamento de 5K/min. Uma representação esquemática deste equipamento está na Figura 17.

Figura 17 – Representação esquemática do dilatômetro da marca Netzsch modelo DL 402C, utilizado para as medidas de expansão térmica das cerâmicas de PCT.



Fonte: Elaborada pela autora.

3.5 Microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons

A análise estrutural das cerâmicas de $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) foi essencial neste trabalho. Priorizou-se o uso da técnica de TEM na obtenção de imagens da rede recíproca utilizando-se o modo difração de elétrons de área selecionada (*Selected Area Electron Diffraction* – SAED) e, principalmente, no modo difração de elétrons por ângulo convergente (*Convergent Beam Electron Diffraction* – CBED).

O microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL (modelo JEM 2100), com filamento de LaB_6 , operado em 200 kV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPEM, foi utilizado com mais frequência, principalmente pela possibilidade de inclinação da amostra de até 45° . O microscópio TEM JEOL (modelo 2100F), com canhão do tipo FEG também em 200 kV, também do LME, foi usado com o auxílio do pesquisador Dr. Jefferson Bettini, porém, em menor frequência, já que a abertura da peça polar deste último permite a inclinação do porta amostra de apenas de 20° , o que não se mostrou muito viável para os estudos deste trabalho. A preparação das amostras para microscopia foi feita no LME e está detalhada na seção a seguir.

Na busca das simetrias do sistema $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (imagens de SAED e CBED) foi principalmente aplicada em cerâmicas da composição PCT47,5, devido as seguintes justificativas: a simetria encontrada neste caso seria a mesma para todo o contorno morfotrópico de fases; a existência e o tipo de transição de fase ferro-ferroelétrica em baixa temperatura (no caso desta composição prevista para 280 K (54)); a transição de fase ferro-paraelétrica, em termos dos grupos espaciais da fase polar e da fase apolar; e, se há e qual seria a variação dos *tilts* dos octaedros de oxigênio com o aumento da temperatura como referência as composições do CMF.

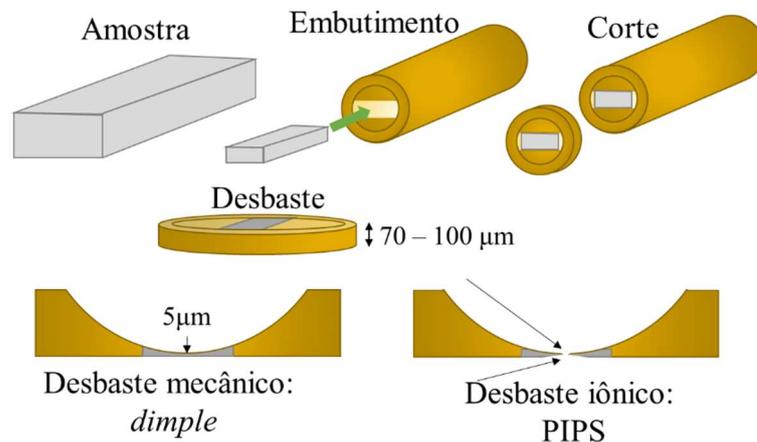
3.5.1 Preparação das amostras para TEM usando o método *cross section*

Um grande desafio na caracterização de cerâmicas policristalinas ferroelétricas por TEM é associado à preparação adequada das amostras. Em geral, o desafio é contornar os efeitos da relativa alta dureza dessas cerâmicas e as tensões mecânicas devido à deformação piezoelétrica, que geram trincas e/ou fraturas durante o polimento das amostras e problema de amorfização das regiões finas. Há quatro métodos principais de preparação de amostras cerâmicas para medidas de TEM (57, 58): FIB (*Focused Ion Beam*), ultramicrotomia, *Cross*

Section e Tripod. O método *Cross Section* é, até hoje, o mais usado para a preparação cerâmicas para TEM (59, 60) e foi esse o aplicado neste trabalho.

Na Figura 18 se ilustra, representativamente, as etapas adotadas para a preparação de amostra seguindo o método *Cross Section*. Este método consiste basicamente no embutimento da cerâmica em suporte de latão; seguido do corte de fatias de aproximadamente 500 μm , desbaste usando lixa d'água e polimento, usando pasta de diamante (entre 6 e 1 μm), até atingir-se entre 70 e 100 μm de espessura da fatia. Para fazer a calota foi usado o equipamento *Dimple Grinder* (Gatan modelo 656) e, para o desbaste iônico, foi usado o equipamento PIPS (*Precision Ion Polishing System* – Gatan).

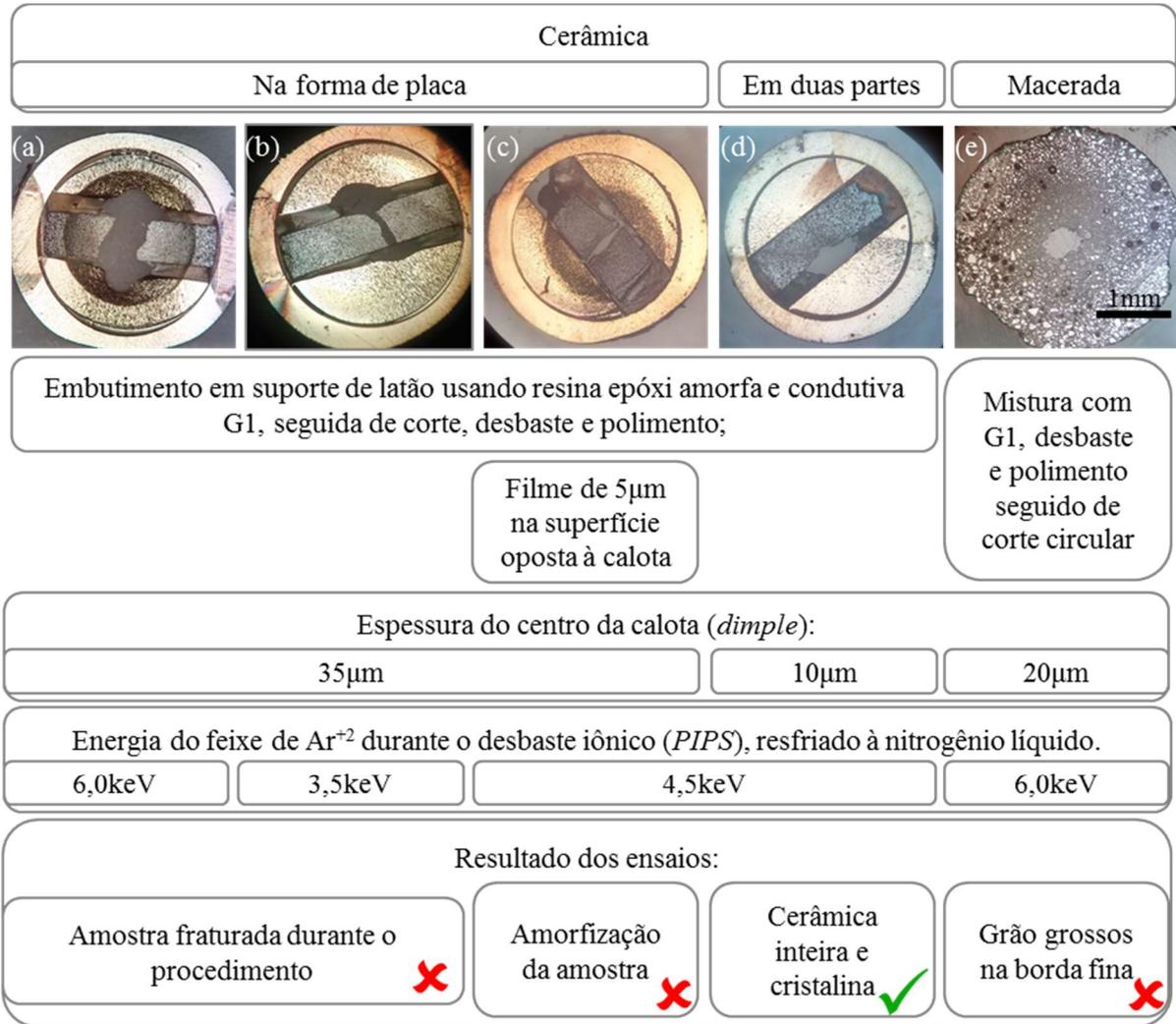
Figura 18 – Representação esquemática das etapas de preparação de amostra pelo método *Cross Section*.



Fonte: Elaborada pela autora.

Durante o procedimento de desbaste iônico por *PIPS* as amostras foram resfriadas com nitrogênio líquido para se evitar possíveis perdas de PbO devido ao aquecimento causado pelo desbaste com o feixe de Ar^{+2} . Como um dos fatores mais limitantes para a análise por TEM diz respeito a qualidade da transparência da amostra ao feixe de elétrons, a fim de se determinar o melhor caminho de preparação de cerâmicas de PCT, com tamanho de grão de $\sim 4 \mu\text{m}$, foram feitos desbastes em cinco diferentes condições/rotas descritas na Figura 19.

Figura 19 – Diagrama esquemático da otimização do processo de desbaste de amostra para TEM, usando o método *Cross Section*.



Fonte: Elaborada pela autora.

O primeiro desafio encontrado na preparação por qualquer uma das rotas anteriores era quanto a integridade mecânica da amostra após fazer a calota, afinal a espessura de 10µm equivale a pouco mais de 2 grãos e o que atrapalha a estabilidade mecânica no centro da calota, fraturando-a. Portanto houve uma escolha de manter o centro da calota em ~35 µm para evitar fratura no processo de polimento mecânico no *Dimple*, Figura 19 (a) e (b). Mesmo diminuindo a energia do feixe de argônio do PIPS, não foi possível produzir amostras finas no centro com resistência mecânica entre os grãos (as amostras partiram-se em diversos pedaços). Com esse resultado, buscando “segurar” os pedaços da cerâmica quando a mesma quebrasse no processo de polimento iônico, foi arquitetado um filme de epóxi G1 em uma das superfícies do disco. A calota foi feita, amostra c da Figura 19, resultando em relativamente grande quantidade de área fina. Porém, o filme de G1 prolongou o desbaste iônico de 3 h para até 20 h, o que provavelmente foi a causa da amorfização de toda a área fina. Tentou-se preparar uma amostra

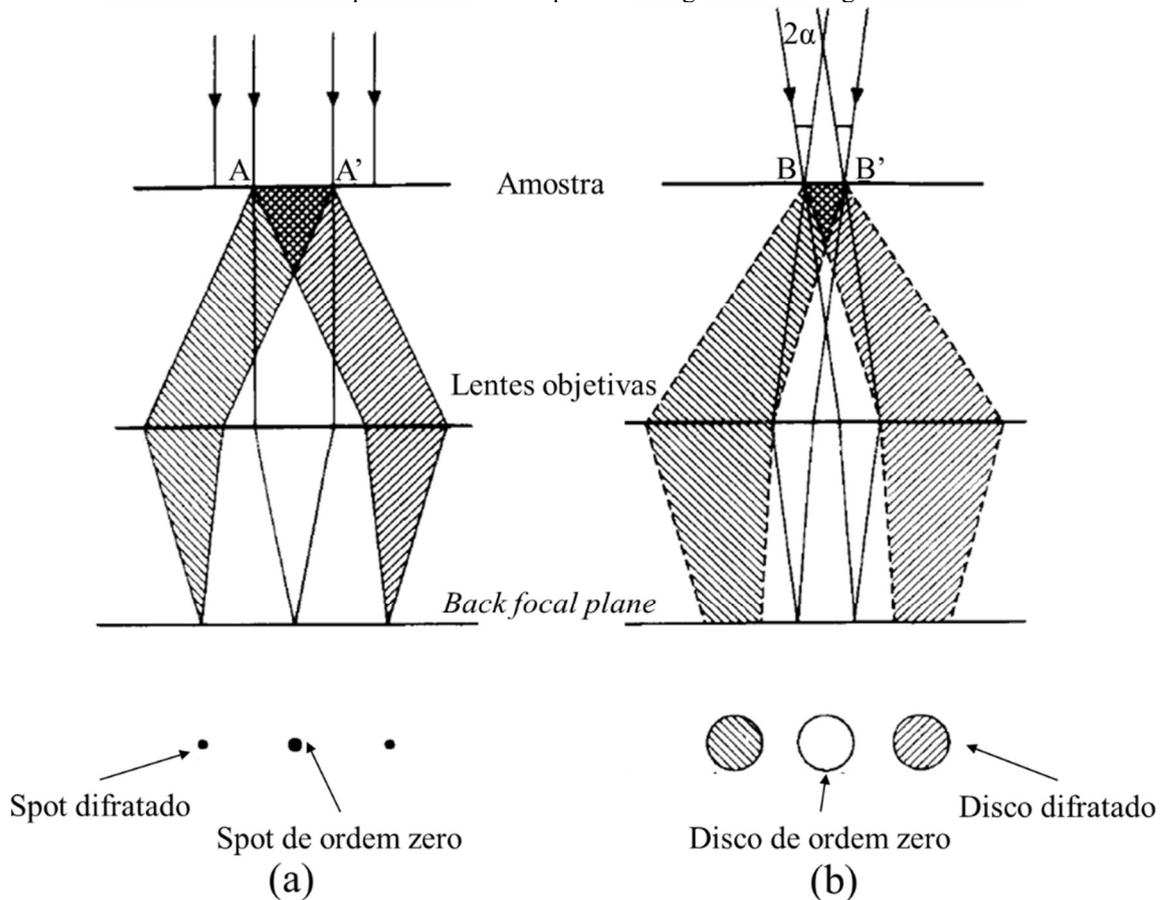
a partir do corpo cerâmico triturado e misturado com epóxi G1 (amostra (e) da Figura 19), buscando a saturação da solução G1+pó, para que quando furada a amostra, houvesse uma alta concentração de grãos na borda fina. Porém, como a epóxi foi mais desbastada do que a cerâmica triturada, os grãos na borda fina ainda ficaram grossos. Por último, já que de todos os procedimentos mostrados até aqui (Figura 19 (a), (b), (c) e (e)) o procedimento da amostra da Figura 19 (b) foi o que obteve uma amostra com qualidade mais próxima da necessária para caracterização por TEM, foram embutidas duas placas cerâmicas tal que a calota fosse feita exatamente na emenda entre essas placas, Figura 19 (d). Para diminuir o máximo possível a tensão mecânica causada pelos *dimple*, a calota foi feita na velocidade mais baixa e com a menor carga possível. Assim como nas rotas anteriores, no processo de desbaste iônico a epóxi furou antes da amostra e, com o aumento do furo, a amostra da borda ficou com área fina, cristalina e estável para a caracterização por TEM.

3.5.2 Técnicas de difração de elétrons e algumas convenções

Os métodos de difração de elétrons de área selecionada (*Selected Area Electron Diffraction – SAED*) e de difração de elétrons de ângulo convergente (*Convergent Beam Electron Diffraction – CBED*), que podem ser usados para a determinação da simetria cristalina de estruturas perovskitas por difração de elétrons, são discutidos nesta etapa. Para melhorar a compreensão das principais diferenças entre os métodos, na Figura 20 mostra-se o esquema de iluminação da amostra e da obtenção do perfil de difração para os dois casos (SAED e CBED). Para obter o perfil de CBED em TEM, o feixe de elétrons altamente convergente é focado em uma pequena área da amostra. Ao invés de pontos (*spots*) de difração (que são geralmente observados no *back focal plane* das lentes objetivas iluminadas por um feixe em paralelo na imagem de SAED), na imagem de CBED são produzidos discos de intensidade. Para o caso do perfil de SAED, a região de interesse é selecionada inserindo-se uma abertura no primeiro plano-imagem das lentes objetivas (chamada de abertura de área selecionada). No perfil de CBED o diâmetro do disco depende do ângulo de convergência do feixe (2α) e a área da qual se tira a informação de difração é aquela iluminada pelo feixe de elétrons (de 35 nm até 3 nm).

Figura 20 – Diagrama esquemático da formação de difração de elétrons (a) de área selecionada (SAED) e (b) de ângulo convergente (CBED). Em (a) a área AA' é selecionada por meio de uma abertura no primeiro plano

imagem da lente objetiva, enquanto que em (b) a área BB' é determinada pelo tamanho da *probe*. O diâmetro do disco em um perfil de CBED depende do ângulo de convergência 2α .



Fonte: Adaptada de Champness, 1987 (19).

Com essa compreensão básica das diferenças entre as coletas de dados de cada tipo de perfil de difração de elétrons por SEAD e CBED, nas próximas subseções descreve-se a metodologia de análise estrutural aplicada nas amostras cerâmicas de estrutura perovskita de $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$.

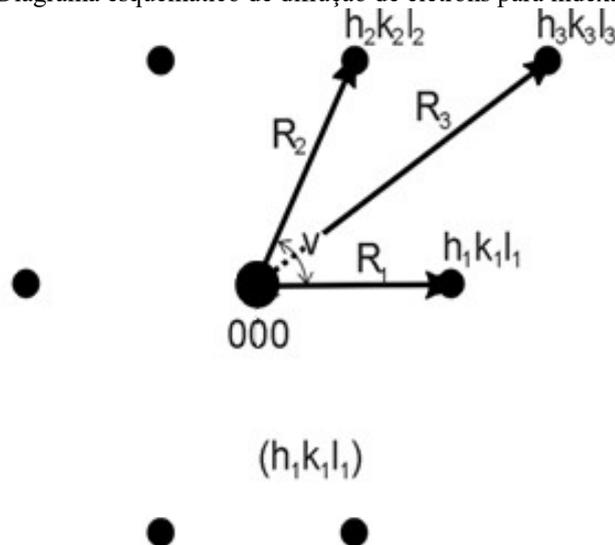
3.5.2.1 Difração de elétrons de área selecionada

No SEAD, todas as imagens de perfis de difração de elétrons são feitas em orientações exatas do eixo de zona do cristal. Um eixo de zona de um cristal é a direção em que há interseção de dois ou mais conjuntos de planos. Ao longo do eixo de zona do cristal é observado um conjunto de planos em orientação preferencial. Se há muitos planos próximos da orientação de Bragg, então são observadas reflexões de muitos planos diferentes. Para a determinação do eixo de zona a ser caracterizado foi usado o procedimento de indexação descrito a seguir.

A indexação inicial dos perfis de difração de elétrons foi feita, principalmente, para determinar os tipos das inclinações de *tilt* dos octaedros de oxigênio. Neste caso, a descrição deste método pode ser feita conhecendo previamente ou não as distâncias interplanares do cristal por meio análises dos perfis de DRX. Assim, procedeu-se indexação dos vetores \mathbf{g}_i 'sⁱ das reflexões mais intensas dos perfis de difração de elétrons (sem considerar, inicialmente, as reflexões extras) como exemplificado genericamente no esquema da Figura 21. Para essa análise os passos foram (9):

- 1º. Mediu-se as distâncias R_i e o ângulo entre eles;
- 2º. Calculou-se d_i ($d_i = 1/R_i$);
- 3º. Comparou-se com os valores de d tabelados para uma estrutura perovskita elementar, cujos parâmetros de rede foram refinados a partir dos perfis de difração de raios X;
- 4º. Conferiu-se se a soma $\mathbf{g}_{1,hkl} + \mathbf{g}_{2,hkl} = \mathbf{g}_{3,hkl}$;
- 5º. Definiu-se, finalmente o eixo de zona para a perovskita elementar (no caso de subíndice p nos parâmetros de rede) usando o produto vetorial: $\mathbf{g}_i \times \mathbf{g}_j = [\text{HKL}]_p$; e
- 6º. Por último, conferiu-se todos os \mathbf{g} satisfazem o produto escalar: $\mathbf{g} \cdot [\text{HKL}]_p = 0$, caso contrário, reiniciou-se o protocolo de análise para a eliminação de eventuais erros.

Figura 21 – Diagrama esquemático de difração de elétrons para indexação dos spots.



Fonte: Elaborada pela autora.

ⁱ Lembrando que o vetor \mathbf{g} de uma reflexão é normal ao plano $(h\ k\ l)$ correspondente e $|\mathbf{g}| = 1/d_{hkl}$.

Ao indexar-se as reflexões referentes a perovskita elementar dos perfis de difração de elétrons em diferentes eixos de zona, foi possível determinar-se o tamanho real da cela unitária e o eixo que apresenta distorção de *tilt*. Além disso, foi possível definir-se o tipo de *tilt* de acordo com o índice de Miller de cada reflexão, como discutido na seção 2.2.3, do Capítulo 2.

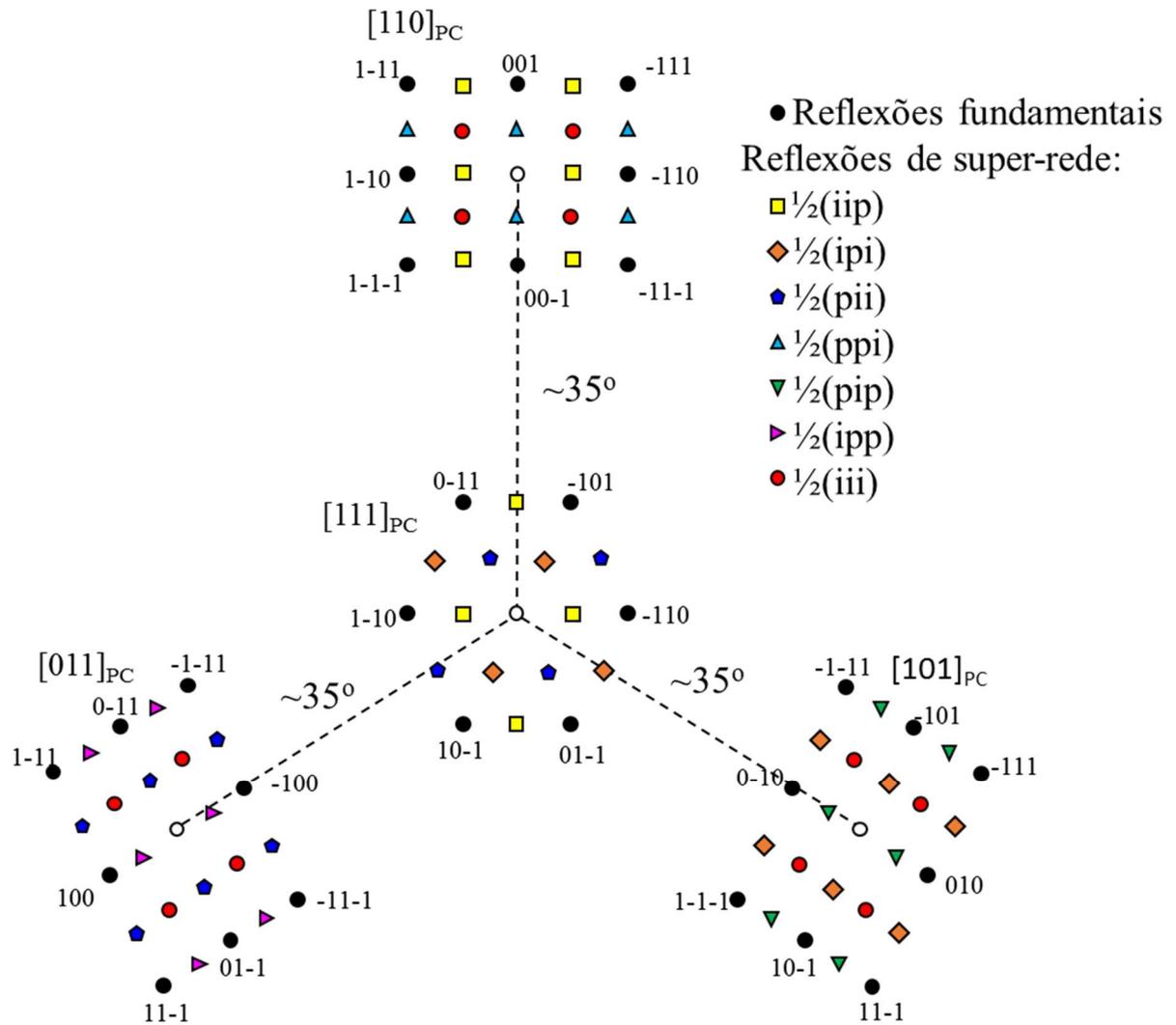
Com o conhecimento do tipo de distorção e os parâmetros de rede da cela unitária real da estrutura perovskita com relação a estrutura perovskita elementar, uma opção de procedimento foi repetir o processo de indexação explicado acima, considerando as reflexões extras. O objetivo, neste caso, foi analisar as ausências sistemáticas de reflexões para cada perfil de difração de elétrons, buscando encontrar condições de reflexão para os grupos espaciais com reflexões diferentes. Para esta etapa do trabalho, frequentemente, consultou-se as discussões e análises do trabalho de Howard e Stokes (61) (comentado na seção 2.2, do Capítulo 2, Fundamentos e Revisão Bibliográfica), assim como a Tabelas Internacionais de Cristalografia(15)

Uma vez que a dimensão da cela unitária da estrutura perovskita varia de acordo com os tipos de distorções (por exemplo: $Pbnm \rightarrow 2^{1/2} a_{PC} \times 2^{1/2} b_{PC} \times 2c_{PC}$; $R3m \rightarrow 2 a_{PC} \times 2 b_{PC} \times 2c_{PC}$), não é usual usar a cela unitária para análise da difração de elétrons, pois os índices de Miller variarão entre alguns dos grupos espaciais. Emprega-se, então, a cela pseudo-cúbica (correspondendo a perovskita elementar) como a cela unitária padrão para a análise de difração de elétrons, como proposto por Glazer (21, 22) e por Woodward e Reaney (23). Com essa escolha de cela unitária padrão, as reflexões correspondentes à perovskita ideal podem ser consideradas como reflexões fundamentais, enquanto as reflexões causadas pelas inclinações dos octaedros ou de deslocamento catiônico passam a ser reflexões de super-rede (muitas vezes conhecidas em microscopia como reflexões satélites). Lembrando que as reflexões de super-rede são expressas como números semi-inteiros, enquanto as reflexões fundamentais da perovskita elementar são sempre inteiros, como já discutido na seção 2.2, do Capítulo 2, Fundamentos e Revisão Bibliográfica.

De uma forma prática, os autores da Woodward e Reaney (23) propuseram o método “orientacional”, no qual a existência de *tilt* nos três eixos de $\langle 100 \rangle_p$ pode ser analisada pela detecção de reflexões de super-rede nos padrões difração de elétrons de área selecionada (SAED) tiradas em $\langle 111 \rangle_p$ e três $\langle 110 \rangle$, como mostrado na Figura 22. Essas reflexões fundamentais foram simuladas usando estruturas perovskitas de BaTiO₃ e SrTiO₃ no software JEMS (62). Com a ajuda desse método, pode-se indexar e analisar a presença (ou ausência) de reflexões de super-rede, causadas pelo deslocamento catiônico e por *tilt*, segundo os índices de

reflexões de super-rede observadas em perfis de SEAD, nas direções de baixos índices (e.g. $\langle 100 \rangle_p$, $\langle 110 \rangle_p$ e $\langle 111 \rangle_p$). Nos casos em que os diferentes tipos de difração exibiram uma única condição de reflexão, tais reflexões foram distinguíveis umas das outras apenas pelos perfis de SEAD. No entanto, muitas vezes, os perfis de CBED mostraram-se necessários para a distinção entre as opções de grupos espaciais.

Figura 22 – Relação entre perfis de SAED das direções $[111]_p$, $[110]_p$, $[101]_p$ e $[011]_p$. Índices com subscrito PC referem-se à cela unitária pseudo-cúbica correspondendo à estrutura perovskita elementar.



Fonte: Adaptada de Kishida e colaboradores (63).

Tabela 6 – Condições de reflexão para as redes de Bravais

Tipo de rede	Condições de reflexão*
Primitiva	Nenhuma
Face A centrada (A)	$k + l = 2n$
Face B centrada (B)	$h + l = 2n$
Face C centrada (C)	$h + k = 2n$
Corpo centrado (I)	$h + k + l = 2n$
Todas as faces centradas (F)	$h + k, h + l, k + l = 2n,$ (h, k, l todos pares ou todos ímpares)

* n é um número inteiro.

Fonte: Tanaka e colaboradores (17).

3.5.2.2 Difração de elétrons por ângulo convergente

Como discutido na seção 2.2, do Capítulo 2, Fundamentos e Revisão Bibliográfica, entre as vantagens do uso da técnica de CBED está a possibilidade de determinação da simetria do cristal (incluindo ponto de inversão) e, por esta razão, foi aplicada neste trabalho.

