

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TRANSIÇÕES DE FASES ESTRUTURAIS EM CERÂMICAS FERROELÉTRICAS  
DO SISTEMA PMN-PT

Roberto Takashi Fujino

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Ilha Solteira-SP  
2006

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TRANSIÇÕES DE FASES ESTRUTURAIS EM CERÂMICAS FERROELÉTRICAS  
DO SISTEMA PMN-PT

Roberto Takashi Fujino

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – SP, Universidade Estadual Paulista UNESP, Departamento de Física e Química, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira-SP  
2006

**“Uma longa viagem começa com um único passo.”**

**(Lao Tsé)**

## AGRADECIMENTOS.

Expressar formalmente agradecimentos às pessoas tão maravilhosas que me cercam não é uma tarefa fácil, ainda mais na minha imperfeição, posso cometer omissões ou ser injusto. Foram com a colaboração, auxílio e amizade de inúmeras pessoas que este trabalho pode ser realizado, portanto gostaria de agradecer a todos aqueles que fizeram parte desta realização.

Primeiramente a Deus, por responder a todas as preces e estar ao meu lado.

Ao professor Dr. Eudes Borges de Araújo pela dedicação na orientação, confiança, amizade, por seus ensinamentos e predisposição permanentes. Pelo seu exemplo particular e como pessoa a quem realmente admiro e tenho grande estima.

A Universidade Estadual Paulista, “Julio de Mesquita Filho”, pela disponibilização de recursos e pela oportunidade de conhecer novos caminhos.

A Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul pela minha formação acadêmica.

Ao Amigo Cristiano pelo companheirismo e auxílio nas medidas de espectroscopia no infravermelho.

Ao amigo Reginaldo pela preparação das cerâmicas de PMN-PT.

Aos professores Doutores do Departamento de Física e Química: Cláudio Luiz Carvalho, Darcy Hiroe Fuji Kanda, Ednilton Moraes Cavalcante, Haroldo Naoyuki Nagashima, João Carlos Silos Moraes, José Antonio Malmonge, Keizo Yukimitu, Laércio Caetano, Luiz Francisco Malmonge, Newton Luiz Dias Filho, Victor Ciro Solano Reynoso, Walter Katsumi Sakamoto pelo apoio incondicional e amizade.

Aos Professores Doutores Cláudio Luiz Carvalho, João Carlos Silos Moraes e Keizo Yukimito pela composição da banca examinadora de qualificação.

A secretária Rosimary e ao secretário Mário de Departamento de Física e Química pela presteza no atendimento.

Aos amigos que chegaram até aqui desde a época de graduação: Márcio Alves Acácio, Rafael Costa Sanches e Salmo Moreira Sidel pelo companheirismo e amizade.

Aos amigos Bacus, Bruno, César, Denise, Fábio, Giovana, Hélio, João, Fábriça, Léa, Lívia, Mateus, Meire, Nilcinéia, Rafael, Raphael, Reginaldo, Ronaldo, Rudi, Simone, Sibebe, Soninha, Vabson, pelos conselhos, pelo tempo que passamos juntos, pelas festas, pelos momentos de descontração, pelas palavras de ânimo e aconchego nos momentos certos, pelo ombro, que muitas vezes foi emprestado, para o choro e desabafo. Amigos, minha vida seria vazia sem vocês.

Ao meu pai, que mesmo sem entender o motivo de tanto estudar, pela educação e pelo apoio financeiro desde o momento que engressei no mestrado.

Aos meus familiares que sempre depositaram total confiança em mim, por todas as dificuldades e obstáculos superados.

A minha namorada pelo apoio incondicional e que sempre deu forças para que sempre seguisse em frente.

## RESUMO

A solução sólida  $(1-x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-xPT) é um ferroelétrico relaxor conhecido pelos altos valores de constante dielétrica e coeficientes piezelétricos. Devido a essas propriedades, o sistema PMN-xPT tem sido intensamente estudado nos últimos anos com potenciais aplicações em diferentes setores da tecnologia. O presente trabalho apresenta o estudo de transições de fases estruturais na solução sólida ferroelétrica  $0,70\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0,30\text{PbTiO}_3$  (PMN-30PT) e  $0,65\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$  (PMN-35PT). À temperatura ambiente, cerâmicas de PMN-xPT apresentam várias estruturas dependendo da quantidade de titanato de chumbo (PT): romboédrica ( $x < 0,30$ ) ou ainda monoclínica do tipo  $M_B$  ( $0,27 < x < 0,30$ ), monoclínica do tipo  $M_C$  ( $0,30 < x < 0,35$ ) e Tetragonal ( $x > 0,34$ ). A separação entre a fase romboédrica e a fase tetragonal é denominada de Contorno de Fase Morfotrópico (*Morphotropic Phase Boundary-MPB*) onde recentemente foi descoberta uma nova fase monoclínica, que pode estar relacionado com os altos valores piezelétricos desse sistema. Nos últimos anos, vários trabalhos foram publicados sobre o MPB, algumas novas características foram propostas por Noheda et al e Singh e Pandey utilizando técnicas de difratometria de pó com radiação síncrotron de alta resolução e medidas dielétricas nas proximidades do MPB. Com a utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho, foram obtidos espectros para o PMN-30PT e PMN-35PT no intervalo de temperatura entre 100 e 473K. Os ajustes computacionais foram interpretados com base em combinações dos espectros do  $\text{MgO}_6$ ,  $\text{NbO}_6$  e  $\text{TiO}_6$ , que apresentam três modos ativos na região do infravermelho médio. O objetivo desse trabalho é apresentar as transições de fases estruturais para as cerâmicas de PMN-30PT e

PMN-35PT. A cerâmica de PMN-30PT apresentou anomalias nas temperaturas em torno de 351 e 423K. Tais observações confirmam os resultados deste trabalho com os resultados encontrados na literatura que propuseram as transições: romboédrica (R) →tetragonal (T) →cúbica(C). A cerâmica de PMN-35PT apresentou anomalias nas temperaturas em torno de 233 e 423K. Tais observações também confirmam os resultados deste trabalho com os resultados encontrados na literatura que propuseram as transições de fase Monoclínica ( $M_C$ ) →tetragonal (T) →cúbica(C).

## ABSTRACT

The solid solution  $(1-x) \text{Pb} (\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN-xPT) is a relaxor ferroelectric known by the high values of dielectric constant and piezoelectric coefficients. Had to these properties, the PMN-xPT system has been intensely studied in recent years with potential applications in different sectors of the technology. The present work show the study of structural phases transitions in the ferroelectric solid solution  $0,70\text{Pb} (\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,35\text{PbTiO}_3$  (PMN-30PT) and  $0,65\text{Pb} (\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3-0,35\text{PbTiO}_3$  (PMN-35PT). At room temperature, ceramic of PMN-PT presents some structures depending on the amount of titanate of lead (PT): romboédral ( $x < 0,30$ ), monoclinic of the type  $M_B$  ( $0,27 < x < 0,30$ ), monoclinic of type  $M_C$  ( $0,30 < x < 0,35$ ) and tetragonal ( $x > 0,34$ ). The separation between the romboédral phase and the tetragonal phase is called of (Morphotropic Phase Boundary-MPB) where recently was discovered a new monoclinic phase, that can be related with the high piezoelectric values of this system. In recent years, some works come being published on the MPB, some new characteristics had been proposals for Noheda et al and Singh and Pandey using powder x-ray diffractions with high resolution síncrotron radiation and dielectric measures in the neighborhoods of the MPB. With the use of the technique of infrared spectroscopy, spectres for PMN-30PT and PMN-35PT in the interval of temperature between 100 and 473K had been gotten. The computational adjustments had been interpreted on the basis of combinations of the specter of the  $\text{MgO}_6$ ,  $\text{NbO}_6$  and  $\text{TiO}_6$ , that present three active modes in the region of the medium infrared. The objective of this work is to present the transitions of structural phases for ceramics of PMN-30PT and PMN-35PT. The PMN-30PT ceramics presented anomalies at the temperatures around 351 and 423K. Such comments confirm the results of this work with the results found in literature that they



had considered the transitions: romboedral (R) →tetragonal (T) →cubic (C). The PMN-35PT ceramics presented anomalies at the temperatures around 233 and 423K. Such comments also confirm the results of this work with the results found in literature that they had considered the transitions of phase: monoclinic ( $M_C$ ) →tetragonal (T) →cubic (C).

## Índice Analítico

Introdução .....	10
1. Justificativas.....	11
2. Evolução histórica e fundamentos de ferroeletricidade.....	12
2.1. Evolução histórica dos materiais ferroelétricos.....	13
2.2. Fundamentos de ferroeletricidade. ....	16
3. Solução sólida PMN-xPT: uma revisão bibliográfica.....	21
4. Fundamentos de Espectroscopia. ....	29
4.1. Absorção da radiação no infravermelho.....	30
4.2. Modos normais de vibração.....	32
4.3. Perfis de linhas espectrais.....	33
4.4. Vibrações moleculares.....	36
4.4.1. Modos normais de vibração para moléculas diatômicas .....	36
4.4.2. Energia dos modos normais de vibração para estrutura perovskita <sup>26</sup> .....	38
4.4.3. Influência da temperatura nos modos normais de vibração .....	42
4.5. Espectrofotômetro de infravermelho .....	45
5. Estudo das transições de fase por espectroscopia no infravermelho.....	48
6. Preparação das cerâmicas ferroelétricas. ....	49
7. Espectroscopia de infravermelho em cerâmicas de PMN-xPT.....	52
8. Ajustes computacionais dos espectros no infravermelho .....	53
9. Resultados e discussões para as cerâmicas de PMN-xPT .....	56
9.1. Transições de fases para o sistema $0,70\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0,30\text{PbTiO}_3$ (PMN-30PT).....	58
9.2. Transições de fases para o sistema $0,65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$ (PMN-35PT).....	71
Conclusões.....	84
10. Referências bibliográficas .....	85

## Introdução

A partir da descoberta por Valasek<sup>1</sup> das propriedades ferroelétricas em cristais de sal de Rochelle, grande tem sido a atenção da comunidade científica em torno da pesquisa da ferroeletricidade, em vista de sua relevância tecnológica, bem como pelos seus aspectos teóricos fundamentais. O número de publicações em encontros científicos no campo da ferroeletricidade tem crescido muito nos últimos anos, assim como o estudo das transições de fases em cristais e cerâmicas ferroelétricas.

A busca por novas tecnologias fez surgir, então, o aparecimento de novos materiais, cada um apresentando um melhor desempenho em relação aos outros. Dentre esses materiais, tem-se a importante classe das perovskitas ferroelétricas, em que se destacam o  $(1-x) \text{PbZrO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  (PZT), o  $(1-x) \text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  (PMN-xPT), o  $(1-x) \text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  (PSN-xPT) e o  $(1-x) \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  (PZN-xPT)<sup>2</sup>, amplamente utilizados para converter energia elétrica em mecânica ou energia mecânica em energia elétrica por terem altos coeficientes piezelétricos.

A solução sólida PMN-xPT, niobato de magnésio e chumbo - titanato de chumbo é um ferroelétrico relaxor conhecido pelos altos valores de constante dielétrica e coeficientes piezelétricos. Devido a essas propriedades, o sistema PMN-xPT tem sido intensamente estudado nos últimos anos com potenciais aplicações em diferentes setores da tecnologia, tais como em equipamentos de ultrasonografia, telecomunicação e sonares<sup>3</sup>.

Neste trabalho, verificaremos as transições de fases estruturais na solução sólida ferroelétrica  $0,70\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,30\text{PbTiO}_3$  (PMN-30PT) e  $0,65\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,35\text{PbTiO}_3$  (PMN-35PT), composição no limite e dentro, respectivamente, do chamado Contorno de Fases Morfotrópico (MPB - *Morphotropic Phase Boundary*), onde recentemente foi descoberta uma nova fase monoclinica, entre a fase romboédrica e tetragonal. Os limites de validade entre as fases são motivos de grande interesse da comunidade científica, devido ao fato de poder ser responsável pelos elevados coeficientes piezelétricos.

Utilizaremos a técnica de espectroscopia no infravermelho, que, recentemente, foi utilizada para o estudo das transições de fases estruturais em sistemas complexos, como sistema PZT<sup>4</sup>. Dessa forma tal técnica nos confere segurança por ser uma importante ferramenta de investigação do MPB de outros sistemas ainda mais complexos como o PMN-xPT.

## 1. Justificativas

Cerâmicas ferroelétricas relaxoras são materiais modernos caracterizados por apresentar um comportamento difuso em função da temperatura e frequência, que assume diferentes valores de constante dielétrica para temperaturas mais elevadas à medida que frequência aumenta<sup>5</sup>. Essas cerâmicas que contêm o contorno de fase morfotrópico (MPB), tais como o PMN-xPT, mostram uma alta resposta eletromecânica ao redor dos MPB's em relação aos mais conhecidos, como o PZT<sup>6</sup>. A razão pelas quais os sistemas relaxores têm uma alta resposta eletromecânica ainda não é muito clara. Desenvolvimentos teóricos e práticos no sistema PZT têm melhorado o entendimento da estabilidade das fases na vizinhança do MPB. Tal fato

fez com que novos estudos no sistema PMN-xPT fossem realizados ao redor do contorno de fase.

O problema dos limites de validade para a fase monoclinica no PMN-xPT está sob uma intensa investigação e ainda se discute a coexistência entre as fases *romboédrica-monoclinica* ou *tetragonal-monoclinica* neste sistema.

Desta maneira, este trabalho se justifica principalmente por se tratar de um problema atual e de grande interesse estratégico sob o ponto de vista do domínio científico e tecnológico. Do ponto de vista científico, a correta compreensão do papel desta nova fase monoclinica no sistema PMN-PT permitirá avançar no sentido de melhor compreender as propriedades piezelétricas destes materiais sob um contexto mais amplo e generalizado, permitindo, com isso, delinear corretamente os novos diagramas de fases estruturais em proposição para este material. Sob o ponto de vista tecnológico, a correta compreensão das transições de fases estruturais nestes sistemas permitirá o desenvolvimento de dispositivos eletromecânicos baseados em composições específicas e, conseqüentemente, a exploração dos máximos valores dos coeficientes piezelétricos neste material.

## **2. Evolução histórica e fundamentos de ferroeletricidade**

Neste tópico, abordaremos a evolução histórica dos materiais ferroelétricos, desde a descoberta do fenômeno da ferroeletricidade até a descoberta de uma nova fase monoclinica dentro do MPB e alguns conceitos fundamentais para compreensão do fenômeno da ferroeletricidade.

## 2.1. Evolução histórica dos materiais ferroelétricos

A história da descoberta da ferroeletricidade teve início em meados do século XVII com o “Sal de Rochelle” (tartarato de sódio e potássio tetra hidratado), preparado por Elie Seignete em La Rochelle, França, que a princípio tinha como proposta o uso para fins medicinais. Foi um material popular no início por ser de fácil preparação e crescimento cristalino, permitindo obter monocristais grandes e de excelente propriedade óptica<sup>7</sup>.

Por volta de 1921, Joseph Valasek descobriu o fenômeno da ferroeletricidade, uma hipotética propriedade dos sólidos, ainda não provada no início do século XX, já que, a princípio, este material, sal de Rochelle, foi usado para estudar o fenômeno da piezeletricidade. A piezeletricidade foi descoberta pelos irmãos Curie (1880) em decorrência do estudo que examinava a relação entre o fenômeno piroelétrico e a simetria dos cristais, onde o aquecimento não uniforme produzia uma tensão interna no material provocando uma distribuição não uniforme de cargas e gerando, assim, um campo elétrico. Desse modo, logo perceberam que uma tensão mecânica também gerava um elevado campo elétrico<sup>8</sup>. O fenômeno da piezeletricidade é exibido por cristais que não tem centro simétrico (inversão), com uma polarização induzida por um campo elétrico ou por um *stress* mecânico<sup>9</sup>.

O termo ferroeletricidade vem da analogia com o ferromagnetismo, apesar desta propriedade não ter conexão com o ferro. O sal de Rochelle foi o primeiro material em que a propriedade ferroelétrica foi identificada, por ser um material com polarização espontânea abaixo do ponto de Curie e apresentar domínios ferroelétricos e histerese<sup>10</sup>. Os ferroelétricos são definidos como materiais que exibem um momento de dipolo elétrico espontâneo, mesmo na ausência de um

campo elétrico aplicado<sup>11</sup> e a polarização permanente pode ser mudada, até mesmo invertida, por um campo elétrico.

Desde o descobrimento do fenômeno da ferroeletricidade, grande tem sido a atenção da comunidade científica em vista da sua relevância tecnológica e também por seus aspectos teóricos fundamentais. O início do grande desenvolvimento dos materiais ferroelétricos ocorreu sob nuvens de segredo, por causa da II Guerra Mundial. Os cientistas estavam pressionados pela necessidade de se obter capacitores com constante dielétrica maior que os baseados nos materiais já conhecidos, como a estearita, mica,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgTiO}_3$  e  $\text{CaTiO}_3$ , que não possuíam constante dielétrica maior que 100<sup>12</sup>. A partir daí um novo tipo de capacitor cerâmico com constante dielétrica maior que 1.100, baseado no titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) começou a ser usado em larga escala, mas só passou a ser conhecido no fim da II Guerra, por um trabalho não publicado de Thurnauer & Wainer e Solomon. Após a Guerra, as publicações abertas começaram a aparecer, e foi verificado que Reino Unido, União Soviética e Japão já haviam desenvolvido esse mesmo material com alta constante dielétrica<sup>12</sup>.

A descoberta da ferroeletricidade no titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) foi um dos principais avanços ocorridos para o desenvolvimento de materiais ferroelétricos, devido a sua elevada constante dielétrica, ser o primeiro a deixar de ser piezelétrico quando passava para a fase paraelétrica, exibir mais de uma fase ferroelétrica e ainda ter uma estrutura mais simples que o Sal de Rochelle, tais características levaram esse material a ser um dos ferroelétricos mais estudados em todos os tempos<sup>13</sup>. Com esta descoberta muitas outras cerâmicas ferroelétricas foram desenvolvidas e utilizadas para uma variedade de aplicações, incluindo o titanato de chumbo (PT), titanato zirconato de chumbo (PZT), titanato zirconato de chumbo e

lantânio (PLZT) e cerâmicas relaxoras como o niobato de chumbo e magnésio (PMN).

Entender os mecanismos que produzem as respostas piezelétricas em soluções sólidas, como o do  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT), foi motivo de estudo desde a década de 50, quando Shirane *et al*<sup>14</sup>, começaram o estudo desses materiais, que passaram a ser objeto de freqüentes investigações para otimização de suas propriedades ou como motivação para o desenvolvimento de novos compostos cerâmicos.

Ainda na década de 1950 foi descoberto por Smolenski *et al*<sup>15</sup> o niobato de magnésio e chumbo,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN), ferroelétrico que exibe estrutura perovskita, comportamento relaxor em função da temperatura e freqüência, apresenta um máximo da constante dielétrica em torno de -10 a -5°C, com uma transição de fase difusa (DPT), diferente dos ferroelétricos normais que têm uma transição de fase aguda<sup>16</sup>.

