

Análise da expansão térmica volumétrica e das características estruturais de soluções sólidas de $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ entre 150 e 570 K

(Thermal expansion analysis and structural characteristics of the $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ solid solutions from 150 to 570 K)

F. R. Estrada, J. A. Eiras, D. Garcia

Grupo de Materiais Ferroicos, Departamento de Física, Universidade Federal de S. Carlos,
Rod. Washington Luís km 235 SP-310, S. Carlos, SP, Brasil 13565-905
frestrada@df.ufscar.br; eiras@df.ufscar.br; ducinei@df.ufscar.br

Resumo

Corpos cerâmicos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (titanato de chumbo modificado com cálcio) foram preparados, em concentrações $0,24 \leq x \leq 0,55$, para a determinação da natureza das anomalias de expansão térmica volumétrica observadas neste sistema ferroelétrico. O método de refinamento estrutural de Rietveld foi usado para estimar a evolução térmica dos parâmetros estruturais, a partir dos dados coletados pela técnica de difração de raios X de pó, entre 150 e 590 K. Pelo fato do diagrama de fases do $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ e, conseqüentemente, dos grupos de simetrias, não estarem ainda definidos em toda a faixa de temperatura investigada, a análise estrutural baseou-se em adequações do protocolo de refinamento que, ao final, permitiram resultados que mostraram a relação entre as anomalias na expansão térmica desse sistema com transições de simetria, os quais não são necessariamente de ordem ferroelétrica-paraelétrica.

Palavras-chave: cerâmicas ferroelétricas, expansão térmica volumétrica, análise estrutural, método de refinamento de Rietveld, transições de simetria.

Abstract

Ceramic samples of lead modified calcium titanate ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$) with calcium concentration between $0.24 \leq x \leq 0.55$ were prepared and analyzed in order to determine the structural origin of the negative thermal expansion observed in this ferroelectric system. The Rietveld structural refinement method was used to assess the thermal evolution of the structural parameters using powder X-ray diffraction data collected between 150 and 570 K. Since the $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ phase diagram and space groups are still unknown for the temperature range investigated, the structural analyses were based on adjustments of the refinement protocol. The results revealed the existence of a correlation between symmetry transitions and anomalies in the thermal expansion of the unit cell, being such transitions not necessarily of the ferroelectric-paraelectric nature.

Keywords: ferroelectric ceramics, unit cell thermal expansion, structural analyses, Rietveld refinement method, symmetry transitions.

INTRODUÇÃO

Entre os sistemas ferroelétricos à base de titanato de chumbo é comum encontrar soluções sólidas com expansão térmica negativa [1, 2]. Um exemplo são as de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (PCT), estudadas há décadas, mas cujo diagrama de fases ainda não está bem definido [3-5]. Este sistema de soluções sólidas de estrutura perovskita é fenomenologicamente interessante para estudos de diagrama de fases, principalmente por ter fases limítrofes com comportamentos ferroelétricos e simetrias cristalinas bem distintas. A saber, o sistema limítrofe PbTiO_3 é um ferroelétrico com simetria tetragonal não centrossimétrica $P4mm$ estável até 770 K, durante o aquecimento, temperatura em que ocorre a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica [6]. Por outro lado, o sistema CaTiO_3 é um material paraelétrico com simetria ortorrômbica $Pbnm$ desde baixas temperaturas até

a transição de fase em que passa para a simetria $I4/mcm$ (paraelétrica), em 1380 K, e, em seguida, $Pm-3m$ (também paraelétrica) a 1580 K [7].

Até hoje, o diagrama de fases mais completo encontrado para o sistema de soluções sólidas PCT é o de [3] e foi baseado em resultados de medidas de birrefringência óptica de monocristais em função da temperatura. Neste diagrama de fases [3], representado na Fig. 1, um contorno morfotrópico de fases (CFM) foi proposto no entorno de $x \sim 0,45$. Segundo essa proposta, as simetrias encontradas correspondem à simetria cúbica, simetria tetragonal e simetria ortorrômbica. Os pontos experimentais de transição de fase em altas temperaturas, obtidos em [7], para o CaTiO_3 também seguem indicados na Fig. 1. Do melhor de nosso conhecimento, não há estudos experimentais do diagrama de fases do PCT em baixas temperaturas nessa região CFM, ou mesmo para altas temperaturas em altas concentrações de