Para se determinar o grupo pontual de um sistema, geralmente é necessário se tomar vários perfis de CBED com o feixe de elétrons alinhado em diferentes eixos de zona, mas as vezes é também possível com apenas um, se o perfil for de alta simetria. Se a amostra é muito fina, apenas as condições cinemáticas prevalecem e os discos mostram um contraste uniforme. Em amostras relativamente (ou suficientemente) espessas, interações dinâmicas tornam-se relevantes, gerando contraste dentro dos discos. Contudo, são esses contrastes dinâmicos que trazem as informações do grupo espacial e do grupo pontual de simetria.

Como discutido na seção 2.1.1, do Capítulo 2 de Fundamentos e Revisão Bibliográfica, os detalhes da ZOLZ no perfil de CBED em um determinado eixo de zona indicam elementos de simetria de espelho e de rotação da simetria cristalina projetada naquele eixo de zona, enquanto HOLZ revela elementos de simetria em três dimensões. Além disso, lembrando que se pode verificar, neste caso, inequivocamente, a presença de centro de simetria, uma vez que em difração de elétrons dinâmica a lei de Friedel não se aplica.

Portanto, a análise estrutural das cerâmicas do sistema PCT, usando CBED, iniciou-se com a determinação do grupo pontual e do sistema cristalino, e, em seguida, definiu-se a rede de Bravais para, finalmente, identificar-se os elementos de simetria translacional. Determinou-se o grupo pontual (por se tratar de um material piezoelétrico, essa etapa isolada já auxilia na resolução do grupo espacial) com os seguintes passos:

- Obtenção de pelo menos três perfis de CBED com índices baixos (i.e. $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$) e os perfis em baixo comprimento de câmera e em alto comprimento de câmera (ou seja, WP e BP, respectivamente)
- Determinação da simetria do grupo de difração projetada, usando os detalhes de ZOLZ (imagem de CBED em BF);
- Determinação da simetria do grupo de difração, usando detalhes de HOLZ (WP);
- Determinação dos grupos de difração possíveis consistentes com as simetrias WP e de BF usando a (Tabela 3); e
- Determinação um grupo pontual consistente com todos os perfis de difração tirados, usando a Tabela 4 e os resultados de grupo de difração obtidos no passo anterior, seguindo o exemplo da Figura 3.

Finalmente, o grupo espacial foi analisado a partir de uma análise das linhas de ausência dinâmica, seguindo a tabela de Tanaka (64).

4 RESULTADOS

Para relacionar e validar os resultados quanto à determinação das simetrias e dos grupos espaciais do diagrama de fases do sistema $\text{PbTiO}_3\text{-CaTiO}_3$, e para a identificação de transições de fase (cristalinas e/ou polares), este capítulo de resultados está dividido em cinco seções. Na primeira seção são apresentadas as análises das mudanças observadas nos perfis de difração de raios X a temperatura ambiente e em função da temperatura para algumas composições de PCT. Dada a existência de algumas mudanças nos perfis de DRX ao variar temperatura e concentração de cálcio, na segunda seção é feita a análise de relação de subgrupos entre os grupos espaciais conhecidos para os compostos PbTiO_3 e CaTiO_3 e relação de subgrupos para os grupos espaciais propostos por Volkov e colaboradores (49). Essas relações foram usadas para a construção de um diagrama de fases com estado polar e grupo espacial do sistema PCT em função da concentração de cálcio e da temperatura. A terceira seção versa sobre a análise e determinação de possíveis transições de fase usando inicialmente a análise da permissividade elétrica em função da temperatura para diversas frequências, em que são discutidas tanto as tão conhecidas transições de fase paraelétrica-ferroelétrica quanto outras anomalias que certas composições de PCT apresentaram. Em seguida, a análise do caráter polar das fases foi feita a partir de curvas de polarização vs. campo elétrico aplicado na amostra e análise da expansão térmica desde altas temperaturas até temperaturas criogênicas, como uma analogia à variação do volume da cela unitária para contribuir nas determinações das transições de simetria. É apresentada, também, a relação do *strain* da expansão térmica com a polarização quadrática desde nanorregiões polares à domínios ferroelétricos das composições de PCT com transição ferroelétricas do tipo normal e do tipo difusa. Ao saber os diferentes comportamentos ferroelétricos para cada composição e intervalos de temperatura que cada fenômeno rege, a quarta seção busca finalmente responder questões acerca da simetria cristalina do sistema PCT em composição de CMF, principalmente quanto às distorções que esta simetria contém. Esta é a etapa em que técnicas diretas e indiretas de determinação de fase são correlacionadas para determinar quais são as distorções da estrutura perovskita estudada. Para isso foi usado SAED para determinar o sistema de *tilt* e foi usado CBED para determinar o grupo pontual e espacial. Para finalizar, a quinta seção resume os resultados obtidos em todas as seções com suas contribuições para a elucidação de verdadeiras relações entre a simetria da estrutura perovskita e suas propriedades, contribuindo, no caso com a elucidação do diagrama de fases do sistema PCT.

4.1 Análise de fases do sistema PCT por difração de raios X síncrotron

A Figura 23(a) e a Figura 23(b) apresentam os perfis de difração de raios X – DRX do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x = 0,35, 0,40, 0,425, 0,45, 0,475, 0,50$ e $0,55$ (PCT35, PCT40, PCT42,5, PCT45, PCT47,5, PCT50 e PCT55, respectivamente), obtidos com radiação síncrotron, à temperatura ambiente. A Figura 23(a) traz recortes dos picos principais da estrutura perovskita elementar para todas as composições, com exceção da PCT35. A indexação indicada refere-se à simetria tetragonal com grupo espacial $P4mm$ (ficha ICSD# 087455). Percebe-se que há o deslocamento de todos os picos para maiores ângulos com o aumento da concentração de Ca. Deslocamentos como esses são justificáveis por redução do volume da cela unitária. No caso, é esperado que a substituição de Pb^{+2} por Ca^{+2} provoque a diminuição do volume levando em consideração a diferença de raios iônicos (o do cálcio é aproximadamente 10% menor do que o do chumbo (11)). De fato, observa-se a redução do volume da cela unitária do $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ em função de x para toda a extensão de soluções sólidas desse sistema (44, 54). Para composições com $x = 0,425$ e $x = 0,45$, é mais perceptível um desdobramento de pico entre os referentes (001) e (100) da simetria tetragonal, e também nos picos (111) e entre (002) e (200). Esses novos picos reforçam a possibilidade de um contorno morfotrópico de fases (CMF) nessa faixa de concentrações. Ainda, indicam que o CMF se caracteriza ou pela coexistência de simetrias ou por uma única simetria intermediária, porém, mais distorcida do que aquelas das fases limítrofes. A partir de $x = 0,45$, baseando-se nos resultados por refinamento estrutural da ref.⁵⁵, pode-se inferir dos perfis de DRX que a estrutura apresente simetria ortorrômbica, com evolução (associada à redução do volume da cela unitária) até a composição $x = 0,50$, enquanto o perfil da PCT55 indica uma outra simetria com menor distorção considerando-se a relativamente alta sobreposição de picos, sendo esta mais difícil de ser distinguida da simetria cúbica e podendo ser tetragonal ou mesmo ortorrômbica.

Na Figura 23(b), mostra-se os perfis de DRX no intervalo $32^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$, com intensidades ampliadas e normalizadas levando-se em consideração a intensidade do pico (111) de cada composição. Nessa região podem ser observados picos de relativa baixa intensidade comumente associados às distorções de *tilt*. Contudo, como a intensidade do pico referente ao *tilt* do octaedro é sensível ao grau de distorção, o tempo de aquisição na coleta de dados pode ser insuficiente para a identificação desses picos se o grau de distorção for muito baixo. Por exemplo, no caso do sistema PCT55, o perfil de DRX foi medido usando-se apenas 1s por ponto, mas, foi suficiente para se identificar dois picos de super-rede referentes às distorções de *tilt* (marcados com asteriscos na Figura 23(b)). Esse tempo de aquisição teve que ser

gradualmente aumentado para que se observasse tais picos satélites, quanto menor era a concentração de cálcio. Contudo, mesmo o tempo de aquisição chegando a 15s por ponto para a composição PCT35, neste caso, os picos de *tilt* não foram identificados no perfil. Portanto, conclui-se que, à temperatura ambiente, a distorção de *tilt* do octaedro ocorre em algum grau em todas as estruturas das composições analisadas, como exceção da composição PCT35, podendo esta ser considerada como sem sistema de *tilt*.

Dessa análise preliminar dos perfis de DRX quanto às distorções por *tilt*, pode-se distinguir pelo menos quatro grupos de composições (entre as estudadas) segundo possível diferença entre a simetria cristalina:

- PCT35
- PCT40;
- PCT50, PCT47,5, PCT45 e PCT42,5; e
- PCT55

em que se espera que a intensidade e a quantidade de distorções por *tilt* aumente quando a concentração de cálcio é aumentada.

Considerando os parâmetros de rede $A_o = 5,4952(1) \text{ \AA}$, $B_o = 5,4894(1) \text{ \AA}$ e $C_o = 7,7609(1) \text{ \AA}$, encontrados por Estrada (52) ao aplicar o grupo espacial *Pbnm* para o refinamento estrutural, à temperatura ambiente, do sistema PCT47,5, pode-se inferir que os picos satélites, localizados em $\sim 34,23^\circ$ e em $32,59^\circ$ (Figura 23(b)) para essa composição, encontram-se as respectivas distâncias interplanares $d \sim 2,45 \text{ \AA}$ e $d \sim 2,34 \text{ \AA}$ e correspondem aos planos (120) e (103) desse grupo espacial. Como a matriz transformação do vetor de rede da simetria da perovskita elementar para *Pbnm* é dada por (10, 26):

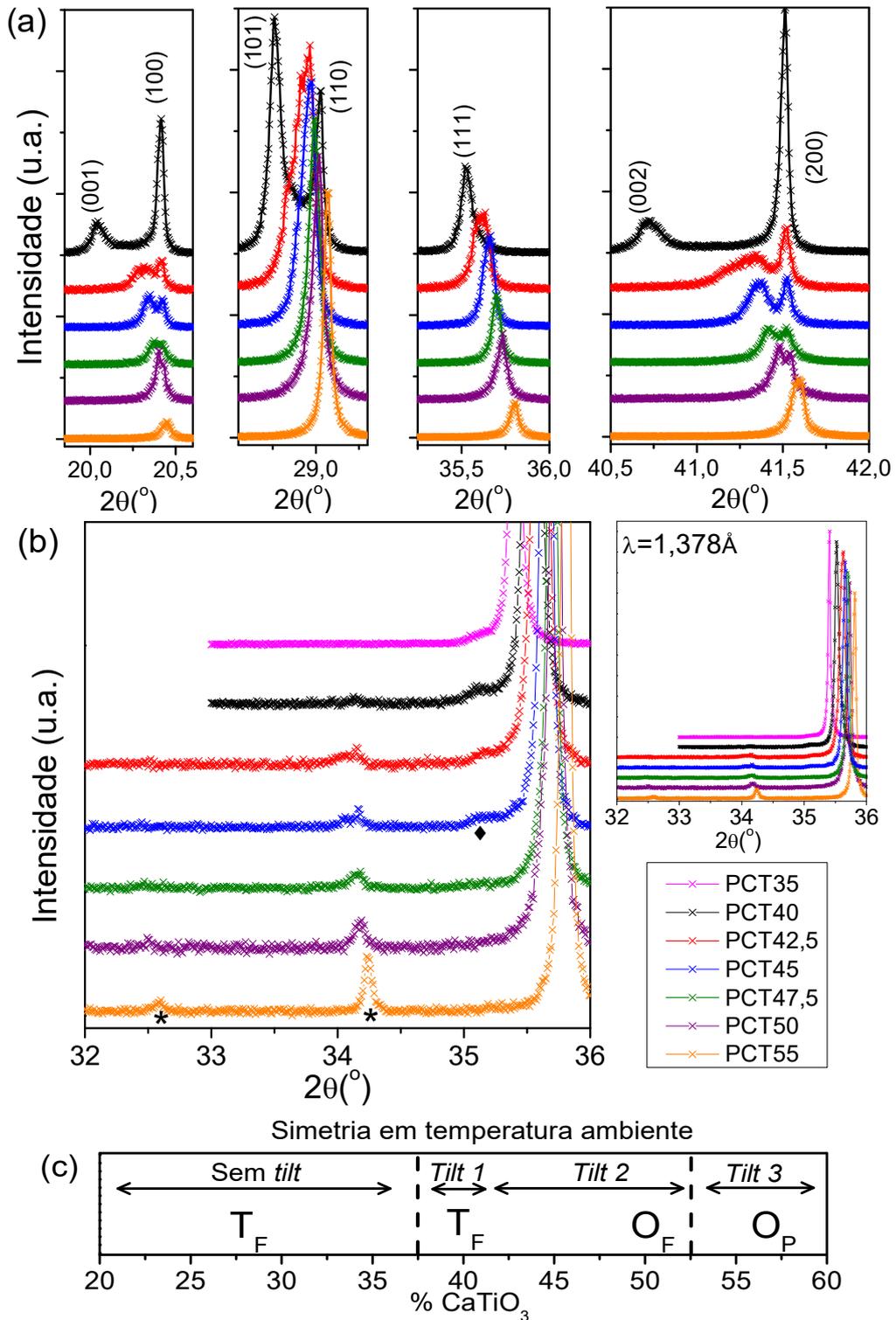
$$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \quad 5$$

esses planos são equivalentes, respectivamente, aos $\frac{1}{2}(-130)$ e $\frac{1}{2}(113)$ da perovskita pseudo-cúbica elementar. Então, correspondem às reflexões $\frac{1}{2}(iip)$, com $h \neq k$, e $\frac{1}{2}(iii)$, com $h \neq k \neq l$, ou seja, como discutido na seção 2.2, de *tilt* em fase e em antifase, respectivamente. Isso sinaliza para um sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ de *tilt* em antifase no caso de composições próximas de $x = 0,40$ (*tilt* 1) e uma coexistência de *tilt* em fase e em antifase, ou de mistura de *tilt*, para composições na região entre $0,425 \leq x \leq 0,50$ (*tilt* 2). Por último, um terceiro sistema de *tilt* (*tilt* 3) deve ser esperado para composições próximas e acima de $x = 0,55$, inclusive, por se tratar de material com simetria reconhecidamente de caráter apolar à temperatura ambiente(54).

Ainda para as composições PCT35, PCT40, PCT42,5 e PCT45 há um pico marcado com \blacklozenge . Considerando a perovskita elementar, para indexá-lo já com sua posição como $2\theta = 35,15^\circ$ ($d = 2,28 \text{ \AA}$), o índice referente a perovskita pseudo-cúbica é $\frac{1}{2} (023)_{PC}$, sendo este do tipo $\frac{1}{2}$ (ppi) considerado como uma reflexão *concert* devido ao deslocamento catiônico antiparalelo já conhecido para o CaTiO_3 (23).

Assim, na Figura 23(c) se apresenta uma proposta preliminar do contorno morfotrópico de fases do sistema PCT, à temperatura ambiente, quanto às mudanças de simetria da perovskita e quanto ao tipo de inclinações no octaedro de oxigênio. Nessa proposta, com o aumento de cálcio o sistema PCT sai de uma simetria tetragonal polar (indicada como T_F sem *tilt* na Figura 23(c)), passa para uma tetragonal polar com *tilt* ($T_F - \textit{tilt}$ 1), em seguida, ortorrômbica polar com *tilt* ($O_F - \textit{tilt}$ 2), e, finalmente, chega na simetria da fase limítrofe CaTiO_3 , que é ortorrômbica paraelétrica ($O_P - \textit{tilt}$ 3). Para cada combinação dessas simetrias e de *tilt*, se espera um grupo espacial diferente. Mesmo com as diversas propostas existentes para a região do contorno morfotrópico de fases do sistema PCT (43-48, 65), esta é a primeira vez que as fases do CFM são analisadas sob esses dois pontos de vista: (1) das mudanças de simetria e (2) do surgimento das inclinações ordenadas do octaedro de oxigênio. Mas do ponto de vista cristalográfico, seriam essas novas fases $T_F - \textit{tilt}$ 1 e $O_F - \textit{tilt}$ 2 possíveis de existir para o sistema PCT?

Figura 23 – Perfis de difração de raios X do pó de cerâmicas do sistema PCT, a temperatura ambiente, usando radiação síncrotron ($\lambda = 1,378\text{\AA}$), em intervalos de ângulo de difração: (a) referentes aos picos principais da estrutura perovskita primitiva (a indexação indicada é de uma estrutura primitiva do grupo espacial $P4mm$, ficha ICSD # 087455); (b) em que geralmente são observados os principais picos associados às distorções de *tilt* de octaedro de oxigênio. Os símbolos (*) e (♦) indicam picos identificados como reflexões de super-rede devido a *tilt* e de reflexão *concert*/deslocamento catiônico, respectivamente. Em (c) proposição de parte do diagrama de fases do sistema PCT, a temperatura ambiente, segundo a simetria e ocorrência de *tilt*. T refere-se a simetria tetragonal; O, ortorrômbica; e, os subíndices, F e P, ao estado polar da fase, ferroelétrico e paraelétrico, respectivamente.



Fonte: Elaborada pela autora.

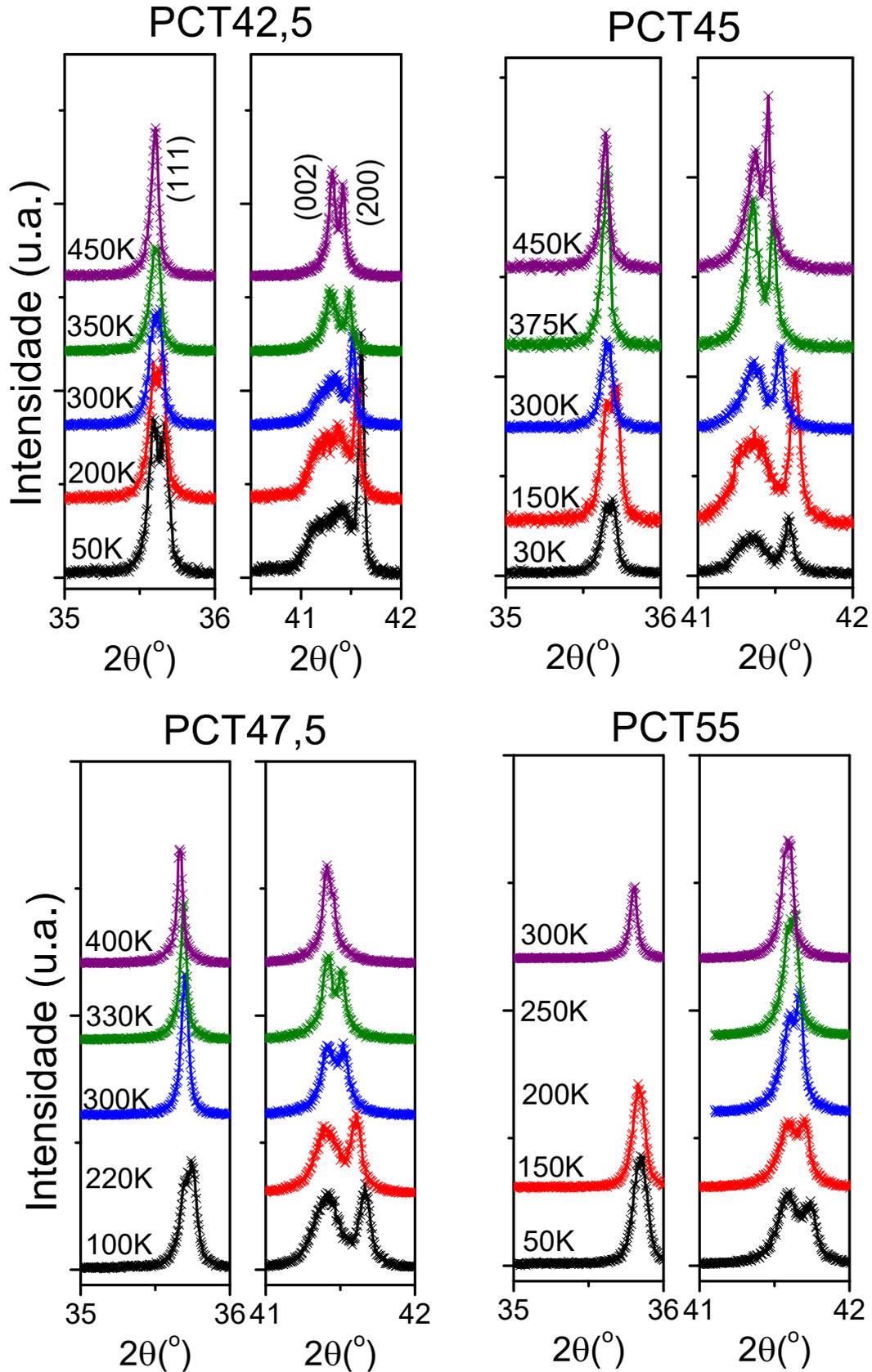
Para continuidade do estudo estrutural, segue-se com a análise qualitativa de mudanças na simetria das composições do CFM do sistema PCT a partir da caracterização por DRX síncrotron em função da temperatura. Na Figura 24 são apresentados os perfis de DRX para as composições PCT42,5 PCT45, PCT47,5 e PCT55, para diferentes temperaturas, nos intervalos dos picos (111) e (002) e (200). Pela limitação de tempo de ensaios no LNLS, como discutido na seção 3.2 do Capítulo 3, Materiais e Métodos, esses intervalos foram escolhidos por geralmente mostrarem diferenças no perfil dos picos mais sensíveis às transições de simetria na estrutura perovskita. A partir de uma análise qualitativa dos perfis de DRX em temperaturas abaixo da temperatura ambiente, verifica-se que os perfis do PCT42,5 e do PCT45 têm características que se mantêm distintas dos perfis das demais composições, ao revelar claramente o desdobramento de pico em (111). Nas composições PCT47,5 esse mesmo desdobramento parece ocorrer no perfil de 100 K. Tal desdobramento foi observado por Noheda e colaboradores (30) para o perfil de DRX da fase morfotrópica monoclinica do sistema PZT e PMN-PT e postulada como existente nos CMF de outros materiais (29). Mas, do ponto de vista cristalográfico, seria essa fase possível para o sistema PCT?

Ainda na Figura 24, observa-se que, para a composição PCT45, entre os perfis de 300 e 375 K, há uma inversão de intensidade entre os picos dos planos (002) e (200). Aparentemente de forma similar, essa inversão também é percebida entre os perfis acima da temperatura ambiente para o PCT42,5. Contudo, no caso do PCT 45, entre os perfis de 375 K e 450 K, os mesmos picos têm as intensidades invertidas novamente. Essa inversão, para a qual o pico do plano (200) fica mais intenso, é compatível com a que se espera ocorrer em uma transição de fase ortorrômbica para tetragonal. Inversão análoga ocorre também no perfil do PCT55, entre 150 K e 200 K (sendo essa temperatura já muito próxima da transição ferro-para-elétrica para esta composição (54)).

Do discutido acima, poderia se esperar que as fases do CMF das soluções sólidas $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$, em baixas temperaturas, parecem sofrer transições de simetria em um padrão mais complexo do que o sugerido por Eremkin e colaboradores (42) ou mesmo por Volkov e colaboradores (49)?

Neste trabalho, seguiu-se com a investigação de aspectos de análise estrutural que, embora não exaustiva e, principalmente, a temperatura ambiente quando do tratamento experimental, mostrou-se ser elucidativa para a determinação de simetrias de perovskitas distorcidas e para uma nova compreensão do sistema PCT. Assim, na próxima seção, seguem os resultados da análise das relações de subgrupo para esse sistema.

Figura 24 – Perfis de difração de raios X do pó de cerâmicas dos sistemas PCT42,5, PCT45, PCT47,5 e PCT55, em função da temperatura, usando radiação síncrotron ($\lambda = 1,378\text{\AA}$), em intervalos de ângulos de difração referentes aos picos principais da estrutura perovskita primitiva.



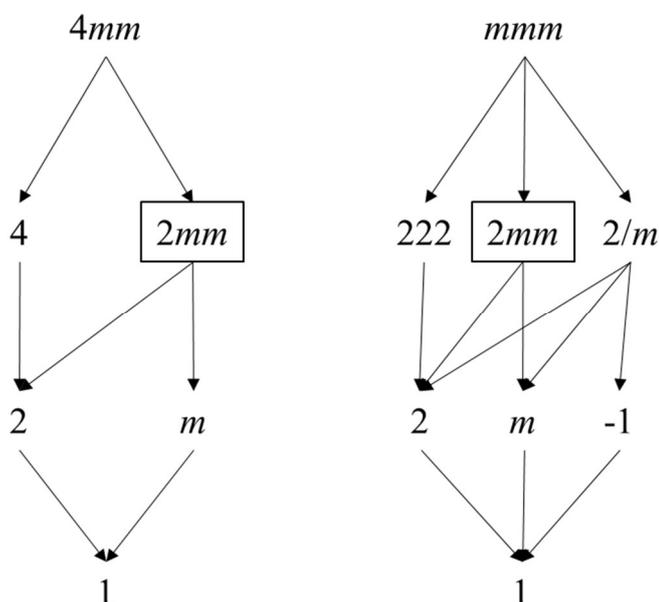
Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 Avaliação do diagrama de fases do sistema (Pb,Ca)TiO₃ quanto as relações de subgrupos

Sabe-se que uma relação estrutural implica em uma relação de simetria. Mudança de simetria ocorre em uma transição de fase com temperatura, ou quando uma força isotrópica é trocada por uma anisotrópica ou pela ação de um campo elétrico ou magnético. Quando parte da simetria da molécula ou do cristal é quebrada existe uma relação de grupo-subgrupo entre os grupos de simetria (14). No caso do sistema PCT, a substituição de forças a partir da substituição catiônica de Pb⁺² por Ca⁺² e as transições de fase com temperatura são fatores que levam a quebras de simetria cujas relações de subgrupo possíveis ainda precisam ser avaliadas.

Para começar a análise pelos grupos pontuais, a Figura 25 traz as duas relações de subgrupos possíveis, partindo-se das simetrias $4mm$ e mmm , observadas a temperatura ambiente no caso das fases limítrofes da solução sólida (PbTiO₃ e CaTiO₃, respectivamente), e com base no fluxograma da Figura 1 (Capítulo 2, Fundamentos e Revisão Bibliográfica). A ordem de ambos os grupos é 8. Os subgrupos pontuais 222 e $2/m$ não são polares e, portanto, podem ser descartados ao tratar-se da descrição de um grupo pontual polar. Nesse caso (de uma fase caracterizada como polar), o único subgrupo provável, do grupo mmm , seria o $2mm$, que, por sua vez, também é comum máximo ao grupo pontual $4mm$. O $2mm$ tem, como opções de subgrupos máximo (não isomórficos e polares), os grupos pontuais monoclinicos m e 2 , e, conseqüentemente, o grupo pontual triclinico 1 . Vale também lembrar, da Figura 1, que a relação de supergrupo mínimo dos grupos pontuais $4mm$ e mmm leva ao mesmo grupo pontual $4/mmm$ (tetragonal) e, em seguida ao $m-3m$ (cúbico). Portanto, o $2mm$ é o grupo pontual de simetria esperado para as fases intermediárias da solução sólida PCT.

Figura 25 – Fluxogramas para as duas possíveis relações de grupo-subgrupo do sistema PCT, partindo-se dos grupos pontuais $4mm$ (polar) e mmm (apolar) referentes aos de temperatura ambiente das fases límítrofes $PbTiO_3$ e $CaTiO_3$, respectivamente. Destaca-se, entre os subgrupos, o $2mm$, como sendo o único comum e possível de assumir uma simetria de carácter polar.



Fonte: Elaborada pela autora.

Por outro lado, a relação de subgrupos comuns aos grupos espaciais $P4mm$ (#99) e $Pm-3m$ (#221), da fase $PbTiO_3$, e $Pnma$ (#64), $I4/mcm$ (#140) e $Pm-3m$ (#221), da fase $CaTiO_3$ foram obtidas usando-se o software livre COMMONSUBSⁱ (66), encontrado na página da web do Servidor Cristalográfico Bilbao (67). Os seis subgrupos comuns resultantes dessa análise estão listados na Tabela 7. Para cada um dos grupos espaciais, as informações descritas no trabalho de Stokes e colaboradores (26) acerca dos possíveis sistemas de *tilt* a direção em que o cátion Ti^{+4} pode se mover, considerando a cela pseudo-cúbica e os vetores da cela também com relação a cela pseudo-cúbica, estão reproduzidas na Tabela 7, obtidas do trabalho de Stokes e colaboradores (26)). O que muda de um sistema de *tilt* para outro, de mesmo grupo espacial, é a origem da rede e, por consequência, as posições de Wyckoff de cada elemento na cela.