Mais tarde, a necessidade de encontrar materiais com respostas piezelétricas maiores, originou a descoberta de uma outra solução sólida da adição do titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ) na composição do PMN, resultando em um outro sistema, o niobato de magnésio e chumbo - titanato de chumbo  $(1-x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN-xPT). O PT tem temperatura de Curie ( $T_c$ ) em 490°C, elevando  $T_c$  do PMN para temperaturas maiores à medida que se adiciona PT, a temperatura  $T_c$  do PMN está por volta de -10°C e com a adição de PT chega até aproximadamente 190°C, com valores de coeficientes piezelétricos superiores ao do PZT<sup>17,18</sup>. Esses materiais estão atualmente sob intensa consideração para aplicações em novos dispositivos eletromecânicos, tais como: sonares, hidrofones, ultra-som, dentre outros considerando os maiores coeficientes piezelétricos até então reportados<sup>19</sup>. As



excepcionais propriedades eletromecânicas apresentadas por soluções sólidas baseadas em chumbo têm sido reportadas para composições em torno do chamado Contorno de Fase Morfotrópico (MPB), como originalmente definido por Jaffe *et al*<sup>20</sup> até então recentemente interpretado como a coexistência das fases tetragonal e romboédrica em uma região específica do diagrama de fases do sistema PZT.

Recentemente, grande atenção foi devotada novamente ao sistema PZT devido à observação de uma nova fase monoclinica para composições próximas ao MPB<sup>21</sup>. Com a observação e confirmação de uma nova fase monoclinica no sistema PZT, outras soluções sólidas tornaram-se alvo de investigações similares. No sistema PMN-xPT também foi confirmada a existência de uma fase monoclinica<sup>14</sup>, onde a resposta eletromecânica era manifestada de acordo com os pontos que definiam a linha do diagrama de fase desse sistema, a qual há muitas controvérsias a respeito do verdadeiro limite do MPB.

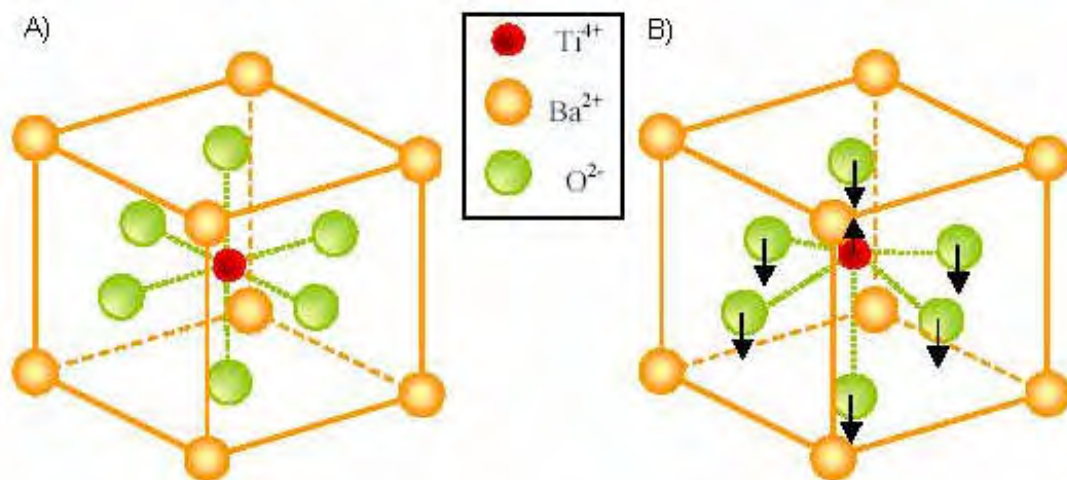
## **2.2. Fundamentos de ferroeletricidade.**

A ferroeletricidade é um fenômeno apresentado por alguns cristais, como o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), que possuem dois centros de cargas elétricas com sinais opostos, chamados dipolos, separados por uma pequena distância. Esses dipolos podem ser direcionados por meio de um campo elétrico aplicado ao material, processo chamado polarização.

Os ferroelétricos são materiais dielétricos que exibem efeitos piezelétricos e piroelétricos, apresentam uma polarização espontânea e um efeito de histerese da polarização pelo campo elétrico externo aplicado<sup>11</sup>. Os materiais dielétricos são materiais isolantes que só permitem a passagem de carga elétrica sobre a forma de

descarga quando superada a sua rigidez dielétrica. Esses materiais apresentam uma temperatura de transição de fase característica, chamada de *temperatura de Curie* ( $T_c$ ), na qual o material sofre uma mudança de fase ferroelétrica para uma fase não polar, a *fase paraelétrica*. Portanto, quando o material se encontra na fase ferroelétrica é capaz de exibir um efeito de memória devido à histerese, o qual não se verifica na fase paraelétrica.

Os materiais ferroelétricos apresentam momento de dipolo elétrico mesmo com a ausência de campo elétrico externo aplicado abaixo da temperatura de Curie. No estado ferroelétrico, o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas<sup>11</sup>, havendo um desequilíbrio de cargas elétricas, dando origem a um cristal ferroelétrico, como mostrado na Figura 1.

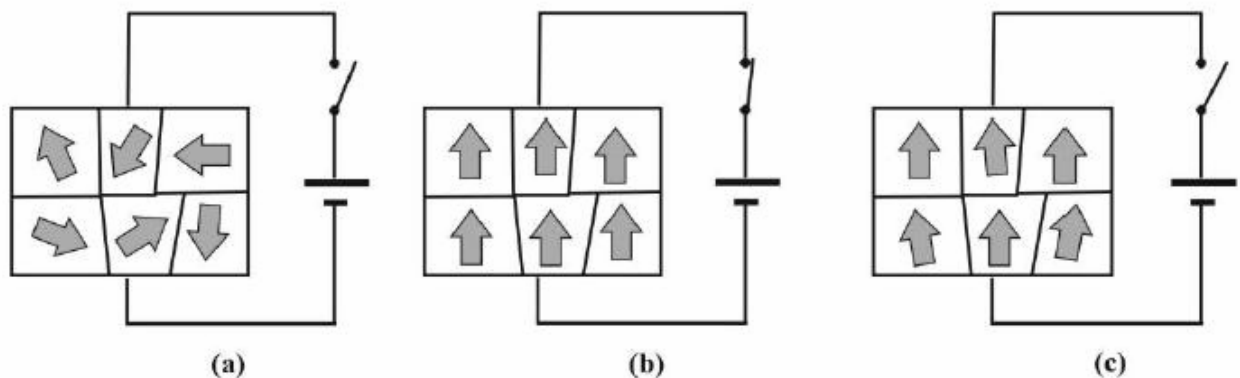


**Figura 1:** Representação da célula unitária do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ): A) com centro simétrico no estado paraelétrico ( $T \geq T_c$ ) e B) com centro assimétrico ( $T \leq T_c$ )<sup>22</sup>.

Quando o material ferroelétrico é submetido a um campo elétrico externo, o mesmo sofre uma polarização, porém, em alguns cristais, o momento de dipolo pode não mudar com a aplicação do campo elétrico. Normalmente observamos a variação

do momento de dipolo quando variada a sua temperatura, tais materiais são denominados piroelétricos<sup>11</sup>.

Um material ferroelétrico se divide em múltiplas regiões com uma polarização homogênea e uniforme, tais regiões são chamadas de domínios ferroelétricos. A interface entre dois domínios é chamada de paredes de domínio. Um ferroelétrico não polarizado os domínios ferroelétricos apresentam orientações aleatórias, Figura 2(A). A aplicação de um campo elétrico externo faz com que todos os domínios tendam a assumir a mesma orientação dos dipolos elétricos<sup>23</sup>, Figura 2(B). Com a remoção do campo elétrico externo, grande parte dos domínios ferroelétricos tendam a permanecer orientados, Figura 2(C).



**Figura 2:** Representação dos domínios ferroelétricos para uma amostra hipotética. Em (a) há orientação espontânea na ausência de campo elétrico externo, em (b) com a aplicação de um campo elétrico externo os domínios tendem a se alinhar como campo elétrico externo, em (c) mesmo com a remoção do campo elétrico externo os dipolos permanecem orientados<sup>23</sup>.

O gráfico típico entre a polarização e o campo elétrico externo pode ser visto na Figura 3. A curva denomina-se *ciclo de histerese*. O fenômeno de histerese é uma indicação para o estado ferroelétrico, que se deve ao fato de que seus átomos

ou íons apresentam uma polarização espontânea que pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo<sup>11</sup>.

No ciclo da histerese ferroelétrica o cristal apresenta no estado inicial domínios ferroelétricos orientados aleatoriamente (O). Se for aplicado primeiramente um campo elétrico pequeno, somente uma relação linear entre a polarização e o campo elétrico existe (segmento OA), porque os domínios ficam em sua configuração inicial<sup>22</sup>. Os pontos (D) e (H) são as configurações estáveis para  $E=0$ , onde alguns domínios ferroelétricos permanecerão alinhados na direção positiva ou negativa e o cristal exibirá uma polarização remanescente ( $P_r$ ). A extrapolação do segmento (BC) até o eixo de polarização nos dá a polarização espontânea<sup>20</sup>. O valor do campo elétrico externo necessário para que a polarização  $P$  seja reduzida à zero chama-se campo coercitivo ( $E_c$ ). Se o campo elétrico aumenta na direção negativa até (G), uma nova rotação ocorrerá e os dipolos se alinharão nesta direção, podendo os domínios experimentar uma nova reorientação se invertermos o campo e o ciclo se repetirá.

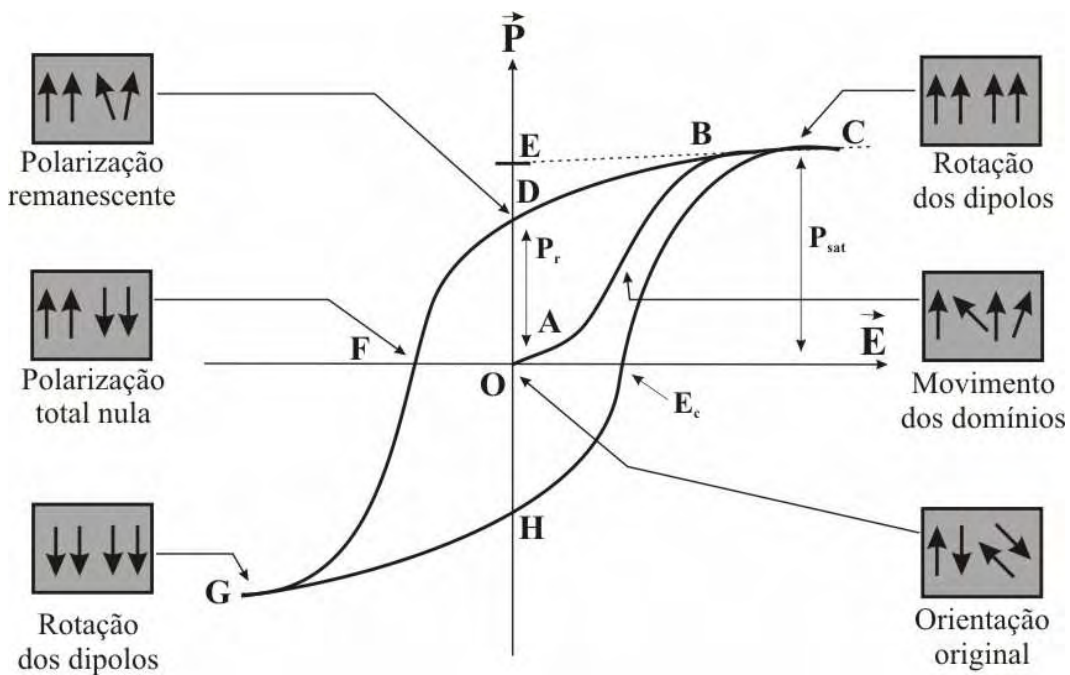
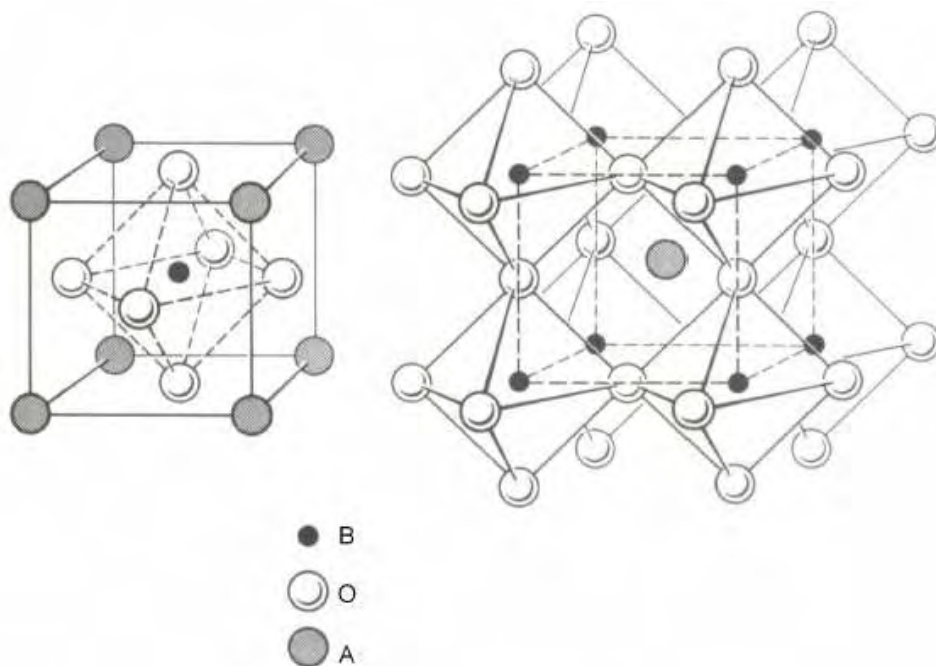


Figura 3: Ciclo de histerese ferroelétrica<sup>23</sup>.

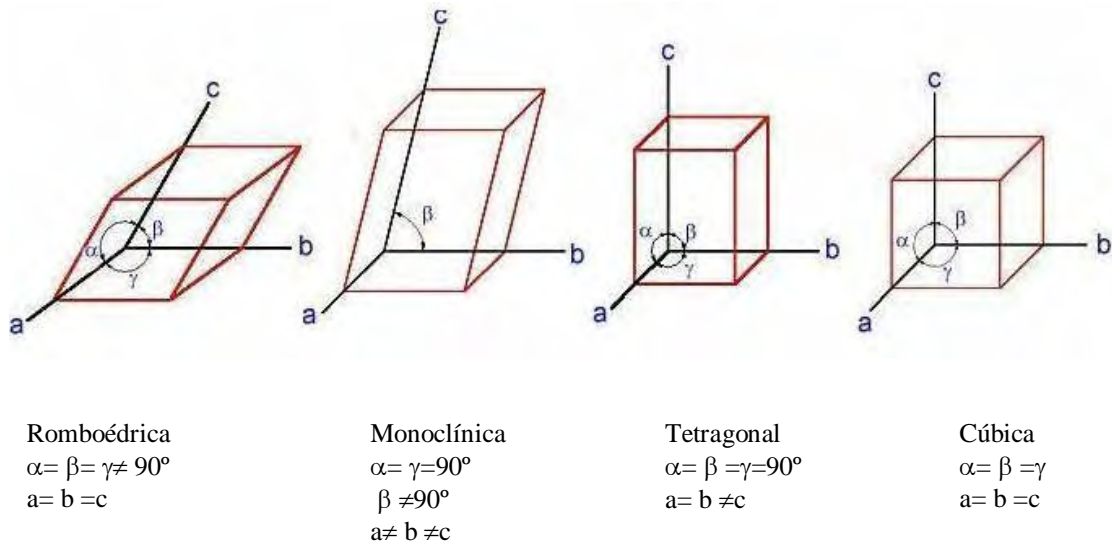
Alguns dos cristais ferroelétricos mais importantes apresentam estrutura cristalina simples denominada *perovskita*, cujo nome deriva do mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ )<sup>24</sup>, que pertence a um grupo espacial cúbico de fórmula química  $\text{ABO}_3$ . A célula unitária da perovskita pode ser visualizada na Figura 4. Na célula unitária os cátions menores estão representados nos vértices do cubo, o cátion maior no centro da estrutura e o íon de oxigênio nas extremidades da célula. Os sítios A são normalmente ocupados por átomos de Pb, Ba, Ca e Sr e o sítio B por Ti, Nb, Mg e Ta. Tomando a origem no átomo B, observa-se as unidades de octaedros compartilhando os vértices, que formam o esqueleto estável da estrutura e a continuidade desta é melhor visualizada<sup>25</sup>. Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da célula e estão unidos pelo vértice, formando um arranjo tridimensional.



**Figura 4:** Representação esquemática de uma estrutura perovskita cúbica ideal<sup>26</sup>.

Mesmo tendo simetria cúbica em altas temperaturas, a maioria das perovskitas apresenta distorções com perda de simetria para baixas temperaturas,

como resultado dos deslocamentos atômicos<sup>23</sup>. Essa redução da simetria é de extrema importância, já que essas distorções provocam um desequilíbrio de cargas que proporcionam o fenômeno da *ferroeletricidade*. As possíveis transições de fases estruturais para um ferroelétrico hipotético obedecem ao esquema apresentado na Figura 5 de baixa para alta simetria.

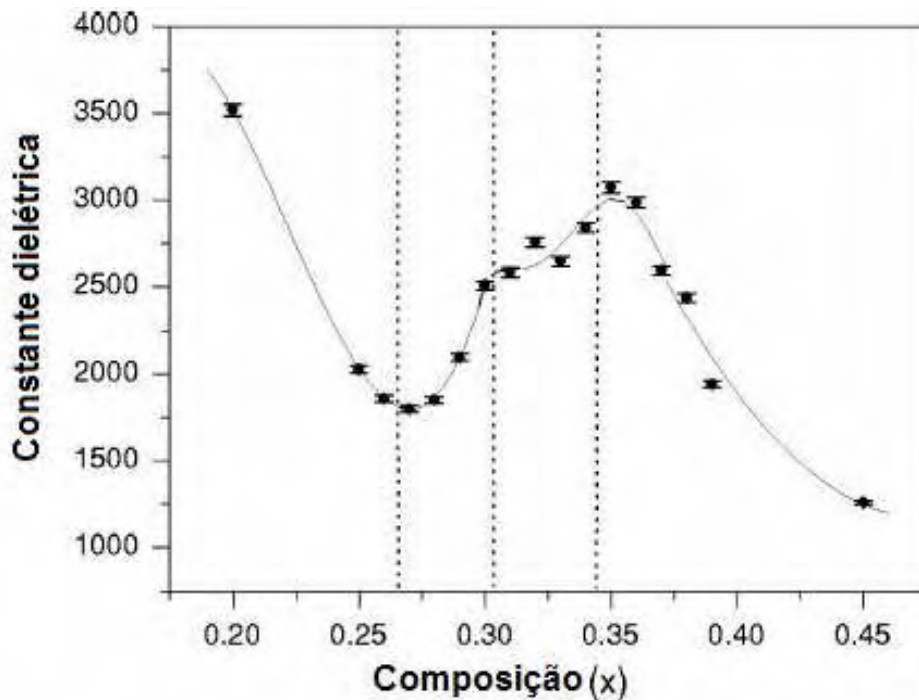


**Figura 5:** Esboço das transições estruturais que ocorrem com a estrutura perovskita com o aumento da temperatura da esquerda para direita.

### 3. Solução sólida PMN-xPT: uma revisão bibliográfica

O PMN-xPT é obtido quando o PT é adicionado ao PMN com  $0 \leq x \leq 1$ . Para  $x \leq 0,13$  as propriedades eletromecânicas são as de um ferroelétrico relaxor e quando  $x \geq 0,15$ , o PMN-xPT torna-se um material com uma extensa ordem polar e a constante dielétrica torna-se muito baixa<sup>6</sup>. A solução sólida PMN-xPT é um dos sistemas que apresentam alta resposta piezométrica e dielétricas para composições em torno de  $x = 0,35$  mol% de  $\text{PbTiO}_3$ .