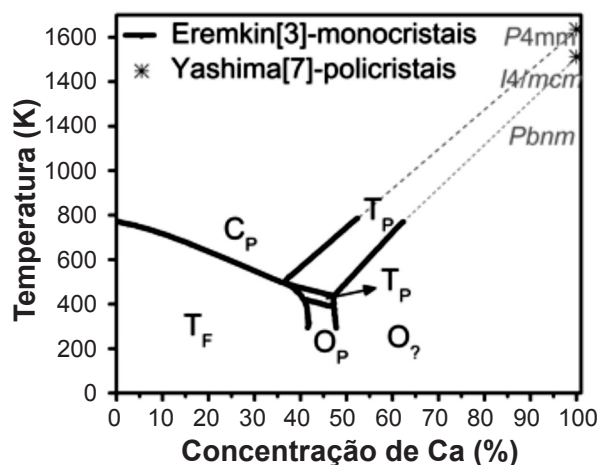


Figura 1: Diagrama de fases do sistema $\text{PbTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ em função da concentração molar de cálcio, adaptado de [3]. “C” refere-se à simetria cúbica; “T”, simetria tetragonal e “O” ortorrômbica. O caráter polar das fases, ferroelétrico ou paraelétrico, está indicado pelo subscrito “F” ou “P”, respectivamente. Os pontos experimentais das transições de alta temperatura da fase CaTiO_3 são de [7].

[Figure 1: Phase diagram of the $\text{PbTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ solid solutions system as a function of the molar calcium concentration; adapted from [3]. “C” - cubic symmetry; “T” - tetragonal symmetry; and “O” - orthorhombic symmetry. The polar state of the phase is indicated with the subscript “F” for ferroelectric and “P” for paraelectric. The high temperature phase transitions marked as “*” are those determined for the CaTiO_3 by [7].]

cálcio (indicadas com linhas pontilhadas na Fig. 1).

Segundo [8], a expansão volumétrica de corpos cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})\text{TiO}_3$, que passa de negativa para positiva em 500 K, durante o aquecimento, tem o volume de cela unitária acompanhando o mesmo comportamento devido a uma transição tanto de ordem cristalográfica (de uma fase de simetria $P4mm$ para uma de simetria $Pm-3m$) como polar (ferroelétrica para paraelétrica). Estrada et al. [9], a partir de análise dilatométrica de corpos cerâmicos para o estudo do comportamento de expansão térmica do sistema PCT, em função da concentração de cálcio, encontraram o desaparecimento da resposta negativa do coeficiente de expansão entre $0,35 < x < 0,475$, ou seja, na região em que Eremkin et al. [3] propõem o CFM para esse sistema. Assim, este trabalho realizou a análise da expansão térmica do sistema PCT a partir do estudo das variações dos parâmetros de rede para um vasto intervalo de temperatura (entre 150 e 570 K), em composições entre 24 e 55% em mol de cálcio.

MATERIAIS E MÉTODOS

As composições de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ estudadas foram $x = 0,24, 0,35, 0,475, 0,50$ e $0,55$, que são chamadas de PCT24, PCT35, PCT47,5, PCT50 e PCT55, respectivamente. Os pós precursores PbO , TiO_2 e CaCO_3 (Sigma-Aldrich, com pureza superior a 99%) foram misturados em moinho de bolas, com cilindros de zircônia e água destilada. Em seguida, os pós

foram calcinados em 1373 K, por 3 h, e moídos novamente. Por fim, os pós foram compactados por prensagem uniaxial e isostática a frio, usando PVB (polyvinylbutyral-co-vinylalcohol-co-vinylacetate) como ligante, e sinterizados pelo método convencional, com temperatura e tempo de patamar de 1473 K e 3 h, respectivamente. Todas as composições apresentaram densidade aparente relativa de ~97%.