ⁱ O software COMMONSUBS fornece os subgrupos comuns aos grupos espaciais quando inseridos os seguintes dados: números dos grupos espaciais, respectivos números de fórmula em uma cela unitária elementar e índice k máximo (que se refere ao número máximo de celas comuns no subgrupo).

Tabela 7 – Relação de subgrupos comuns aos grupos espaciais $P4mm$, $Pnma$, $I4/mcm$ e $Pm-3m$, obtida pelo programa COMMONSUBS (66).

Grupo espacial	# de referência na Tabela de cristalografia	Grupo pontual	Sistema de <i>tilt</i>	Direção de deslocamento do sítio B	Vetores da rede
Pna2₁	33	2mm	$a^-a^-c^+$	(001) _{PC}	(110)(-110)(200)
Pmc2₁	26	2mm	$a^-a^-c^+$ $a^0a^0c^+$	(110) _{PC} (110) _{PC}	(002)(1-10)(110) (001)(1-10)(110)
Pc	7	m	$a^-a^-c^+$	(-111) _{PC}	(1-10)(110)(002)
Pm	6	m	$a^-b^-c^+$ $a^0a^0c^+$ $a^0b^0c^0$	(110) _{PC} (110) _{PC} (110) _{PC}	(-110)(002)(110) (-110)(001)(110) (010)(001)(100)
P2₁	4	2	$a^-b^-c^+$	(001) _{PC}	(-110)(002)(110)
P1	1	1	$a^-b^-c^-$ $a^+b^+c^+$ $a^0b^0c^+$ $a^0b^0c^0$	(111) _{PC} (111) _{PC} (111) _{PC} (111) _{PC}	(101)(110)(-110) (111)(11-1)(-111) (001)(1-10)(110) (100)(010)(001)
Dados dos grupos espaciais					
P4mm	99	4mm	$a^0a^0a^0$	(001) _{PC}	(100)(010)(001)
Pbnm	62	mmm	$a^-a^-c^+$		(110)(-110)(002)
I4/mcm	140	4/mmm	$a^0a^0c^-$		(110)(-110)(002)
Pm-3m	221	<i>m-3m</i>	$a^0a^0a^0$		(100)(010)(001)

Fonte: elaborada pela autora.

Não é coincidência que os grupos espaciais, da relação de subgrupo apresentada na Tabela 7, têm os mesmos grupos pontuais daqueles apresentados da relação mostrada na Figura 25. Particularmente, na Tabela 7 se destacam, como candidatos potenciais para representar os grupos espaciais de fases polares com distorções de *tilt*, os grupos espaciais ortorrômbicos $Pna2_1$ e $Pmc2_1$. De fato, o $Pna2_1$ foi sugerido por Volkov e colaboradores (49) para fases de baixas temperaturas na região do CMF do diagrama de fases do sistema PCT. Contudo, entre as opções de subgrupos comuns aos grupos espaciais das fases limítrofes (Tabela 7), não há grupo espacial tetragonal com sistema de *tilt*, como hipoteticamente sugerido para composições no entorno da PCT40, Figura 23(c). Então, pelo software COMMONSUBS(66), buscou-se novamente algum subgrupo comum, mas, no caso, aos grupo espaciais $P4mm$ (#99) e $Pna2_1$ (#33) e $Pmc2_1$ (#26). Contudo, nenhum grupo espacial tetragonal foi encontrado para essa relação. Portanto, seria possível que ao invés de uma simetria tetragonal com *tilt*, nas composições do entorno de $x = 0,40$ e à temperatura ambiente (estendendo-se para mais altas concentrações em baixas temperaturas), caracterize-se outra simetria, porém mais distorcida que a das composições $0,425 \leq x \leq 0,50$ (simetria indicada como ortorrômbica, $O_F\text{-}tilt2$, na Figura 23 (c))? Tendo em vista os desdobramentos de picos (002) e (200) observados nos perfis de DRX do PCT40, a resposta para esta pergunta é: não. Este

desdobramento e as demais características do perfil (exceção do surgimento de pico de *tilt*) são os mesmos de compostos com simetria tetragonal ($P4mm$) (38, 44).

No caso da busca por subgrupos máximos utilizando o software MAXSUBⁱ (66) do $P4mm$ (#99), o resultado está na Tabela 8. Alguns dos grupos espaciais, caso do $Pmm2$ e do $Cmm2$, não foram ainda testados ou discutidos, nem mesmo no trabalho de Stokes e colaboradores (26), como possíveis para a estrutura perovskita distorcida. Então, escolheu-se não incluí-los na continuidade da análise. Os grupos espaciais da Tabela 8, subgrupos máximos do $P4mm$, podem todos representar a simetria de algumas composições em certos intervalos de temperatura do sistema PCT. Duas opções de grupo espacial apresentam sistema de *tilt* que podem ser considerados como intermediários aos sistemas $a^0a^0a^0$ e $a^-a^-c^+$, sendo estes os $P4bm$ e $I4cm$. Particularmente, os grupos espaciais $I4cm$ e $P4bm$ já foram sugeridos por Volkov e colaboradores (49) como os esperados de subgrupo máximo do $P4mm$ desse sistema. Ainda, a hipótese de que seja o grupo espacial $I4cm$ corrobora com o que foi sugerido na análise dos perfis de DRX da Figura 23(c). A observação de reflexões de índice $\frac{1}{2}$ (iii) para o PCT com $\sim 0,40$ indicou a existência de *tilt* em antifase, que o uma distorção existente nesse grupo espacial. Ademais, quaisquer que sejam os subgrupos máximos, entre os de grupo pontual $4mm$, as fases transicionam para supergrupos comuns aos grupos espaciais das fases limítrofes $PbTiO_3$ e $CaTiO_3$.

Tabela 8 – Relação de subgrupo máximo para o grupo espacial $P4mm$.

Grupo espacial	# de referência na Tabela de Cristalografia(15)	Grupo pontual	Sistema de <i>tilt</i>	Direção de deslocamento do sítio B	Vetores da rede
$Pmm2$	25	$2mm$	--	--	--
$Cmm2$	35	$2mm$	--	--	--
$P4$	75	4	--	--	--
$P4bm$	100	$4mm$	$a^0a^0c^+$	(001) _{PC}	(110)(-110)(001)
$P4_2cm$	101	$4mm$	--	--	--
$P4cc$	103	$4mm$	--	--	--
$P4_2mc$	105	$4mm$	$a^+a^+c^-$	(001) _{PC}	(200)(020)(002)
$I4mm$	107	$4mm$	$a^+a^+c^0$	(001) _{PC}	(200)(020)(002)
$I4cm$	108	$4mm$	$a^0a^0c^-$	(001) _{PC}	(110)(1-10)(002)

Fonte: Elaborada pela autora.

ⁱ MAXSUB: o software fornece uma lista de subgrupos máximos para cada grupo especial. Também informa o número e o símbolo de cada subgrupo assim como seu índice e a matriz transformação que relaciona a base de um grupo para aquele subgrupo.

Vale acrescentar que, com o programa Wycksplitⁱ (66), também encontrado pelo servidor Bilbao (67), pode se determinar os detalhes das posições atômicas dos grupos espaciais. Para tanto, os dados necessários são os subgrupos de interesse deste trabalho (*I4cm* e/ou *Pna2₁* e/ou *Pmc2₁*), o vetor de rede para a transformação da base e o deslocamento da origem. A maioria dessas informações está mostrada no trabalho de Stokes e colaboradores (26), ou ainda na Tabelas Internacionais de Cristalografia (15).

4.3 Determinação de transição de fases e análise de transformação de simetria por técnicas indiretas

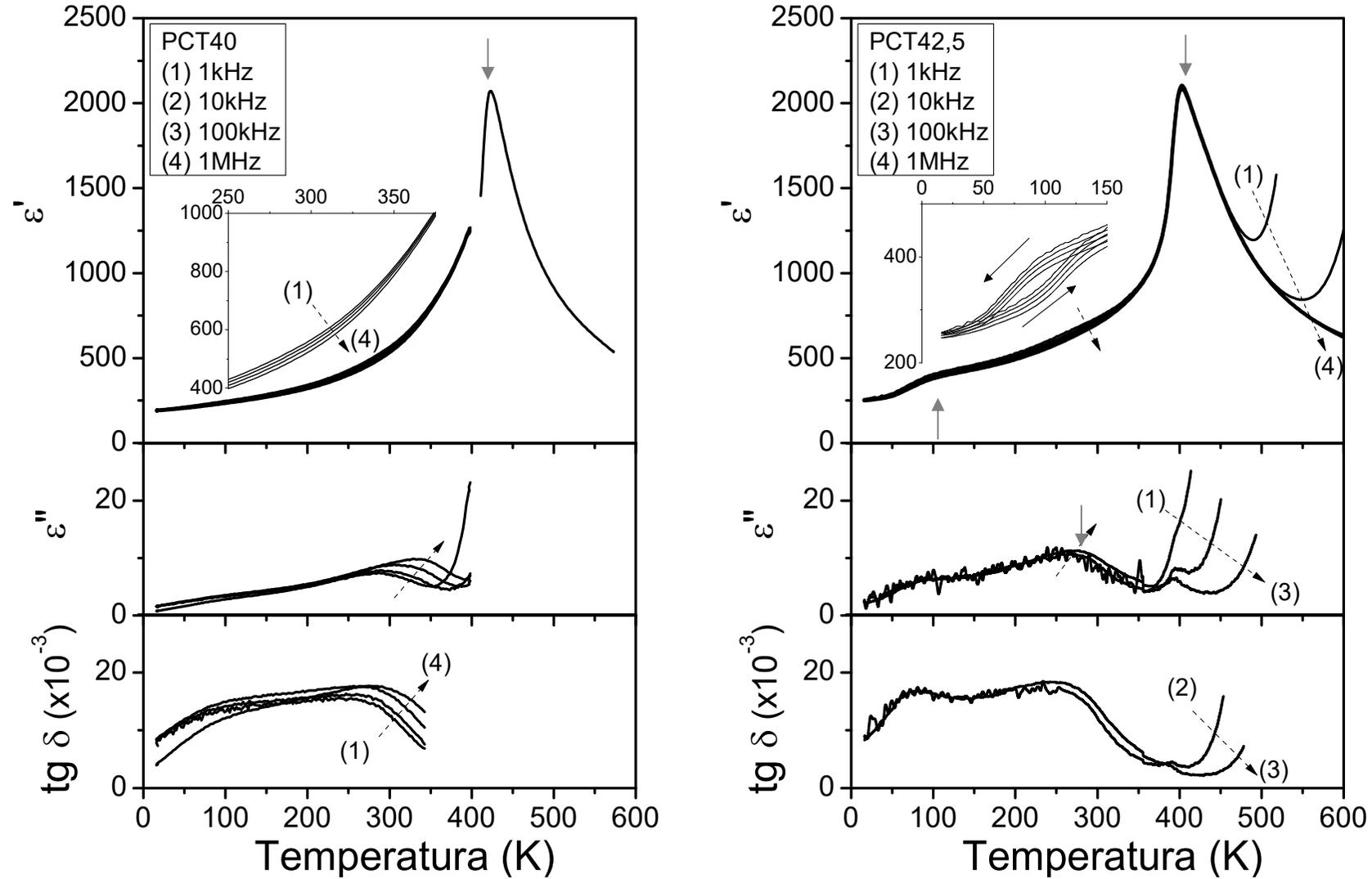
Uma vez que já se sabe da possibilidade da existência de diversas fases ferroelétricas no sistema PCT, a caracterização das propriedades sensíveis à simetria e ao estado polar em função da temperatura pode beneficiar o levantamento de possíveis transições de fases e apoiar a tarefa de determinação do grupo pontual e espacial dessas fases. Então, nesta seção seguem os resultados e discussões sob o ponto de vista das propriedades dielétricas e ferroelétricas em função da temperatura, como também de expansão térmica das composições do contorno morfotrópico de fases do PCT.

4.3.1 Propriedades dielétricas em função da temperatura

Todas as composições do sistema PCT deste trabalho foram caracterizadas por impedanciometria complexa em função da temperatura e em frequências entre 1 kHz e 1 MHz. A dependência da permissividade elétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), em diversas frequências e em função da temperatura, segue na Figura 26 para as composições da região do CMF, PCT40, 42,5, 45, 47,5 50 e 55. Desses resultados, os do PCT47,5, PCT50 e PCT55 foram reproduzidos da dissertação de mestrado de Estrada (54). As curvas de ϵ' vs. T e ϵ'' vs. T do PCT40, PCT42,5, PCT45 e PCT47,5 apresentaram, além dos picos característicos de transição de fase paraelétrica-ferroelétrica, outras anomalias representadas, por exemplo, um “ombro” em ϵ' ou mesmo por picos mais intensos em ϵ'' . Os valores estimados para as temperaturas em que ocorrem as anomalias ϵ' e ϵ'' vs. T , incluindo os das transições ferro-paraelétricas, seguem na Tabela 9, para todas as composições analisadas.

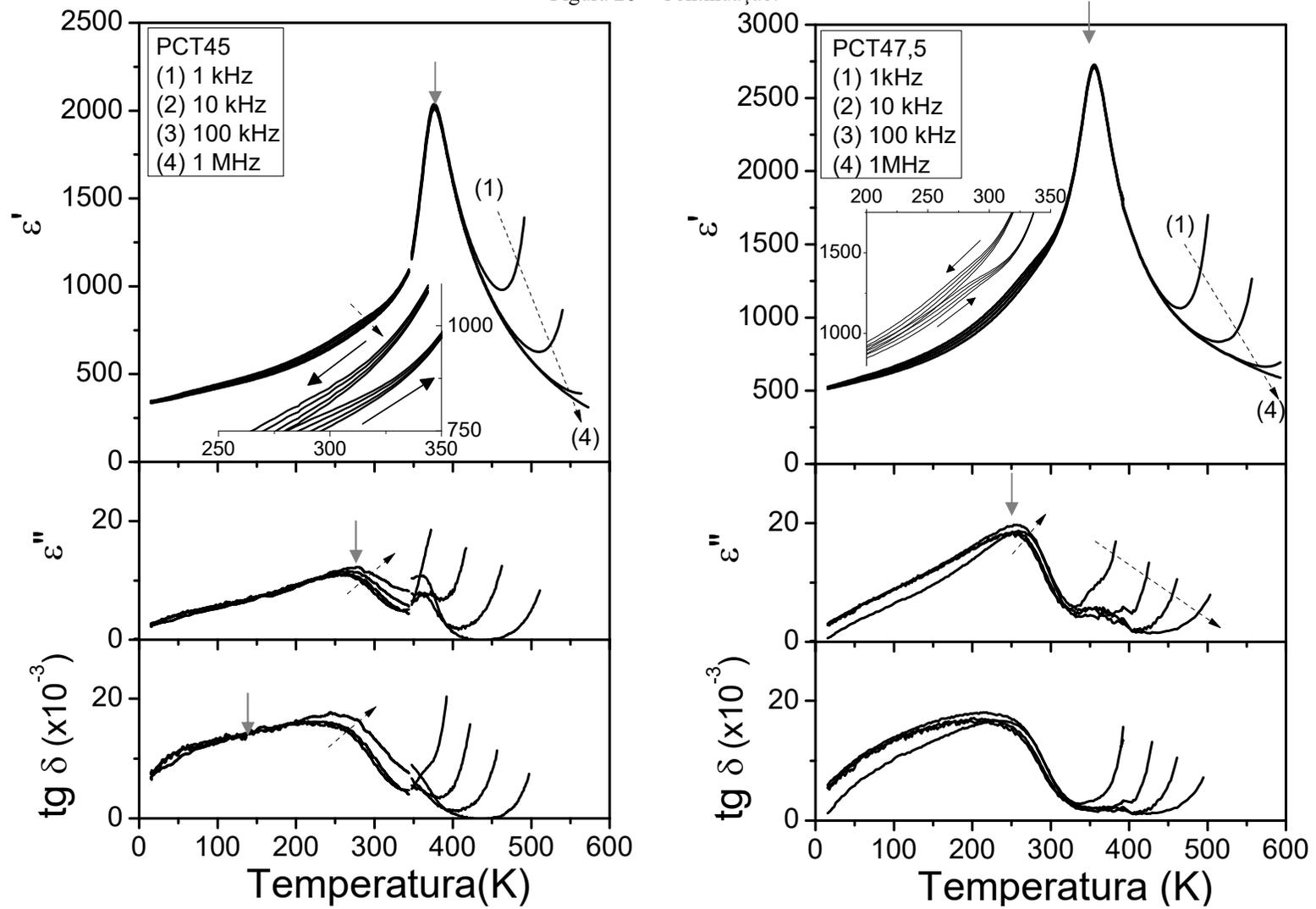
ⁱ O software WYCKSPLIT calcula a divisão da posição de Wyckoff quando a simetria é reduzida de um dado grupo genérico G por um grupo genérico H que é subgrupo de G.

Figura 26 – Dependência da permissividade elétrica (parte real, ϵ' , e imaginária, ϵ'') com a temperatura (resfriamento) sob diferentes frequências para cerâmicas das composições: PCT40, PCT42,5, PCT45, PCT47,5, PCT50 e PCT55. Os gráficos das composições PCT47,5, PCT50 e PCT55 foram reproduzidos de Estrada (52).



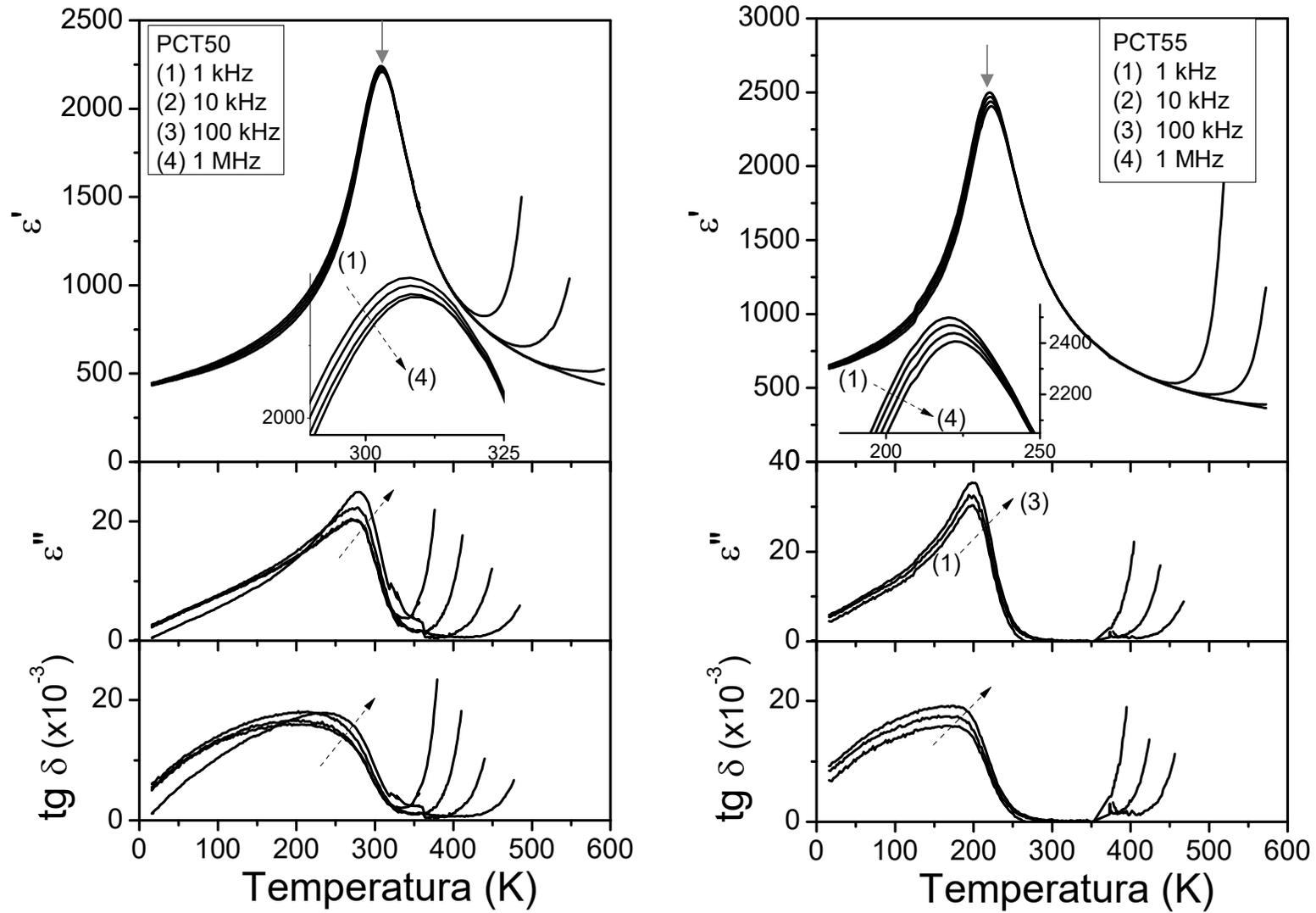
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 26 – Continuação.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 26 – Continuação.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 9 – Temperaturas de anomalias, obtidas a partir das curvas da parte real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura, em 1 MHz, no resfriamento, apresentadas na Figura 26. No caso das temperaturas entre parênteses são de anomalias observadas na parte imaginária em uma temperatura diferente da anomalia observada na parte real (fora dos parênteses).

Composições	Temperatura de anomalias (K)		
PCT40	110	304	423
PCT42,5	100	280	403
PCT45	130	270	377
PCT47,5		255	353
PCT50			312(277)
PCT55			220(199)

Fonte: Elaborada pela autora.

A análise do comportamento das propriedades dielétricas nas temperaturas de transição de fase ferro-paraelétrica, utilizando algum modelo fenomenológico, pode revelar importantes características do estado polar da fase. Neste trabalho, utilizou-se a equação Santos-Eiras (68), dada por:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_M}{1 + \left(\frac{T-T_M}{\Delta}\right)^\xi} \quad 6$$

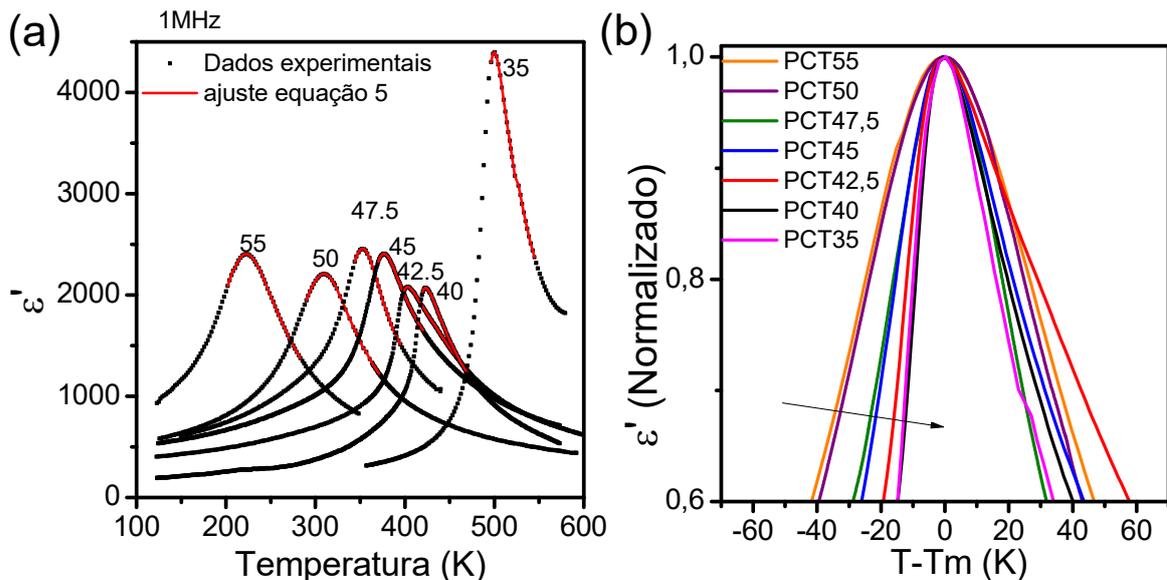
em que ε'_M é o valor de máxima permissividade elétrica; T_M é a temperatura de máxima permissividade elétrica; ξ pode ser considerado como um parâmetro que indica o caráter da transição de fase ferroelétrica (normal ou difusa); e Δ é um parâmetro que está relacionado com a largura da curva ε' vs T , podendo também ser utilizado como um parâmetro que indica o grau de difusividade da transição de fase e possui unidade de temperatura. Além da experiência bem-sucedida em utilizar a equação 6 nos sistemas estudados no grupo de pesquisa deste trabalho, esse modelo fenomenológico tem sido apontado como sensível para modelar os picos de transição ferro-paraelétrica de composições de CMF (69).

Quando a transição de fase do material é do tipo difusa (o que geralmente ocorre em transições de fase de materiais ferroelétricos relaxores), o parâmetro ξ da equação 6 tende ao seu valor máximo, 2 (68). No caso de um material ferroelétrico “normal”, a equação Santos-Eiras se transforma na de Curie-Weiss (20) ficando $\xi = 1$ (seu mínimo valor) e Δ representando a constante de Curie.

Na Figura 27 (a) estão representadas as curvas de ε' vs. T experimentais (em 1 MHz e durante o resfriamento) e ajustadas pela equação 6, incluindo, como referência de ferroelétrico normal, a de cerâmica da composição PCT35 (52). Em algumas composições, caso

do PCT55, foi possível manter a qualidade do ajuste até mesmo a 20 K abaixo da T_M^i . Porém, para o caso de menores concentrações de Ca, o ajuste não convergiu para mais de 4 K abaixo de T_M . Na Figura 27(b), em que se representam as curvas dielétricas normalizadas, percebe-se que, para temperaturas abaixo da transição de fase ferroelétrica ($T-T_M < 0$), o comportamento difuso da transição diminui com a redução da concentração de cálcio (indicado com uma seta no sentido da diminuição da difusividade), ficando muito próximo entre as concentrações de 35 e 40% em mol de Ca. As composições com as maiores concentrações de cálcio claramente apresentam picos simétricos, o que explica a boa convergência do ajuste mesmo para $T \ll T_M$. Sob este ponto de vista, composições com $x \leq 0,425$ começam a destacar o comportamento não simétrico do pico de transição de fases, indicando um *crossover* de simétrico para não simétrico, quando se reduz a concentração de cálcio no PCT.