A Figura 6 ilustra a variação da constante dielétrica  $\epsilon'$  em função da composição ( $x$ ) à temperatura ambiente para uma cerâmica de PMN-xPT entre  $0,2 \leq x \leq 0,40$ . A constante dielétrica, neste caso, aumenta com adição de PT a partir de  $x=0,26$ , e tende ainda a aumentar, tendo seu maior pico em  $x=0,35$ . A partir daí decresce com o aumento de PT.

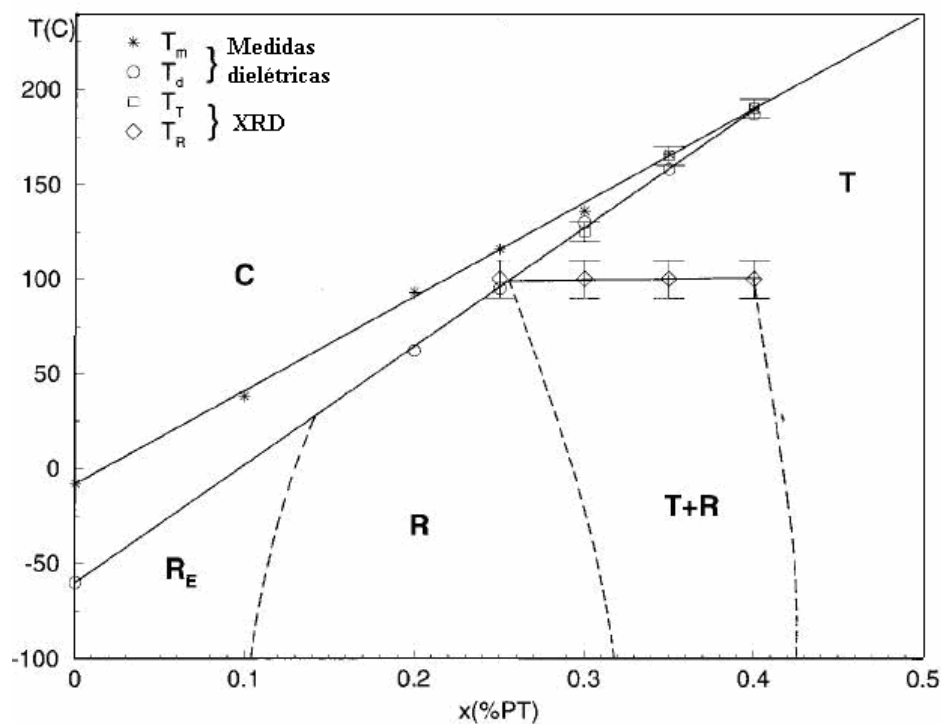


**Figura 6:** Variação da constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) com a composição ( $x$ ) a temperatura ambiente para o sistema PMN-xPT<sup>6</sup>.

Noblanc<sup>27</sup>, em 1996, propôs um diagrama de fases delineando o contorno de fase morfotrópico (MPB) do sistema PMN-xPT possuindo cinco diferentes regiões com estruturas distintas. Através de resultados obtidos, concluiu-se que as excelentes propriedades destes materiais estariam atribuídas à coexistência das fases *tetragonal-romboédrica*, causado por uma instabilidade da transição tetragonal – romboédrica em função da composição à temperatura ambiente<sup>29</sup>, tal fato pode ser observada na Figura 7, entre as composições 32% a 43% de titanato de chumbo

( $\text{PbTiO}_3$ ). Na região R, o material ferroelétrico é romboédrico, na região T, o material é ferroelétrico e apresenta estrutura tetragonal. Na região T+R foi observada a coexistência entre as fases tetragonal e romboédrica. Para composições entre  $x=0,10$  e  $x=0,30$  a  $-100^\circ\text{C}$  predomina estrutura romboédrica, já a composição com  $x=0,40$  apresenta uma pequena quantidade de fase romboédrica à temperatura ambiente. Na região C predomina a fase cúbica.

A exata localização do MPB não era bem definida devido à coexistência de fases na região e a uma largura mal definida. Vários modelos foram então propostos para o MPB: uma região finita, onde as fases romboédrica e tetragonal coexistiam com máximas propriedades dielétricas e piezelétricas à margem das regiões coexistentes<sup>14,28,29</sup>; uma região finita coexistente, onde uma das duas fases é metaestável e uma região de coexistência com uma flutuação da composição ou temperatura<sup>14</sup>.

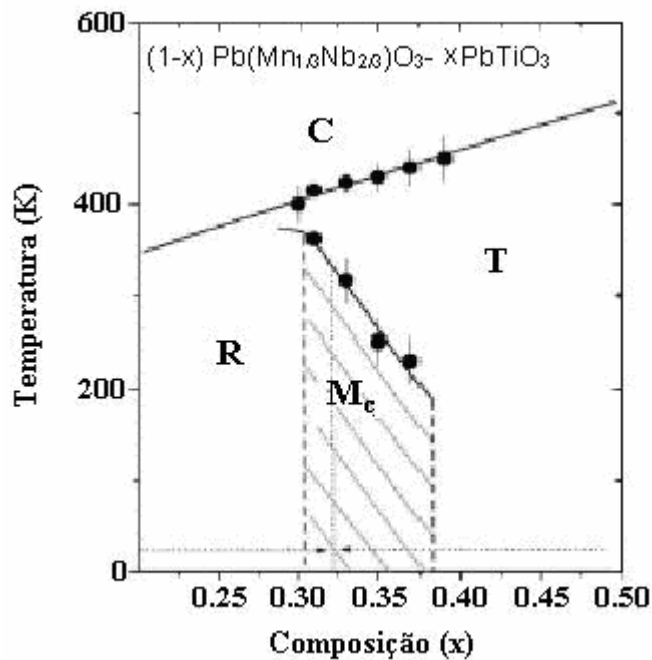


**Figura 7:** Diagrama de fases do PMN-PT<sup>27</sup>, onde R<sub>E</sub> (fase romboédrica com aplicação de campo elétrico), R (fase romboédrica), T+R (coexistência da fase tetragonal e romboédrica), T (fase tetragonal), C (cúbica).



Recentemente, grande atenção foi devotada novamente ao sistema PZT devido à observação de uma nova fase monoclinica para composições próximas ao MPB<sup>21</sup>. Em tal fase observava-se as maiores respostas eletromecânicas, não prevista no diagrama de fase original, reportado por Jaffe *et. al.* Com a observação e confirmação de uma nova fase monoclinica no sistema PZT, outras soluções sólidas tornaram-se alvo de investigações similares. No sistema PMN-xPT também foi confirmada a existência de uma fase monoclinica, onde a resposta eletromecânica era manifestada de acordo com os pontos que definiam a linha do diagrama de fase desse sistema, especificamente no diagrama da temperatura sendo variada com a concentração de PT<sup>30</sup>. A descoberta de uma fase monoclinica no sistema PMN-xPT teve como resultado o seu diagrama de fase reformulado por Noheda *et al*<sup>14,31</sup> que, utilizando medidas de Raios-X de alta resolução em amostras de (1-x) PMN-xPT com  $30\% \leq x \leq 39\%$  em função da temperatura, propôs um novo diagrama de fase (Figura 8), incluindo uma fase monoclinica, delineado pelo MPB, que é a linha de separação entre a fase romboédrica e tetragonal.

A Figura 8 mostra que o PMN-xPT a baixas temperaturas é romboédrico até uma concentração de PT específica e, aumentando essa concentração de PT, ele submete-se a uma transição de fase morfotrópica e tornando-se tetragonal. As altas respostas piezelétricas são observadas próximas a essas transições, e aumentando-se a temperatura, o PMN-xPT torna-se cúbico para qualquer concentração de PT<sup>30</sup>. A área hachurada indica a região de estabilidade da fase monoclinica, enquanto a linha sólida indica a transição para a fase cúbica. No novo contexto, a estrutura monoclinica pode ser considerada como uma “ponte” entre as fases romboédrica e tetragonal no diagrama de fases e, com isso, a suposição da coexistência das fases monoclinica-tetragonal<sup>14</sup>.

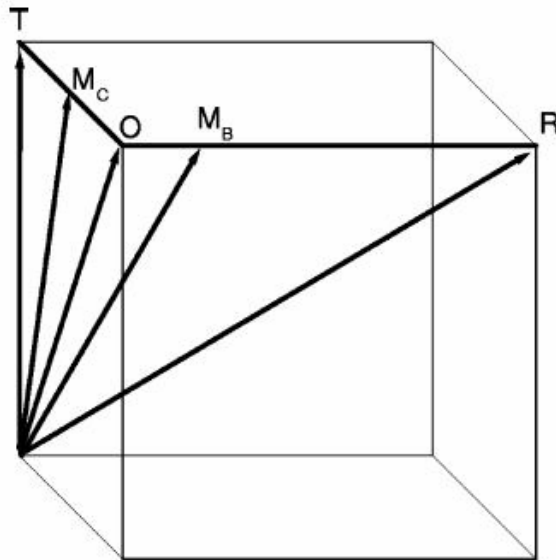


**Figura 8:** Diagrama de fase do PMN-xPT<sup>14</sup> proposto por Noheda *et. al.*

Surgiram assim, vários trabalhos motivados pelo interesse em estudar as transições de fases estruturais do PMN-xPT, já que havia um forte indicativo que as melhores propriedades dielétricas e piezelétricas em soluções sólidas baseadas em chumbo fossem consequência da fase monoclinica. Estudos do MPB mostram que cristais simples de PMN-33%PT aparentam ser ortorrômbico, enquanto difração de Raios-X mostra que cristais de PMN-35%PT têm simetria monoclinica do tipo  $M_A$ <sup>31</sup>, similar ao PZT.

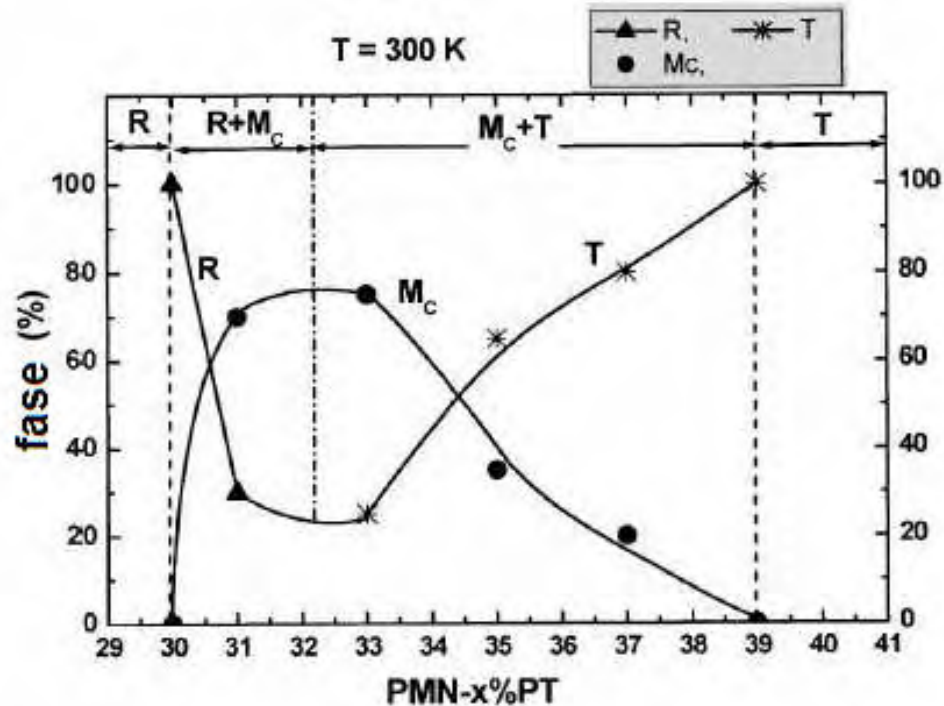
Singh e Pandey<sup>6</sup> mostraram que as fases estáveis do sistema PMN-xPT variam de acordo com as composições:  $x < 0,27$ ,  $0,26 < x < 0,31$ ,  $0,30 < x < 0,35$  e  $x > 0,34$ , correspondentes à fase R,  $M_B$ ,  $M_C$  e T respectivamente, e que a região da fase romboédrica tem uma pequena região  $M_B$ , separada por uma estreita fase ortorrômbica da fase  $M_B$ . Análises por estudos Rietveld mostraram que a região de ocorrência da fase  $M_B - M_C$  ocorrem em  $0,30 < x < 0,31$ .

A solução sólida estudada no presente trabalho exibe várias fases com diferentes temperaturas e composições<sup>18</sup> e o caminho da rotação da polarização correspondente às transições seguem a seguinte ordem: *romboédrica* →  $M_B$  →  $O$  →  $M_c$  → Tetragonal<sup>6</sup> como ilustrado na Figura 9.



**Figura 9:** Trajetória da polarização para as fases cristalográfica do sistema PMN-xPT<sup>6</sup>.

Nos últimos estudos<sup>6,14</sup>, pontos da fase cúbica (C) paraelétrica podem coexistir com romboédrica (R), tetragonal (T) ou romboédrica + tetragonal (R+T) nas vizinhanças do ponto tríplice, composição próxima ao PMN-30PT do diagrama de fase. Para composições próximas ao sistema PMN-35PT, propõem a coexistência das fases  $M_c$  e tetragonal à temperatura ambiente. A Figura 10 ilustra a variação dos componentes da fase em função da composição, medidas a temperatura ambiente ao redor do MPB, determinados por Noheda et al.<sup>9</sup> e Singh e Pandey<sup>2</sup>.



**Figura 10:** Variação dos componentes do contorno de fase morfotrópico em função da composição a temperatura ambiente<sup>17</sup>.

Singh e Pandey (2006)<sup>32</sup> propuseram um novo diagrama de fase através de medidas dielétricas e frequência de ressonância piezolétrica, mostrando a região de estabilidade das fases pseudoromboétrica  $M_B$ , monoclínica  $M_B$  e  $M_C$ , tetragonal e cúbica, como ilustrado na Figura 11.

Os estudos de Singh e Pandey propuseram que a fase monoclínica tipo  $M_B$  está entre  $0,27 \leq x \leq 0,30$  e que as transições ocorrem sucessivamente para a fase monoclínica  $M_C$ , tetragonal e cúbica a partir da temperatura ambiente. Para  $0,31 \leq x \leq 0,34$  as transições são sucessivamente para a fase tetragonal e cúbica a partir da temperatura ambiente.

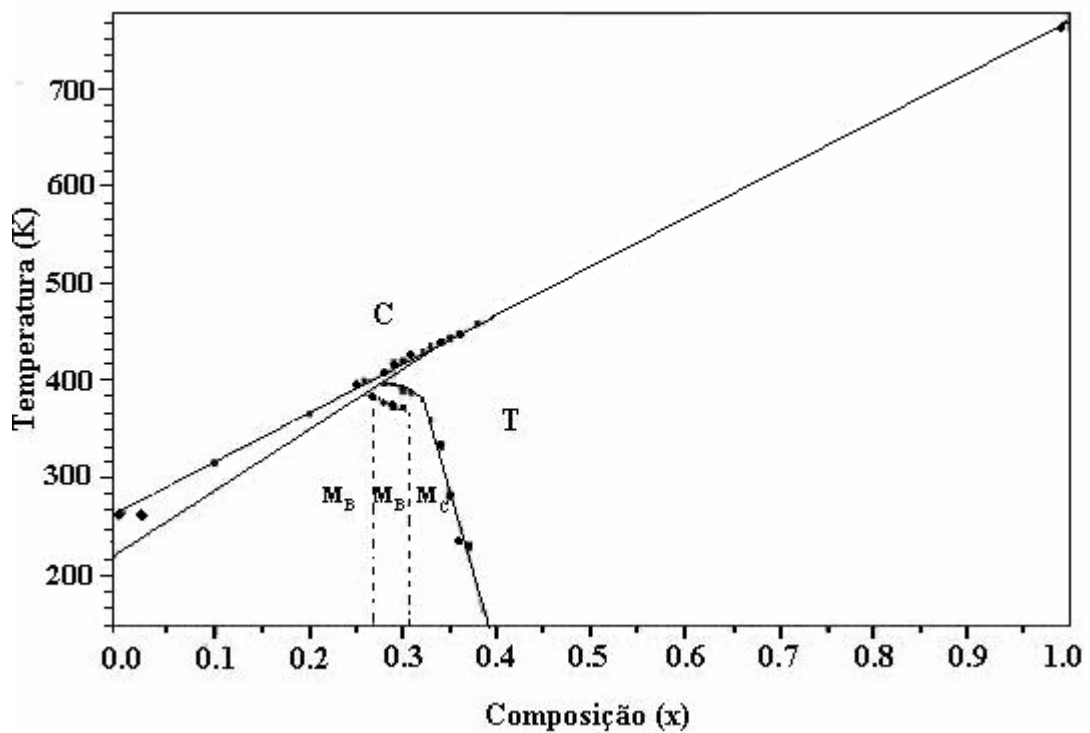


Figura 11: diagrama de fase proposto por Singh e Pandey<sup>32</sup>.

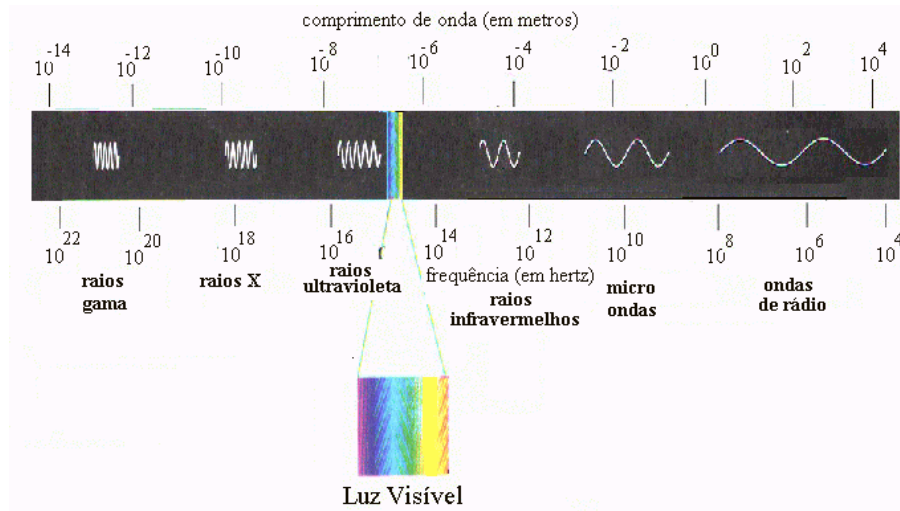
Para as composições com  $x \geq 0,35$  a estrutura é tetragonal a temperatura ambiente e exibem transição ferroelétrica normal, para composições com  $x \leq 0,35$  exibem transição de um ferroelétrico relaxor<sup>32</sup>. Todas as transições encontradas são acompanhadas de anomalias quando analisados à dependência da constante dielétrica em função da temperatura ou da frequência de ressonância piezelétrica em função da temperatura ou ambos.

Através da técnica de espectroscopia no infravermelho, tentaremos contribuir com novos pontos para os diagramas de fases ao redor do contorno de fase morfotrópico.

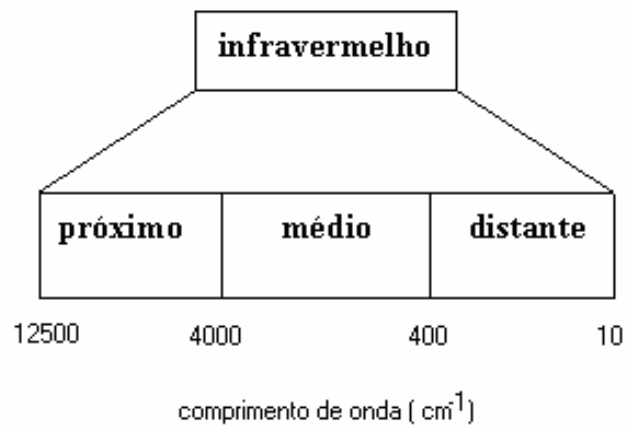
## 4. Fundamentos de Espectroscopia.