A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada a partir dos dados coletados em amostras maceradas, usando um difratômetro Rigaku Ultima IV, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, operando em 40 kV e 40 mA, com passo de $0,02^\circ$ e permanência de 5 s por ponto. As temperaturas de análise por DRX foram moduladas pelo limite técnico da câmara de temperatura acoplada no difratômetro (150 até 570 K). Os perfis foram primeiramente indexados usando a base de dados com arquivos catalogados do ICSD - Inorganic Crystal Structure Database [10]. Em seguida as estruturas indexadas foram refinadas usando o método de Rietveld. Nesse método a estrutura cristalina foi refinada, de forma que o perfil calculado se aproximasse o melhor possível do observado. O programa de refinamento usado foi o General Structure Analysis System (GSAS-2004) [11], com a interface gráfica EXPGUI [12]. No processo de refinamento, o *background* foi modulado usando a função Shifted Chebyshev e o formato dos picos foram descritos por uma função do tipo pseudo-Voigt. O parâmetro de ocupação para todos os íons foi mantido fixo na composição nominal durante o refinamento. *Shift*, fator de escala, *background*, parâmetros de meia altura, parâmetros de rede, posição atômica e fatores térmicos foram variados durante o refinamento. Os fatores térmicos de alguns átomos tendem a convergir para valores negativos de U_{iso} , principalmente se o modelo usado não for o mais adequado. Para esse caso, em alguns programas, como por exemplo o FullProf, o valor de U_{iso} é fixado automaticamente com um valor próximo de zero. Como o software GSAS não o faz, neste trabalho, quando o U_{iso} dos átomos assumiu valores negativos eles foram assumidos como 0,001.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente foram explorados os resultados das amostras com maiores concentrações de chumbo, no caso PCT24 e PCT35. As Figs. 2a e 2c mostram os perfis de difração de raios X, em diferentes temperaturas (entre 150 e 570 K), para essas composições, respectivamente. Em ambos os casos, observou-se que a distância entre os picos indexados com simetria tetragonal $P4mm$ referentes aos planos (002) e (200), com destaque nos respectivos gráficos, diminuiu com o aumento da temperatura. Porém, para a composição com $x = 0,24$, esses picos permaneceram em posições distintas entre si até mesmo para a medida feita a 570 K, enquanto que, na composição $x = 0,35$, a partir de 500 K, não houve distinção entre os picos referentes aos planos (002) e (200).