Figura 27 – (a) Curvas da permissividade elétrica real (experimentais e ajustadas pela equação 6)) em função da temperatura, para frequência de 1 MHz, para cerâmicas do sistema PCT; e (b) curvas experimentais normalizadas de ϵ' vs. $T-T_M$. A curva ϵ' vs. T de cerâmica PCT35⁵⁴ foi adicionada como referência.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste das curvas ϵ' vs. T com a equação de Santos-Eiras (Equação 6) seguem, em função da concentração de cálcio (x), na Figura 28. A região demarcada pela cor cinza é sugerida como as de composições que pertencem ao contorno morfotrópico de fases. Percebe-se que, para essas composições, as diferenças observadas entre os valores dos parâmetros são significativas. Como já era esperado para dopagens de PbTiO_3

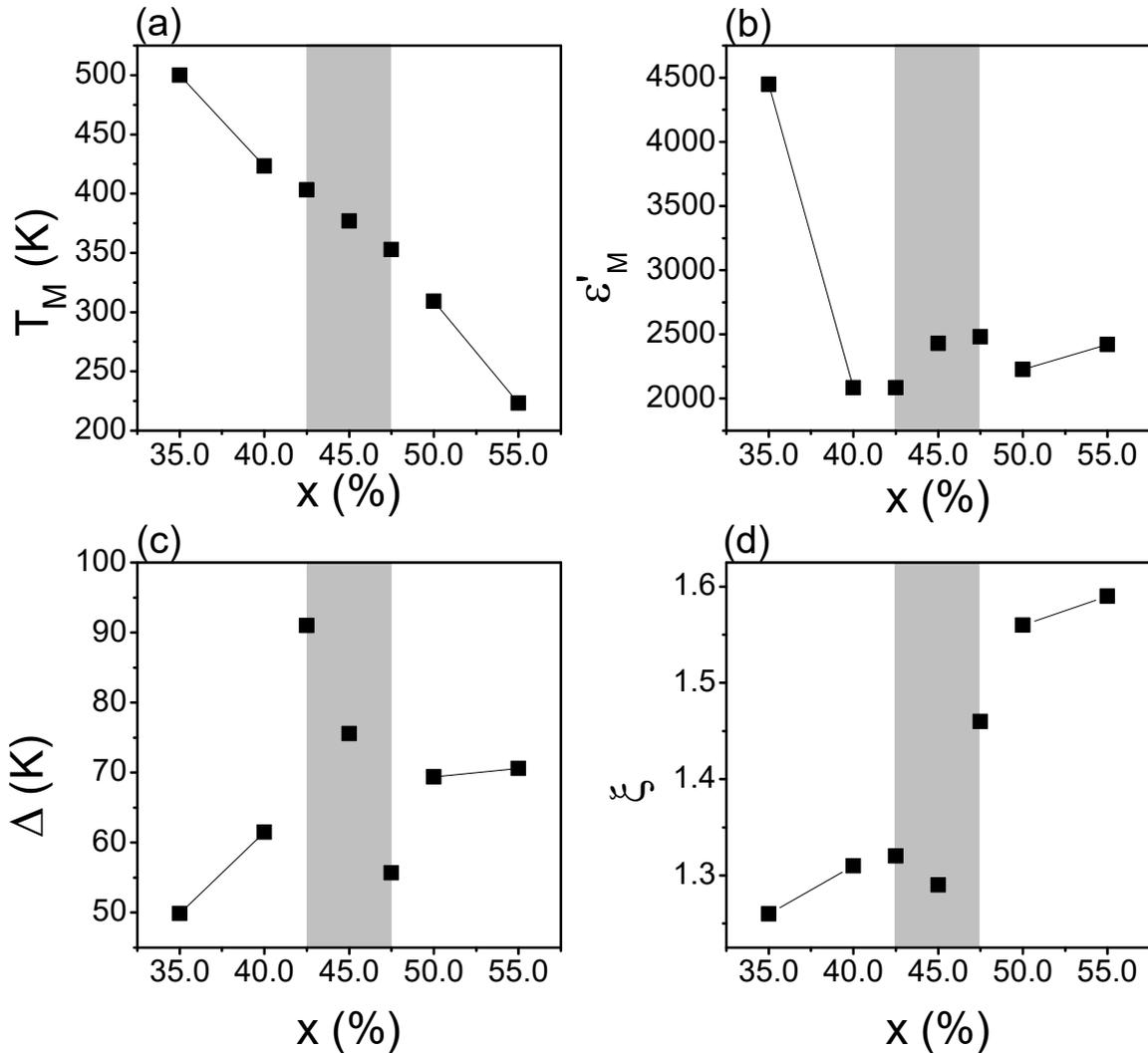
ⁱ O intervalo de temperatura usado para o ajuste foi determinado tal que a diferença do valor de ϵ' ajustado e do experimental se mantivesse, em todo intervalo de T do ajuste, menor ou igual a 20, o que para todas as composições significa uma diferença de menos de 1% do valor de ϵ' .

com cátions com Ca^{+2} no sítio do Pb^{+2} (44)), T_M cai quase linearmente com a concentração de cálcio (Figura 28(a)). Porém, uma pequena variação dessa tendência linear acontece para as composições $0,425 \leq x \leq 0,475$. Tal mudança já é esperada para o CMF de sistemas ferroelétricos como o $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (30).

Por outro lado, a Figura 28 (b) mostra que o efeito esperado pela dopagem com Ca no sistema PT, associado à redução no valor da ε'_M (34) cessa em $x = 0,425$. O caráter difuso dos picos de transição de fase é acentuado em $x = 0,425$ ($\Delta \sim 90$ K), com uma queda abrupta (até $\Delta \sim 55$) no intervalo $0,425 < x \leq 0,475$, e um leve aumento (até $\Delta \sim 70$) para $x > 0,50$. Também é observado um aumento de ξ com a concentração de Ca que atinge um valor $> 1,5$ para $x > 0,475$. Assim, essas características de difusividade apontam a composição PCT47,5 como a de *crossover* de transição de fases normal para transição de fases difusa.

Transições de fase do tipo relaxoras são caracterizadas pelo aumento de T_M e da queda de ε'_M com o aumento da frequência, enquanto que para a parte imaginária da permissividade elétrica, $T_{(\varepsilon''_{\max})}$ e ε''_M aumentam com a frequência (70). Além disso, considerando as curvas de ε'_M e ε''_M vs. T na mesma frequência, a $T_{(\varepsilon''_{\max})}$ é sempre menor que T_M . Assim, após analisar a difusividade de todas as curvas de ε' vs. T , observa-se que embora a composição PCT47,5 tenha uma considerável simetria tanto abaixo quanto acima da transição ferroelétrica (Figura 27(b) e Figura 28(c)), esta composição marca o limite superior das que não apresentam transição de fase difusa “tipo relaxora”, pois, para concentrações com $x > 47,5$, como discutido acima, o valor de ξ está acima de 1,5 (Figura 28 (d)).

Figura 28 – Parâmetros de ajuste da equação 6 em função da concentração percentual molar de cálcio, X ($=100x$), para cerâmicas do sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, obtidos a partir das curvas experimentais de ϵ' vs. T , em 1 MHz, durante o resfriamento representadas na Figura 27(a): (a) temperatura em que ocorre o máximo de ϵ' , T_M ; (b) máximo da parte real da permissividade elétrica, ϵ'_M ; (c) grau de difusividade da transição, Δ ; e (d) expoente crítico, ξ . A área demarcada em cinza refere às composições onde é previsto o contorno morfotrópico de fases.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na literatura, anomalias como “ombros” nas curvas dielétricas podem representar a transição de uma fase ferroelétrica para outra fase ferroelétrica. Um exemplo clássico de anomalias como essas aparece para as transições do $BaTiO_3$ que, no aquecimento, ocorre em 196 K durante mudança da fase $R3m$ (romboédrica) para $I2mm$ (ortorrômbica), e, em 285 K, da fase $I2mm$ (ortorrômbica) para a $P4mm$ (tetragonal) (71). Quando a anomalia é acompanhada de dispersão com frequência em faixa relativamente larga de temperatura, nesse intervalo pode estar sendo caracterizada a resposta de uma super-rede incomensurávelⁱ.

ⁱ Em uma revisão de 1990, Cummins (72) usa a seguinte definição para incomensurabilidade:

“**Incommensurate:** (a) Not equal in measure or size. (b) Not proportionate, not adequate; as, his ability is

Geralmente, anomalias nas curvas dielétricas, associadas a incomensurabilidades, são observadas em composições com estrutura tungstênio bronze como, por exemplo niobatos, tais como $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ou $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (73-75), e em outras estruturas magnetoelétricas como LuFe_2O_4 (76).

Ao buscar relação com os casos de transição de fases ferroelétrica-ferroelétrica, reportados por Eremkin e colaboradores (42) em anomalias nas propriedades birrefringentes, em função da temperatura de monocristais de PCT associadas em parte a transições entre simetrias polares, as quais não puderam ser confirmadas, porque Yamamoto e colaboradores (34) não tinham dados comprobatórios dessas anomalias a partir de outras técnicas complementares. Mais ainda, nos resultados apresentados naquela época no trabalho de Yamamoto e colaboradores (34), obtidos para policristais de PCT dopados com 1% em massa de MnO para estabilizar a estrutura, nenhuma anomalia, além da relacionada à transição de fase ferro-paraelétrica foi observada nas curvas de permissividade elétrica em função da temperatura. Então, com os resultados deste trabalho de tese, por se tratar de amostras com composições puras, algumas anomalias na permissividade elétrica podem ser relacionadas a transições entre fases polares.

Porém, a observação de anomalias em ~ 270 K é recorrente nas composições do CFM do PCT (Figura 26 e Tabela 9) e, possivelmente, é justificada do ponto de vista de incomensurabilidades. Neste caso, o sistema PCT poderia ser comparado aos sistemas ferroelétricos a base de PbNb_2O_6 dopado com lantânio, bário ou titânio, os quais passam a ter comportamento relaxor quando a transição de fase incomensurável e a transição de fase ferro-paraelétrica se sobrepõem devido a concentração do dopante (77). Contudo, para o PCT, este efeito ocorre com o aumento da concentração de cálcio para $x > 47,5$ (Figura 26 e Figura 28 (c)).

As fases incomensuráveis são periódicas, mas essa periodicidade não é fixa a rede. A incomensurabilidade pode ser devida diversos fenômenos como deslocamento atômico ou ocupação dos cátions e ânions na rede, entre outros. A modulação de uma incomensurabilidade resulta em reflexões satélites no perfil de difração de raios X, de nêutrons e de elétrons, que são considerados provas de que a fase incomensurável está presente naquele sistema (72). No caso do sistema PCT, vale lembrar que está sendo considerado aqui que as reflexões satélites observadas nos perfis de DRX têm origem na distorção de *tilt* dos octaedros de oxigênio ou deslocamento catiônico antiparalelo (como concluído nas seções 4.1 e 4.2 deste

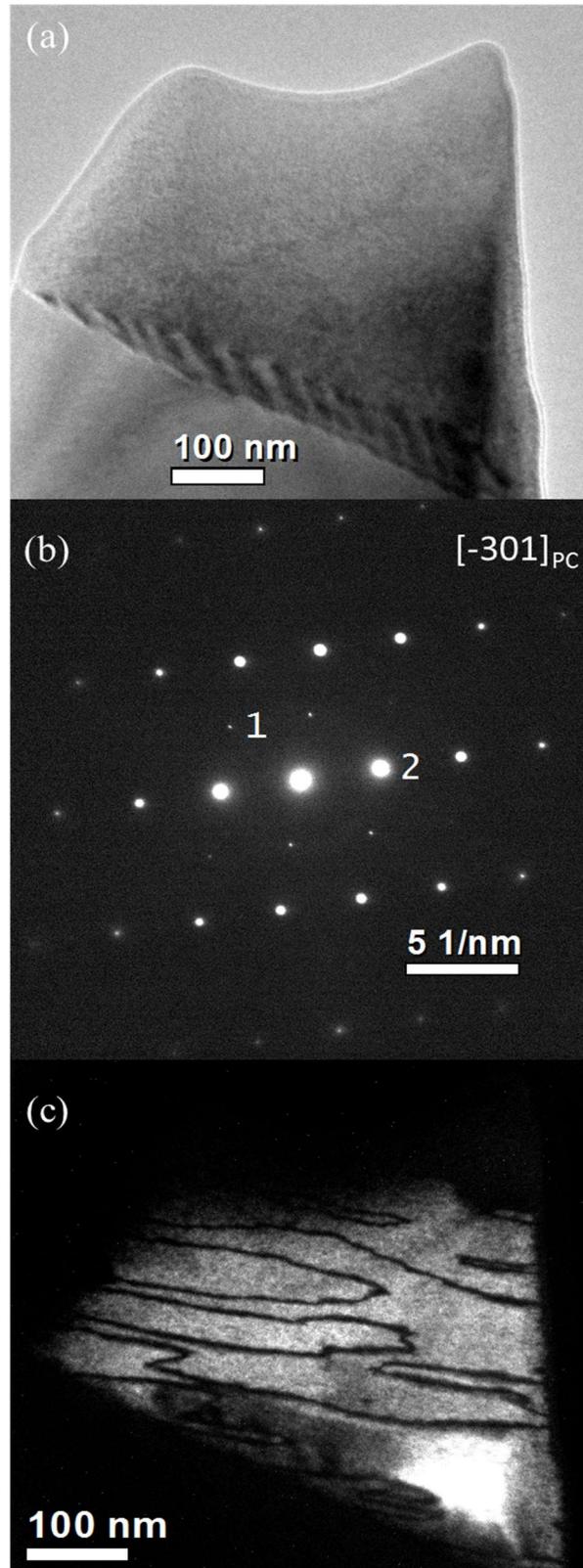
incommensurate to his work. (c) That cannot be measured or compared by the same standard. [Webster's New World Dictionary]".

Capítulo de Resultados). Em microscopia eletrônica de transmissão (TEM) essa modulação pode ser investigada usando imagens de campo escuro das reflexões satélites (72). Na Figura 29 seguem imagens de TEM de um grão do composto PCT47,5 orientado na direção $[-301]_{PC}$ a temperatura ambiente. A Figura 29 (b) traz a imagem do perfil de difração de SAED para este grão. A marcação 1 é para uma reflexão considerada como satélite para a estrutura perovskita pseudo-cúbica, enquanto a marcação 2 se trata de uma reflexão fundamental. Uma imagem de campo escuro da reflexão 1 segue na Figura 29 (c). O padrão de linhas pretas observadas na Figura 29 (c) são similares, tanto em dimensão quanto em padrão, aos observados para sistemas como $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (72) e $Pb_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (78) os quais representam uma estrutura de parede de discomensurabilidade que aparecem separando os domínios comensuráveis do material (78). Conforme um cristal incomensurável é resfriado passando pela transição comensurável para incomensurável (conhecida como do tipo *lock-in*), a onda de modulação da rede ocorre em regiões chamadas “comensuráveis” separadas por paredes “discomensuráveis”. Em teoria, a quantidade de discomensurações deve desaparecer gradualmente ao se aproximar da transição *lock-in*, mas em um cristal real, algumas discomensurações se mantêm em um estado metaestável na fase comensurável (72).

Levin e colaboradores (79) observaram esse mesmo padrão de linhas escuras em imagens de campo escuro de reflexões satélites do sistema de titanato de bismuto, sódio e potássio (KBT-NBT), associado às reflexões dos *tilt* do octaedro de oxigênio. Para Eitel e Randall (80), as linhas escuras de uma imagem de campo escuro de uma reflexão referente ao *tilt* da simetria $R3c$ no sistema PZT representam um contorno em antifaseⁱ. Esse contorno foi descrito como um defeito de quebra da simetria de translação dos octaedros, formando como se fosse uma parede em que os octaedros estão todos inclinados para o mesmo lado, ao invés de alternados (80). Neste último caso, a tensão gerada pelos defeitos no padrão de *tilt* reduz a mobilidade dos domínios na estrutura, aumentando a energia necessária para orientação desses domínios sob a ação de campo elétrico externo.

ⁱ O termo “contorno em antifase” vem da tradução do termo “antiphase boundary” e se refere a um tipo de defeito do cristal que separam dois domínios.

Figura 29 – (a) Imagem de TEM de um grão de cerâmica do sistema PCT47,5, orientado na direção $[-301]_{PC}$; (b) SAED do grão; e (c) imagem de campo escuro da reflexão 1 referente a super-rede $\frac{1}{2}(130)$ causada por *tilt* do octaedro de oxigênio (possivelmente em fase).



Fonte: Elaborada pela autora.

Ao se considerar a anomalia dielétrica em 270 K do PCT47,5 (Figura 26) como uma transição *lock-in*, então essas linhas da imagem de campo escuro da reflexão satélite, à temperatura ambiente, da Figura 29(c) correspondem às paredes discomensuráveis. Por outro lado, se os defeitos do padrão de *tilt* do octaedro de oxigênio forem defeitos de discomensurabilidade ou de contorno em antifase, teriam estes defeitos algum efeito de ancoramento dos domínios ferroelétricos? Qual seria o comportamento da transição *lock-in* com a aplicação de campo elétrico? Como se moveriam as paredes discomensuráveis ao se aplicar campo elétrico no material?

As anomalias da permissividade elétrica (real ϵ /ou imaginária) surgem como uma nucleação de novas fases no diagrama de fases x vs. T do sistema PCT e parecem ser sintonizadas com a transição de fases ferro-paraelétrica com o aumento da concentração de Ca até 50%, onde a partir de então uma única fase ferroelétrica aparenta existir. Assim, reproduz-se na Tabela 10 as temperaturas de anomalias encontradas nas curvas dielétricas das composições do CFM do PCT, já indicadas na Tabela 9, porém agora com a proposição dos mecanismos responsáveis por cada caso. Sejam transformações entre fases incomensuráveis e/ou ferroelétricas e/ou paraelétricas, a caracterização das propriedades como expansão térmica e histerese ferroelétrica, cujos resultados são discutidos nas próximas seções, foi realizada na intenção de auxiliar na comprovação da natureza estrutural das transições de fases sugeridas aqui.

Tabela 10 – Temperaturas de anomalias dielétricas, como representadas na 9, porém com a sugestão dos mecanismos responsáveis e pelo tipo de transição. F-F – transição entre fases ferroelétricas; F-FI – transição entre fases ferroelétricas e/ou transições *lock-in* de incomensurabilidade; F-PD – transição ferroelétrica-paraelétrica difusa; e F-PN – transição ferroelétrica-paraelétrica normal.

Composições	Temperatura/natureza de anomalias (K)		
PCT40	110 – F-F	304 – F-FI	423 – F-PN
PCT42,5	100 – F-F	280 – F-FI	403 – F-PN
PCT45	130 – F-F	270 – F-FI	377 – F-PN
PCT47,5		255 – F-FI	353 – F-PD
PCT50			312(277) – F-PD
PCT55			220(199) – F-PD

Fonte: Elaborada pela autora.

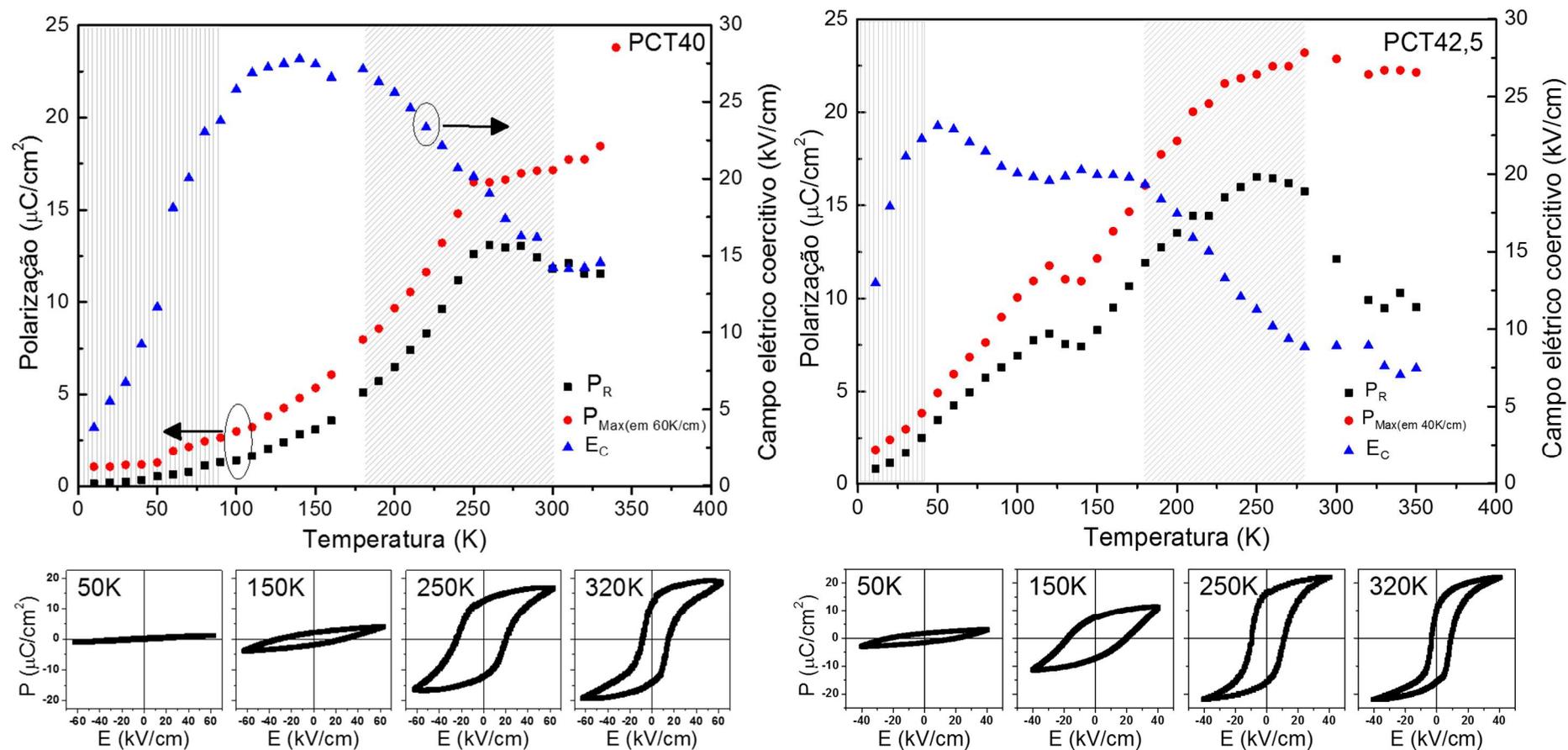
4.3.2 Curvas de histerese $P \times E$ em função da temperatura

Um estudo sistemático que aborda as características históricas das curvas de polarização vs. campo elétrico em função da temperatura segue nesta seção, para composições com $0,425 \leq x \leq 0,55$. De uma maneira geral, esse estudo pode contribuir com a determinação de

propriedades polares, em que se inclui a verificação das transições de fase em temperaturas baixas e intermediárias. Na Figura 30, mostra-se parâmetros característicos (campo elétrico coercitivo – E_C , polarização remanescente – P_R e polarização atingida no máximo de campo elétrico aplicado – P_{Max} representando o análogo à polarização de saturação) obtidos a partir de cada histerese ferroelétrica, em função da temperatura, para cada composição. Problemas como quebra dielétrica ou grande aumento da condutividade d.c., impediram a análise acima da temperatura ambiente no caso de todas as composições com exceção da PCT55. Além disso, no caso das cerâmicas da PCT50, utilizou-se mais do que uma amostra para o levantamento das curvas. Curvas representativas dessas histereses, em diferentes temperaturas, para todas as composições analisadas nesse estudo, estão apresentadas também na Figura 30.

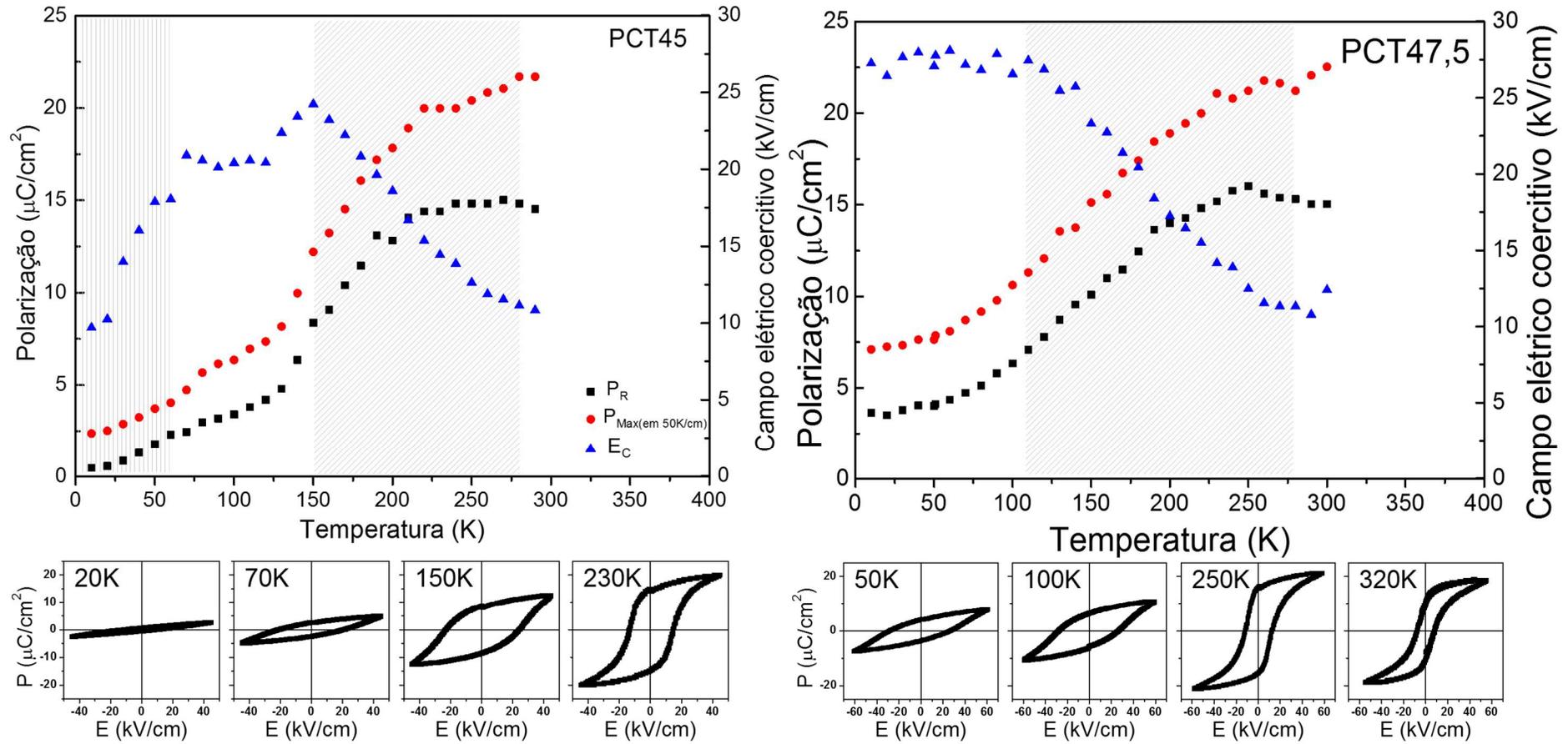
Percebe-se a partir da Figura 30 diversas anomalias em relação ao comportamento de cada parâmetro em função da temperatura, para todas as composições estudadas. Para favorecer a discussão, destaques foram dados aos gráficos, demarcando regiões que representam duas situações diferentes de E_C . Os intervalos hachurados com linhas verticais, para composições PCT40, PCT42,5 e PCT45, representam faixas de baixas temperaturas em que não se observou histerese ferroelétrica ou quando a curva P vs. E não apresentou sinal de saturação. Os intervalos hachurados com linhas diagonais correspondem às faixas de temperatura em que o campo coercitivo E_C sofre relaxação, apresentando uma redução quase linear com a temperatura. Este foi observado para todas as composições analisadas.

Figura 30 – Campo elétrico coercitivo, E_c , polarização remanescente, P_R , e polarização máxima (como uma aproximação da polarização de saturação), P_{Max} , obtidas a partir de curvas de polarização versus campo elétrico, em função da temperatura, em 1 Hz, para as composições PCT40, PCT42,5, PCT45, PCT47,5, PCT50 e PCT55.



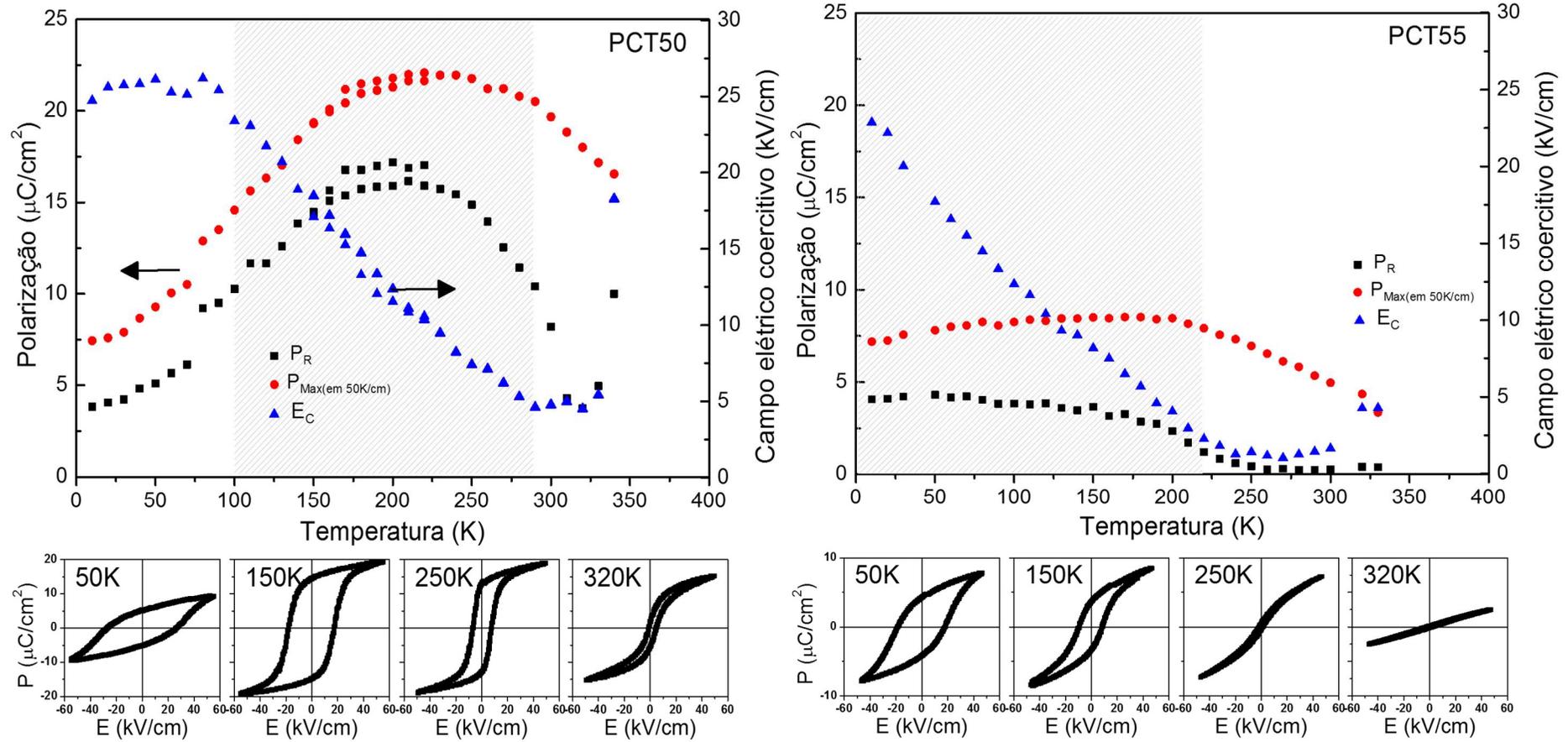
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 30 – Continuação.