Como visto no item anterior, o estudo das transições de fases do sistema PMN-xPT foram realizadas por diversas técnicas. Como proposto inicialmente o estudo das transições de fase neste trabalho foi a técnica de espectroscopia no infravermelho, portanto para o mesmo faz-se necessário o entendimento de alguns fundamentos da técnica, discutido na seqüência.

Isaac Newton foi o primeiro a demonstrar que a luz branca que enxergamos, na verdade, é composta pela soma de sete cores diferentes<sup>33</sup>. Posteriormente, Frederic William Herschel descobriu que a luz branca não era somente composta por cores visíveis, mas possuía uma componente abaixo do vermelho que ele detectou utilizando um termômetro. Esta “cor”,Herschel chamou de infravermelho. A região do infravermelho divide-se em três partes. A região próxima ao espectro visível denomina-se *infravermelho próximo*, cujo comprimento de onda compreende o intervalo  $\lambda = 0.8 \mu\text{m}$  a  $2.5 \mu\text{m}$  ( $12500 \text{ cm}^{-1}$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ). O *infravermelho médio* estende-se de  $2.5 \mu\text{m}$  até  $50 \mu\text{m}$  ( $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) e o *infravermelho distante* de  $50 \mu\text{m}$  a  $1000 \mu\text{m}$  ( $400 \text{ cm}^{-1}$  a  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). A Figura 12 ilustra o espectro eletromagnético conhecido, e a Figura 13 dando especial atenção à região do infravermelho.



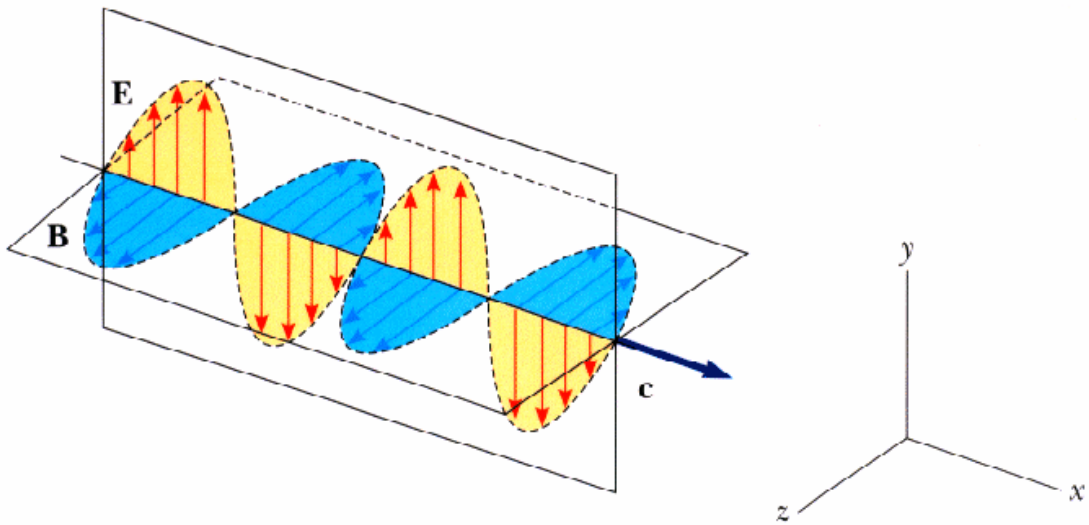
**Figura 12:** Espectro eletromagnético



**Figura 13:** A parte correspondente à radiação no infravermelho é dividida em três partes; infravermelho próximo compreendido de 12500 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , infravermelho médio entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , e infravermelho distante de 200 a 10  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.1. Absorção da radiação no infravermelho.

James Clerck Maxwell foi o primeiro a admitir que a luz era uma onda eletromagnética composta por um campo elétrico ( $\vec{E}$ ) e um campo magnético ( $\vec{B}$ ) perpendiculares entre si e vibrando em uma dada direção de propagação, conforme ilustra a Figura 14.



**Figura 14:** Oscilação eletromagnética. Campo elétrico ( $\vec{E}$ ) é perpendicular ao campo magnético ( $\vec{B}$ )

Quando uma radiação é incidida sobre um material, os campos elétricos e magnéticos da radiação interagem com os elétrons dos átomos ou com as moléculas do sistema, produzindo uma perturbação em função do tempo. A espectroscopia no infravermelho estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, baseando-se na absorção da radiação incidente por átomos e moléculas. Obtêm-se os espectros de infravermelho incidindo uma radiação através de uma amostra e determinando a fração de radiação incidente, absorvida com uma particular energia<sup>34</sup>. Energia esta que é dada pelo postulado de Planck<sup>35</sup> e pode ser escrita pela equação 1.

$$\Delta E = h\nu \quad \text{Equação 1}$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $h = 6,626 \times 10^{-34}$  Js) e o  $\nu$  é equivalente à frequência clássica.

Para que ocorra absorção ou emissão da radiação de um sistema no infravermelho é necessário que haja variação periódica do momento de dipolo



elétrico ( $\vec{\mu}$ ) (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nestas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. Durante o movimento vibracional de uma molécula pode ocorrer uma mudança periódica no momento de dipolo elétrico, tal mudança ocorre somente na direção com respeito a um eixo de coordenadas fixo no espaço. Quando esta oscilação entra em ressonância com a radiação incidente ocorre a absorção (ou emissão) no infravermelho. Dessa forma, desde que o momento de dipolo, ou uma de suas três componentes, entre em ressonância com a radiação incidente haverá absorção. No caso de uma molécula *homonuclear*, como o O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou Cl<sub>2</sub>, nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação da referida molécula, o que indica que essas substâncias não podem absorver no infravermelho. Com a exceção dos compostos desse tipo, todas as outras espécies moleculares absorvem radiação infravermelha<sup>36</sup>.

## 4.2.Modos normais de vibração

Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis, variam continuamente como consequência de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno da ligação da molécula.

Se em um sistema há N átomos não combinados, livres para se movimentarem em três dimensões, o sistema teria 3N graus de liberdade. Contudo, se estes átomos estão combinados, formando uma molécula, continuaram, ainda, existindo 3N graus de liberdade, dos quais três graus para a translação do centro de

massa da molécula, e para uma molécula não linear haverá três graus de liberdade para a rotação da mesma, em torno de três eixos perpendiculares, logo restariam  $(3N-6)$  graus de liberdade para as vibrações.

Para moléculas lineares não há rotação em torno do eixo internuclear e, em conseqüência, restariam  $(3N-5)$  graus de liberdade para as vibrações. Estes graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração em uma molécula. Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno da sua posição de equilíbrio e todos os núcleos se movimentam em fase com a mesma freqüência e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado. Os graus de liberdade da molécula podem ser sumarizados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Graus de liberdade para moléculas poliatômicas<sup>34</sup>.

Graus de liberdade	Linear	Não linear
Translacional	3	3
Rotacional	2	3
Vibracional	$3n-5$	$3n-6$
Total	$3n$	$3n$

### 4.3. Perfis de linhas espectrais<sup>37</sup>

As linhas espectrais numa absorção ou emissão de radiação discreta nunca são totalmente monocromáticas. Até com interferômetros de alta resolução, observa-se uma distribuição espectral  $I(\nu)$  para radiações emitidas ou absorvidas ao redor da freqüência central  $\nu_0 = (E_i - E_k)/h$  correspondente a transição molecular com diferença de energia  $\Delta E = E_i - E_k$  entre alto e baixo nível de energia. O intervalo de freqüência entre as freqüências  $\nu_1$  e  $\nu_2$ , para a qual  $I(\nu_1) = I(\nu_2) = I(\nu_0) / 2$  é

chamado de meia largura de linha espectral. A meia largura, muitas vezes, é escrita em termos da frequência angular  $\omega = 2\pi\nu$  ou em termos do comprimento de onda  $\lambda = (c/\nu^2)\cdot\nu$ .

Para investigar a distribuição espectral de uma emissão de um átomo numa transição  $E_i - E_k$  descrevemos a excitação de um elétron de um átomo considerando um modelo de oscilador amortecido clássico com frequência  $\omega$ , massa  $m$  e constante de força restauradora  $k$ , descrita pela equação:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad \text{Equação 2}$$

onde  $\gamma$  é a força restauradora e  $\omega_0^2 = k/m$

A amplitude  $x(t)$  pode ser obtida resolvendo a equação diferencial anterior, ficando:

$$x(t) = x_0 e^{\left(\frac{\gamma}{2}\right)t} \cos(\omega_0 t) \quad \text{Equação 3}$$

a frequência  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$  do oscilador corresponde a frequência central  $\omega_{ik} = (E_i - E_k)/\hbar$  da transição atômica  $E_i \rightarrow E_k$ .

Pelo fato da amplitude decrescer gradualmente com a frequência, a frequência da radiação emitida não é mais monocromática como uma oscilação de amplitude constante, mas mostra uma distribuição de frequência relacionada com  $x(t)$  (equação 3). A oscilação  $x(t)$  pode ser descrita por uma superposição de oscilações monocromáticas  $e^{i\omega t}$  com amplitudes  $A(\omega)$ .

$$x(t) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty A(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad \text{Equação 4}$$

As amplitudes  $A(\omega)$  são calculadas pela equação 4 por transformada de Fourier.

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} x_0 e^{\left(\frac{-\gamma}{2}\right)t} \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{Equação 5}$$

O limite da integração inferior vai para zero porque  $x(t)=0$  para  $t<0$ , e integrando usando a relação de Euler para as amplitudes complexas, assim a amplitude fica:

$$A(\omega) = \frac{x_0}{\sqrt{8\pi}} \left( \frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \gamma/2} + \frac{1}{i(\omega + \omega_0) + \gamma/2} \right) \quad \text{Equação 6}$$

A intensidade real  $I(\omega) \propto A(\omega) A^*(\omega)$  contém termos com  $(\omega - \omega_0)$  e  $(\omega + \omega_0)$  no denominador. Nas proximidades da frequência central  $\omega_0$  de uma transição atômica onde  $(\omega - \omega_0)^2 \ll \omega_0^2$ , os termos com  $(\omega + \omega_0)$  podem ser negligenciados e a intensidade das linhas espectrais torna-se:

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad \text{Equação 7}$$

A constante C pode ser definida pela comparação de diferentes perfis de linha, isto é, útil para definir um perfil de intensidade normalizado  $L(\omega - \omega_0) = I(\omega - \omega_0) / I_0$ , tal que:

$$\int_0^{\infty} L(\omega - \omega_0) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} L(\omega - \omega_0) d(\omega - \omega_0) = 1 \quad \text{Equação 8}$$

Com a normalização encontramos  $C = I_0 \gamma / 2\pi$ , logo substituindo na equação 7 temos:

$$L(\omega - \omega_0) = I_0 \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad \text{Equação 9}$$

que é chamada de *perfil de Lorentz* por se igual a esta função.

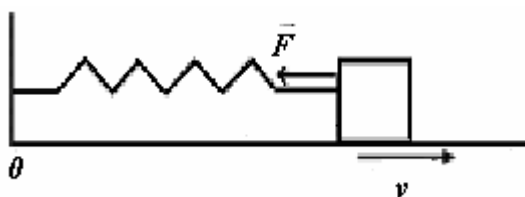
## 4.4. Vibrações moleculares

À rigor, as vibrações moleculares devem ser tratadas quanticamente. No caso de moléculas poliatômicas, o método clássico é considerado como uma maneira prática de resolver o problema vibracional. Por outro lado, para moléculas pequenas, é conhecido que resultados semelhantes podem ser obtidos pelos métodos clássico e quântico, para algumas propriedades físicas, particularmente aquelas relacionadas com as frequências vibracionais<sup>34,38</sup>.

### 4.4.1. Modos normais de vibração para moléculas diatômicas

As características de uma vibração de estiramento podem se aproximar às de um modelo mecânico consistindo de duas massas ligadas por uma mola. Uma perturbação de uma das massas ao longo do eixo da mola resultaria em uma vibração denominada movimento *harmônico simples*.

Acredita-se, para tal entendimento, ser necessário partir de um exemplo hipotético de um sistema massa-mola. Considera-se, primeiramente, a vibração de uma única massa ligada a uma mola que está fixa em um objeto imóvel (Figura 15).



**Figura 15:** Sistema massa mola em um oscilador harmônico.

Se a referida massa for deslocada de uma distância  $y$  da sua posição de equilíbrio pela aplicação de uma força na direção do eixo da mola, a força de restauração  $\vec{F}$  será proporcional ao deslocamento (lei de Hooke), o que pode ser observado na equação (10).

$$\vec{F} = -k\vec{y} \quad \text{Equação 10}$$

Em tal equação  $\vec{F}$  é a constante de força, que depende da rigidez da mola. O sinal negativo indica que  $\vec{F}$  é uma força de restauração, significando que a direção da força é oposta à direção de deslocamento. Assim, a força tende a restaurar a massa à sua posição original. Aplicando a lei de Newton, temos a equação do movimento:

$$F = -k\Delta y = m\Delta\ddot{y} \quad \text{ou} \quad \Delta\ddot{y} + \frac{k}{m}\Delta y = 0 \quad \text{Equação 11}$$

onde  $\Delta\ddot{y}$  é a segunda derivada de  $\Delta y$  em relação ao tempo. Esta equação é a equação de um oscilador harmônico, cuja solução é do tipo:

$$\Delta y = y_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad \text{Equação 12}$$

Substituindo  $\Delta y$  e a sua segunda derivada na equação 11 obtém-se:

$$-4\pi^2\nu^2 y_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) + \frac{k}{m} y_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) = 0 \quad \text{Equação 13}$$

resultando:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{Equação 14}$$

que é a frequência de oscilação da partícula.

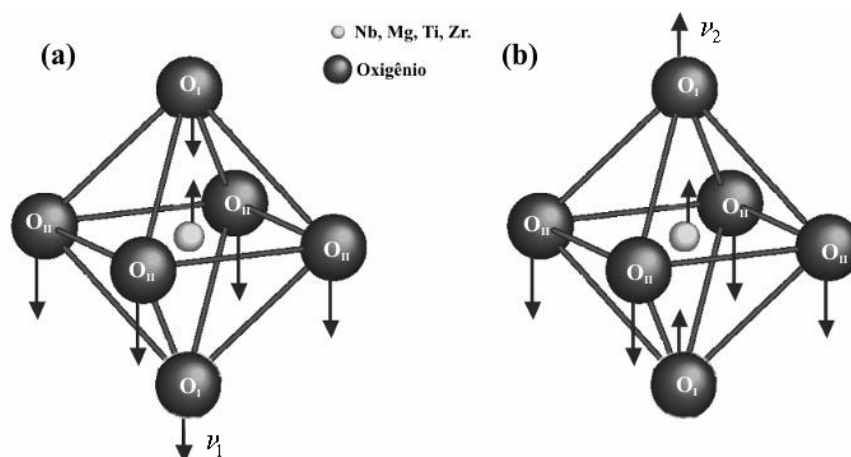
Esta aproximação é válida até certo ponto, quando a vibração é observada em um regime isotérmico e o deslocamento interatômico é pequeno.

#### 4.4.2. Energia dos modos normais de vibração para estrutura perovskita<sup>26</sup>

As constantes das forças interatômicas da estrutura perovskita podem ser determinadas medindo suas duas freqüências vibracionais  $\nu_1$  e  $\nu_2$  (Figura 16) e admitindo para sistemas tetragonal, romboédrico e cúbico ( $q_s=q_b$ ). Neste caso, a energia potencial  $U$  tem a forma:

$$U = \frac{1}{2} \sum k_s q_s^2 + \frac{1}{2} \sum k_b q_b^2 \quad \text{Equação 15}$$

onde  $q_s = \Delta z_{Ti} - \Delta z_{OI}$  e  $q_b = \Delta z_{Ti} - \Delta z_{OII}$ , e onde  $z$  é a coordenada atômica na direção Ti-O<sub>I</sub> e  $k_s$  e  $k_b$  correspondem as constantes de força.



**Figura 16:** Esquema dos modos normais de vibração para o octaedro BO<sub>6</sub>.

O uso da função potencial irá tratar das vibrações dos grupos internos (BO<sub>3</sub>) separadamente do grupo A-(BO<sub>3</sub>). Essa aproximação é justificada no presente caso desde que a interação dos dois sistemas de grupos seja pequena. Sob esta

consideração, a energia potencial e cinética do sistema serão tratadas como se fossem osciladores acoplados.

Admitindo-se que as constantes de força da interação entre os átomos, equivalente as coordenadas correspondentes podem se somadas, temos para  $q_s, 2k_s$  e para  $q_b, 4k_b$ , referentes a soma das constantes de força para  $O_I$  e  $O_{II}$  respectivamente.