Na Fig. 2b estão os parâmetros de rede, o fator de

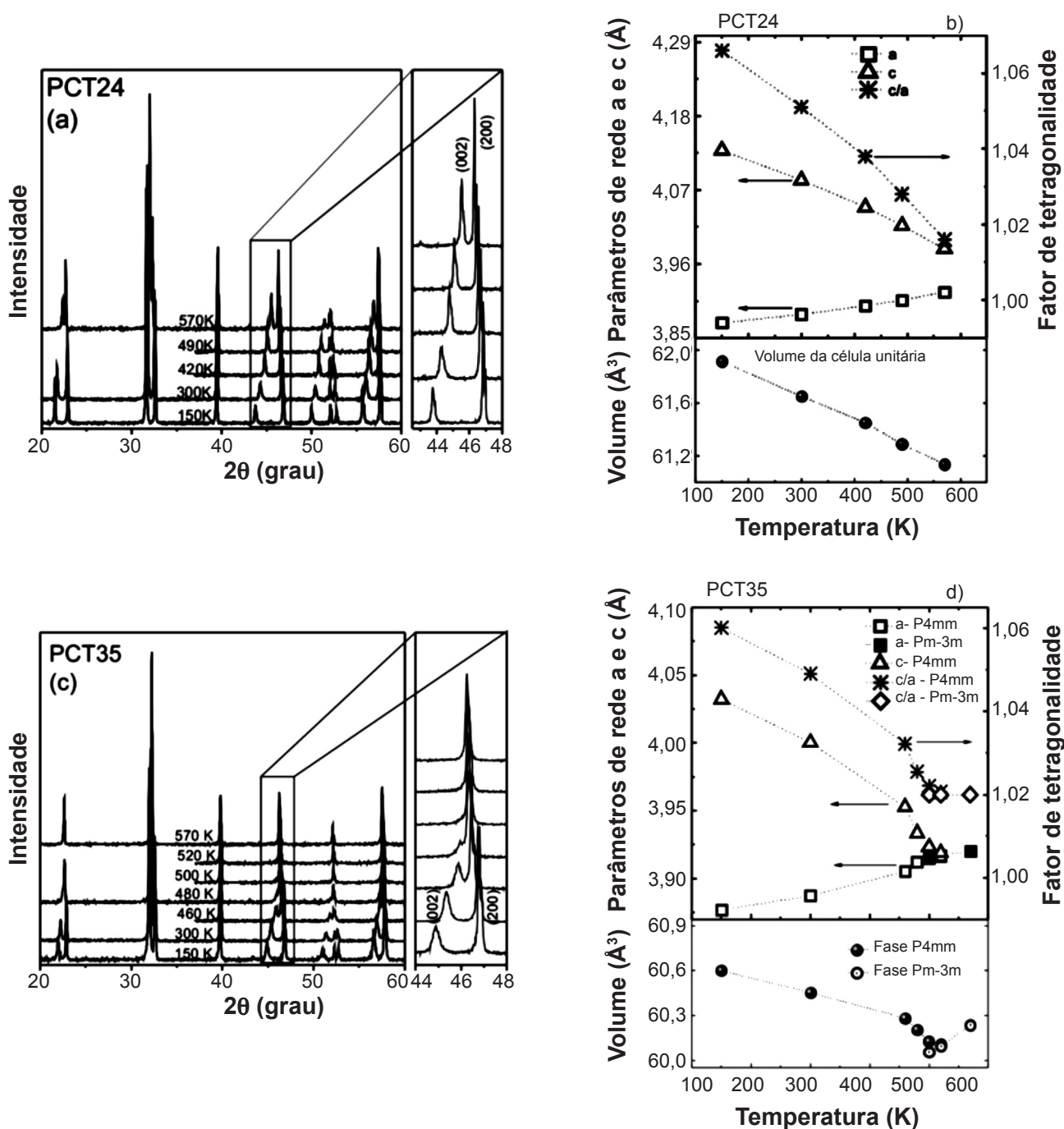


Figura 2: Difratomogramas de raios X, com destaque à região dos picos referentes aos planos (002) e (200), e parâmetros de rede, fator de tetragonalidade e volume da cela unitária em função da temperatura, para as composições PCT24 (a, b) e PCT35 (c, d). Os parâmetros de qualidade dos ajustes variaram entre: $3,09 < \chi^2 < 5,69$ e $11,24 < R_{wp} < 20,30$ para o PCT24; e $2,42 < \chi^2 < 5,32$ e $13,88 < R_{wp} < 18,57$ para o PCT35. [Figure 2: X-ray diffraction patterns, highlighting the peaks related to the (200) and (002) planes, and the lattice parameters, tetragonality factor, and unit cell volume as a function of temperature for the compound PCT24 (a, b), and PCT35 (c, d). The fitting quality factors of the structural refinement were: $3.09 < \chi^2 < 5.69$ and $11.24 < R_{wp} < 20.30$ for the PCT24; and $2.42 < \chi^2 < 5.32$ and $13.88 < R_{wp} < 18.57$ for the PCT35.]

tetragonalidade (c/a) e o volume da cela unitária em função da temperatura obtidos pelo refinamento, para a composição PCT24. A temperatura de 570 K, mais alta alcançada para essa medida (devido a limitações técnicas), não foi ainda suficiente para ocorrer a transição de fase cristalográfica, mas foi observado que o fator de tetragonalidade variou de

1,0660, a 150 K, até 1,0016, para 570 K. Por outro lado, para a composição PCT35 (Fig. 2d), a partir de 500 K não foi possível distinguir os picos referentes aos planos (002) e (200). Mesmo assim, os refinamentos para essa composição a 500 e 520 K foram feitos tanto para a fase *P4mm* quanto para a fase *Pm-3m*. Para 500 K, os parâmetros de qualidade