Fonte: Elaborada pela autora

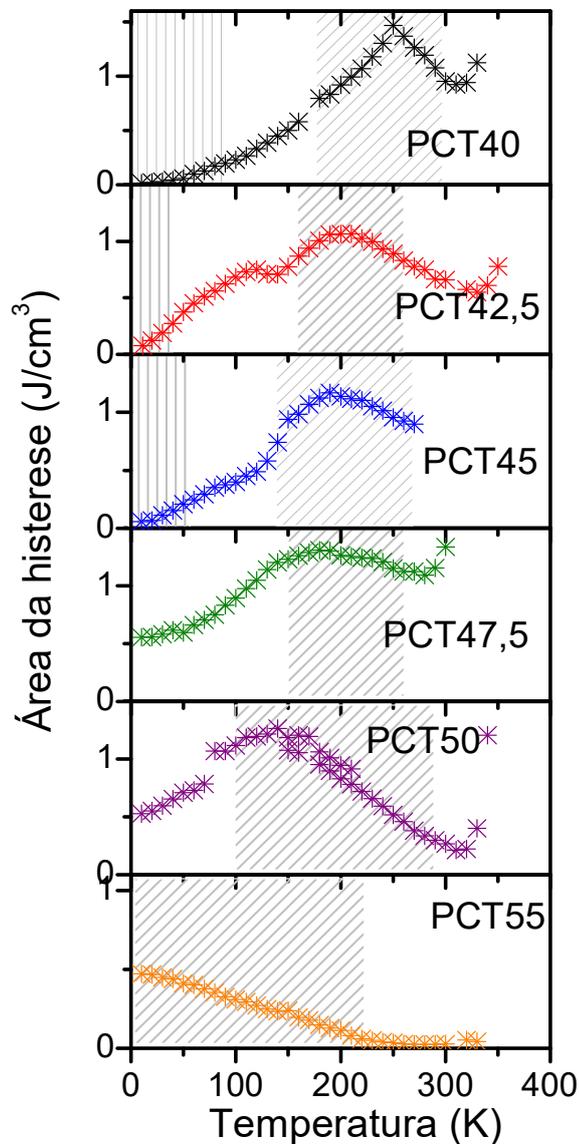
Figura 30 – Continuação.



Fonte: Elaborada pela autora-

A área da histerese representa a perda de energia para o chaveamento dos domínios ferroelétricos pelo campo elétrico externo (81). As características de chaveamento dependem geralmente da contribuição de nucleação e de crescimento de domínios, que por sua vez, estão vinculados à simetria da rede cristalina e seus defeitos. Ainda, defeitos na rede também afetam o chaveamento, muitas vezes criando condições de ancoramento. Assim, para contribuir com a discussão dos resultados da Figura 30, a dependência da área de cada histerese ferroelétrica com a temperatura, encontra-se na Figura 31, para todas as composições.

Figura 31 – Área da histerese ferroelétrica, obtida a partir de curvas de polarização versus campo elétrico, em função da temperatura, em 1 Hz, para as composições PCT40, PCT42,5, PCT45, PCT47,5, PCT50 e PCT55.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 11 resume a partir dos resultados da Figura 30, além das regiões de comportamentos distintos do campo E_C , as temperaturas em que se observam anomalias devido

ou à mudança abrupta ou pequeno pico em P_R e P_{Max} (caso de baixas temperaturas) ou à P_R tornando-se constante (temperatura intermediária) e, da Figura 31, as alterações da área das histereses.

Tabela 11 – Resumo de temperaturas e intervalos de temperaturas em que se observam anomalias ou comportamentos distintos nos parâmetros de histerese ferroelétrico, indicados na Figura 30, ou na área da histerese ferroelétrica, representada na Figura 31.

Composições	Intervalos considerando E_C vs. T			Temperatura de anomalias (K)	
	Baixa	Intermediária	Intermediária	Baixa	Intermediária
PCT40	10-90	90-160	160-300	--	250
PCT42,5	10-40	40-180	180-260	110	220
PCT45	10-70	70-150	150-270	90	200
PCT47,5	--	10-150	150-260	--	180
PCT50	--	10-100	100-290	--	170
PCT55	--	--	10-220	--	--

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 30, percebe-se que tanto a composição PCT55 quanto a PCT50 tem o comportamento esperado para um material com transição de fase ferroelétrica difusa ou do tipo relaxora, ao apresentar a redução quase contínua de E_C (32), durante o aquecimento, nas proximidades de T_M e ficando estável ainda até cerca de 40 K acima de T_M . A polarização remanescente P_R dessas duas composições, diminui na proximidade de T_M (~50 K abaixo), ficando relativamente baixa, mas não nula, em temperatura que se esperaria a fase paraelétrica ($T > T_M$). Na verdade, nessa faixa de temperatura acima e próxima de T_M , as curvas de histerese das composições PCT 50 e PCT55 são do tipo *slim loop* (Figura 30), ou seja, características de ferroelétricos do tipo relaxores ou apenas difusos.

No aquecimento, até ~60 K, as composições PCT40, 42,5 e 45 apresentaram polarização remanescente quase nula e E_C relativamente baixo, assim como área nula (Figura 31), se comparado aos valores em temperaturas superiores. Este comportamento pode ser devido a defeitos da rede cristalina que ancoram o movimento das paredes de domínios nessas concentrações de cálcio. Nessa mesma faixa de baixas temperaturas, para as composições PCT 47,5 e 50, por sua vez, histereses saturadas puderam ser obtidas, com valores de P_R na ordem de $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Seja qual for a simetria cristalina abaixo de 60 K nas composições PCT 47,5, 50 e 55 ela não provoca o mesmo efeito de ancoramento observado para os ciclos de histerese do PCT 40, 42,5 e 45. Para o intervalo de temperatura entre as áreas hachuradas as composições PCT42,5 e PCT45 apresentaram uma anomalia em P_R , E_C e área da histerese em temperatura muito próximo à anomalia observada nas curvas de ϵ'' vs. T (~100 K). Para esta anomalia, tendo em vista característica de grande ancoramento em $T < 60$ K para as composições com $x \leq 0,45$

(e isso inclui o PCT40 por ter os domínios ancorados até quase 100 K), propõe-se que haja uma nova fase a ser acrescentado no diagrama de fases do sistema PCT, sendo esta, possivelmente àquela com simetria monoclinica hipotetizada anteriormente com as relações de subgrupo. Ainda, para a região de temperatura em que há a transição *lock-in* segue a relaxação de E_C , propõe-se que essa relaxação com relação a temperatura seja devido a incomensurabilidade do sistema em baixas temperaturas. Neste caso, a existência das paredes discomensuráveis fazem o papel de quebra na interação de longo alcance dos domínios ferroelétricos e frustram, portanto, a polarização. Ao acontecer a transição *lock-in* o rearranjo das paredes discomensuráveis desancoram as paredes de domínio, recuperam as interações de longo alcance e passa pelo máximo de densidade de energia de perda por chaveamento. Neste caso, qual seria seu comportamento em diferentes frequências?

O aumento, de uma maneira geral, do valor da polarização remanescente ao diminuir a concentração de cálcio, especificamente em intervalos de temperatura em que não haja fenômenos de ancoramento das paredes de domínio, deve estar relacionado com um fenômeno de extensão da polarização ao se substituir Ca^{2+} por Pb^{2+} , já que a fase limítrofe com 100 % de cálcio (a CaTiO_3) se trata de uma fase não polar. Ou ainda, acredita-se que a polarizabilidade dessas cerâmicas diminui com o aumento da concentração de cálcio na rede, principalmente por retirar-se da rede o efeito de *lone pair* do Pb, que é benéfico à polarização espontânea (1). Quando analisado o comportamento das histereses ferroelétricas em função da composição, em caso de simetria monoclinica o sistema PCT apresentaria, além da extensão da polarização, a rotação da polarização ao passar da simetria ortorrômbica para monoclinica com composição. A rotação da polarização, seja para a simetria monoclinica ou qualquer outra que apresente essa característica, seria a responsável pela queda no valor de P_R em baixa temperatura. Porém, não se esperaria que a composição PCT50 tivesse mais de uma simetria ferroelétrica abaixo da temperatura ambiente (42).

4.3.3 Análise da expansão térmica

Os resultados da análise dilatométricas das amostras de PCT juntamente com os respectivos coeficientes de expansão térmica (α) em função da temperatura estão apresentados na Figura 32. Considerando que no diagrama de fases do sistema PCT a temperatura de Curie cai com uma taxa de 10 K/%mol de cálcio (42), e ainda o fato de que a transição de fase para-ferroelétrica pode induzir mudanças abruptas nos parâmetros de expansão térmica, foi

observada uma clara mudança na expansão térmica e no coeficiente próximos a temperatura de Curie (T_M) de cada composição (ver Figura 28 como referência dos valores de T_M).

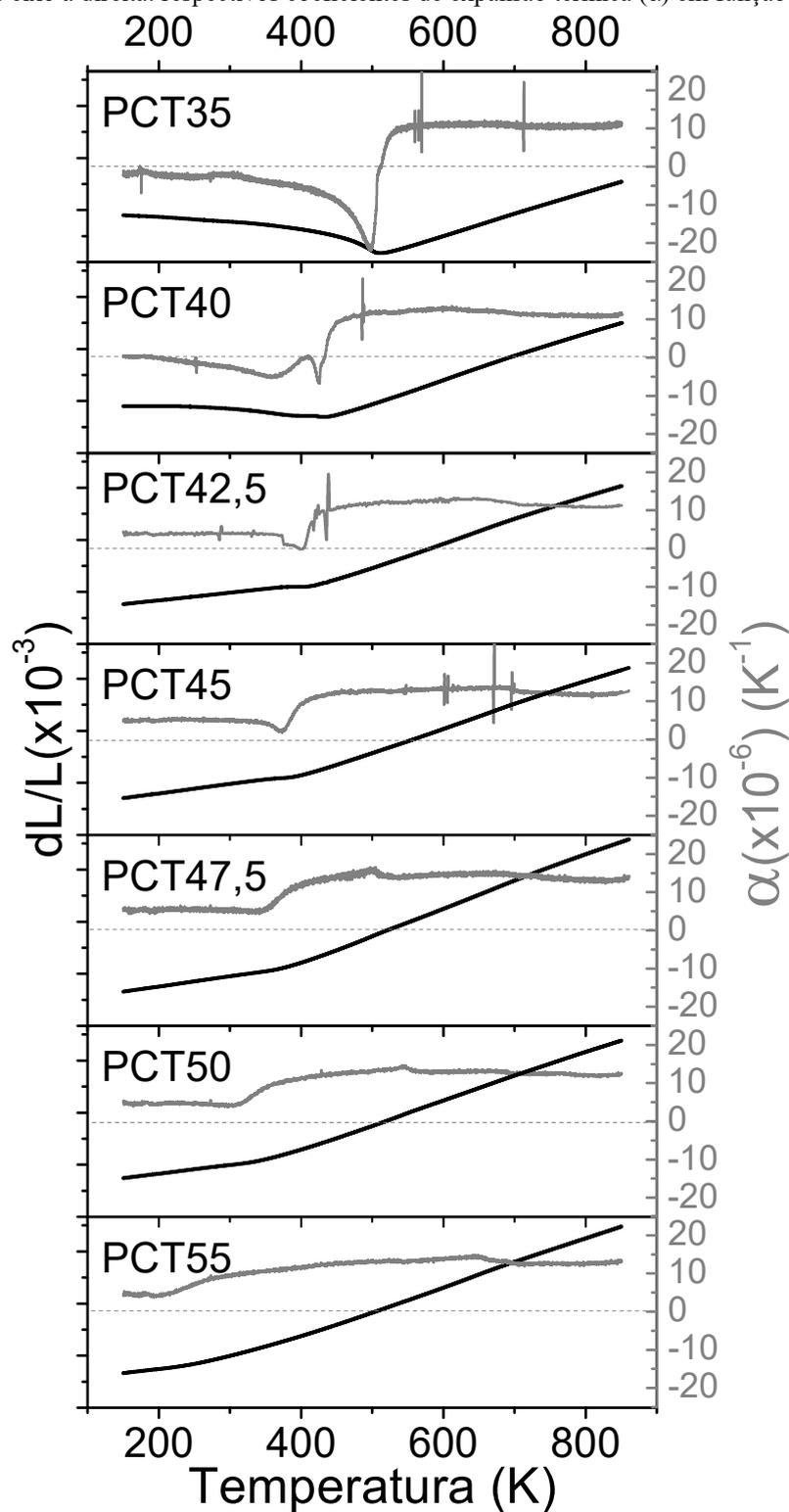
Como relatado anteriormente (54), no caso da composição PCT35, o coeficiente de expansão térmica é negativo para todo intervalo de temperatura que corresponde à fase ferroelétrica com simetria tetragonal $P4mm$ (entre 150 K e 500 K) (Figura 32). A transição de fases ferro-paraelétrica dessa composição é marcada por uma abrupta mudança no valor do coeficiente de expansão térmica, que muda de negativo para positivo com o aumento da temperatura. Para o composto PCT40, uma mudança de α de negativo para positivo também é observada na transição de fase ferro-paraelétrica em ~ 420 K. No entanto, nessa composição outra anomalia em α vs. temperatura ocorre em ~ 360 K. Tal anomalia, menos intensa, pode também ser observada para o PCT42,5 (em 390K). Ela pode estar relacionada com a transição de fase ferro-ferroelétrica previsto por Volkov e colaboradores (49) para composições do CMF. Contudo, do melhor do nosso conhecimento, é a primeira vez que elas são caracterizadas experimentalmente. Para maiores concentrações de cálcio, acima de $x = 0,425$, α negativo não é mais observado e a transição de fase ferro-paraelétrica é marcada por um degrau na curva de α que desloca para mais baixas temperaturas conforme a concentração de cálcio aumenta.

Entre 500 K e 900 K uma anomalia suave pode ser observada para o coeficiente de expansão térmica no caso dos sistemas PCT40, PCT42,5, PCT45 e PCT50. Essa anomalia pode ser relacionada com a transição de fases cristalográfica de $Pm-3m-I4/mcm$. Por outro lado, para PCT47,5, PCT50 e PCT55 uma outra anomalia na expansão térmica com uma queda no valor de α estaria indicando a transição $I4/mcm-Pbnm$ (36). Essas transições de fases, todas entre fases de caráter apolar, seriam similares àquelas encontradas no CaTiO_3 , como mencionado na seção 2.4, do Capítulo 2, Fundamentos e Revisão Bibliográfica.

Sabe-se que, de uma maneira geral, dois tipos de mecanismos regem a expansão térmica em sólidos: os originados dos modos vibracionais da rede e os efeitos não vibracionais (82). O efeito vibracional pode ser dividido em modo longitudinal e modo transversal. Nos modos longitudinais, a assimetria do poço de energia potencial faz com que a distância média entre os átomos aumente quando vibram. Enquanto, no efeito em modo transversal, os átomos são aproximados uns em direção aos outros, diminuindo suas distâncias médias. Em princípio, qualquer outra contribuição para a energia livre é dependente de *strain* e, portanto, contribui para a expansão térmica do material. Ademais, de acordo com princípio de Neumann, o formato e a orientação de expansão térmica é controlada por restrições impostas pela simetria do cristal (83). Portanto, a rede e as transições de fase cristalográfica influenciam, não apenas na expansão térmica do material como também em outras propriedades funcionais relacionadas, como:

piezoelectricidade, eletrostrição e magnetismo, apenas o último deles não está envolvido nas composições investigadas neste trabalho.

Figura 32 – Eixo à esquerda (linha preta): expansão térmica linear para cerâmicas do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, com $0,35 \leq x \leq 0,55$; e eixo à direita: respectivos coeficientes de expansão térmica (α) em função da temperatura.



Fonte: Elaborada pela autora.

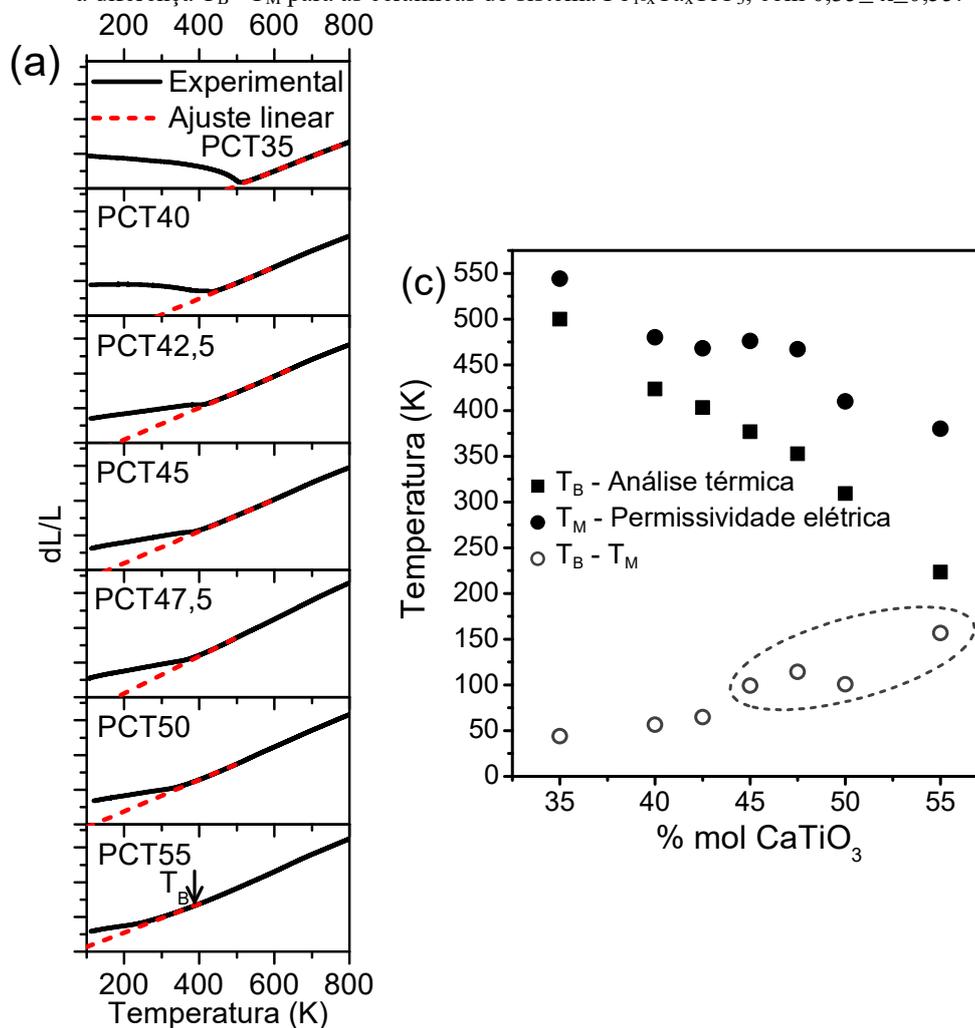
Sabe-se também que a deformação térmica, x_{ij} , observada no efeito piroelétrico secundário em materiais ferroelétricos pode ser relacionada por (84):

$$x_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l \quad 7$$

em que Q_{ijkl} é o coeficiente $ijkl$ do tensor eletrostrição e P_k é a polarização na direção k , mostrando a relação quadrática da polarização com a deformação térmica. Considerando o fato inequívoco de que, em altas temperaturas, todas as composições de PCT têm o mesmo valor do coeficiente de expansão térmica ($\alpha \sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), pode-se concluir que o mecanismo governando a expansão térmica nesses intervalos de temperatura é único. Tal mecanismo, de origem vibracional, estaria sendo regido pelos modos longitudinais, já que o coeficiente é positivo (82). Portanto, com o surgimento da polarização espontânea durante o resfriamento, na transição de fase para-ferroelétrica, a deformação térmica e os modos de vibração da rede mudam abruptamente em $T = T_M$, como observado na Figura 32, colocando os diferentes mecanismos de expansão térmica em competição.

Uma combinação de resultados da análise da expansão térmica para as composições do sistema PCT estudadas neste trabalho segue na Figura 33. Os resultados dos ajustes linear da expansão térmica da fase paraelétrica de cada composição, a pelo menos 100 °C acima da temperatura em que se observou o máximo de ϵ' (Figura 26), mas ainda abaixo de onde se espera a fase cúbica para as composições de alta concentração de cálcio), estão indicados na Figura 33 (a). Os parâmetros obtidos a partir desses ajustes estão na Tabela 12. A temperatura em que o ajuste foge da curva, T_B (ou temperatura de Burns (85)) é considerada como a temperatura em que começa a nucleação de regiões polares na cerâmica, no resfriamento. Acima de T_B a polarização quadrática média é zero. Os resultados de T_B , T_M e da diferença entre elas seguem na Figura 33 (c). Para concentrações de Ca de até 42,5%, a queda de T_M é acompanhada pela queda de T_B , mantendo a diferença entre T_B e $T_M \sim 50\text{K}$. A partir de 45% em mol de Ca a diferença aumenta (de 100 a 200K), na ordem da diferença encontrada para o (Ba,Sr)Nb₂O₆ e outros materiais ferroelétricos com transição de fase do tipo relaxora (85). Esses resultados confirmam os tipos de transição de fases do CFM do PCT, propostos na Tabela 11, a partir da análise das propriedades dielétricas.

Figura 33 – (a) Expansão térmica com respectivo ajuste linear em altas temperaturas; (b) raiz de $Q.P^2$ calculada a partir da equação 7 e dos dados de expansão térmica; e (c) temperaturas características T_M e T_B , respectivamente determinados a partir de ε' vs. temperatura (Figura 28 (a)), em 1 MHz, e do ajuste linear da expansão térmica, e a diferença $T_B - T_M$ para as cerâmicas do sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, com $0,35 \leq x \leq 0,55$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 12 – Parâmetros do ajuste linear para a expansão térmica em altas temperatura para as composições do sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, com $0,35 \leq x \leq 0,55$ (Figura 33 (a)).

Composição	Intervalo de ajuste (K)	T_B (K)
PCT35	828 - 534	544
PCT40	595 - 455	480
PCT42,5	654 - 423	468
PCT45	600 - 450	476
PCT47,5	500 - 450	467
PCT50	520 - 390	410
PCT55	450 - 350	450

Fonte: Elaborada pela autora.

4.4 Análise por difração de elétrons à temperatura ambiente

A estrutura perovskita, de acordo com as distorções que ela apresenta, é classificada em 60 estruturas diferentes (26), segundo as reflexões de super-rede devido aos deslocamentos catiônicos e às inclinações dos octaedros. As possíveis distorções dessas 60 estruturas foram discutidas na seção 2.2 do Capítulo 2 e a tabela que as resume está no ANEXO A. Na seção 2.2.3 foi mostrado o potencial de técnicas de difração de elétrons no estudo de determinação de simetria cristalina e de distorções na estrutura perovskita. Essa seção de resultados da análise cristalográfica traz os resultados com SEAD para a determinação do sistema de *tilt* da estrutura perovskita e, em seguida, o uso de CBED para determinação do grupo pontual de simetria e do grupo espacial, em temperatura ambiente, da composição PCT47,5.

Para iniciar a discussão acerca da determinação dos sistemas de *tilt* possíveis para a composição do CMF, PCT47,5, a partir unicamente das análises de SAED, na Tabela 13 se apresenta a lista dos 15 sistemas de *tilt* existentes¹, com os respectivos números de série de Glazer (22), grupos espaciais de simetria (com números nas Tabelas Internacionais de Cristalografia (15)) e vetores da rede (referente à estrutura perovskita elementar).

¹ Entre os 23 sistemas de *tilt* de Glazer (22), revisados por Howard e Stokes (61), há 15 sistemas de *tilt*, com grupos espaciais distintos.

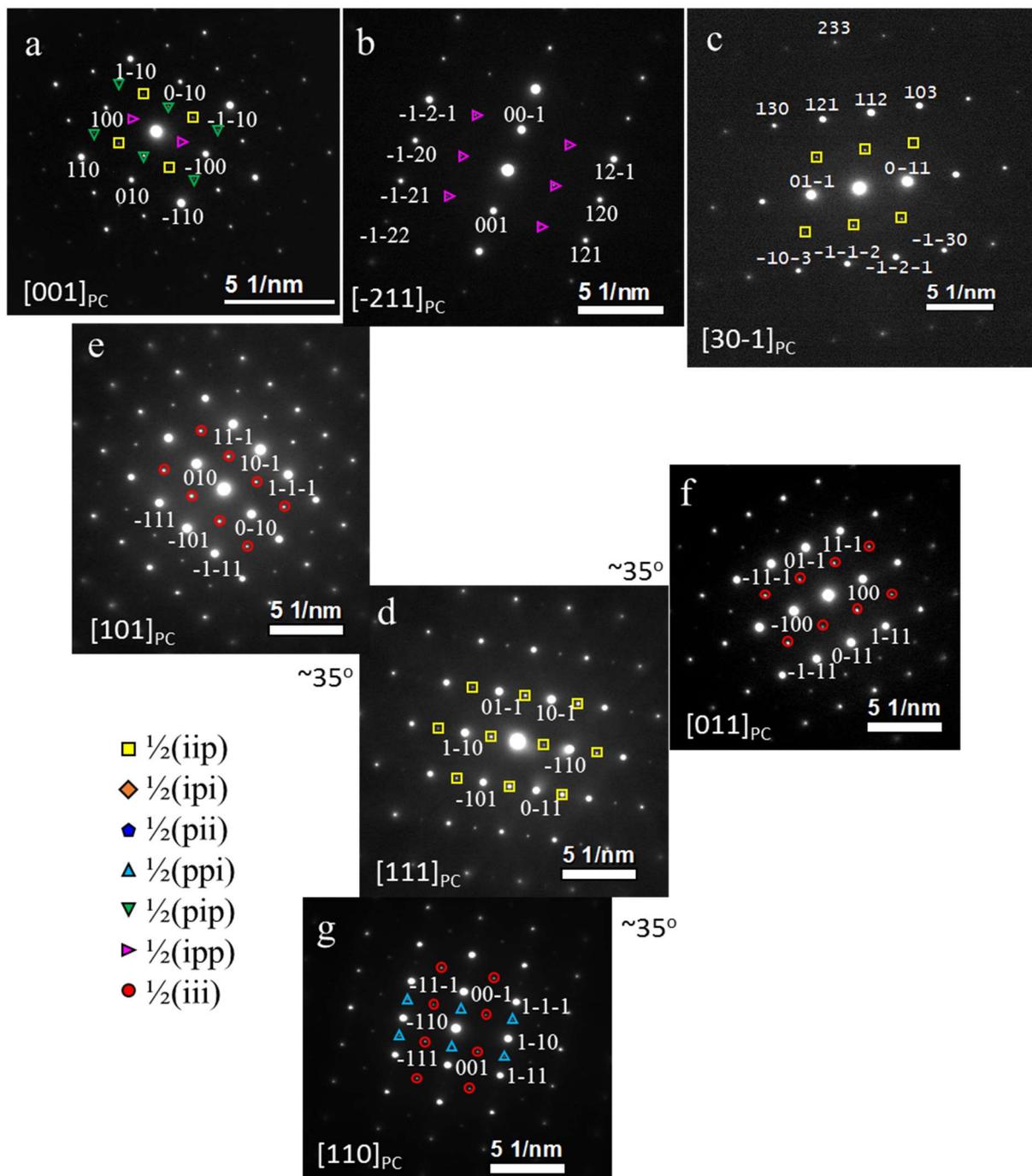
Tabela 13 – Lista dos 15 sistemas de *tilt* existentes(61). A nomenclatura e o número de série do sistema de *tilt* segue a original proposta por Glazer (21, 22), grupo espacial de simetria (e seu número de referência na Tabelas Internacionais de Cristalografia(15)) e vetores da rede (em termos dos vetores de rede de *Pm-3m*).