Assim a energia potencia U tem a forma:

$$2U = \sum 2k_s (\Delta z_{Ti} - \Delta z_{OI})^2 + \sum 4k_b (\Delta z_{Ti} - \Delta z_{OII})^2 \quad \text{Equação 16}$$

e para a energia cinética:

$$2T = m_{Ti} \Delta \dot{z}_{Ti}^2 + 2m_{OI} \Delta \dot{z}_{OI}^2 + 4m_{OII} \Delta \dot{z}_{OII}^2 \quad \text{Equação 17}$$

A equação do movimento pode ser obtida através de Lagrange, para cada partícula fazendo:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{z}} \right) + \frac{\partial U}{\partial \Delta z} = 0 \quad \text{Equação 18}$$

resolvendo  $\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{z}} \right)$  para cada átomo:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{z}_{Ti}} \right) &= m_{Ti} \Delta \ddot{z}_{Ti} \\ \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{z}_{OI}} \right) &= m_{OI} \Delta \ddot{z}_{OI} \\ \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{z}_{OII}} \right) &= m_{OII} \Delta \ddot{z}_{OII} \end{aligned} \quad \text{Equação 19}$$



e resolvendo  $\frac{\partial U}{\partial \Delta z}$  para cada átomo:

$$\frac{\partial U}{\partial \Delta z_{Ti}} = \sum k_s (\Delta z_{Ti} - \Delta z_{OI}) + \sum k_b (\Delta z_{Ti} - \Delta z_{OII})$$

$$\frac{\partial U}{\partial \Delta z_{OI}} = \sum k_s (\Delta z_{Ti} - \Delta z_{OI}) \quad \text{Equação 20}$$

$$\frac{\partial U}{\partial \Delta z_{OII}} = \sum k_b (\Delta z_{Ti} - \Delta z_{OII})$$

Admitindo-se que as constantes de força da interação entre os átomos, equivalente as coordenadas correspondentes podem se somadas, temos para  $q_s, 2k_s$  e para  $q_b, 4k_b$ , referentes a soma das constantes de força para  $O_I$  e  $O_{II}$  respectivamente. Dessa forma: substituindo o conjunto de equações 19, 20 na equação do movimento 18 para cada coordenada em função de suas massas recíprocas  $\mu_0, \mu_1$  e  $\mu_2$  têm-se:

$$\Delta \ddot{z}_{Ti} = -2k_s q_s \mu_0 - 4k_b q_b \mu_0$$

$$\Delta \ddot{z}_{OI} = 2k_s q_s \mu_1 \quad \text{Equação 21}$$

$$\Delta \ddot{z}_{OII} = 4k_b q_b \mu_2$$

Efetuando as subtrações  $(\ddot{z}_{Ti} - \ddot{z}_{OI})$  e  $(\ddot{z}_{Ti} - \ddot{z}_{OII})$  respectivamente obtem-se:

$$\ddot{q}_s + 2k_s q_s (\mu_0 + \mu_1) + 4k_b q_b \mu_0 = 0 \quad \text{Equação 22}$$

$$\ddot{q}_b + 4k_b q_b (\mu_0 + \mu_2) + 2k_s q_s \mu_0 = 0 \quad \text{Equação 23}$$

As equações 22 e 23 do movimento de cada partícula admitem as seguintes soluções:

$$q_s = A_1 \cos(\beta^{1/2}t + \phi) \quad \text{Equação 24}$$

$$q_b = A_2 \cos(\beta^{1/2}t + \phi) \quad \text{Equação 25}$$

Onde  $A_1$  e  $A_2$  são amplitudes e  $\beta = (2\pi\nu)^2$ , sendo  $\nu$  a frequência vibracional do sistema, desta forma temos:

$$\dot{q}_s = -A_1 \beta^{1/2} \text{sen}(\beta^{1/2}t + \phi) \quad \text{Equação 26}$$

$$\ddot{q}_s = -A_1 \beta \cos(\beta^{1/2}t + \phi) \quad \text{Equação 27}$$

Substituindo na equação do movimento de cada partícula obtemos:

$$A_1 [2k_s(\mu_0 + \mu_1) - \beta] + 4k_b \mu_0 A_2 = 0 \quad \text{Equação 28}$$

$$A_2 [4k_b(\mu_0 + \mu_2) - \beta] + 2k_s \mu_0 A_1 = 0 \quad \text{Equação 29}$$

As equações 28 e 29 correspondem ao sistema de equações que podem ser escritos na forma:

$$\begin{pmatrix} [2k_s(\mu_0 + \mu_1) - \beta] & 4k_b \mu_0 \\ 2k_s \mu_0 & [4k_b(\mu_0 + \mu_2) - \beta] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = 0$$

e a equação secular desse sistema é:

$$\begin{vmatrix} [2k_s(\mu_0 + \mu_1) - \beta] & 4k_b \mu_0 \\ 2k_s \mu_0 & [4k_b(\mu_0 + \mu_2) - \beta] \end{vmatrix} = 0 \quad \text{Equação 30}$$

Para determinação de auto-vetores para os modos normais de vibração basta utilizar os auto-valores das equações 28 e 29, assim podemos encontrar  $q_s=q_b$  para o estiramento simétrico e  $q_s=(-q_b)$  para o estiramento antissimétrico.

Resolvendo o determinante da equação 30 temos:

$$\beta^2 - 2k_s\beta(\mu_0 + \mu_1) - 4k_b\beta(\mu_0 + \mu_2) + 8k_s k_b(\mu_0\mu_1 + \mu_0\mu_2 + \mu_1\mu_2) = 0$$

As massas podem ser agrupadas e escritas como  $(\mu_0 + \mu_1)=B$ ,  $(\mu_0 + \mu_2)=C$  e  $(\mu_0\mu_1 + \mu_0\mu_2 + \mu_1\mu_2)=D$  para fins de simplificação matemática:

$$\beta^2 - \beta(2k_s B + 4k_b C) + 8k_s k_b D = 0 \quad \text{Equação 31}$$

Finalmente resolvendo a equação (31) obtêm-se o modelo de estiramento simétrico e antissimétrico do octaédrico para estrutura perovskita:

$$\beta = \frac{(2k_s B + 4k_b C) \pm \sqrt{(2k_s B + 4k_b C)^2 - 32K_s K_b D}}{2} \quad \text{Equação 32}$$

As freqüências de absorção no infravermelho podem ser determinadas experimentalmente e dessa forma determinar as constantes  $K_s$  e  $K_b$ .

#### 4.4.3. Influência da temperatura nos modos normais de vibração

O movimento harmônico simples só é possível quando as amplitudes são pequenas. Se a energia é consideravelmente maior que a energia potencial mínima, então a amplitude do movimento de oscilação não pode ser considerada pequena.

Assim, ela não é mais suficientemente acurada para fazer a aproximação da energia potencial e devemos tratar tal movimento como sendo uma força não linear <sup>39</sup>.

Com a mudança da temperatura em um sistema e se o mesmo não sofrer uma transição de fase, dá-se energia ao sistema, no entanto aumenta-se a amplitude de vibração dos átomos. Assim, deve-se adicionar a lei de Hooke uma função  $\epsilon(y)$  que representa um desvio da linearidade para a força restauradora, ficando:

$$\vec{F}(y) = -k\vec{y} + \epsilon(y) \quad \text{Equação 33}$$

sendo essa função  $\epsilon(y)$  quadrática ou de ordem superior sendo expandida a uma série de potência.

$$m\ddot{y} + ky = \epsilon_2 y^2 + \epsilon_3 y^3 + \dots \quad \text{Equação 34}$$

Em muitas situações físicas o desvio linear da força é simétrico ao redor da posição de equilíbrio ( $y=0$ ). Nesses casos, a magnitude da força exercida em uma partícula é a mesma em  $-y$  e  $y$ ; a direção da força é oposta nos dois casos. Portanto, em uma situação simétrica, a primeira correção para a força linear deve ser um termo proporcional a  $y^3$ .

$$F(y) \cong -ky + \epsilon y^3 \quad \text{Equação 35}$$

assim a equação 35 reduz a:

$$m\ddot{y} + ky = \epsilon_3 y^3 \quad \text{Equação 36}$$

Introduzindo a simplificação  $\lambda = \epsilon_3 / m$  chega-se a:

$$\ddot{y} + \frac{k}{m} y = \lambda y^3 \quad \text{Equação 37}$$

A solução da equação diferencial 37 é obtida pelo método das sucessivas aproximações. Sabe-se que para  $\beta = 0$  a solução é do tipo:

$$y(t) = A \cos(\omega t) \quad \text{Equação 38}$$

Assim temos:

$$-A\omega^2 \cos(\omega t) + A \cos(\omega t) = \beta A^3 \cos^3(\omega t) \quad \text{Equação 39}$$

e usando a identidade trigonométrica  $\cos^3(u) = \frac{3}{4} \cos(u) + \frac{1}{4} \cos(3u)$  e reescrever a equação 39 obtendo:

$$\left( -\omega^2 + \frac{k}{m} - \frac{3}{4} \beta A^2 \right) A \cos(\omega t) - \frac{1}{4} A^3 \beta \cos(3\omega t) = 0 \quad \text{Equação 40}$$

Excluindo o caso trivial, onde  $A = 0$ , não há outra solução que satisfaça exatamente a equação diferencial. Porém, obtém-se valor de  $\omega$  fazendo o termo entre parêntese igual a zero. Esta aproximação é válida para pequenos valores de  $\beta$ , chega-se a:

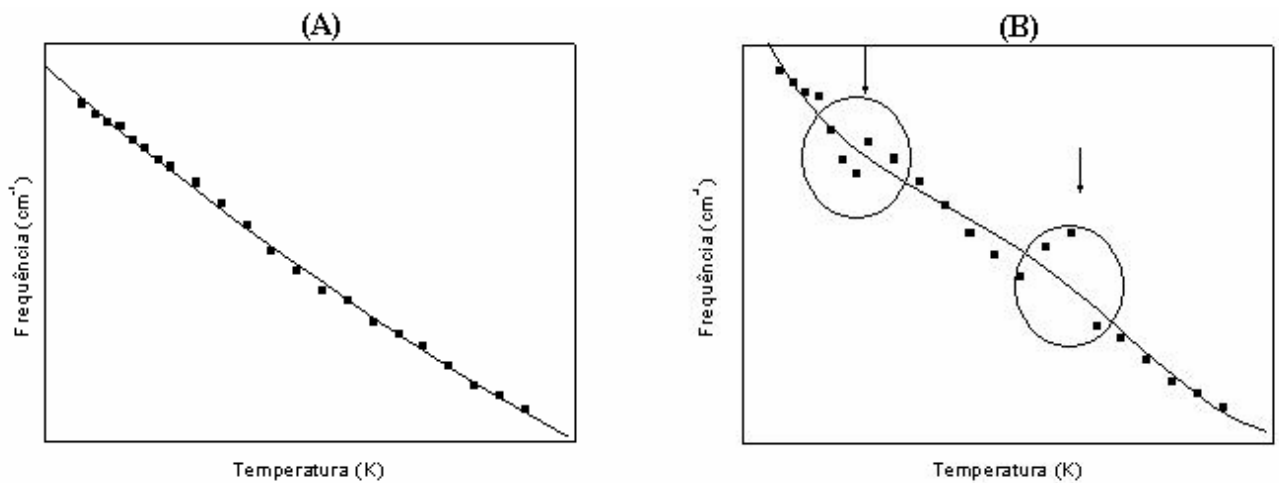
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{3}{4} \lambda A^2} \quad \text{Equação 41}$$

Sendo  $\omega = 2\pi\nu$ , chega-se à freqüência de oscilação pra um oscilador não harmônico em função da amplitude:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{3}{4} \lambda A^2} \quad \text{Equação 42}$$

Portanto, vê-se que a frequência decresce com o aumento da temperatura, considerando que a amplitude tenha um comportamento linear com a temperatura, obedecendo a equação 42.

Para melhor visualização temos duas situações arbitrárias que podem ocorrer como ilustrado na Figura 17.



**Figura 17:** Gráfico da frequência x temperatura, a linha é guia para os olhos. (A) situação onde não ocorre transição de fase, (B) situação com possível transição de fase, devido a anomalia em relação à situação do gráfico (A).

#### 4.5. Espectrofotômetro de infravermelho

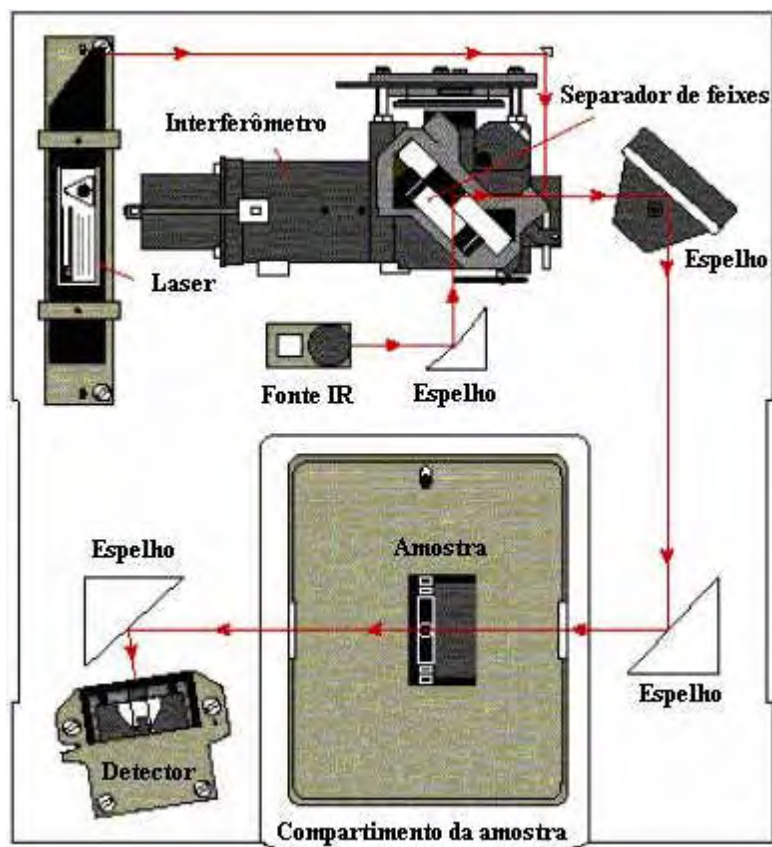
A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transformed Infrared Spectroscopy* ou *FTIR*) é utilizada no estudo, caracterização e determinação da quantidade, relativa ou absoluta, de cada uma das diferentes ligações químicas presentes nas amostras.

Técnica de muita importância no estudo de sistemas moleculares complexos, representa uma alternativa muito elegante aos métodos tradicionais de análise de

espectros moleculares na faixa do infravermelho. O componente óptico básico para instrumentos FTIR é o interferômetro de Michelson.

O sinal da radiação proveniente de uma amostra é como se fosse um acorde soado em um piano, e a transformada de Fourier do sinal é equivalente à separação do acorde nas suas notas individuais, ou seja, é equivalente à determinação do espectro<sup>40</sup>.

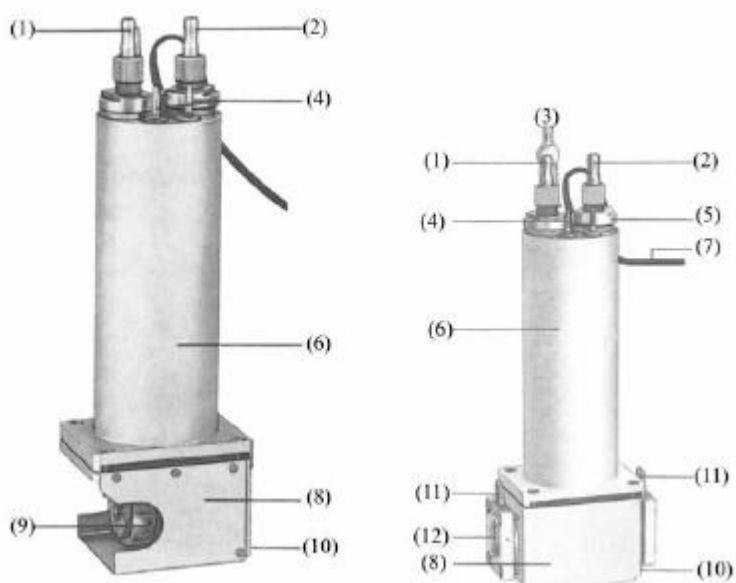
A luz de uma fonte de infravermelho é uma combinação de radiações com diferentes comprimentos de onda. Esta luz, depois de colimada por um espelho, é introduzida em um interferômetro de Michelson. A radiação incidente no divisor é separada em dois feixes que são novamente refletidos (um deles pelo espelho fixo e o outro pelo espelho móvel). Desta forma, quando estas duas partes se recombinam, ocorre um processo de interferência construtiva ou destrutiva dependendo da posição do espelho móvel. O resultado desta interferência dependerá da diferença entre os caminhos ópticos percorridos por cada feixe. A Figura 19 ilustra um típico espectrofotômetro de infravermelho.



**Figura 18:** Arranjo típico de um equipamento FTIR, onde destacamos principalmente a fonte de radiação infravermelha, um espelho móvel, um separador de feixe, o detector, e a amostra.

Para caracterização das amostras de PMN-xPT em função da temperatura foi devidamente adaptado um criostato (Figura 19) com janelas de KBr ao espectrofotômetro, registrando o espectro em isotermas. A temperatura do criostato foi controlada manualmente, utilizando nitrogênio líquido para resfriar e uma resistência elétrica para aquecer. A amostra é colocada em um novo porta amostra (posição 9) e então o criostato é adaptado no lugar do porta amostra do espectrofotômetro no infravermelho, onde a radiação passa a ser percorrida através da posição 12 e assim detectada no detector após mantido um regime isotérmico.





**Figura 19:** Criostato utilizado para realizar as medidas de transição de fase. (1) saída de conexão para resfriamento líquido, (2) entrada da conexão do resfriamento líquido, (3) conexão de vácuo, (4) terminais para a resistência de aquecimento, (5) porca de vedação, (6) reservatório de nitrogênio, (7) conexão elétrica do termopar, (8) isolamento para vácuo e proteção de radiação IR, (9) porta amostra, (10) receptáculo para célula do espectrofotômetro, (11) conexão para aquecimento de janelas, (12) janelas de  $\text{KBr}^{23}$ .

## 5. Estudo das transições de fase por espectroscopia no infravermelho.

As transições de fases no sistema PMN-xPT com estrutura perovskita serão estudadas nesse trabalho por espectroscopia no infravermelho através da técnica de investigação e monitoramento.

Num cristal ferroelétrico a contagem de modos vibracionais é  $3N-3$ , onde  $3N$  indica o número de átomos por célula primitiva e  $-3$  indicam o número de graus de liberdade translacional.

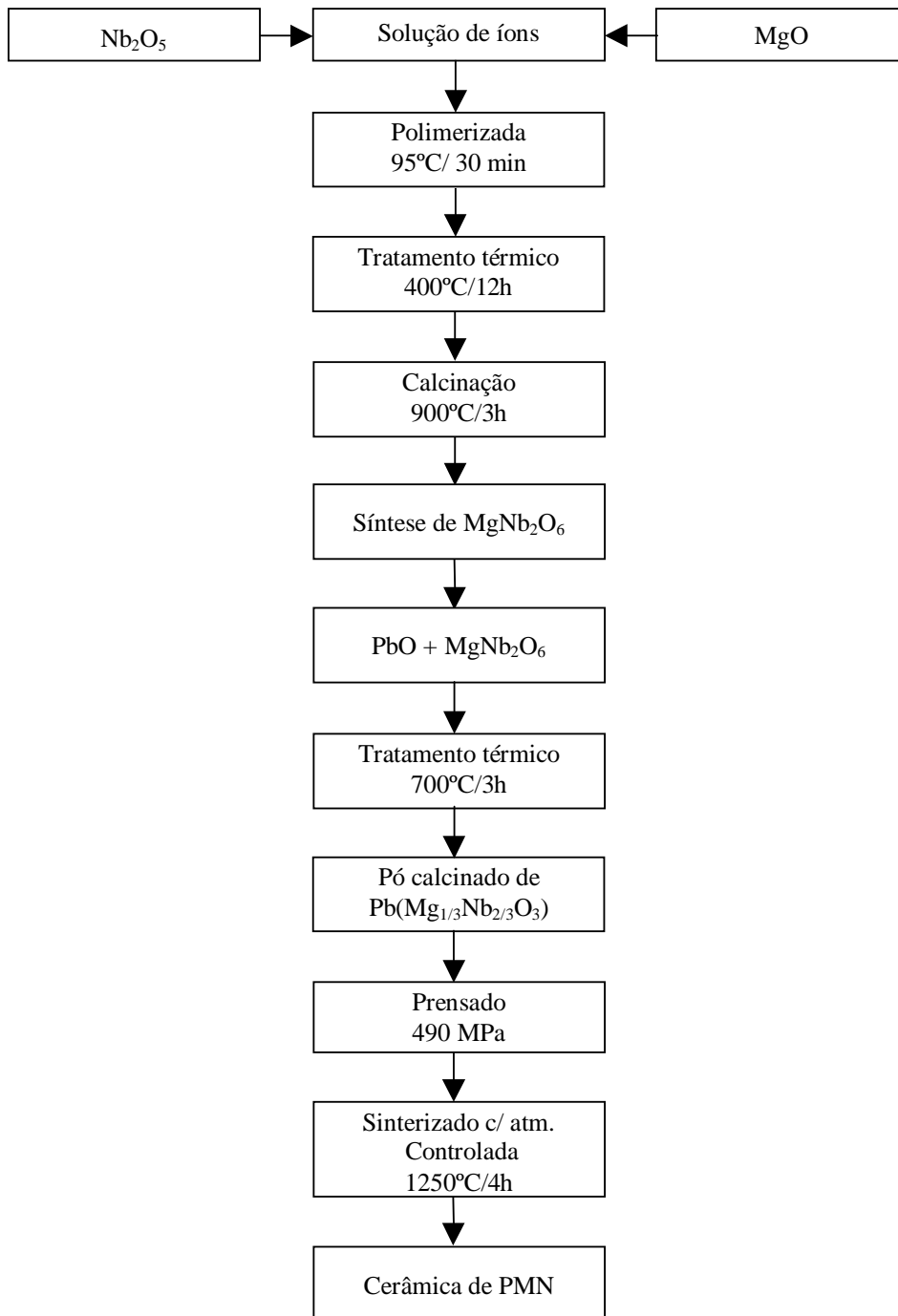
Para a perovskita cúbica ideal, há 12 modos vibracionais, organizados em 4 modos triplamente degenerados. Reduzindo-se a simetria e mantendo uma molécula por célula primitiva, temos como efeito uma quebra da degenerescência.