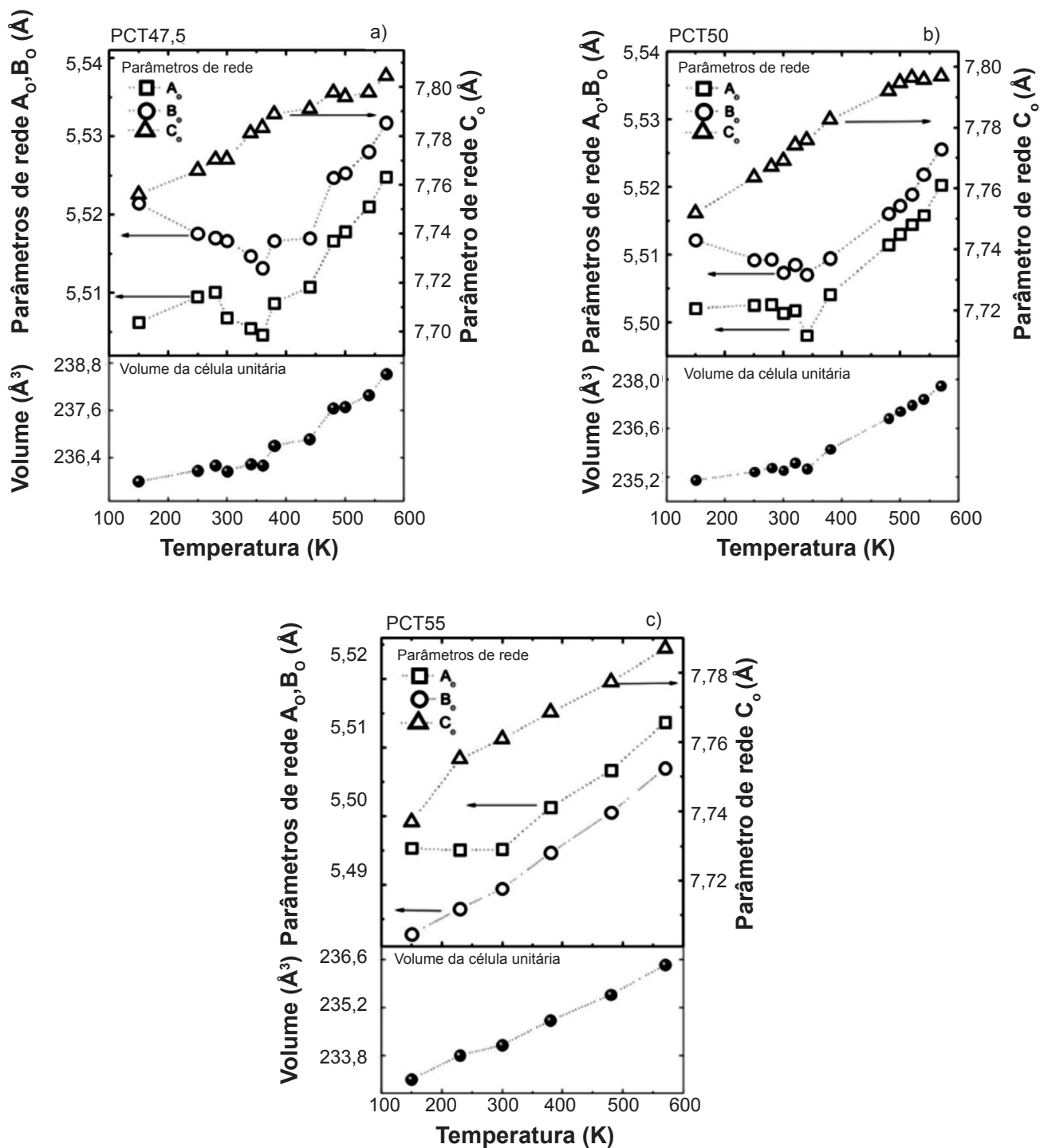


Figura 3: Parâmetros de rede e volume da célula unitária para as composições: (a) PCT47,5, (b) PCT50 e (c) PCT55. Os parâmetros de qualidade dos ajustes variaram entre: $1,573 < \chi^2 < 2,42$ e $6,66 < R_{wp} < 15,08$ para o PCT47,5; $1,468 < \chi^2 < 3,655$ e $6,22 < R_{wp} < 13,77$ para o PCT50; e $1,478 < \chi^2 < 3,051$ e $10,60 < R_{wp} < 18,31$ para o PCT55.

[Figure 3: Lattice parameters and unit cell volume for the compounds: (a) PCT47.5, (b) PCT50, and (c) PCT55. The fitting quality factor of the structural refinement were: $1.573 < \chi^2 < 2.42$ and $6.66 < R_{wp} < 15.08$ for the PCT47.5; $1.468 < \chi^2 < 3.655$ and $6.22 < R_{wp} < 13.77$ for the PCT50; and $1.478 < \chi^2 < 3.051$ and $10.60 < R_{wp} < 18.31$ for the PCT55.]

tiveram melhor convergência para a fase $P4mm$, enquanto que, para o perfil de DRX a 520 K, não houve grande divergência entre os parâmetros de qualidade daquelas fases. Do ponto de vista do fator de tetragonalidade, em função da temperatura, viu-se uma queda brusca no mesmo a partir de

460 K, chegando a 1,0006 em 520 K, sendo, então, a fase $P4mm$ a 520 K muito pouco distinta da cúbica. Assim como queda no fator de tetragonalidade, percebeu-se também queda no volume da célula unitária em função da temperatura. Contudo, a partir da transição da simetria tetragonal para

cúbica, passou a ocorrer a expansão da cela unitária com o aumento da temperatura. Esse comportamento ficou particularmente claro para a evolução do volume em função da temperatura da composição PCT35. Um resultado conhecido (o de transição de expansão térmica de negativa para positiva, na passagem da transição de fase ferro-para-elétrica, no aquecimento) similar foi encontrado por [2] para a fase pura PbTiO_3 , desde 1950.