Sistema de <i>tilt</i>	Grupo espacial	Vetores da rede
$a^0a^0a^0$ (#23)	<i>Pm-3m</i> (#221)	(100), (010), (001)
Somente <i>tilt</i> em fase		
$a^0a^0c^+$ (#21)	<i>P4/mbm</i> (#127)	(110), (-110), (001)
$a^0b^+b^+$ (#16)	<i>I4/mmm</i> (#139)	(020), (002), (200)
$a^+a^+a^+$ (#3)	<i>Im-3</i> (#204)	(200), (020), (002)
$a^+b^+c^+$ (#1)	<i>Immm</i> (#71)	(200), (020), (002)
Somente sistemas com <i>tilt</i> em antifase		
$a^0a^0c^-$ (#22)	<i>I4/mcm</i> (#140)	(110), (-110), (002)
$a^0b^-b^-$ (#20)	<i>Imma</i> (#74)	(011), (200), (01-1)
$a^-a^-a^-$ (#14)	<i>R-3c</i> (#167)	(-110), (0-11), (222)
$a^0b^-c^-$ (#19)	<i>C2/m</i> (#12)	(0-20), (200), (011)
$a^-b^-b^-$ (#13)	<i>C2/c</i> (#15)	(2-1-1), (01-1), (011)
$a^-b^-c^-$ (#12)	<i>P-1</i> (#2)	(011), (101), (110)
Sistema com mistura de <i>tilt</i>		
$a^0b^+c^-$ (#17)	<i>Cmcm</i> (#63)	(200), (002), (020)
$a^+b^-b^-$ (#10)	<i>Pnma</i> (#62)	(011), (200), (01-1)
$a^+b^-c^-$ (#8)	<i>P2₁/m</i> (#11)	(0-11), (200), (011)
$a^+a^+c^-$ (#5)	<i>P4₂/nmc</i> (#137)	(200), (020), (002)

Fonte: adaptada de Howard e Stokes (61)

Os perfis de difração de elétrons de área selecionada (Figura 34) foram coletados em diferentes grãos da amostra orientados em diferentes eixos de zona. Especificamente, as figuras (a), (b) e (c) correspondem à grãos aleatórios na amostra, enquanto as figuras (d), (e), (f) e (g) são de um mesmo grão seguindo o método orientacional (discutido na seção 3.5.2.1 do Capítulo 3 de Materiais e Métodos) com relação orientacional entre os eixos de zona de $\sim 35^\circ$ na direção em que os mesmos estão dispostos na figura. As reflexões fundamentais e reflexões satélites (ou reflexões de super-rede) foram indexadas segundo o parâmetro de rede previamente determinado por difração de raios X, apresentado na referência (52), cuja transformação para a cela perovskita elementar resulta em $a_{PC} = 3,8852 \text{ \AA}$, $b_{PC} = 3,8940 \text{ \AA}$ e $c_{PC} = 3,9009 \text{ \AA}$.

Figura 34 – Perfis de difração de elétrons de área selecionada obtidos para a composição PCT47,5 a temperatura ambiente. Estes indexados com os eixos de zona (a) $[001]_{PC}$, (b) $[-211]_{PC}$, (c) $[30-1]_{PC}$, (d) $[111]_{PC}$, (e) $[101]_{PC}$, (f) $[011]_{PC}$ e (g) $[110]_{PC}$. Todos os índices referem-se à cela unitária pseudo-cúbica que corresponde a estrutura perovskita elementar. (a), (b) e (c) foram obtidos em grãos aleatórios dentro da amostra, enquanto (d), (e), (f) e (g) foram obtidos no mesmo grão seguindo o método orientacional descrito por Woodward e Reaney(23) em que as relações de orientação entre os perfis de difração são de $\sim 35^\circ$ na direção em que as figuras foram dispostas. As reflexões de super-rede estão marcadas e identificadas na figura.



Fonte: Elaborada pela autora.

As reflexões de super-rede observadas em cada eixo de zona da composição PCT47,5, como indicadas na Figura 34, foram:

- (a) $[100]_{PC} \rightarrow \frac{1}{2}\{iip\}$, com $h \neq k$ (exemplo $\frac{1}{2}(1-10)$);
 $\frac{1}{2}\{ipp\}$, com $k = 1$ (exemplo $\frac{1}{2}(100)$);
 $\frac{1}{2}\{pip\}$, com $h = 1$ e com $h \neq 1$ (exemplos $\frac{1}{2}(010)$ e $\frac{1}{2}(-210)$)
- (b) $[-211]_{PC} \rightarrow \frac{1}{2}\{ipp\}$, com $k \neq 1$ (exemplo $\frac{1}{2}(-1-22)$)
- (c) $[30-1]_{PC} \rightarrow \frac{1}{2}\{iip\}$, com $h \neq k$ (exemplos $\frac{1}{2}(130)$ e $\frac{1}{2}(112)$)
- (d) $[111]_{PC} \rightarrow \frac{1}{2}\{ppi\}$, com $h \neq k$ e com $h = k$ (exemplos $\frac{1}{2}(-110)$ e $\frac{1}{2}(11-2)$)
- (e) $[101]_{PC} \rightarrow \frac{1}{2}\{iii\}$, com $h \neq 1$ (exemplo $\frac{1}{2}(11-1)$)
- (f) $[011]_{PC} \rightarrow \frac{1}{2}\{iii\}$, com $k \neq 1$ (exemplo $\frac{1}{2}(1-11)$)
- (g) $[110]_{PC} \rightarrow \frac{1}{2}\{iii\}$, com $h \neq k$ (exemplo $\frac{1}{2}(1-11)$)
 $\frac{1}{2}\{ppi\}$, com $h \neq k$ e com $h = k$ (exemplos $\frac{1}{2}(001)$ e $\frac{1}{2}(2-21)$)

As reflexões do tipo $\frac{1}{2}\{iip\}$ observadas na Figura 34 (a) e (c) sugerem a existência de pelo menos um eixo de *tilt* em fase, o que elimina as opções que representem apenas sistemas de *tilt* em antifase ($a^0a^0c^-$, $a^0b^-b^-$, $a^-a^-a^-$, $a^0b^-c^-$, $a^-b^-b^-$ e $a^-b^-c^-$) da Tabela 13. Restam como opções, portanto, sistemas de *tilt* em fase e com mistura.

As reflexões do tipo $\frac{1}{2}\{ppi\}$, observadas na Figura 34 (a), (b), e (g), são chamadas reflexões *concert*, como discutido na seção 2.2.3, do Capítulo 2, Fundamentos e Revisão Bibliográfica, e são, geralmente, originadas pela mistura do *tilt* em fase e em antifase. Ou seja, essas reflexões não aparecem em sistemas com apenas *tilt* em fase, nem em sistemas com apenas *tilt* em antifase. Restando então, como opções, os sistemas de *tilt* $a^0b^-c^+$, $a^-a^-c^+$, $a^-b^-c^+$ e $a^+a^+c^-$ (Tabela 13). Porém, as reflexões $\frac{1}{2}\{ppi\}$ podem ser geradas também por deslocamento catiônico antiparalelo (como no caso do deslocamento de cálcio no CaTiO_3 e do zircônio no clássico antiferroelétrico PbZrO_3 (23)). Portanto, a observação dessa reflexão sozinha não é suficiente para se dizer que o sistema é de *tilt* misturado. Para se distinguir (ou se identificar) sistemas de *tilt* misturados, pode-se avaliar uma lista de reflexões de super-rede presentes nos padrões de SAED em cada um dos eixos de zona principais fornecida na referência e reproduzida na Tabela 14. Ao se comparar as reflexões de super-rede observadas para o PCT47,5 (Figura 34), para o caso de análise das imagens tiradas pelo método orientacional, com as da Tabela 14, vê-se que nos eixos de zona do tipo $\langle 110 \rangle$ não há em nenhum caso de reflexão do tipo $\frac{1}{2}\{iip\}$, eliminando as possibilidades de sistemas de *tilt* do tipo $a^0b^-c^+$, $a^-b^-c^+$ e $a^+a^+c^-$, restando apenas a opção de sistema de *tilt* misturado o $a^-a^-c^+$. Nesse caso, conclui-se que as reflexões $\frac{1}{2}\{ppi\}$ observadas em $[110]_{PC}$ (Figura 34(g)) são devido ao

deslocamento antiparalelo dos cátions do sítio A, e as reflexões $\frac{1}{2}\{\text{ppi}\}$ (Figura 34 (a) e (b)) são reflexões *concert*. Ao retomar as 60 diferentes grupos espaciais de Stokes e colaboradores (26), os grupos espaciais que apresentam este sistema de *tilt* são subgrupos comuns das fases limítrofes (Tabela 7): $Pna2_1$ (#33, grupo pontual $2mm$), $Pmc2_1$ (#26, $2mm$) e Pc (#7, m). Com três suspeitas de grupos espaciais, segue-se, finalmente, a análise de grupo espacial por CBED.

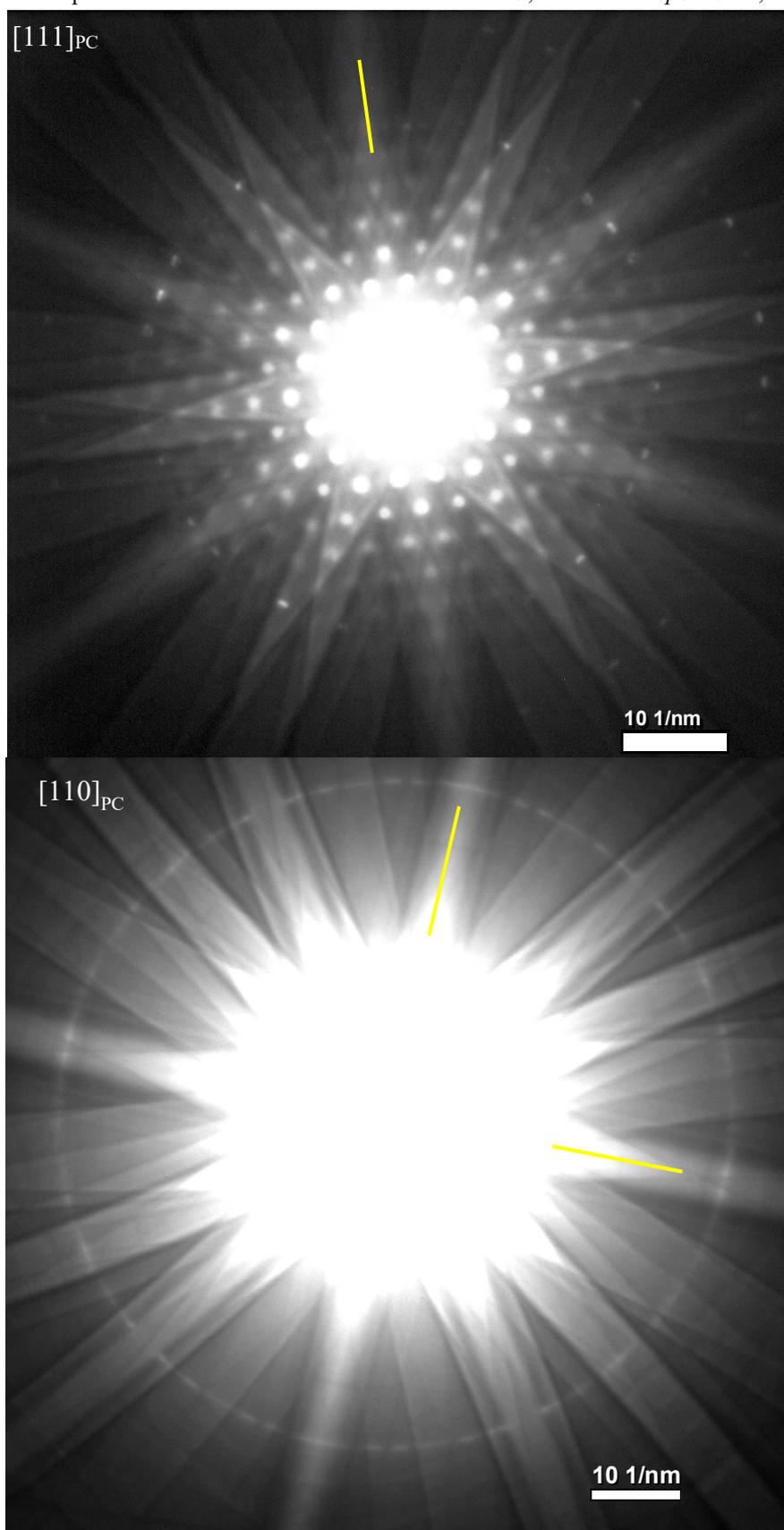
Tabela 14 – Lista de reflexões de superestrutura presentes em difração de elétrons em determinados eixos de zona para sistema com mistura de tilt.

Eixo de zona	$a^0b^-c^+$	$a^-b^-c^+$	$a^-a^-c^+$	$a^+a^+c^-$
[100]	$\frac{1}{2}(\text{ppi})$	$\frac{1}{2}(\text{ppi})$	$\frac{1}{2}(\text{ppi})$	$\frac{1}{2}(\text{ppi})+\frac{1}{2}(\text{pip})+\frac{1}{2}(\text{pii})$
[010]	-	$\frac{1}{2}(\text{ppi})$	$\frac{1}{2}(\text{ppi})$	$\frac{1}{2}(\text{ppi})+\frac{1}{2}(\text{ipp})+\frac{1}{2}(\text{ipi})$
[001]	$\frac{1}{2}(\text{iip})$	$\frac{1}{2}(\text{iip})$	$\frac{1}{2}(\text{iip})$	$\frac{1}{2}(\text{iip})$
[110]	$\frac{1}{2}(\text{iii})+\frac{1}{2}(\text{iip})+\frac{1}{2}(\text{ppi})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})+\frac{1}{2}(\text{iip})+\frac{1}{2}(\text{ppi})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iip})$
[1-10]	$\frac{1}{2}(\text{iii})+\frac{1}{2}(\text{iip})+\frac{1}{2}(\text{ppi})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})+\frac{1}{2}(\text{iip})+\frac{1}{2}(\text{ppi})$	$\frac{1}{2}(\text{ppi})$	$\frac{1}{2}(\text{iip})$
[101]	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})+\frac{1}{2}(\text{ipi})+\frac{1}{2}(\text{pip})$
[-101]	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})+\frac{1}{2}(\text{ipi})+\frac{1}{2}(\text{pip})$
[011]	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})+\frac{1}{2}(\text{pii})+\frac{1}{2}(\text{ipp})$
[01-1]	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})$	$\frac{1}{2}(\text{iii})+\frac{1}{2}(\text{pii})+\frac{1}{2}(\text{ipp})$
<111>	$\frac{1}{2}(\text{iip})$	$\frac{1}{2}(\text{iip})$	$\frac{1}{2}(\text{iip})$	$\frac{1}{2}\{\text{iip}\}$

Fonte: Woodward e Reaney, 2005 (23)

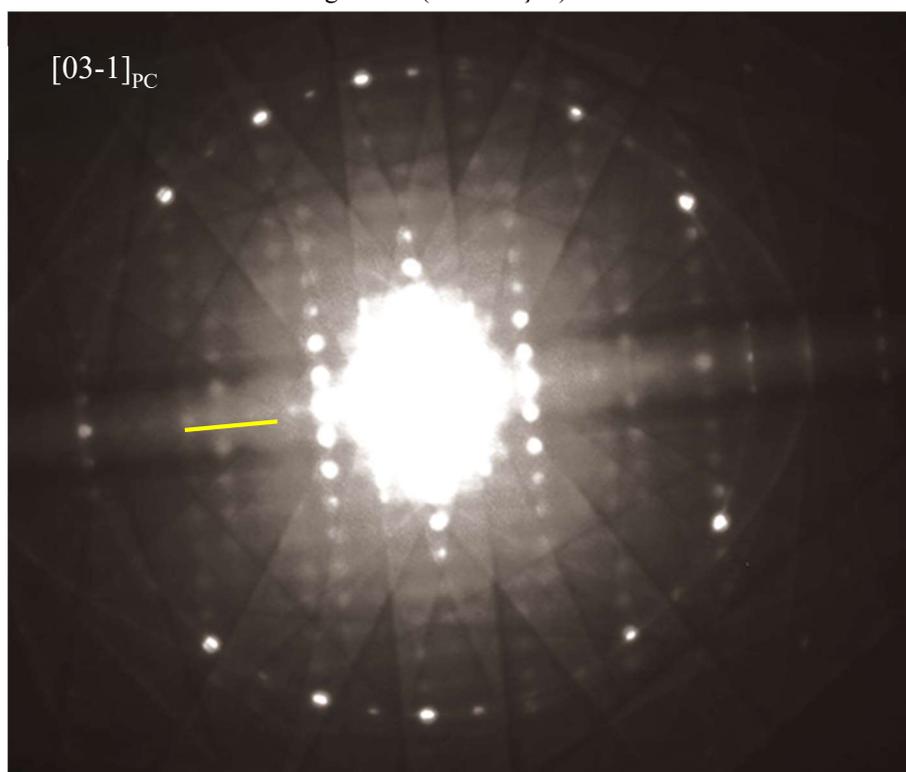
Para a determinação do grupo pontual de simetria do PCT47,5, com a técnica CBED, seguiu-se os procedimentos discutidos na seção de 3.5.2.2 de Materiais e Métodos. As imagens de perfis de CBED em baixo comprimento de câmera, na Figura 35, são para os eixos de zona $[111]_{PC}$, $[101]_{PC}$ e $[03-1]_{PC}$ do composto PCT47,5 a temperatura ambiente. Para a primeira e a segunda incidência, eixos de zona $[111]_{PC}$ e $[03-1]_{PC}$, a seta no perfil de WP indica simetria de espelho. Já o perfil com eixo de zona $[110]_{PC}$ em WP apresentou simetria $2mm$. A Figura 36 traz um fluxograma da sequência de análise a partir da observação de simetria m e $2mm$ em perfil de CBED em WP, em que os possíveis grupos de difração para essas simetrias são m , $m1_R$, $2Rmm_R$, $2mm$, $2mm1_R$ e $4Rmm_R$ (Tabela).

Figura 35 – Perfis de WP CBED, para eixos de zona $[111]_{PC}$, $[101]_{PC}$ e $[03-1]_{PC}$ de cerâmica do sistema PCT47,5, em temperatura ambiente. Abertura da condensadora 3, tamanho do *spot* 15nm, α 1 tente 3.



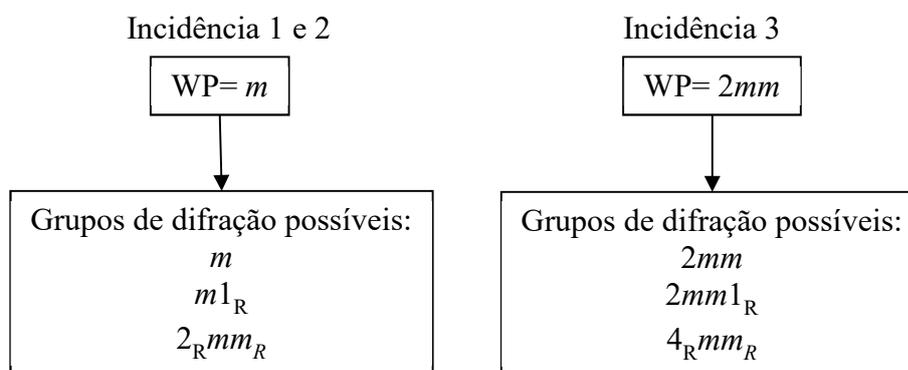
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 35: (continuação).



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 36 – Relações de simetria de um perfil WP CBED e seus possíveis grupos de difração.



Fonte: Elaborada pela autora.

Ao saber os grupos de difração possíveis e usar a relação de grupos de difração e grupos pontuais (Tabela 4), a Tabela 15 traz os grupos pontuais que apresentam pelo menos um desses grupos de difração possíveis. O destaque nos grupos pontuais: $2mm$, $4/mmm$, $6m2$, $6/mmm$, $m3$, $-43m$ e $m-3m$, é por apresentarem pelo menos um dos grupos de difração possíveis referente a simetria m (marcados com linha cinza escuro) e um referente a simetria $2mm$ (marcados com linha cinza claro) dos perfis de WP. Como o carácter polar da composição PCT

47,5, à temperatura ambiente, já está comprovado pelos resultados encontrados nas seções anteriores, descartam-se os grupos pontuais de simetria que não são piroelétricos (*i.e.* apolar). Isso favorece apontar o grupo pontual ortorrômbico $2mm$ para a fase PCT47,5 à temperatura ambiente. Das relações de subgrupos discutidas na seção 4.2, junto aos resultados de SAED, haviam 3 últimos grupos pontuais possíveis para o sistema de *tilt* da composição PCT47,5, ao juntar este resultado de grupo pontual, dois grupos espaciais restam: $Pna2_1$ (#33) e $Pmc2_1$ (#26).

Tabela 15 – Relação dos grupos de difração possíveis para simetria de WP CBED correspondendo a m (cinza escuro) e $2mm$ (cinza claro) e os possíveis grupos pontuais. Os grupos contornados em negrito correspondem aos que têm pelo menos um dos grupos de difração em cinza claro e um em cinza escuro.

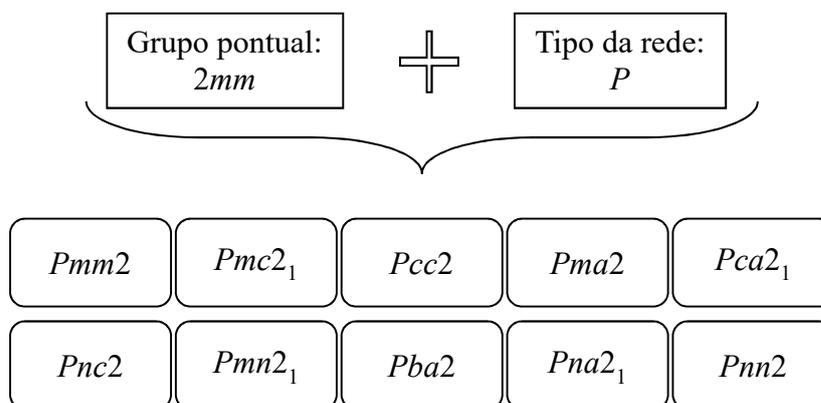
Grupos de difração																			
$4mm1_R$							X						X						
4_Rmm_R						X							X						
$4mm$					X														
$4m_Rm_R$																			
41_R				X															
4_R																			
4																			
$2mm1_R$			X				X				X	X	X						
2_Rmm_R	X		X	X			X		X	X		X	X						
$2mm$		X									X								
$2m_Rm_R$						X													
$m1_R$		X			X	X				X	X		X						
m	X	X			X	X		X	X	X	X		X						
m_R		X			X	X		X			X	X	X						
21_R	X							X											
2_R	X		X	X			X		X	X		X	X						
2							X												
1_R	X							X											
1	X	X			X	X	X	X	X	X		X	X						
Grupo Pontual	m	$2/m$	$2mm$	mmm	$4/m$	$4mm$	$-42m$	$4/mmm$	32	$3m$	$-3m$	-6	$6/m$	$6mm$	$6m2$	$6/mmm$	$m3$	$-43m$	$m3m$

Fonte: Elaborada pela autora.

A saber, todos os grupos espaciais que possuem grupo pontual $2mm$ são distinguíveis pela técnica de CBED (64). Então, para determinar o grupo espacial quanto ao tipo da rede, a reindexação dos perfis de SEAD obtidos pelo método orientacional mostrou que não há extinção devido ao tipo de rede, levando a conclusão de uma rede primitiva (regra na Tabela). Os dados da reindexação estão detalhados no APÊNDICE A. A matriz que transforma a rede pseudo-cúbica em ortorrômbica é a mesma que transforma a referência pseudo-cúbica no grupo espacial $Pbnm$ do CaTiO_3 . Assim, na Figura 37, listam-se os 10 grupos espaciais

possíveis para a fase do sistema PCT 47,5, sem levar em conta, por enquanto, as relações de subgrupo, mas apenas se considerando a rede como primitiva (P) e de grupo pontual $2mm$.

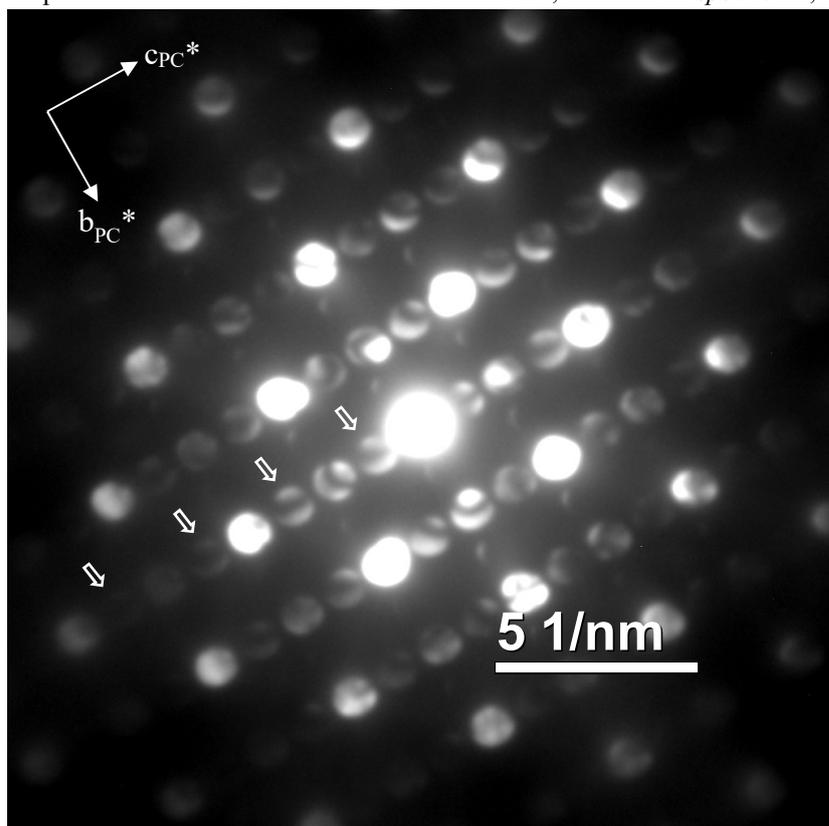
Figura 37 – Os 10 grupos espaciais possíveis para o sistema PCT47,5, a temperatura ambiente, considerando que apresenta o grupo pontual $2mm$ e rede do tipo P.



Fonte: Elaborada pela autora.

Para a escolha de qual grupo é o da fase PCT 47,5, entre esses 10 grupos espaciais possíveis, listados na Figura 37, como discutido na seção 2.1.1, do Capítulo 2, Fundamentos e Revisão Bibliográfica, basta investigar-se as linhas devido às extinções dinâmicas. Uma imagem do perfil de CBED, obtida com alto comprimento de câmera para o eixo de zona $[100]_{PC}$ (que corresponde ao eixo de zona $[1-10]_O$), é mostrada na Figura 38. As linhas de extinções dinâmicas aparecem em reflexões alternadas da direção crc^* (ou seja $(00l)$). Esta é do tipo A (indica ser ao longo da direção do eixo de *screw* ou da translação de *glide*) e ainda, já que não são observadas as linhas de HOLZ no disco 000, são linhas formadas devido a interações em ZOLZ ou bidimensionais, o que leva a classificá-la como do tipo A_2 em um eixo de zona do tipo $[hk0]$. Com o auxílio da tabela de Tanaka e colaboradores (64), cuja parte referente aos 10 grupos espaciais da Figura 37 segue no ANEXO B, concluiu-se que aquelas extinções dinâmicas representam a simetria de *screw* 2_1 , eliminando seis dos grupos espaciais, restando apenas: $Pmc2_1$ (#26), $Pca2_1$ (#29), $Pmn2_1$ (31) e $Pna2_1$ (#33). Sendo o primeiro e o último já conhecidos pelas relações de subgrupo dos grupos espaciais das fases limítrofes (Tabela 7, seção 4.2, deste Capítulo).

Figura 38 – Perfil de ZOLZ de CBED para o eixo de zona $[100]_{PC} = [1-10]_O$ de cerâmica do sistema PCT47,5, em temperatura ambiente. Abertura da condensadora 4, tamanho do *spot* 15nm, α 6.