Na solução sólida de PMN-xPT, material estudado nesse trabalho, o sítio B (Figura 4) é ocupado por Mg, Nb, Ti. Neste material, o número de átomos no sítio B será o indicador da quantidade de modos *stretching* que podem ocorrer para o octaedro  $\text{BO}_6$ . Dessa forma, considerando a fase cúbica, são esperados três modos vibracionais para o PMN-xPT. Na fase tetragonal, a estrutura é menos simétrica. Assim, com estruturas de baixa simetria, há uma quebra parcial maior da degenerescência<sup>23</sup>. Estudos realizados mostram que a estrutura perovskita exibe uma dupla degenerescência para a fase tetragonal e romboédrica e uma tripla degenerescência para a fase cúbica<sup>23,26</sup>.

As bandas de absorção no infravermelho têm sido observadas no intervalo de  $500 \text{ cm}^{-1}$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$  e  $350 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, para vários titanatos investigados<sup>26</sup>.

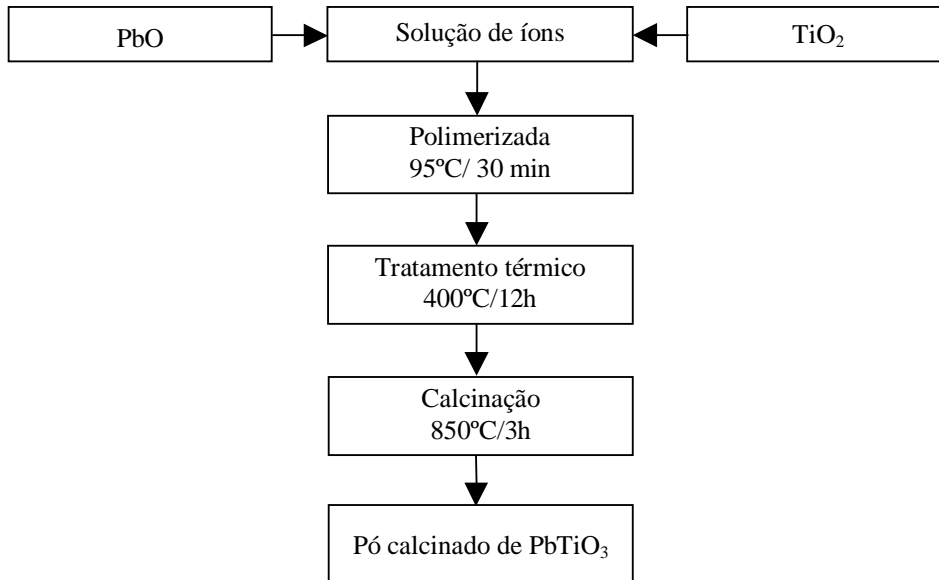
## 6. Preparação das cerâmicas ferroelétricas<sup>41</sup>.

Cerâmicas de PMN-xPT para estudos de transição de fase na região MPB, requerem amostras de alta qualidade em termos de homogeneidade química. A síntese das cerâmicas de PMN-PT se deu por intermédio do chamado Método dos Precursores Óxidos (MPO). A cinética de preparação dos pós de  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  (columbita)<sup>42</sup> foi feita fixando o excesso de MgO em 25 mol% no ato da síntese dos pós da fase de  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  e o excesso de PbO em 10 mol% no momento da síntese de PMN. A preparação da amostra segue o seguinte fluxograma:



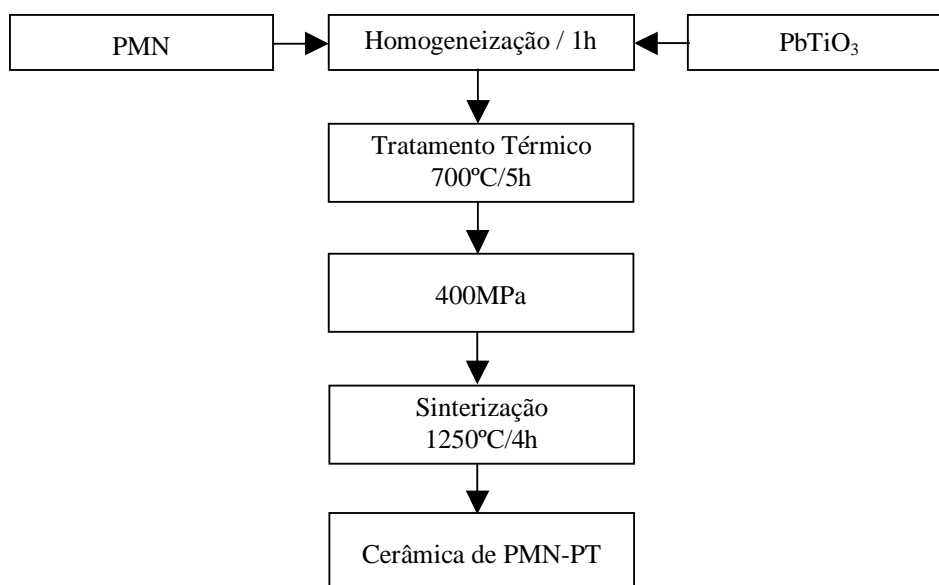
**Figura 20:** Fluxograma de preparação da cerâmica de PMN

A preparação dos pós calcinados de  $\text{PbTiO}_3$  foi realizada considerando o MPO, conforme fluxograma abaixo.



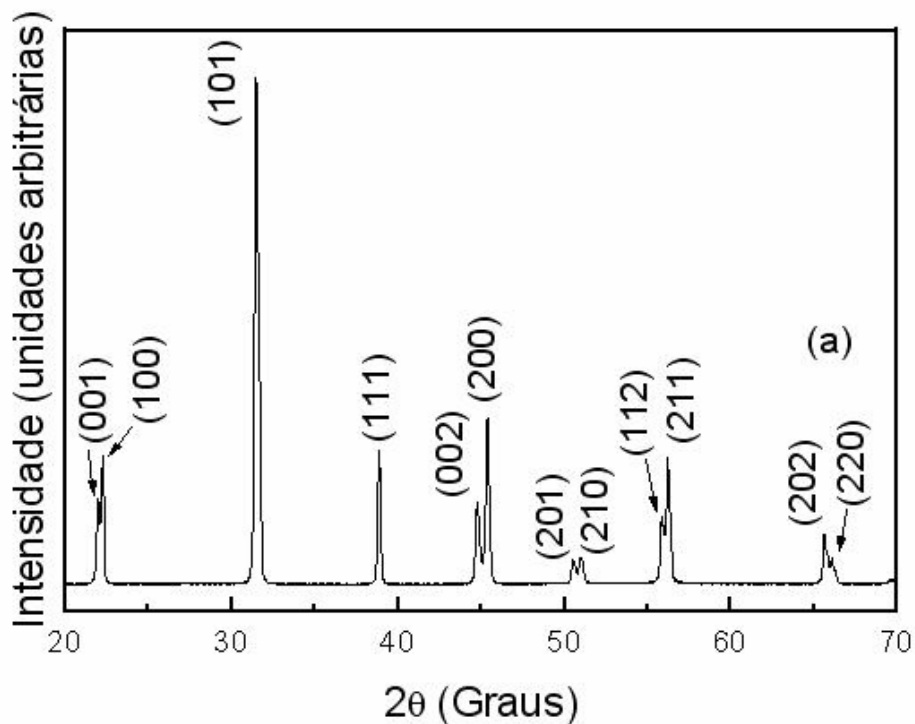
**Figura 21:** Fluxograma de preparação do  $\text{PbTiO}_3$ .

Para a preparação da cerâmica de PMN-PT, faz-se a homogeneização dos pós calcinados de PMN e  $\text{PbTiO}_3$ , conforme fluxograma a seguir:



**Figura 22:** fluxograma de preparação do PMN-PT.

Neste trabalho, foram preparadas e estudadas duas composições cerâmicas de PMN-PT: PMN-30PT e PMN-35PT. A Figura 23 apresenta o difratograma de raios-X da amostra de PMN-35PT, preparada via MPO. Neste, observa-se claramente as fases PMN-PT sem a presença de fases indesejadas. Dados do refinamento Rietveld fornecem índice de 100% de fase perovskita na composição da amostra.



**Figura 23:** Difratograma da cerâmica PMN-xPT sinterizadas a 1250°C por 4 horas

## 7. Espectroscopia de infravermelho em cerâmicas de PMN-xPT

No presente trabalho, a técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada como ferramenta de investigação de cerâmicas ferroelétricas. A técnica foi utilizada com o objetivo de viabilizar o estudo de transições de fases estruturais de composições de PMN-xPT na região MPB.

Os estudos por espectroscopia no infravermelho (IR) foram realizados em espectrofotômetro Nicolet Nexus 670 FT-IR por transformada de Fourier. Para a coleta dos espectros no infravermelho, amostras de PMN-PT (~1 mg) foram moídas em almofariz, dispersas em 500 mg de KBr e prensadas sob a forma de discos. Os espectros foram registrados no infravermelho médio no intervalo de 1000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de  $2\text{cm}^{-1}$ .

As caracterizações em função da temperatura foram realizadas utilizando o disco de KBr no interior do criostato, com janelas de KBr, adaptado no espectrofotômetro. Cada espectro foi registrado em diferentes isotermas, para temperaturas entre 100 e 456K para o PMN-30PT e 133 e 473K para o PMN-35PT. A temperatura do criostato foi controlada manualmente dentro de uma precisão de aproximadamente 2K, utilizando nitrogênio líquido para resfriar e uma resistência para aquecimento. Para certificação da temperatura constante das amostras durante a coleta dos espectros, cada espectro foi coletado após cerca de 40 minutos para estabilização da temperatura (isoterma).

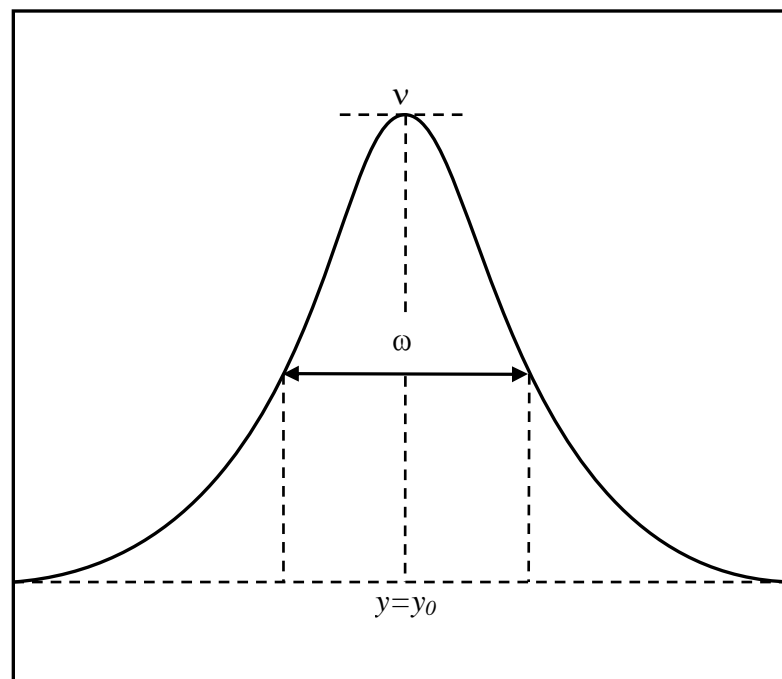
## **8. Ajustes computacionais dos espectros no infravermelho**

Os resultados obtidos a partir do espectro no infravermelho coletado a diferentes temperaturas e diferentes composições de  $\text{PbTiO}_3$  foram analisados por meio de simulações computacionais utilizando o método dos mínimos quadrados. As curvas experimentais foram analisadas com base nas combinações dos espectros do  $\text{MgO}_6$ ,  $\text{TiO}_6$  e  $\text{NbO}_6$ , que apresentam individualmente três modos *stretching* ativos na região do infravermelho médio. Cada um desses modos de vibração foi representado por uma função lorentziana, considerando-se que as

absorções do infravermelho são do tipo lorentzianas, de tal forma que a função resultante seja representada pela soma das funções individuais<sup>23</sup>. Os ajustes computacionais foram realizados utilizando-se o aplicativo Origin 6.0 e utilizando a seguinte função:

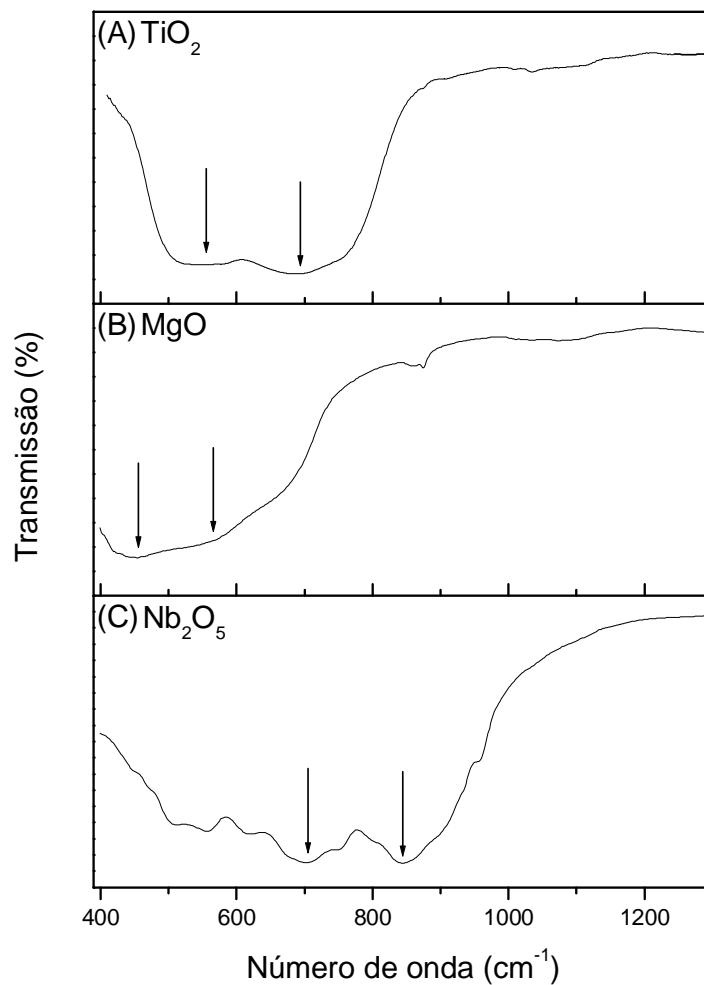
$$y = y_0 + \sum_{n=1}^6 \frac{2A_n}{\pi} \frac{\omega_n}{4(\nu_n - \nu_{0n})^2 + \omega_n^2} \quad \text{Equação 43}$$

onde  $y_0$  é o parâmetro da linha base,  $A$  é a área da curva,  $\omega$  é a meia largura,  $\nu$  é a posição central,  $\nu_0$  é a posição inicial e  $n$  é o número de modos *stretching* do sistema. Como ilustrado na Figura 24.



**Figura 24:** Perfil de linha em espectroscopia no infravermelho.

A solução sólida de PMN-PT possui três componentes distintos na posição central da célula unitária da perovskita, Mg, Ti e Nb, portanto são esperados no mínimo três modos vibracionais *stretching* relacionados às vibrações  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{TiO}_6$  e  $\text{MgO}_6$ , para uma fase cúbica triplamente degenerada. Com a remoção parcial da degenerescência, para baixas simetrias, é esperada uma dupla banda para os octaedros  $\text{BO}_6$ . Desta forma, estudos iniciais foram feitos utilizando seis funções lorentzianas, atribuindo-se dois pares de curvas para o octaedro como ilustrado na Figura 25, onde o modo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  está localizado a mais alta frequência em  $845\text{ cm}^{-1}$  e  $712\text{ cm}^{-1}$ , o  $\text{TiO}_2$  em  $692\text{ cm}^{-1}$  e  $539\text{ cm}^{-1}$  e o  $\text{MgO}$  em  $509\text{ cm}^{-1}$  e  $446\text{ cm}^{-1}$ .



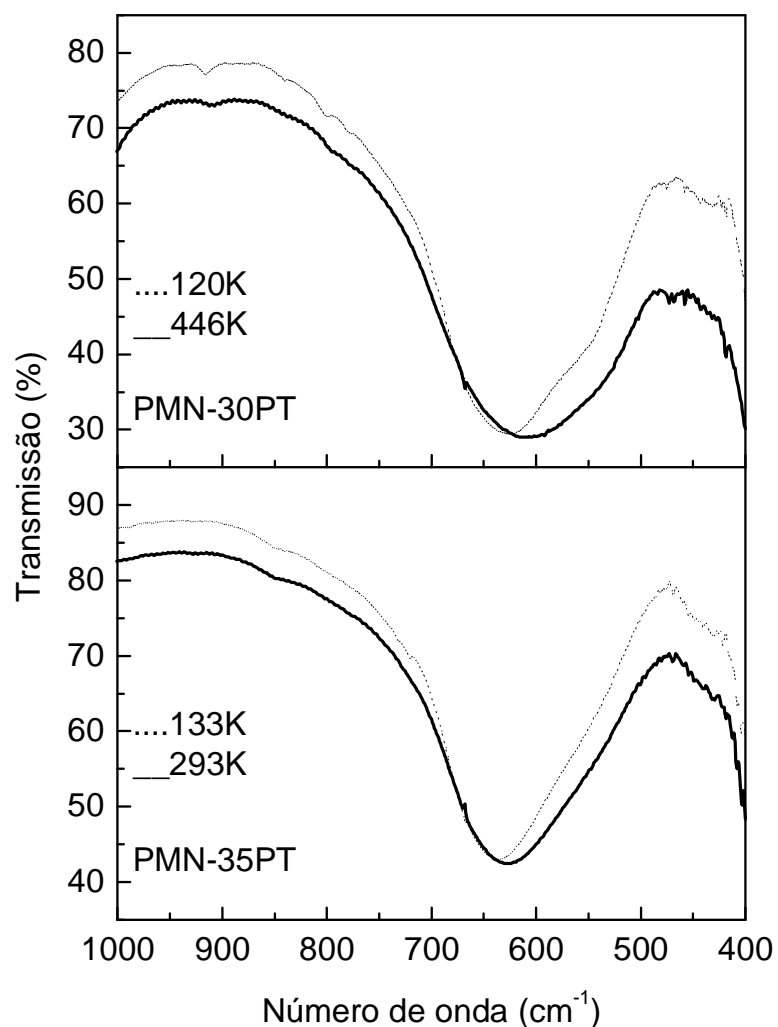
**Figura 25:** Espectro de infravermelho à temperatura ambiente para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{TiO}_2$ .



Estudos iniciais foram realizados atribuindo dois pares de curvas para cada octaedro. No entanto, estes estudos não levaram a resultados físicos significativos. Como o octaedro  $\text{BO}_6$  do PMN-xPT apresenta uma banda de absorção larga é aceitável propor que alguns modos vibracionais estejam superpostos, uma vez que as vibrações B-O têm suas frequências muito próximas, assim os ajustes iniciais foram realizados utilizando quatro funções lorentzianas.