Para as demais composições de PCT ($x = 0,475, 0,50$ e $0,55$), as transições de fase cristalográficas não foram facilmente verificáveis por análise de posições dos picos de DRX, pois apresentaram baixas distorções dos parâmetros de rede em comparação à cela perovskita cúbica. O refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as composições PCT47,5, PCT50 e PCT55, em função da temperatura, foram feitos a partir de um grupo espacial ortorrômbico $Pbnm$. Como no diagrama de fases do sistema PCT (Fig. 1) se espera, em altas temperaturas, uma transição de fase cristalográfica para a simetria $I4/mcm$, o perfil de DRX do PCT50 a 570 K foi refinado tanto para a simetria ortorrômbica ($Pbnm$) como para a simetria tetragonal ($I4/mcm$). Embora a melhor convergência tenha ocorrido para a simetria $Pbnm$, houve algumas considerações feitas antes de definir a fase PCT50 a 570 K como ortorrômbica. A primeira delas foi que o perfil refinado com a fase $Pbnm$ convergiu perfeitamente para os dados observados. Outra consideração importante foi que, aparentemente, os ensaios por DRX, como realizados, não forneceram resultados com sensibilidade suficiente para gerar perfis calculados que distinguíssem as diferenças entre esses grupos espaciais (principalmente as relacionadas ao tipo de *tilt* dos octaedros de oxigênio, que passaria de $a^-a^+c^+$ na simetria $Pbnm$ para $a^0a^0c^-$ na $I4/mcm$). Segundo simulação dos modos de vibração no infravermelho, realizada por [13], no caso de concentração de cálcio $x=0,50$, a fase seria de um grupo espacial não centrossimétrico (referente ao grupo pontual polar $mm2$, com *tilt* do tipo $a^-a^+c^+$), o $Pna2_1$. Porém, ainda será necessária a construção de um modelo de perovskita para este grupo espacial para utilizá-lo nos refinamentos.

Assim, embora os perfis de DRX das composições PCT47,5, PCT50, e PCT55, em função da temperatura, tenham sido refinados também a partir da fase $Pbnm$, os resultados alcançados permitiram a observação de variações dos parâmetros estruturais sensíveis à temperatura e à concentração de cálcio. Os comportamentos dos parâmetros de rede (A_o , B_o e C_o) e do volume da cela ortorrômbica em função da temperatura para a composição PCT47,5 podem ser observados na Fig. 3a. O parâmetro de rede A_o aumentou de 150 até 280 K, e, a partir daí, diminuiu até 360 K voltando a aumentar novamente acima desta temperatura. Em temperaturas mais elevadas, no entorno de 480 K, foi observada certa estabilidade no parâmetro de rede C_o e, também, uma mudança não linear no volume da cela unitária em função da temperatura.

Para a composição PCT50 (Fig. 3b), em ~320 K, foi possível notar um mínimo nos parâmetros de rede A_o e B_o . Para toda a faixa de temperatura analisada, o parâmetro de

rede C_o aumentou, porém, entre 520 e 570 K com uma taxa menor. No caso do volume, pôde-se observar claramente que houve pelo menos duas inclinações na expansão da cela unitária, separadas em aproximadamente 320 K. Para a composição PCT55 (Fig. 3c), o parâmetro de rede A_o permaneceu estável até 300 K, aumentando linearmente a partir daí. Por outro lado, o parâmetro de rede B_o aumentou em toda faixa de temperatura, porém em uma maior taxa entre 150 e 230 K. Neste caso, como os parâmetros de rede não variaram intensamente, no volume da cela unitária, foi observada uma alteração da taxa de expansão entre 230 e 300 K. Assim, todas essas temperaturas em que foram observadas mudanças nos parâmetros de rede ou volume poderiam demarcar transições de fases (não necessariamente de caráter polar para não polar), e sendo algumas delas coincidentes com as da região MPB, prevista em [4]. Percebeu-se que as composições de PCT com concentração na região de MPB, tal como 47,5 e 50% de cálcio, mostraram variações negativas para o parâmetro de redes A_o e B_o , mas que foram superadas pela variação positiva do parâmetro C_o , suprimindo a resposta de expansão térmica volumétrica negativa nesse sistema (ao menos na faixa de temperatura analisada).