Fonte: Elaborada pela autora.

Entre as quatro opções comentadas acima, outras linhas de G-M devem ser observadas em outros eixos de zona. No caso, uma possibilidade de se distinguir entre os grupos espaciais: $Pmc2_1$ (#26) e $Pna2_1$ (#33) seria via observação (ou não) de linhas de extinção dinâmica na direção $(h00)$ e $(0k0)$ no eixo de zona $[001]_O$ (correspondente ao $[001]_{PC}$). Porém, ao se considerar estudos de simulação de modos infravermelho feito por Volkov e colaboradores (49), o grupo espacial $Pna2_1$ ganha especial foco e conclui-se como sendo esta a simetria da composição PCT47,5 à temperatura ambiente.

O grupo espacial $Pna2_1$ deve ser estendido para toda fase ferroelétrica do sistema PCT com $x \geq 0,475$. Assim como a possibilidade de existência de uma fase tetragonal com sistema de *tilt* diferente do $a^-a^+c^+$. A seguir, uma discussão que resume as contribuições, tanto das simetrias caracterizadas e hipostenizadas, quanto as extensões dos comportamentos característicos observados em cada intervalo de temperatura estudado nesta tese.

4.5 Combinação dos resultados das técnicas indiretas as técnicas difração de raios X e elétrons

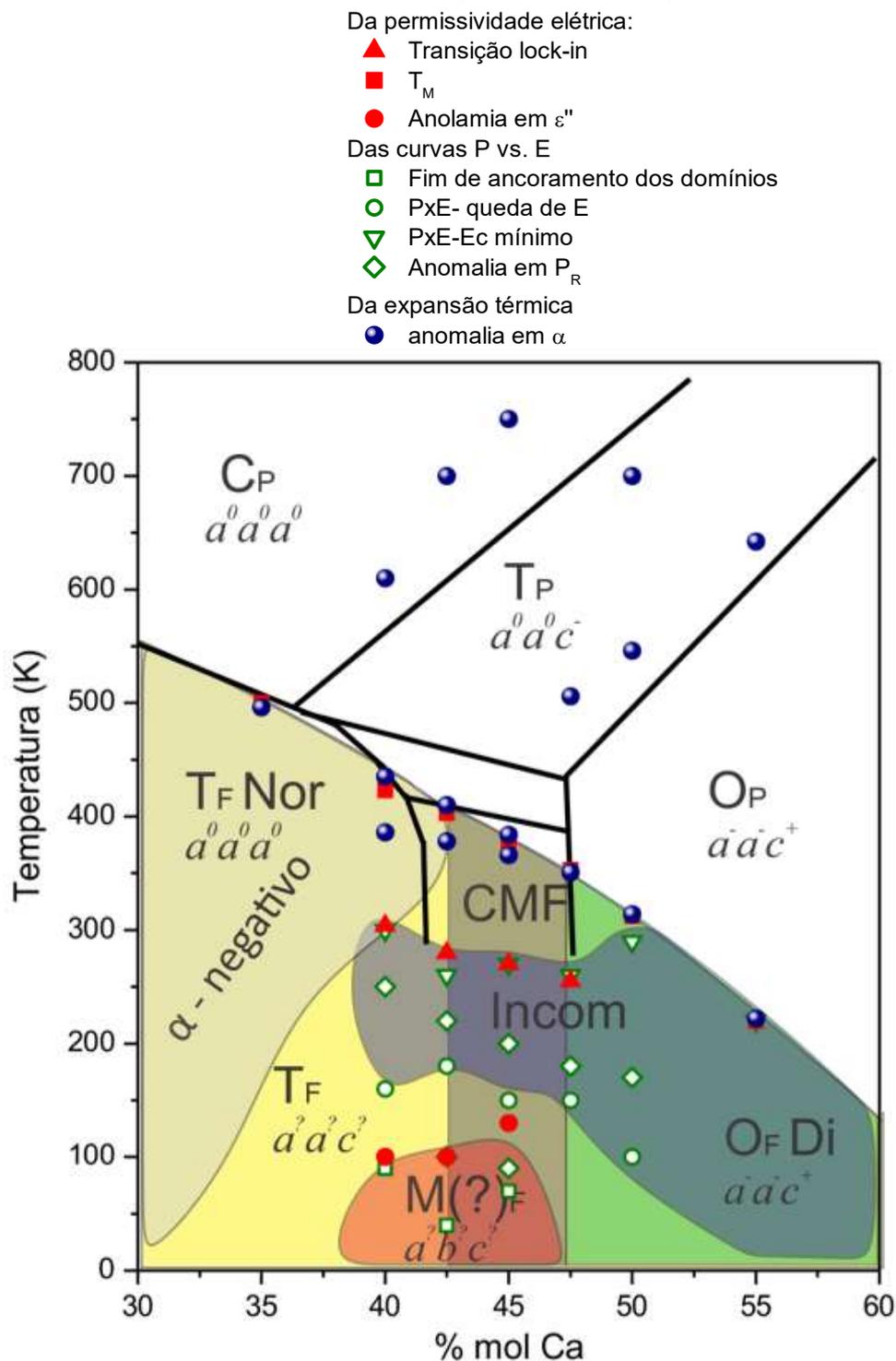
Finalmente, para formar um panorama mais geral dos resultados obtidos pelas diferentes caracterizações aplicadas nesta tese, em cerâmicas do sistema PCT, a Figura 39 aponta (como símbolos) as temperaturas de todas as anomalias encontradas para os fenômenos dielétricos (incluindo transições de fases ferroelétricas), de ancoramento de paredes de domínios ferroelétricos e de expansão térmica em função da composição. Para comparação, na mesma figura é mantido (em linhas contínuas) o diagrama de fases sugerido por Eremkin e colaboradores (42). A partir dessa figura é possível visualizar que houve contribuição substancial deste trabalho para a determinação da simetria cristalina e suas transformações no sistema de soluções sólidas estudado. Esta foi a primeira vez em que análise experimental foi empregada em intervalos de temperatura envolvendo o criogênico para as composições da região do contorno morfotrópico de fases do sistema PCT.

Possibilitou-se também, pela primeira vez, a demarcação dos limites em que o sistema apresenta expansão térmica negativa e das fases com ancoramento das paredes de domínios ferroelétricos, assim como das regiões em que se prevê incomensurabilidades.

As regiões demarcadas (em cores diferentes) no diagrama de fases da Figura 39 seguem, portanto, uma coerência e coesão que vêm da combinação entre os resultados das caracterizações para avaliação do estado polar e os das análises estruturais. Ou seja, essas regiões foram propostas a partir da concordância entre os resultados de caracterização dielétrica ou ferroelétrica, das análises de DRX, das análises de subgrupo e da análise de difração de elétrons.

Da combinação do estudo de sistemas de *tilt* em função da concentração de Ca com as análises de expansão térmica, acrescenta-se que a área do diagrama de x vs. T em que foram observados coeficiente de expansão térmica negativo está também destacada para baixa concentração de cálcio (α negativo). Ainda não está provado que divisão entre as fases tetragonais ferroelétricas $T_F a^2 a^2 c^2$ e $T_F a^0 a^0 a^0$ ocorre exatamente na linha área do diagrama em que ocorre α negativo. No entanto, é provável que os mecanismos de expansão térmica dessas fases sejam diferentes e, portanto, essa divisão não coincide. Quanto às distorções de *tilt* da fase $T_F a^2 a^2 c^2$, embora ainda esteja com o sistema de *tilt* indeterminada, vale acrescentar que algum dos eixos deve necessariamente ser de *tilt* em antifase, observados por DRX.

Figura 39 – Novos pontos (símbolos) e regiões (destacadas em diferentes cores) do diagrama de fases do sistema (Pb,Ca)TiO₃, obtidos a partir dos resultados deste trabalho e sobrepostos ao diagrama (linhas contínuas) sugerido por Eremkin e colaboradores (42). CMF indica a região do contorno morfotrópico de fases; Nor são composições que apresentaram transição de fase ferroelétrica normal e Di difusa; T_F $a^0a^0a^0$ é a fase ferroelétrica com transição de fase normal e do grupo espacial sem *tilt* $P4mm$; T_F $a^0a^0c^?$ corresponde a uma fase ferroelétrica com simetria tetragonal e sistema de *tilt* (ainda) indeterminado; O_F a^-ac^+ , a uma fase ferroelétrica de simetria ortorrômbica com grupo espacial $Pna2_1$; M(?)_F $a^?b^?c^?$, a uma fase ferroelétrica de maior ancoramento dos domínios. As áreas α -negativo e Incom correspondem, respectivamente, ao coeficiente de expansão térmica negativo e “incomensurável”;. O_P, T_P e C_P correspondem às simetrias paraelétricas do CaTiO₃



Fonte: Elaborada pela autora.

Como não foi observada uma transição de fase ferro-paraelétrica de ortorrômbico para tetragonal (caso de composições PCT45 e PCT47,5) espera-se então que a fase IV de Eremkin e colaboradores (42) (desenhado no fundo do diagrama da Figura 39, mas explicado na Figura 9) seja na verdade ortorrômbica $Pbnm$, já conhecida para o CaTiO_3 , fazendo apenas uma extensão desta fase para mais baixas concentrações de Ca (marcadas na figura como $O_P a^-a^-c^+$). No entanto, a fase $O_F a^-a^-c^+$ foi a simetria e distorção de *tilt* determinada nesta tese para a composição PCT47,5 por técnicas de difração de elétrons como sendo do grupo espacial $Pna2_1$, não centrossimétrico, mas com o mesmo sistema de *tilt* da fase limítrofe CaTiO_3 .

A divisão que diz respeito ao *crossover* normal-difuso (diferenciados no diagrama com “Nor” ou com “Di”) que se trata de características da transição de fase ferroelétrica. Este *crossover* mostrou-se coerente com o *crossover* da fase tetragonal para fase ortorrômbica $O_F Di a^-a^-c^+$, separados pelo CMF ainda transição de fase ferroelétrica do tipo normal, e com destaque para o surgimento de uma possível fase monoclinica $M(?)_F a^2b^2c^2$ (em vermelho) na região de CMF em baixas temperaturas observadas por DRX. Esta fase monoclinica é proposta nesta tese como uma simetria observada somente em baixa temperatura, com maior ancoramento dos domínios ferroelétricos muito maior que as demais fases, talvez o contorno dessa fase seja muito mais acima do que desenhado na figura. Se esta for de grupo espacial Pm (Tabela 7) esta teria sistema de *tilt* $a^-b^-c^+$

Por último, destaca-se uma única região em que (“Incom”) foi caracterizado principalmente um desancoramento das paredes de domínio ferroelétrico (observada pela queda de E_c com o aumento da temperatura, com anomalia dielétrica característica de transição *lock-in* e observação, por imagem de campo escuro de uma reflexão satélite, de paredes semelhantes às paredes discomensuráveis) em que este fenômeno, por atravessar boa parte do diagrama de fases, é independente da simetria cristalina, mas pode ser vinculada com a existência de distorção de *tilt* no cristal.

5 CONCLUSÕES

O potencial das técnicas de difração de elétrons para a determinação de estrutura cristalina já é conhecido, mas, provavelmente pela complexidade de preparação de amostras cerâmicas para análise por TEM, o uso dessas técnicas ainda é pouco explorado para esse fim. Nesta tese, após ser vencida a etapa de preparação de amostra para TEM, foi possível realizar com sucesso estudos avançados de caracterização estrutural de estruturas perovskitas polares e com distorção de *tilt* do octaedro de oxigênio a partir da análise por difração de elétrons. Neste caso, foi construído um protocolo de investigação de simetria cristalina de sistemas ferroelétricos com estrutura perovskita, em que a combinação de técnicas de caracterização elétrica e de expansão térmica (métodos indiretos de determinação de simetria) e de técnicas de difração de elétrons (método direto) tornou possível contornar as dificuldades quanto a determinação da simetria cristalina dessas estruturas quando pouco distorcidas. Pode-se afirmar, dos resultados obtidos, que técnicas de difração de elétrons são suficientes para determinação da simetria cristalina e das distorções das estruturas perovskitas, dependendo apenas da qualidade da amostra (fina suficiente para análise por SAED e espessa suficiente para análise por CBED) e do quão distinguível é a simetria cristalina estudada.

O sistema escolhido que possibilitou o desenvolvimento e a avaliação desse protocolo de investigação de simetria cristalina de perovskitas distorcidas foi o de soluções sólidas $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (PCT). A escolha se deu por tratar-se de sistema que apresenta, ao variar-se temperatura e composição, diversidade das propriedades ferroelétricas (e paraelétricas) e estrutura perovskita com (e sem) *tilt* do octaedro de oxigênio e com (e sem) deslocamento catiônico. Uma vez que as fases limítrofes desse sistema abrangem propriedades bastante distintas, a inclusão no protocolo de uma análise teórica de relações de subgrupo, a partir das simetrias dessas fases, pode contribuir para a determinação dos grupos espaciais possíveis para o sistema PCT em função da composição e da temperatura. Essa análise apontou a possibilidade de fase intermediária (morfotrópica) com grupo pontual $2mm$, em contraste à hipótese de contorno morfotrópico entre as fases limítrofes com grupo pontual $4mm$ (para o PbTiO_3) e mmm (para o CaTiO_3). Consequentemente que, considerando-se que a transição de $2mm$ para mmm não acontece de forma brusca com a composição ou com a temperatura, o contorno morfotrópico de fases deve acontecer bruscamente pelo menos de $4mm$ para $2mm$. Ainda aponta, como possível, a transição de fase do sistema para simetrias monoclinicas com grupo pontual 2 e m .

A simetria cristalina $Pna2_1$ foi a indicada como sendo a das composições do CMF do sistema $(Pb,Ca)TiO_3$, à temperatura ambiente. Esse grupo espacial foi determinado pela combinação das análises das caracterizações elétricas (medidas P vs. E e da permissividade elétrica) com às análises dos perfis de SAED e CBED e relações de subgrupo. Neste caso, a combinação de resultados das técnicas indiretas (de medidas elétricas) com os do método de análise de grupo pontual por CBED tornou possível determinar, no caso, para a composição $Pb_{0,525}Ca_{0,475}TiO_3$, seu grupo pontual como o $2mm$, anteriormente apenas detectado por caracterização indireta da simetria (simulação a partir dos resultados de análise vibracional no infravermelho). Esta foi a primeira vez que o sistema PCT pode ser investigado por um método direto de determinação de estrutura com uma simetria polar. Também pela primeira vez foi determinado o grupo espacial $Pna2_1$ como o que descreve a simetria do sistema PCT em $x \geq 0,475$, na fase polar.

Das análises por difração de elétrons (SAED) se pode, pela primeira vez, determinar o sistema de $tilt \bar{a} \bar{a} c^+$ para a composição PCT47,5, em temperatura ambiente. Este é o mesmo sistema de $tilt$ da fase limítrofe $CaTiO_3$ e, portanto, pode ser extrapolado para as composições do CMF ($0,425 \leq x \leq 0,55$). Esta extrapolação pode ser feita devido às similaridades encontradas entre as características dielétricas, polares e mesmo estruturais (DRX) dessas composições. Ainda, foi possível se concluir que composições, com concentração a partir de 40% mol de Ca, apresentam inclinação de $tilt$ do octaedro de oxigênio em antifase em estrutura perovskita de simetria tetragonal, porém, distinta da fase limítrofe $P4mm$.

A análise da expansão térmica e da dependência de ϵ' e ϵ'' vs. T e P_R e E_C vs. T resultaram em extrapolações das fases determinadas e hipotetizadas no diagrama de fases do sistema PCT, com áreas do diagrama que representam:

- Transições de fase ferro-ferroelétrica e ferro-paraelétrica;
- Possíveis transições incomensuráveis;
- Efeito de ancoramento das paredes de domínios ferroelétricos e de movimentos das paredes discomensuráveis; e
- *Crossover* da transição de fase normal para difusa em função da composição.

Portanto, o protocolo de análises percorrido nesta tese é sugerido como adequado aos estudos estruturais de sistemas perovskitas distorcidos, a exemplo desses como o $(Pb,Ca)TiO_3$, que apresentem contorno morfotrópico de fases e propriedades polares.

6 PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS

Nos últimos anos, alguns materiais multiferroico vem sendo descobertos e sintetizados e apresentam distorções do tipo *tilt* dos octaedros de oxigênio. A maioria deles apresenta um grupo pontual centrossimétrico e poucos são caracterizados por difração de elétrons (SAED e CBED) e sim só por difração de raios X (ou nêutrons). O método de caracterização da distorção da simetria de estrutura perovskita é promissor para sistemas como:

- TRTiO₃
- TRCrO₃

Em relação ao sistema a expansão térmica do sistema PCT, as características de expansão térmica negativa para composições de baixa concentração de cálcio têm grande aplicabilidade em de temperatura sensores. Para tanto, a partir de cerâmicas compósito com PCT + fase magnética em estudo em função da temperatura, especificamente ao abaixar a temperatura, a fase PCT expande, aumentando o efeito de magnetostrição na fase ferrita (a magnetostrição em algumas ferritas são da mesma ordem de grandeza que o coeficiente de expansão térmica do PCT). Este trabalho exigirá análise fenomenológica da interface que guiará a transferência de energia entre as fases, além de um estudo de inovação e tecnologia para a aplicação do futuro sensor.

A simplicidade da substituição isovalente do sistema PCT e a alta qualidade das amostras carrega um grande potencial para estudos com microscopia, lista-se:

- Análise das paredes discomensuráveis em função da temperatura ou campo elétrico aplicado analisando por imagens de microscopia eletrônica de transmissão;
- Análise das composições ferroelétricas usando campo elétrico *in-situ* em microscopia eletrônica de transmissão para observar nucleação de parede de domínio. Mais uma vez as diferentes simetrias encontradas neste sistema potencializam o estudo fenomenológico com relação aos processos de nucleação em diferentes simetrias;
- Para as composições que apresentaram transição de fase difusa, principalmente o PCT55, um estudo de TEM em alta resolução, buscando observar e existência as nanorregiões polares em temperatura ambiente, uma vez que T_M é em 220 K e T_B é 450 K;

Quanto as características de incomensurabilidade neste sistema, estudos sistemáticos das propriedades dielétricas usando campo *bias* e variação de taxas para observar

a variação nas relaxações dielétricas do sistema tem grande potencial para analisar variação nas características de incomensurabilidade em função da simetria cristalina apresentada pela composição. Ainda para o sistema PCT, estudos das propriedades das curvas de polarização vs. campo elétrico, o uso de diferentes frequências em função da temperatura deverá contribuir para a exploração dos fenômenos de incomensurabilidade no sistema.

7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Formação complementar

Jan 2014 – Participação com V Curso Teórico-Prático de Microscopia Eletrônica de Transmissão oferecido pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais.

Fev-Mar 2014 – Intercâmbio curto para Universidade do Norte da Flórida, sob supervisão do Prof. Dr. Michael Lufaso, concedido pela parceria entre Sociedade Brasileira de Física e Sociedade Americana de Física.

Apresentação de trabalhos em eventos nacionais

1. Estrada, F. R.; Garcia, D.. Quantifying the phase transition diffusivity around the morphotropic phase boundary compositions of the (Pb,Ca)TiO₃ solid solutions. (Apresentação Oral - **XV Brazil-MRS Meeting** – Campinas. 2016.).
2. Estrada, F. R.; Bettini, J.; Ramirez, C. A. O.; EIRAS, J. A.; Garcia, D.. Protocolo de preparação de cerâmicas policristalinas do sistema Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ para análise estrutural por MET. (Apresentação de Pôster - **VIII Congresso de Microscopia dos Materiais** - Campinas. 2014).
3. Estrada, F. R.; Eiras, J. A.; GARCIA, D.. Análise da expansão térmica volumétrica e das características estruturais de soluções sólidas de (Pb,Ca)TiO₃ entre 150 e 570 K. (Apresentação de Pôster – **60º Congresso Brasileiro de Cerâmica** – Águas de Lindóia. 2016).

Apresentação de trabalhos em eventos internacionais

1. Estrada, F. R.; Mascarenhas, Y. P.; Eiras, J. A.; Garcia, D. Temperature-induced structural and dielectric anomalies in calcium modified lead titanate ceramics. 2013. (Apresentação de Pôster - **13 International Meeting on Ferroelectricity** – Cracóvia - Polônia).
2. Estrada, F. R.; Mesquita, A.; Mastelaro, V. R.; Eiras, J. A.; Garcia, D. . Titanium K-edge XAS study on local structure of Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ ferroelectric ceramics. (Apresentação de

Pôster - **6 th International Conference on Electroceramics** – João Pessoa - Brasil. 2013).

3. Estrada, F. R.; Miltom, F. P.; Eiras, J. A.; Garcia, D.. Polar state transitions and piezoelectric temperature coefficient investigation on (Pb,Ca)TiO₃ solid solutions. 2015. (Apresentação de Pôster – **2nd International Workshop on Advances in Multifunctional Multiferroic Materials and Their Applications** – Maringá -Brasil).
4. Estrada, F. R.; LENTE, M. H.; Eiras, J. A.; Garcia, D.. Prospection of (Pb,Ca)TiO₃ Morphotropic Phase Boundary from Experimental Thermal Analyses Data. 2016. (Apresentação de Pôster em Simpósio - **2016 Joint ISAF/ECAPD/PFM Conference** – Darmstadt - Alemanha).

Artigos publicados em periódicos

1. Estrada, F. R.; Mascarenhas, Y. P.; Eiras, J. A.; Garcia, D.. Thermal Induced Structural and Dielectric Anomalies in Calcium Modified Lead Titanate Ceramics. *Ferroelectrics*, v. 463, p. 25-30, 2014.
2. Mesquita, A., Estrada, F. R., Mastelaro, V. R., Eiras, J. A., Garcia, D.. Titanium K-Edge XAS Study on Local Structure of Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ Ferroelectric Ceramics. *Advanced Materials Research*, Vol. 975, pp. 29-35, 2014
3. Estrada, F. R, Milton, F. P.; Eiras, J. A.; Garcia, D.. Piezoelectric temperature coefficient of transverse resonance mode and thermal depoling investigations on (Pb,Ca)TiO₃ solid solutions. *Integrated Ferroelectrics (Print)*, v. 174, p. 132-137, 2016.
4. Estrada, F. R.; Eiras, J. A.; Garcia, D.. Análise da expansão térmica volumétrica e das características estruturais de soluções sólidas de (Pb,Ca)TiO₃ entre 150 e 570 K. *Cerâmica (São Paulo. Impresso)*, 2017.

Artigos de congresso

1. Estrada, F. R.; Lente, M. H.; Eiras, J. A.; Garcia, D.. Prospection of (Pb,Ca)TiO₃ Morphotropic Phase Boundary from Experimental Thermal Analyses Data. In: 2016 Joint ISAF/ECAPD/PFM Conference, 2016, Darmstadt. 2016 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Applications of Polar Dielectrics & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy, 2016.

Trabalhos completos publicados em anais de eventos

1. Estrada, F. R.; Eiras, J. A.; Garcia, D.. Análise da expansão térmica volumétrica e das características estruturais de soluções sólidas de $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ entre 150 e 590K. In: 60 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia. 60 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016.
2. Miranda, M. M. J.; Estrada, F. R.; Garcia, D.; Eiras, J. A.. Efeito da Volatilização de PbO nas Características Microestruturais de Cerâmicas Piezoelétricas a Base de PbTiO_3 . In: 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindoia. Anais do 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016.
3. Estrada, F. R., Garcia, D. Quantifying the phase transition diffusivity around the morphotropic phase boundary compositions of the $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ solid solutions. In XV Brazil-MRS Meeting, Sociedade Brasileira de Materiais, 2016.

Prêmios

- 1 Bolsa oferecida pela parceria da Sociedade Brasileira de Física e Sociedade Americana de Física para estudante de pós-graduação para intercâmbio curto em Universidade nos Estados Unidos da América. Universidade de destino: Universidade do Norte da Flórida; supervisão: Prof. Dr. Michael Lufaso.
- 2 Prêmio de melhor trabalho de pós graduação para "Análise da expansão térmica volumétrica e das características estruturais de soluções sólidas de $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ entre 150 e 570K", 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016.
- 3 Prêmio de melhor trabalho do X Simpósio de Eletrocerâmicas para "Quantifying the phase transition diffusivity around the morphotropic phase boundary compositions of the $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ solid solutions" no XV Brazil-MRS Meeting, Sociedade Brasileira de Materiais, 2016.

8 REFERÊNCIAS

1. COHEN, R.E. Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides. **Nature**, v. 358, n. 6382: p. 136-138, 1992.
2. EDERER, C., SPALDIN, N.A. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. **Physical Review B**, v. 71, n. 6, 2005.
3. LENTE, M.H., et al. Nature of the magnetoelectric coupling in multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}(1/2)\text{Nb}(1/2))\text{O}_3$ ceramics. **Physical Review B**, v. 78, n. 5, 2008.
4. MORITOMO, Y., et al. Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure. **Nature**, v. 380, n. 6570: p. 141-144, 1996.
5. 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. 6, 2004.
6. SAWAGUCHI, E., MITSUMA, T., ISHII, Z. Double Hysteresis Loop of $(\text{Pb}-\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$ Ceramics. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 11, n. 12: p. 1298-1298, 1956.
7. WEIRICH, T.E., LÁBÁR, J.L., ZOU, X. **Electron Crystallography: Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials**, Springer, 2006.
8. WILLIAMS, D.B., CARTER, C.B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**, Springer US, 2013.
9. ZUO, J.M., SPENCE, J.C.H. **Electron Microdiffraction**, Springer US, 2013.
10. LUFASO, M.W., BARNES, P.W., WOODWARD, P.M. Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using SPuDS. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 62, n. p. 397-410, 2006.
11. LUFASO, M.W., WOODWARD, P.M. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 57, n. p. 725-738, 2001.
12. UCHINO, K. **Ferroelectric Devices**, Marcel Dekker, 2000.
13. GIACOVAZZO, C., et al. **Fundamentals of Crystallography**, Oxford University Press, 2011.
14. MÜLLER, U. **Symmetry Relationships between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry**, OUP Oxford, 2013.
15. HAHN, T. **International Tables for Crystallography, Space-Group Symmetry**, Wiley, 2005.
16. TILLEY, R.J.D. **Crystals and Crystal Structures**, Wiley, 2006.

17. TANAKA, M., TERAUCHI, M., TSUDA, K. **Convergent-beam Electron Diffraction III**, JEOL, 1994.
18. ANWAR, S., LALLA, N.P. Occurrence of a new superlattice phase across the antiferroelectric phase transition in $\text{Sr}(1-x)\text{Ca}(x)\text{TiO}_3$ ($x=0.30$ and 0.40). **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 20, n. 32: p. 12, 2008.
19. CHAMPNESS, P.E. CONVERGENT BEAM ELECTRON-DIFFRACTION. **Mineralogical Magazine**, v. 51, n. 359: p. 33-48, 1987.
20. JAFFE, B. **Piezoelectric Ceramics**, Elsevier Science, 2012.
21. GLAZER, A.M. SIMPLE WAYS OF DETERMINING PEROVSKITE STRUCTURES. **Acta Crystallographica Section A**, v. 31, n. NOV1: p. 756-762, 1975.
22. GLAZER, A.M. Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. B 28, n. Nov15: p. 3384-&, 1972.
23. WOODWARD, D.I., REANEY, I.M. Electron diffraction of tilted perovskites. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 61, n. p. 387-399, 2005.
24. Web of Science. Disponível em < www.webofknowledge.com>. Acesso em: jun 2016.
25. GLAZER, A.M. AHTEE, M., MEGAW, H.D. HIGH-TEMPERATURE PHASE-TRANSITIONS IN SODIUM NIOBATE AND USE OF TILTING SCHEMES IN SOLUTIONS OF PEROVSKITE STRUCTURES. **Acta Crystallographica Section A**, v. 28, p. S179-S179, 1972.
26. 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.
27. DAMJANOVIC, D. A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 6: p. 3, 2010.
28. KAKEGAWA, K., et al. COMPOSITIONAL CHANGE AND COMPOSITIONAL FLUCTUATION IN $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ CONTAINING EXCESS PBO. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 4: p. 1071-1075, 1995.
29. NOHEDA, B., COX, D.E. Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions. **Phase Transitions**, v. 79, n. 1-2: p. 5-20, 2006.
30. NOHEDA, B., et al. A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 14: p. 2059-2061, 1999.
31. NOHEDA, B., et al. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. **Physical Review B**, v. 61, n. 13: p. 8687-8695, 2000.
32. YE, Z.G. **Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications**, Elsevier Science, 2008.