## **9. Resultados e discussões para as cerâmicas de PMN-xPT**

Os resultados apresentados nesta seção foram divididos entre os estudos realizados em cerâmicas de PMN-30PT e PMN-35PT para dois intervalos de temperaturas distintas. A análise das várias fases foram baseadas nos recentes dados estruturais reportados por Noheda et al<sup>14,21,31</sup> e Singh e Pandey<sup>6,32</sup> na simetria e componentes de fases no sistema PMN-xPT. A Figura 26 apresenta espectros de infravermelho das composições cerâmicas de PMN-30PT e de PMN-35PT para alta e baixa temperatura.



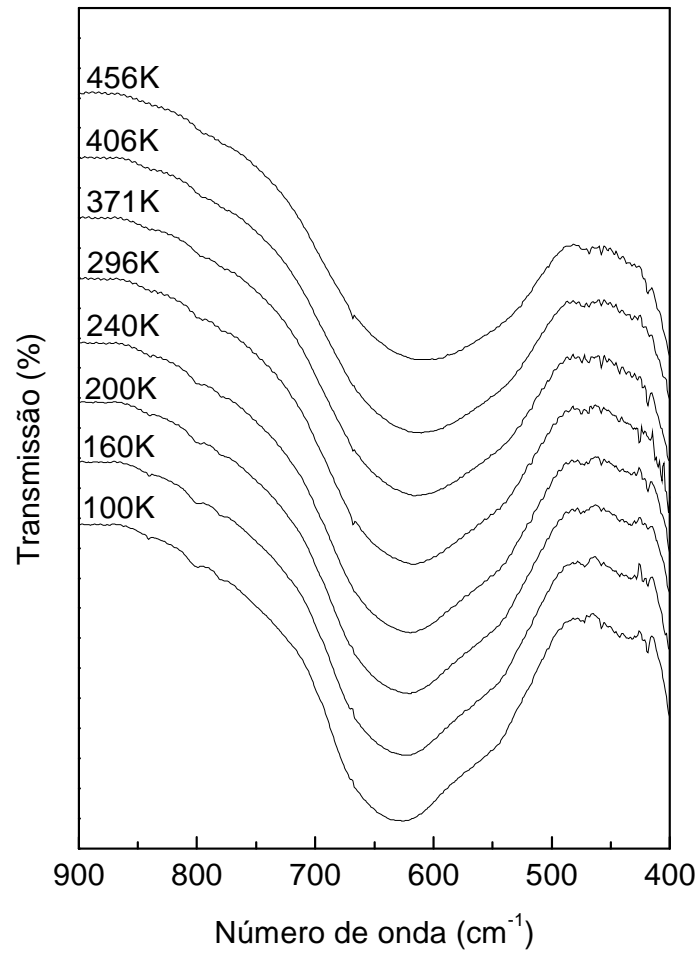
**Figura 26:** Espectros no infravermelho para o PMN-30PT e para o PMN-35PT, apresentado para duas temperaturas distintas (baixa e alta temperatura).

A diferença básica está na forma dos espectros colhidos em temperaturas distintas. Observa-se que em altas temperaturas os espectros mudam ligeiramente sua forma, indicando uma possível transição de fase com a variação da temperatura. Esta diferença nos espectros de infravermelho em função da temperatura é discreta e, dessa forma, as transições de fases esperadas só serão evidenciadas quando adotado o procedimento de ajuste computacional, como citado na seção 8. Para isso, interpretando-se os modos vibracionais individuais *stretching*, da frequência em função da temperatura, esperando que o comportamento de cada modo siga o

comportamento da equação para o movimento anarmônico, como mostrado na seção 4.4.3.

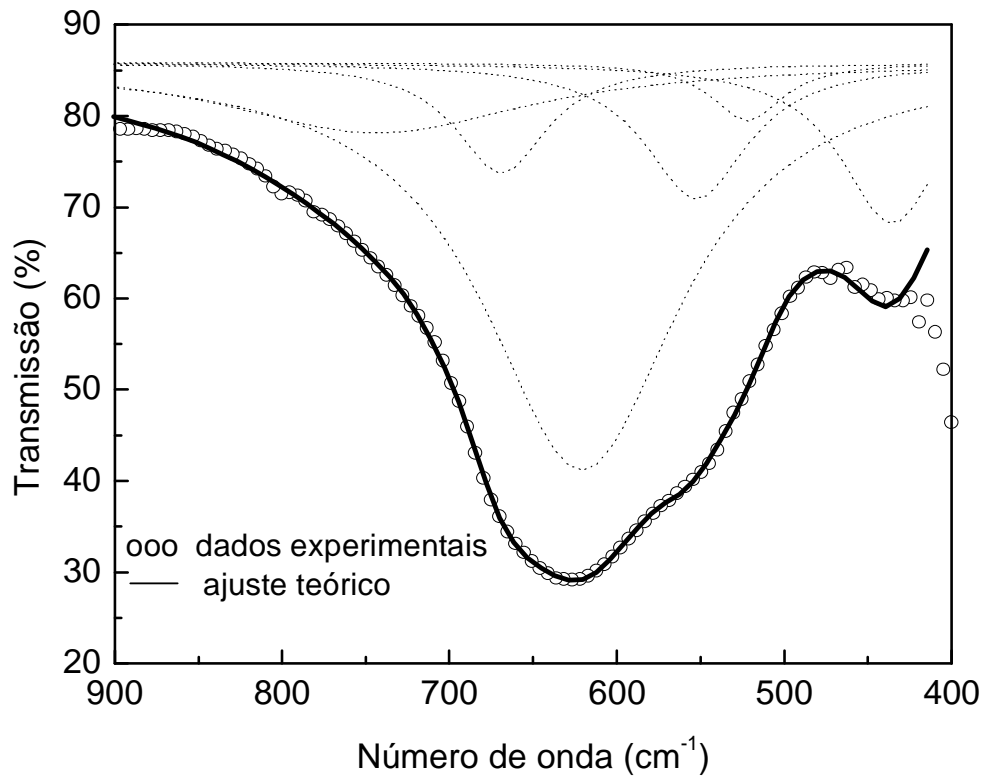
### **9.1. Transições de fases para o sistema $0,70\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0,30\text{PbTiO}_3$ (PMN-30PT).**

A Figura 27 ilustra os espectros no infravermelho entre as temperaturas de 100 a 456 K para a cerâmica PMN-30PT. Nesta figura observa-se que, com o acréscimo de temperatura, há uma mudança discreta no espectro, principalmente para frequências entre 500 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . As mudanças observadas no espectro da Figura 27 indicam transição de fase estrutural no sistema, porém não estão bem definidas as temperaturas desta transição. Dessa forma, faz-se necessário o estudo dos modos vibracionais individuais do sistema, que estão associadas aos modos vibracionais stretching Nb-O, Ti-O e Mg-O da estrutura  $\text{ABO}_3$ . Em altas temperaturas, nota-se que o espectro torna-se mais simétrico, fato que pode ser atribuído a transições estruturais induzidas pelas distorções estruturais do octaedro  $\text{BO}_6$ .



**Figura 27:** Espectros de infravermelho para a cerâmica PMN-30PT, registrados para diversas temperaturas em um intervalo de 100 a 456 K.

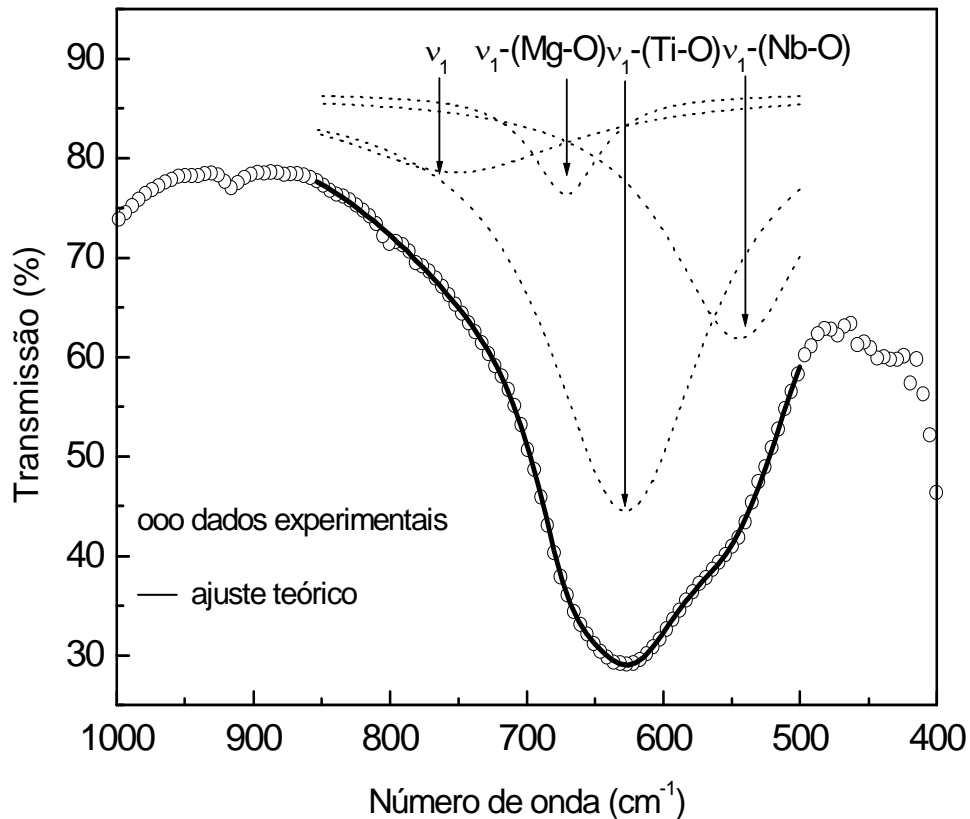
Como visto no item 8, as bandas de absorções do PMN-xPT podem ser representadas por seis funções de Lorentz, que se ajustaram satisfatoriamente com os dados experimentais, como ilustra a Figura 28.



**Figura 28:** Atribuição dos modos  $\nu_1$ -stretching do PMN-30PT associadas as seis funções lorentzianas nos ajustes dos espectros no infravermelho em função da temperatura.

Os ajustes realizados utilizando seis funções lorentzianas, não levaram a resultados físicos significativos, como já citado anteriormente, pois como o octaedro  $\text{BO}_6$  do PMN-xPT apresenta uma banda de absorção larga, é aceitável propor que alguns modos vibracionais estejam superpostos, uma vez que as vibrações B-O têm suas frequências muito próximas. Assim, a utilização de um grande número de funções lorentzianas pode influenciar no comportamento esperado destes modos da frequência em função da temperatura. Dessa forma, o estudo dos ajustes dos espectros com quatro funções lorentzianas foi proposto, um número de funções que poderia se considerar satisfatório para a compreensão do seu comportamento em função da temperatura. Utilizando-se quatro funções lorentzianas e considerando

que na fase cúbica há uma tripla degenerescência espera-se que um dos modos desapareça acima da temperatura de Curie. A Figura 29 ilustra que as quatro funções de Lorentz também se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais.

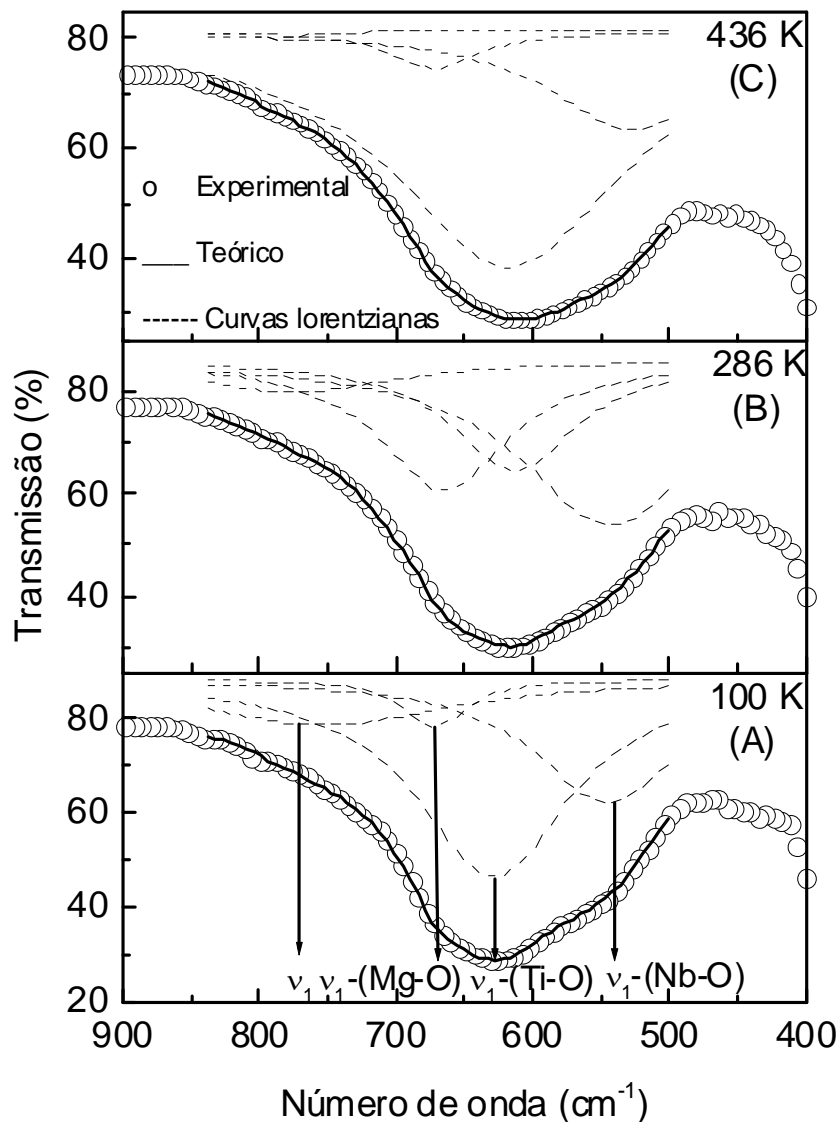


**Figura 29:** Atribuição dos modos  $\nu_1$ -stretching do PMN-30PT associadas às funções lorentzianas nos ajustes dos espectros no infravermelho em função da temperatura.

Os modos individuais foram adotados de acordo com o seu número de massa atômica, considerando que quanto maior a massa do sistema, menor a sua frequência vibracional, de forma que de baixa para alta frequência os modos adotados foram  $\nu_1$ -stretching Nb-O, Ti-O e Mg-O.

A Figura 30 ilustra o ajuste computacional para diferentes temperaturas, apresentando quatro modos vibracionais  $\nu_1$ -stretching distintos. À medida que a

temperatura aumenta, nota-se alterações nos modos individuais, ficando evidente que o modo localizado na mais alta frequência em 436 K (Figura 30 C) sofre uma redução considerável na sua área em relação aos parâmetros iniciais a 100 K (Figura 30A) chegando a desaparecer para altas temperaturas, este comportamento pode ser atribuído a uma possível degenerescência do modo.



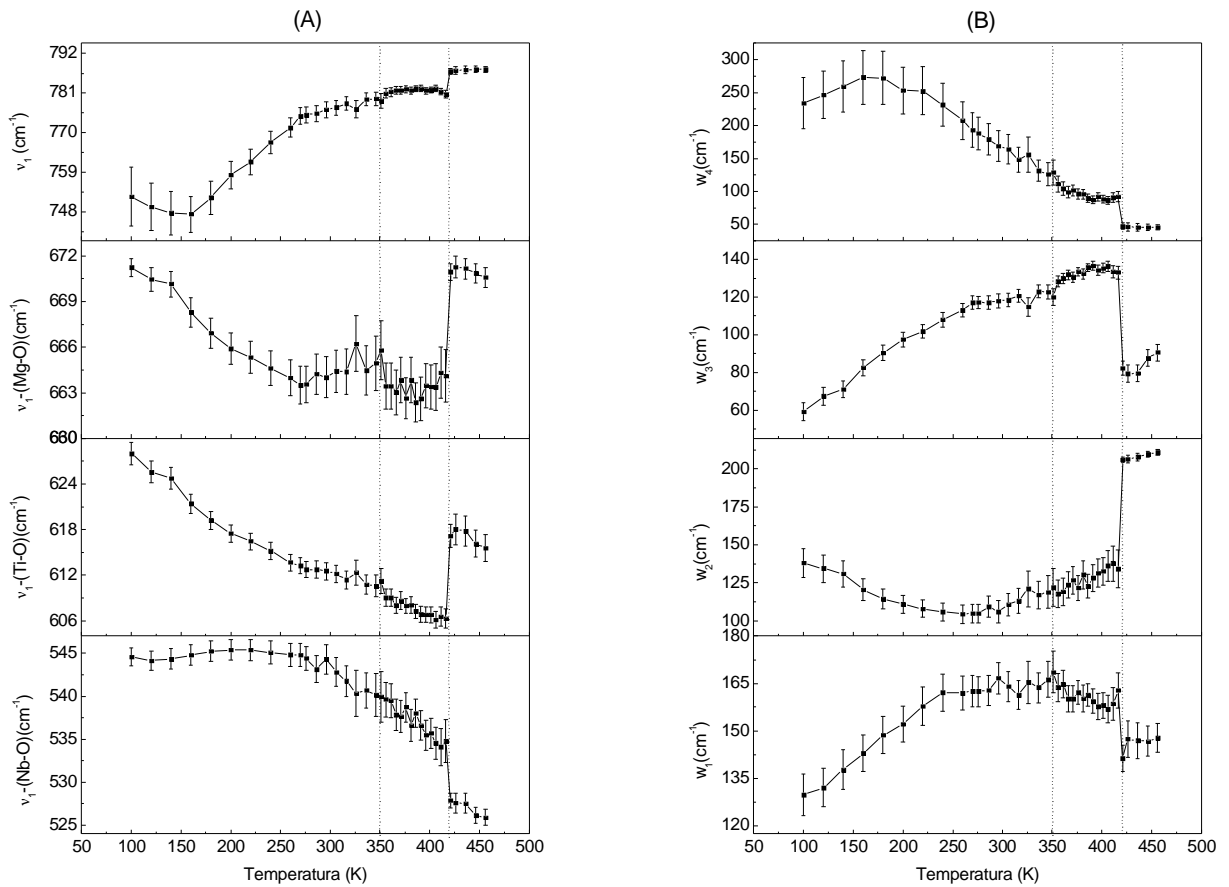
**Figura 30:** Espectro de transmissão no infravermelho para a cerâmica PMN-30PT registrado a diferentes temperaturas mostrando os dados experimentais e as curvas de Lorentz ajustadas. Em (A) a 100 K existem quatro modos distintos, em (B) a 286 K todos os modos deslocaram em relação à posição inicial e em (C) a 436 K o modo  $\nu_1$  tende a desaparecer.

Após a verificação de que as quatro funções lorentzianas se ajustavam satisfatoriamente ao espectro, foram feitos os ajustes computacionais, com todos os parâmetros do programa, com o aumento da temperatura. A Figura 31 ilustra o comportamento dos modos individuais  $\nu_1$ -*stretching* e meias larguras ( $\omega$ ) associadas em função da temperatura.