CONCLUSÕES

As análises estruturais por refinamento pelo método de Rietveld, de perfis de difração de raios X, em função da temperatura, foram feitas para cerâmicas do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ nas concentrações $0,24 \leq x \leq 0,55$. Foi a primeira vez que a caracterização estrutural, em uma larga faixa de temperatura (de 150 a 570 K), foi realizada para essas composições. No caso daquelas com simetria tetragonal à temperatura ambiente (24 e 35% em mol de cálcio), a evolução dos parâmetros de rede em função da temperatura foi identificada como típica de materiais à base de PT (PbTiO_3), em que se tem a contração da cela unitária e a redução do fator de tetragonalidade. Porém, para a faixa de temperatura da análise, só foi observada transição cristalográfica para a composição $x=0,35$, da simetria tetragonal não centrossimétrica para a cúbica centrossimétrica ($Pm-3m$). Para as demais composições (47,5, 50 e 55% em mol de cálcio), a simetria centrossimétrica $Pbnm$ foi a de melhor convergência em toda a faixa de temperatura estudada, porém os resultados foram sensíveis para indicar anomalias nos parâmetros de rede e volume da cela unitária, as quais puderam ser associadas a transições de fase desse sistema. Foi possível verificar a dependência volumétrica da cela unitária em função da temperatura e a evolução de um coeficiente de expansão negativo para positivo com o aumento da concentração de cálcio.

AGRADECIMENTOS

À CAPES (projeto Procad 2013, auxílio 3012/2014), à FAPESP (projeto Temático 2008/04025-0) e ao CNPq (bolsa de estudos do PPGF-UFSCar e projeto Universal,

no. 462149/2014-5) pelo suporte financeiro. À Dra. Y.P. Mascarenhas, do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de S. Carlos, USP, pela autorização do uso dos serviços do laboratório de difração de raios X. Ao apoio técnico da Sra. Natalia Zanardi (DF-UFSCar), do Sr. Francisco José Picon (DF-UFSCar) e do Sr. José Augusto Lopes da Rocha (IFSC-USP) pelo suporte técnico.

REFERÊNCIAS

- [1] C.N. Chu, N. Saka, N.P. Suh, *Mater. Sci. Eng.* **95** (1987) 303.
- [2] G. Shirane, S. Hoshiro, K. Suzuki, *Phys. Rev.* **80** (1950) 1105.
- [3] V.V. Eremkin, V. Smotrakov, L.E. Balyunis, S.I. Shevtsova, A.T. Kozakov, *in Proc. 9th Int. Symp. Appl. Ferroelectrics*, IEEE Xplore, Pennsylvania, USA (1994) 97.
- [4] E. Sawaguchi, T. Mitsuma, Z. Ishii, *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 12 (1956) 1298.
- [5] A. Chandra, D. Pandey, *J. Mater. Res.* **18**, 2 (2003) 407.
- [6] B. Jaffe, W.R. Cook, H.L. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press (1971).
- [7] M. Yashima, R. Ali, *Solid State Ionics* **180**, 2-3 (2009) 120.
- [8] A. Chandra, D. Pandey, M.D. Mathews, A.K. Tyagi, *J. Mater. Res.* **20**, 2 (2005) 350.
- [9] F.R. Estrada, Y.P. Mascarenhas, D.S.F. Viana, R. Guo, A.S. Bhalla, J.A. Eiras, D. Garcia, *in Proc. VI Int. Conf. Electroceramics*, João Pessoa, PB, Brasil (2013).
- [10] ICSD, ICDD International Centre for Diffraction Data, disponível em: <http://www.icdd.com/>. Acesso em: 29/11/2012.
- [11] A.C. Larson, R.B. Dreele, Los Alamos National Laboratory (1994) 86.
- [12] B.H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **34** (2001) 210.
- [13] A.A. Volkov, G.A. Komandin, B.P. Gorshunov, V.V. Lemanov, V.I. Torgashev, *Phys. Solid State* **46**, 5 (2004) 927. (Rec. 25/07/2016, Ac. 14/08/2016)