33. LINES, M.E., GLASS, A.M. **Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials**, OUP Oxford, 1977.
34. 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.
35. MÜLLER, O., ROY, R. **The major ternary structural families**, Springer-Verlag, 1974.
36. YASHIMA, M., ALI, R. Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO₃. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 2-3: p. 120-126, 2009.
37. 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.
38. CHANDRA, A., et al. Large negative thermal expansion and phase transition in (Pb_{1-x}Ca_x)TiO₃ (0.30 ≤ x ≤ 0.45) ceramics. **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 2: p. 350-356, 2005.
39. AHMED, M., BUTLER, D.P. Modified lead titanate thin films for pyroelectric infrared detectors on gold electrodes. **Infrared Physics & Technology**, v. 71, n. p. 1-9, 2015.
40. CHENG, T.D., et al. Studying of an Innovative-Structure Piezoelectric Energy Harvester Based on Calcium-Doped Lead Titanate Ceramic. **Integrated Ferroelectrics**, v. 140, n. p. 201-205, 2012.
41. SHARMA, A., KOTNALA, R.K., NEGI, N.S. Observation of multiferroic properties and magnetoelectric effect in (x) CoFe₂O₄ -(1-x) Pb_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃ composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 582, n. p. 628-634, 2014.
42. EREMKin, V.V., et al. Phase T,x-diagram of Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ single crystals. **Isaf '94 - Proceedings of the Ninth Ieee International Symposium on Applications of Ferroelectrics**, v. n. p. 97-100, 1994.
43. CHANDRA, A. Comment on "Pb(1-x)Ca(x)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, 2008.
44. CHANDRA, A., PANDEY, D. Evolution of crystallographic phases in the system (Pb_{1-x}Ca_x)TiO₃: A Rietveld study. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 2: p. 407-414, 2003.
45. SINGH, A., et al. Evidence of pseudocubic structure in sol-gel derived Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ (x=0.35-0.48) ceramic by dielectric and Raman spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 7, 2007.
46. KUO, S.Y., LI, C.T., HSIEH, W.F. Lattice dynamics of perovskite Pb_xCa_{1-x}TiO₃. **Physical Review B**, v. 69, n. 18, 2004.

47. 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, 2007.
48. 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, 2010.
49. VOLKOV, A.A., et al. Soft polar modes and phase states of $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ solid solutions. **Physics of the Solid State**, v. 46, n. 5: p. 927-941, 2004.
50. TORGASHEV, V.I., et al. Rotational polar structural distortions in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solutions from Raman spectroscopic data. **Physics of the Solid State**, v. 48, n. 5: p. 919-928, 2006.
51. RODRIGUES, L.F., **Síntese, processamento e caracterização estrutural e dielétrica de cerâmicas ferroelétricas do sistema PCT**. Relatório de iniciação científica - UFSCar: São Carlos. 2007.
52. ESTRADA, F.R. **Relações Estrutura - Propriedades como Subsídio à Elucidação do Diagrama de Fases do Sistema Ferroelétrico (Pb,Ca)TiO₃**, Dissertação de mestrado (Dissertação de mestrado) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, Biblioteca Comunitária - UFSCar, 2013.
53. ESTRADA, F.R., et al. Thermal Induced Structural and Dielectric Anomalies in Calcium Modified Lead Titanate Ceramics. **Ferroelectrics**, v. 463, n. 1: p. 25-30, 2014.
54. ESTRADA, F.R., **Relações Estrutura- Propriedades como Subsídio à Elucidação do Diagrama de Fases do Sistema Ferroelétrico (Pb,Ca)TiO₃**. Dissertação de mestrado (Dissertação de mestrado) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, Biblioteca Comunitária - UFSCar, 2013.
55. BARSOUKOV, E., MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**, Wiley, 2005.
56. MCLELLAN, A.G. Thermodynamic relations at solid state phase transitions, applied to the α - β quartz transition. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 9, n. 6: p. 939, 1976.
57. SRIDHARA RAO, D.V., MURALEEDHARAN, K., HUMPHREYS, C.J., **TEM specimen preparation techniques**, em *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, A. Mendez-Vilas and J. Díaz, Editors. 2010, Formatex.
58. MANIETTE, Y. Microtomy: a convenient method for preparing transmission electron microscopy samples in ceramic science. **Journal of Materials Science Letters**, v. 9, n. 1: p. 48-50, 1990.
59. KIM, K.H., PAYNE, D.A., ZUO, J.M. Symmetry of piezoelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{-3-x}\text{PbTiO}_3$ ($x=0.31$) single crystal at different length scales in the morphotropic phase boundary region. **Physical Review B**, v. 86, n. 18: p. 10, 2012.

60. THEISSMANN, R., et al. Nanodomains in morphotropic lead zirconate titanate ceramics: On the origin of the strong piezoelectric effect. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 2: p. 6, 2007.
61. HOWARD, C.J., STOKES, H.T. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 54, n. p. 782-789, 1998.
62. STADELMANN, P.A., **JEMS - EMS java version** 2004.
63. KISHIDA, K., GOTO, K., INUI, H. Electron diffraction of ABX₃ perovskites with both layered ordering of A cations and tilting of BX₆ octahedra. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 65, n. p. 405-415, 2009.
64. TANAKA, M., SEKII, H., NAGASAWA, T. SPACE-GROUP DETERMINATION BY DYNAMIC EXTINCTION IN CONVERGENT-BEAM ELECTRON-DIFFRACTION. **Acta Crystallographica Section A**, v. 39, n. NOV: p. 825-837, 1983.
65. MESQUITA, A., et al. Titanium K-edge XAS Study on Local Structure of Pb_{1-x}CaxTiO₃ Ferroelectric Ceramics. **Electroceramics Vi**, v. 975, n. p. 29-35, 2014.
66. AROYO, M.I., et al. Bilbao crystallographic server. II. Representations of crystallographic point groups and space groups. **Acta Crystallographica Section A**, v. 62, n. p. 115-128, 2006.
67. **Bilbão Crystallographic Server**. Disponível em < <http://www.cryst.ehu.es/#pointop>> Acesso em: jul 2016.
68. 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.
69. ANAND, S., et al. New Lead-free (1-x)BaTiO₃ - x Bi(Mg^{1/2} Zr^{1/2})O₃ Solid Solution with Morphotropic Phase Boundary and Diffuse Phase Transition. **Journal of American Ceramic Society**, 1-8, 2016.
70. CROSS, L.E. RELAXOR FERROELECTRICS. **Ferroelectrics**, v. 76, n. 3-4: p. 241-267, 1987.
71. MERZ, W.J. SWITCHING TIME IN FERROELECTRIC BATIO₃ AND ITS DEPENDENCE ON CRYSTAL THICKNESS. **Journal of Applied Physics**, v. 27, n. 8: p. 938-943, 1956.
72. CUMMINS, H.Z. EXPERIMENTAL STUDIES OF STRUCTURALLY INCOMMENSURATE CRYSTAL PHASES. **Physics Reports-Review Section of Physics Letters**, v. 185, n. 5-6: p. 211-409, 1990.
73. SANTOS, I.A.D., **COMPORTAMENTO RELAXOR E TRANSIÇÃO DE FASE DIFUSA EM FERROELÉTRICOS COM ESTRUTURA TUNGSTÊNIO BRONZE**. 2001, Departamento de Física - UFSCar: São Carlos - SP.

74. ZAMBRANO, M.V., **Obtenção, propriedades e fenomenologia de materiais ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze**. 2007, Departamento de Física - UFSCar: São Carlos - SP.
75. GUO, R., et al. POLARIZATION MECHANISMS OF MORPHOTROPIC PHASE-BOUNDARY LEAD BARIUM NIOBATE (PBN) COMPOSITIONS. **Journal of Applied Physics**, v. 67, n. 3: p. 1453-1460, 1990.
76. BOURGEOIS, J., et al. Evidence of oxygen-dependent modulation in LuFe₂O₄. **Physical Review B**, v. 85, n. 6: p. 10, 2012.
77. VENET, M., et al. Dynamics of normal to diffuse and relaxor phase transition in lead metaniobate-based ferroelectric ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 17: p. 3, 2009.
78. RANDALL, C.A., et al. MICROSTRUCTURE-PROPERTY RELATIONS IN TUNGSTEN BRONZE LEAD BARIUM NIOBATE, PB1-XBAXNB2O6. **Journal of Materials Research**, v. 6, n. 8: p. 1720-1728, 1991.
79. LEVIN, I., et al. Local structure, pseudosymmetry, and phase transitions in Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-K_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ ceramics. **Physical Review B**, v. 87, n. 2: p. 11, 2013.
80. EITEL, R., RANDALL, C.A. Octahedral tilt-suppression of ferroelectric domain wall dynamics and the associated piezoelectric activity in Pb(Zr,Ti)O₃. **Physical Review B**, v. 75, n. 9: p. 8, 2007.
81. DAMJANOVIC, D. Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials. 2006.
82. HO, C.Y., TAYLOR, R.E. **Thermal Expansion of Solids**, ASM International, 1998.
83. NYE, J.F. **Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices**, Clarendon Press, 1957.
84. WONGMANEERUNG, R., et al. Thermal expansion properties of PMN-PT ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 461, n. 1-2: p. 565-569, 2008.
85. BHALLA, A.S., et al. MEASUREMENTS OF STRAIN AND THE OPTICAL INDEXES IN THE FERROELECTRIC BA_{0.4}SR_{0.6}NB₂O₆ - POLARIZATION EFFECTS. **Physical Review B**, v. 36, n. 4: p. 2030-2035, 1987.

APÊNDICE A

A indexação final dos perfis de difração de elétrons de área selecionada da composição PCT 47,5 (Figura 34 (d), (e), (f) e (g)) tirados pelo método orientacional originou na conversão dos índices da cela pseudo-cúbica $(hkl)_{PC}$ para os índices ortorrômnicos $(hkl)_O$ conforme apresentado na Tabela 16. A matriz transformação corresponde a mesma do grupo espacial $Pbnm$.

Tabela 16: Indexação dos perfis de SAED da Figura 34 (d), (e), (f) e (g). As regras de soma dos novos índices de Miller indica que a rede dessa composição é primitiva.

	$(hkl)_{PC}$	$(hkl)_O$	h_O+k_O	k_O+l_O	h_O+l_O	$h_O+k_O+l_O$
Eixo de zona $[101]_{PC} = [1-12]_O$						
$\frac{1}{2}$	-111	011	1	2	2	2
	-111	022	2	4	1	4
	010	110	2	1	0	2
$\frac{1}{2}$	11-1	10-1	1	-1	0	0
	11-1	20-2	2	-2	1	0
	-101	-112	0	3	0	2
$\frac{1}{2}$	-1-11	-101	-1	1	0	0
	-1-11	-202	-2	2	-1	0
	0-10	-1-10	-2	-1	-1	-2
$\frac{1}{2}$	1-1-1	0-1-1	-1	-2	-2	-2
	1-1-1	0-2-2	-2	-4	0	-4
Eixo de zona $[110]_{PC} = [100]_O$						
$\frac{1}{2}$	-11-1	01-1	1	0	-2	0
	-11-1	02-2	2	0	-1	0
$\frac{1}{2}$	00-1	00-1	0	-1	-2	-1
	00-1	00-2	0	-2	-1	-2
$\frac{1}{2}$	1-1-1	0-1-1	-1	-2	-2	-2
	1-1-1	0-2-2	-2	-4	0	-4
	-110	020	2	2	0	2
	1-10	0-20	-2	-2	1	-2
$\frac{1}{2}$	-111	011	1	2	2	2
	-111	022	2	4	1	4
$\frac{1}{2}$	001	001	0	1	2	1
	001	002	0	2	1	2
$\frac{1}{2}$	1-11	0-11	-1	0	2	0
	1-11	0-22	-2	0	0	0
Eixo de zona $[111]_{PC} = [101]_O$						
	01-1	11-2	2	-1	-1	0
	10-1	1-1-2	0	-3	0	-2
$\frac{1}{2}$	1-10	0-10	-1	-1	0	-1
	1-10	0-20	-2	-2	0	-2

$\frac{1}{2}$	-110	010	1	1	0	1
	-110	020	2	2	1	2
	-101	-112	0	3	1	2
	0-11	-1-12	-2	1	1	0
$\frac{1}{2}$	-1-12	-102	-1	2	-1	1
$\frac{1}{2}$	11-2	10-2	1	-2	0	-1
Eixo de zona $[011]_{PC} = [112]_O$						
$\frac{1}{2}$	-11-1	01-1	1	0	-2	0
	-11-1	02-2	2	0	-1	0
	01-1	11-2	2	-1	0	0
$\frac{1}{2}$	11-1	10-1	1	-1	0	0
	11-1	20-2	2	-2	-1	0
	-100	-110	0	1	0	0
$\frac{1}{2}$	-1-11	-101	-1	1	0	0
	-1-11	-202	-2	2	1	0
	0-11	-1-12	-2	1	1	0
$\frac{1}{2}$	1-11	0-11	-1	0	2	0
	1-11	0-22	-2	0	1	0
	100	1-10	0	-1	0	0

Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO A

No trabalho de Stokes e colaboradores (26) são sugeridas as simetrias perovskitas ferroelétricas com *tilt* dos octaedros de oxigênio e suas relações de subgrupo, reproduzidas na Tabela 17 abaixo.

Tabela 17: Tabela de subgrupo do grupo espacial Pm-3m. Para cada subgrupo é dado (i) um número de referência arbitrário, (ii) o grupo espacial de simetria, (iii) sistema de tilt e de deslocamento usando notação de Glazer, (iv) vetores de rede, (v) origem do subgrupo com relação

Ref	Space group	System	Lattice vectors	Origin	Supergroups
1	221 $Pm\bar{3}m$	$a_0^+ a_0^+ a_0^+$	(1, 0, 0)(0, 1, 0)(0, 0, 1)	(0, 0, 0)	
2	127 $P4/m\bar{3}m$	$a_0^+ a_0^+ c_0^+$	(1, 1, 0)($\bar{1}$, 1, 0)(0, 0, 1)	(0, 0, 0)	1
3	139 $I4/m\bar{3}m$	$a_0^+ b_0^+ b_0^+$	(0, 2, 0)(0, 0, 2)(2, 0, 0)	(1/2, 1/2, 3/2)	1*
4	204 $Im\bar{3}$	$a_0^+ a_0^+ a_0^+$	(2, 0, 0)(0, 2, 0)(0, 0, 2)	(1/2, 1/2, 1/2)	1
5	71 $Ihmm$	$a_0^+ b_0^+ c_0^+$	(2, 0, 0)(0, 2, 0)(0, 0, 2)	(1/2, 1/2, 1/2)	2, 3, 4*
6	140 $I4/mcm$	$a_0^+ a_0^+ c_0^-$	(1, 1, 0)($\bar{1}$, 1, 0)(0, 0, 2)	(0, 0, 0)	1
7	74 $Imma$	$a_0^+ b_0^- b_0^-$	(0, 1, 1)(2, 0, 0)(0, 1, $\bar{1}$)	(0, 0, 0)	1*
8	167 $R\bar{3}c$	$a_0^- a_0^- a_0^-$	(1, 1, 0)(0, 1, 1)(2, 2, 2)	(0, 0, 0)	1
9	12 $C2/m$	$a_0^+ b_0^- c_0^-$	(0, $\bar{2}$, 0)(2, 0, 0)(0, 1, 1)	(1/2, 1/2, 0)	6, 7
10	15 $C2/c$	$a_0^- b_0^- b_0^-$	(2, $\bar{1}$, 1)(0, 1, 1)(0, 1, 1)	(1/2, 1/2, 0)	6, 7, 8*
11	2 $P\bar{1}$	$a_0^- b_0^- c_0^-$	(0, 1, 1)(1, 0, 1)(1, 1, 0)	(0, 0, 0)	9, 10
12	63 $Cmcm$	$a_0^+ b_0^+ c_0^-$	(2, 0, 0)(0, 0, $\bar{2}$)(0, 2, 0)	(1/2, 0, 1/2)	2, 6
13	62 $Pnma$	$a_0^+ b_0^- b_0^-$	(0, 1, 1)(2, 0, 0)(0, 1, 1)	(0, 0, 0)	2, 7
14	11 $P2_1/m$	$a_0^+ b_0^- c_0^-$	(0, $\bar{1}$, 1)(2, 0, 0)(0, 1, 1)	(0, 0, 0)	9, 12, 13
15	137 $P4_2/nmc$	$a_0^+ a_0^+ c_0^-$	(2, 0, 0)(0, 2, 0)(0, 0, 2)	(0, 0, -1)	3, 6
16	99 $P4mm$	$a_0^+ a_0^+ c_0^0$	(1, 0, 0)(0, 1, 0)(0, 0, 1)	(0, 0, 0)	1
17	38 $Amm2$	$a_0^+ a_0^+ c_0^0$	(0, 0, 1)(1, $\bar{1}$, 0)(1, 1, 0)	(0, 0, 0)	1*
18	160 $R3m$	$a_0^+ a_0^+ a_0^0$	(1, $\bar{1}$, 0)(0, 1, 1)(1, 1, 1)	(0, 0, 0)	1
19	6 Pm	$a_0^+ b_0^+ c_0^0$	(0, 1, 0)(0, 0, 1)(1, 0, 0)	(0, 0, 0)	16, 17
20	8 Cm	$a_0^+ a_0^+ c_0^0$	(1, 1, 0)($\bar{1}$, 1, 0)(0, 0, 1)	(0, 0, 0)	16, 17, 18*
21	1 $P\bar{1}$	$a_0^+ b_0^+ c_0^0$	(1, 0, 0)(0, 1, 0)(0, 0, 1)	(0, 0, 0)	19, 20
22	38 $Amm2$	$a_0^+ b_0^0 c_0^0$	(1, 0, 0)(0, 2, 0)(0, 0, 2)	(0, 1/2, 0)	2, 16
23	100 $P4bm$	$a_0^+ a_0^+ c_0^+$	(1, 1, 0)($\bar{1}$, 1, 0)(0, 0, 1)	(0, 0, 0)	2, 16
24	26 $Pmc2_1$	$a_0^+ a_0^+ c_0^+$	(0, 0, 1)(1, $\bar{1}$, 0)(1, 1, 0)	(1/4, -1/4, 0)	2, 17
25	7 Pc	$a_0^+ a_0^+ c_0^+$	(0, 0, 1)(1, $\bar{1}$, 0)(1, 1, 0)	(1/4, -1/4, 0)	20, 23, 24
26	6 Pm	$a_0^+ b_0^+ c_0^+$	(1, 1, 0)(0, 0, 1)(1, 1, 0)	(0, 0, 0)	19, 22, 24
27	8 Cm	$a_0^+ b_0^+ c_0^+$	(0, 2, 0)(2, 0, 0)(0, 0, $\bar{1}$)	(1/2, 0, 0)	19, 22, 23
28	1 $P\bar{1}$	$a_0^+ b_0^+ c_0^+$	(0, 0, 1)(1, 1, 0)($\bar{1}$, 1, 0)	(0, 0, 0)	21, 25, 26, 27
29	146 $R3$	$a_0^+ a_0^+ a_0^+$	(2, 0, $\bar{2}$)($\bar{2}$, 2, 0)(1, 1, 1)	(0, 0, 0)	4, 18
30	107 $I4mm$	$a_0^+ a_0^+ c_0^+$	(2, 0, 0)(0, 2, 0)(0, 0, 2)	(-1/2, 1/2, 0)	3, 16
31	42 $Fmm2$	$a_0^+ a_0^+ c_0^0$	(0, 0, 2)(2, $\bar{2}$, 0)(2, 2, 0)	(-1/2, 1/2, 1/2)	3, 17
32	8 Cm	$a_0^+ a_0^+ c_0^0$	(0, 0, 2)(2, 2, 0)(1, 1, 1)	(0, 1, 0)	20, 30, 31
33	44 $Imm2$	$a_0^+ b_0^+ c_0^+$	(2, 0, 0)(0, 2, 0)(0, 0, 2)	(1/2, 1/2, 0)	5, 22, 23*, 30
34	8 Cm	$a_0^+ b_0^+ c_0^+$	(0, 2, $\bar{2}$)(2, 0, 0)(0, 0, 2)	(1/2, 0, 0)	26, 27, 31, 33
35	1 $P\bar{1}$	$a_0^+ b_0^+ c_0^+$	(1, 1, 1)(1, 1, $\bar{1}$)($\bar{1}$, 1, 1)	(0, 0, 0)	28, 29*, 32, 34
36	161 $R3c$	$a_0^- a_0^- a_0^-$	($\bar{1}$, 1, 0)(0, $\bar{1}$, 1)(2, 2, 2)	(0, 0, 0)	8, 18
37	42 $Fmm2$	$a_0^- b_0^0 c_0^0$	(2, 0, 0)(0, 2, 0)(0, 0, 2)	(0, 1/2, 0)	6, 16
38	108 $I4cm$	$a_0^+ a_0^+ c_0^-$	(1, 1, 0)($\bar{1}$, 1, 0)(0, 0, 2)	(0, 0, 0)	6, 16
39	46 $Ima2$	$a_0^+ a_0^+ c_0^-$	(0, 0, 2)(1, $\bar{1}$, 0)(1, 1, 0)	(0, 0, 1/2)	6, 17
40	46 $Ima2$	$a_0^- a_0^- c_0^+$	(1, 1, 0)($\bar{1}$, 1, 0)(0, 0, 2)	(0, 1/2, 0)	7, 16
41	46 $Ima2$	$a_0^- a_0^- c_0^0$	(0, 0, 2)(1, $\bar{1}$, 0)(1, 1, 0)	(0, 0, 0)	7, 17
42	44 $Imm2$	$a_0^- a_0^- c_0^0$	(1, 1, 0)(0, 0, 2)(1, $\bar{1}$, 0)	(0, 0, 1/2)	7, 17
43	5 $C2$	$a_0^- a_0^- c_0^0$	($\bar{1}$, 1, 2)(1, $\bar{1}$, 0)(1, 1, 0)	(0, 0, 1/2)	10, 39, 42
44	5 $C2$	$a_0^- b_0^0 c_0^0$	(2, 0, 0)(0, 0, 2)(1, 1, 0)	(1/2, 0, 0)	9, 37, 40
45	8 Cm	$a_0^- b_0^0 c_0^0$	(2, 0, 0)(0, 0, 2)(1, $\bar{1}$, 0)	(0, 0, 0)	19, 37, 39
46	8 Cm	$a_0^- a_0^- c_0^+$	(1, $\bar{1}$, 2)(1, 1, 0)($\bar{1}$, 1, 0)	(0, 0, 0)	20, 40, 42
47	9 Cc	$a_0^- a_0^- c_0^+$	(1, 1, 2)(1, $\bar{1}$, 0)(1, 1, 0)	(1/2, 0, 0)	10, 20, 36*, 38, 39, 40, 41
48	8 Cm	$a_0^- b_0^- c_0^0$	(2, 0, 0)(0, 0, 2)($\bar{1}$, $\bar{1}$, 0)	(0, 0, 1/2)	9, 19, 37, 38, 41, 42
49	1 $P\bar{1}$	$a_0^- b_0^- c_0^0$	(1, 0, 1)(1, 1, 0)($\bar{1}$, 1, 0)	(0, 0, 0)	11, 21, 43, 44, 45, 46, 47, 48
50	40 $Ama2$	$a_0^- b_0^0 c_0^0$	(0, 2, 0)(2, 0, 0)(0, 0, $\bar{2}$)	(1/2, 0, 0)	12, 22, 37
51	38 $Amm2$	$a_0^- b_0^0 c_0^+$	(0, 2, 0)(2, 0, 0)(0, 0, $\bar{2}$)	(1/2, 1/2, 0)	12, 22, 38
52	36 $Cmc2_1$	$a_0^- b_0^0 c_0^+$	(2, 0, 0)(0, 2, 0)(0, 0, 2)	(1/2, 1/2, 0)	12, 23, 37
53	9 Cc	$a_0^- b_0^0 c_0^0$	(2, 0, 0)(0, 0, 2)(0, $\bar{2}$, 0)	(0, 0, 1/2)	27, 45, 50, 52
54	105 $P4_2mc$	$a_0^- a_0^- c_0^-$	(2, 0, 0)(0, 2, 0)(0, 0, 2)	(1/2, 1/2, 0)	15, 30, 38
55	41 $Aba2$	$a_0^- a_0^- c_0^-$	(0, 0, 2)($\bar{2}$, $\bar{2}$, 0)(2, 2, 0)	(1, 0, 1/2)	15, 31, 39
56	33 $Pna2_1$	$a_0^- a_0^- c_0^+$	(1, 1, 0)($\bar{1}$, 1, 0)(0, 0, 2)	(0, 0, 0)	13, 23, 40
57	26 $Pmc2_1$	$a_0^- a_0^- c_0^+$	(0, 0, 2)(1, $\bar{1}$, 0)(1, 1, 0)	(1/4, -1/4, 1/2)	13, 24, 41
58	31 $Pmm2_1$	$a_0^- a_0^- c_0^0$	(0, 0, 2)(1, 1, 0)($\bar{1}$, 1, 0)	(1/4, 1/4, 1/2)	13, 24, 42
59	7 Pc	$a_0^- a_0^- c_0^+$	($\bar{1}$, $\bar{1}$, 0)(1, 1, 0)($\bar{1}$, 1, 2)	(1/4, 1/4, 0)	25, 46, 56, 58
60	4 $P2_1$	$a_0^- b_0^- c_0^+$	($\bar{1}$, 1, 0)(0, 0, 2)(1, 1, 0)	(0, 0, 0)	14, 44, 52, 56
61	6 Pm	$a_0^- b_0^- c_0^+$	($\bar{1}$, 1, 0)(0, 0, 2)(1, 1, 0)	(0, 0, 1/2)	14, 26, 48, 50, 51, 57, 58

Fonte: Adaptada de Stokes e colaboradores (26).

ANEXO B

A Tabela abaixo trata-se de um recorte do trabalho de Tanaka e colaboradores(64) com a descrição dos 10 grupos espaciais ortorrômbicos do grupo espacial $2mm$ com rede primitiva.

Tabela 17 – de descrição das linhas G-M para cada um dos grupos espaciais ortorrômbicos primitivos e com grupo pontual $2mm$.

Feixe insidente	[100]		[010]		[001]		[hk0]		[0kl]		[h0l]	
Grupos espaciais												
25 $Pmm2$												
26 $Pmc2_1$	00l c, 2 ₁	A ₂ B ₂ A ₃ B ₃	00l 2 ₁	B ₃			00l 2 ₁	A ₂ B ₂ B ₃			h0l _o c	A ₂ B ₂ A ₃
27 $Pcc2$	00l c ₂	A ₃	00l c ₁	A ₃					0kl _o c ₁	A ₂ B ₂ A ₃	h0l _o c ₂	A ₂ B ₂ A ₃
28 $Pma2$					h00 a	A ₂ B ₂ A ₃					h _o 0l a	A ₂ B ₂ A ₃
29 $Pca2_1$	00l 2 ₁	B ₃	00l c, 2 ₁	A ₂ B ₂ A ₃ B ₃	h00 a	A ₂ B ₂ A ₃	00l 2 ₁	A ₂ B ₂ B ₃	0kl _o c ₁	A ₂ B ₂ A ₃	h _o 0l a	A ₂ B ₂ A ₃
30 $Pnc2$	00l c	A ₃	00l n	A ₃	0k0 n	A ₂ B ₂ A ₃			0kl k+l= 2n+1 n	A ₂ B ₂ A ₃	h _o 0l c	A ₂ B ₂ A ₃
31 $Pmn2_1$	00l n, 2 ₁	A ₂ B ₂ A ₃ B ₃	00l 2 ₁	B ₃	h00 n	A ₂ B ₂ A ₃	00l 2 ₁	A ₂ B ₂ B ₃			h0l h+l= 2n+1 n	A ₂ B ₂ A ₃
32 $Pba2$					h00 a 0k0 n	A ₂ B ₂ A ₃			0k _o l b	A ₂ B ₂ A ₃	h _o 0l a	A ₂ B ₂ A ₃
33 $Pna2_1$	00l 2 ₁	B ₃	00l n, 2 ₁	A ₂ B ₂ A ₃ B ₃	h00 n ₂ 0k0 n	A ₂ B ₂ A ₃	00l 2 ₁	A ₂ B ₂ B ₃	0kl k+l= 2n+1 n	A ₂ B ₂ A ₃	h _o 0l a	A ₂ B ₂ A ₃
34 $Pnn2$	00l n ₂	A ₃	00l n ₁	A ₃	h00 n ₂ 0k0 n ₁	A ₂ B ₂ A ₃			0kl k+l= 2n+1 n ₁	A ₂ B ₂ A ₃	h0l h+l= 2n+1 n ₂	A ₂ B ₂ A ₃