Na Figura 31 (A) o modo para a mais baixa frequência (Nb-O) sofre um pequeno acréscimo na frequência antes de começar a decair, deslocando para baixas frequências até  $540 \text{ cm}^{-1}$  a uma temperatura de 326 K, onde sofre uma discreta mudança. Em torno de 351K também apresenta uma discreta anomalia. Com o aumento da temperatura o modo apresenta ainda uma anomalia bem evidente na frequência de  $528 \text{ cm}^{-1}$  próximo a 421 K. O modo  $\nu_1$ -*stretching* (Ti-O) apresenta um decréscimo na frequência de  $627 \text{ cm}^{-1}$  a  $606 \text{ cm}^{-1}$  até a temperatura de 421 K, neste intervalo sofre uma pequena anomalia em  $612 \text{ cm}^{-1}$  a 326 K e  $611 \text{ cm}^{-1}$  em 351K. Para o modo  $\nu_1$ -*stretching* (Mg-O) a frequência decresce de  $671 \text{ cm}^{-1}$  para  $663 \text{ cm}^{-1}$  até 270 K, a partir desta temperatura este modo passa a exibir um comportamento anômalo, sem definição de uma anomalia que indique uma possível transição de fase. O modo associado a mais alta frequência apresentou um acréscimo na frequência com o aumento da temperatura até 421 K, quando ocorreu uma anomalia na frequência de  $780 \text{ cm}^{-1}$  em 416 K para  $787 \text{ cm}^{-1}$  em 421 K, mantendo-se próximo dessa frequência para temperaturas superiores.

A Figura 31(B) ilustra o comportamento das meias larguras em função do acréscimo da temperatura. Observando o comportamento das meias larguras, nota-se uma anomalia em todos os modos, como visto nos modos  $\nu_1$ -*stretching* em 326 K, 351K e 421 K.

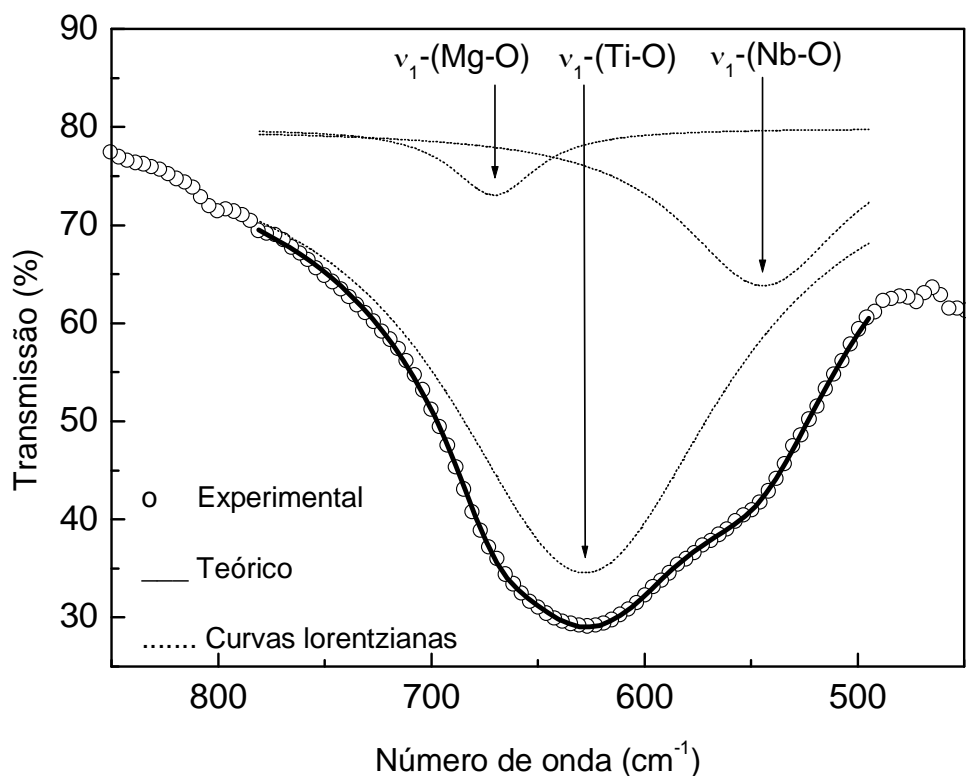




**Figura 31:** Ajuste computacional para quatro funções lorentzianas para a cerâmica PMN-30PT. Em (A), comportamento dos modos vibracionais stretching  $\nu_1$  (Nb-O),  $\nu_1$  (Ti-O),  $\nu_1$  (Mg-O) e  $\nu_1$ . Em (B), comportamento das meias larguras  $W_1$ -(Nb-O),  $W_2$ -(Ti-O),  $W_3$ -(Mg-O) e  $W_4$ .

Analisando os ajustes computacionais com o modelo teórico do oscilador anarmônico apresentado neste trabalho, percebe-se que os modos de mais alta frequência ( $\nu_1$ ) e mais baixa frequência (Nb-O) não seguem o modelo esperado. Ficando evidente apenas a temperatura de transição em torno de 421 K, o que está de acordo com o limite do contorno de fase morfotrópico proposto por Noheda *et. al*<sup>14,21,31</sup> e Singh e Pandey<sup>6,32</sup>. Já para temperaturas inferiores, a exata localização da transição de fase não ficou bem definida.

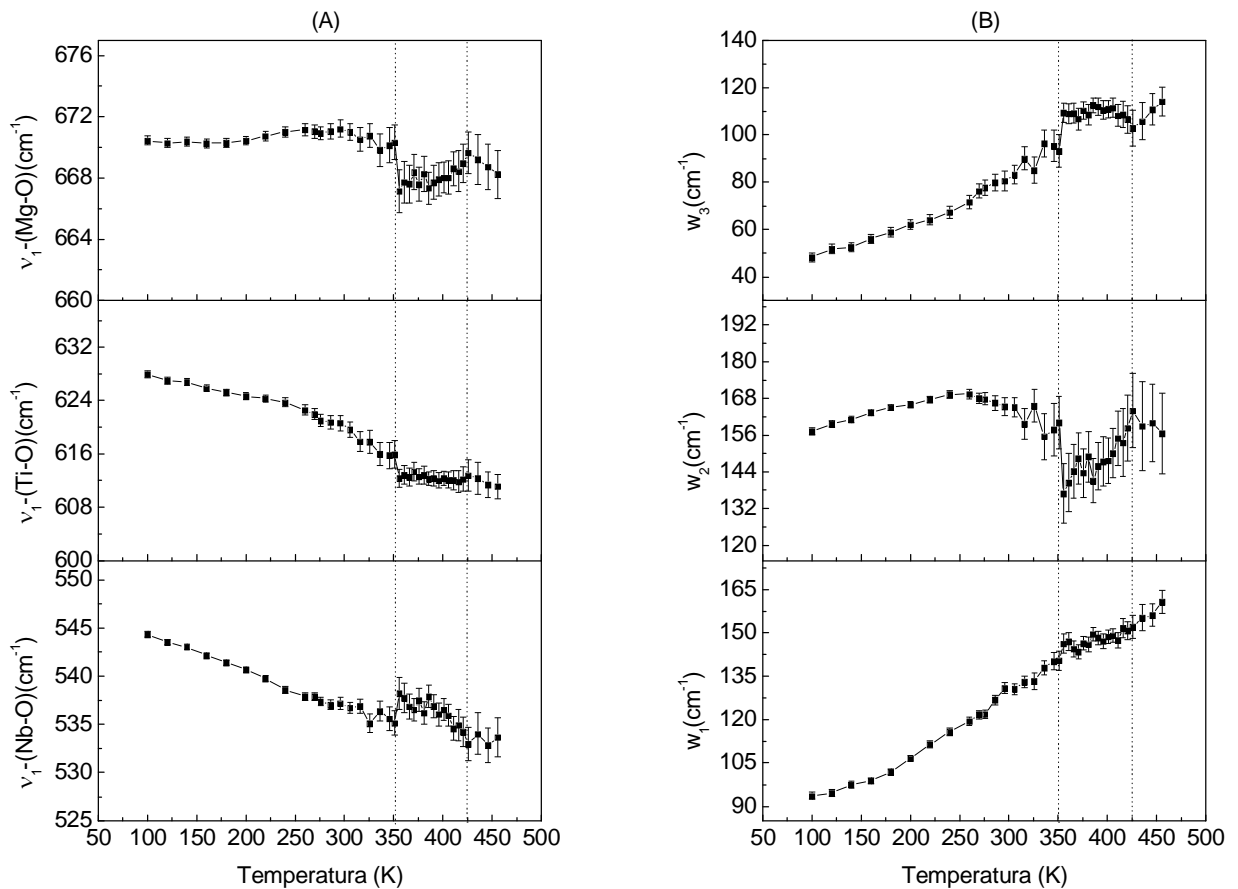
O fato dos modos individuais não estarem obedecendo ao modelo teórico pode estar relacionado ao número de funções lorentzianas utilizadas no ajuste, podendo, desta forma, estar omitindo possíveis evidências de transições de fases estruturais. O modo na mais alta frequência (Nb-O), por exemplo, se comporta de maneira totalmente contrária ao modelo teórico apresentado e mantendo-se constante acima da temperatura de Curie, tornando-se uma estrutura cúbica paraelétrica. Tal fato sugere que o modo deve ser desconsiderado nos ajustes, devido à uma possível desordem do sítio B. Dessa forma novos ajustes foram realizados utilizando-se três funções de Lorentz, que por sua vez, ajustaram-se satisfatoriamente aos dados experimentais, como ilustrado na Figura 32.



**Figura 32:** Espectro de transmissão no infravermelho para o PMN-30PT a 100 K mostrando os dados experimentais e o ajuste com três funções de Lorentz.

A Figura 33(A) ilustra o comportamento dos modos  $\nu_1$ -*stretching* do PMN-30PT em função da temperatura, com três funções lorentzianas. Como observado, todos os modos foram sensíveis a mudanças com a temperatura. O modo Nb-O, na mais baixa frequência, decresce de  $544\text{ cm}^{-1}$  a  $535\text{ cm}^{-1}$  com o aumento da temperatura apresentando uma anomalia em torno de 351K. Na temperatura próxima de 426 K passa a ter outro comportamento anômalo com o acréscimo da frequência de  $532\text{ cm}^{-1}$  para  $534\text{ cm}^{-1}$ . Para o modo Ti-O a frequência decresce de  $628\text{ cm}^{-1}$  a  $616\text{ cm}^{-1}$  com o aumento da temperatura de 100 K a 351 K, quando apresenta uma anomalia em torno de 426 K, a exemplo do que ocorre com o modo na mais baixa frequência. Já o modo Mg-O não decresce imediatamente como ocorrido com os demais modos, sofrendo um pequeno acréscimo na frequência até  $671\text{ cm}^{-1}$  e apresenta uma anomalia na frequência de  $667\text{ cm}^{-1}$  em torno 351 K. Na frequência de  $670\text{ cm}^{-1}$  sofre novamente um comportamento anômalo próximo de 426 K.

A Figura 33(B) ilustra o comportamento das meias larguras em função do acréscimo da temperatura. O comportamento da meia largura  $w_1$ -(Nb-O) não apresenta anomalia significativa, no entanto, os demais modos apresentam anomalia em torno de 351 K. Na temperatura de 426 K apresentam anomalia associada também a uma transição de fase observada nas meias larguras  $w_2$  e  $w_3$ . Esta singularidade dos modos pode ser associada à transição de fase do sistema PMN-xPT.

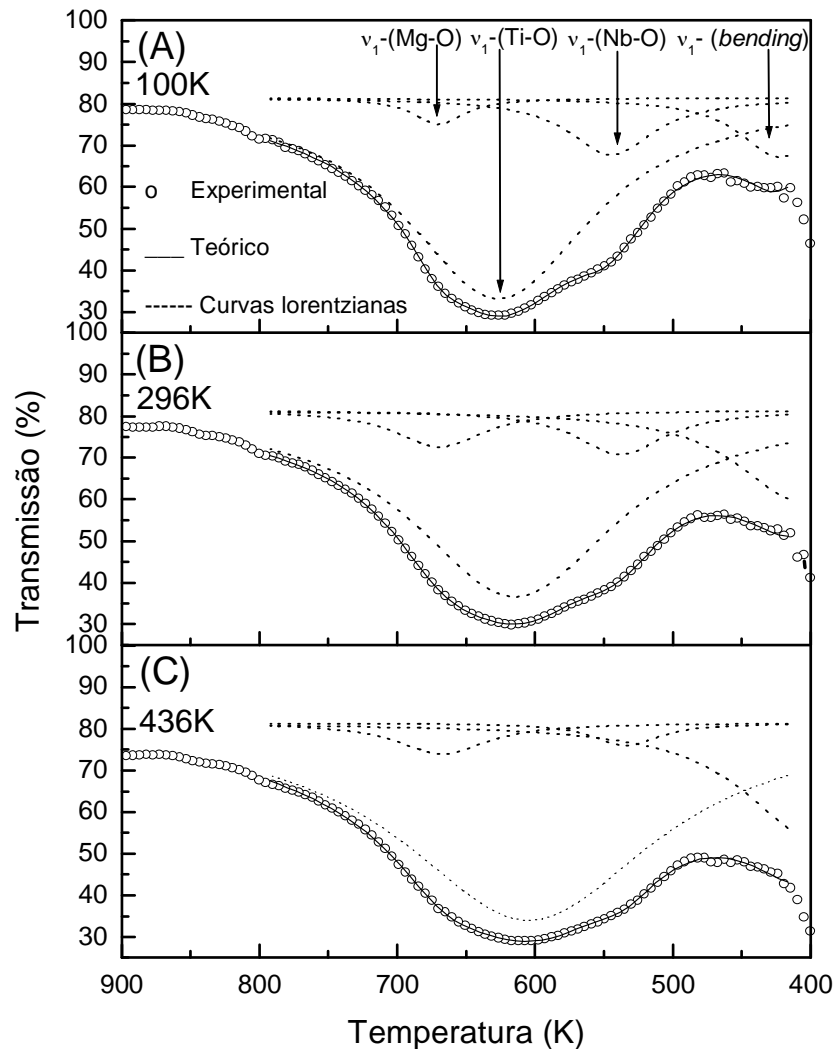


**Figura 33:** Ajuste computacional para três funções lorentzianas para a cerâmica PMN-30PT. (A) Comportamento dos modos vibracionais stretching  $\nu_1$  (Nb-O),  $\nu_1$  (Ti-O),  $\nu_1$  (Mg-O), (B) comportamento das meias larguras  $W_1$ -(Nb-O),  $W_2$ -(Ti-O),  $W_3$ -(Mg-O).

Os ajustes computacionais com três funções lorentzianas evidenciaram duas transições em 351 K e 426 K, provavelmente associadas a transições de fases *romboédrica*→*tetragonal* e *tetragonal*→*cúbica*, as quais estão de acordo com o diagrama de fase estrutural proposto por Noheda *et. al*<sup>14,21,31</sup> e Singh e Pandey<sup>6,32</sup>.

Visando observar uma um melhor ajuste, novos ajustes foram realizados num região próxima a 400  $\text{cm}^{-1}$ , no limite da faixa espectral de nosso equipamento, admitindo ser este modo uma possível influência de um modo *bending*, por estar muito próxima a frequência de corte do espectrofotômetro utilizado. Os dados

experimentais ajustaram-se satisfatoriamente com os espectros experimentais, como ilustrado na Figura 34.



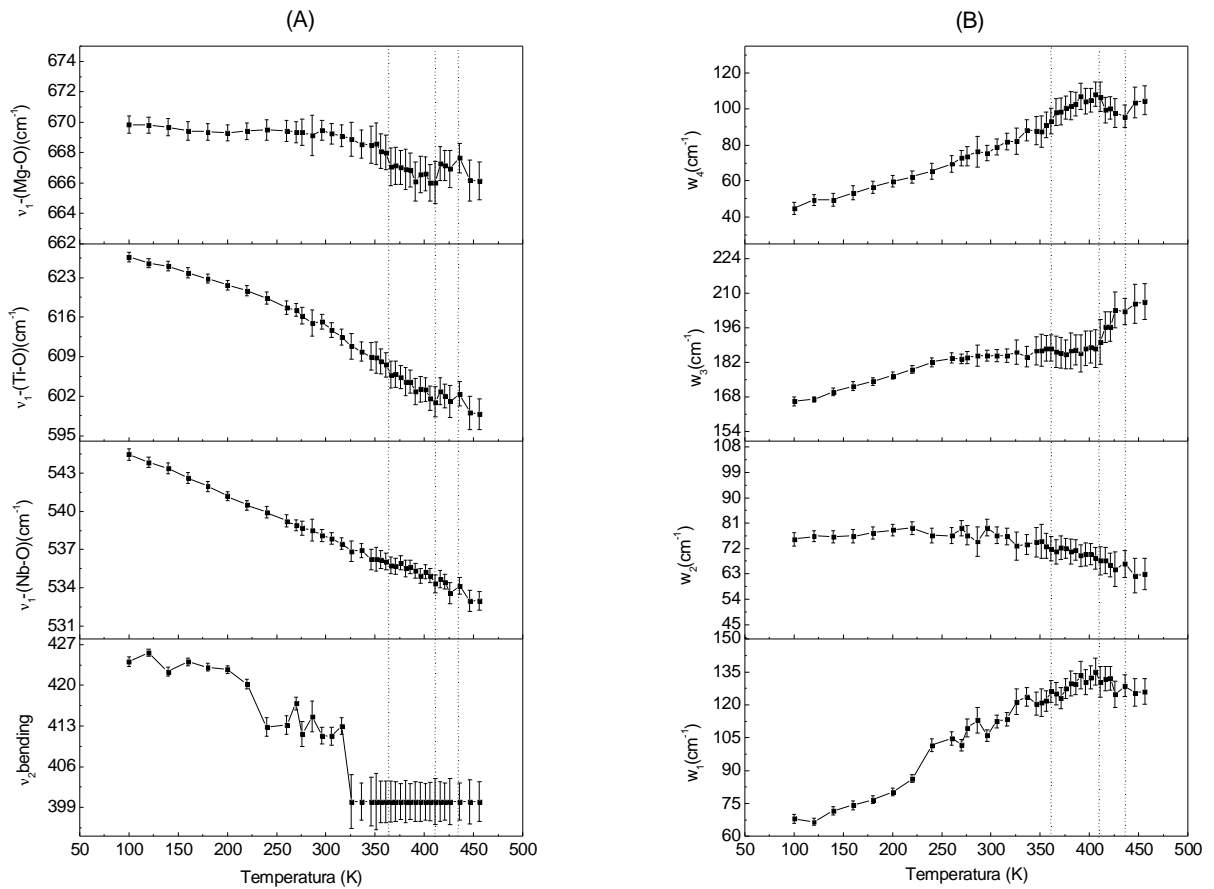
**Figura 34:** Espectro de transmissão no infravermelho para a cerâmica PMN-30PT registrado a diferentes temperaturas mostrando os dados experimentais e as curvas de Lorentz ajustadas. Em (A) a 100K existem 4 modos distintos, sendo a de mais baixa frequência o modo vibracional *bending*, em (B) a 286K todos os modos deslocaram em relação à posição inicial, e em (C) a 436K o modo  $\nu_1$ -*bending* tende a se deslocar para frequências abaixo de  $400\text{cm}^{-1}$ .

Para a realização dos ajustes com quatro funções lorentzianas, alguns parâmetros de ajustes foram fixados, pois os mesmos divergiam a altas

temperaturas. O parâmetro  $y_0$  (linha base) foi fixado com o mesmo valor para todas as temperaturas após ajustado o espectro a temperatura mais baixa.

A Figura 35(A) ilustra o comportamento dos modos vibracionais *stretching* do PMN-30PT, com quatro lorentzianas, com a influência de um modo *bending* em função da temperatura. Como observado, todos os modos foram sensíveis a mudanças com a temperatura e todos os modos *stretching* estão de acordo com o modelo teórico apresentado neste trabalho. Nesta Figura o modo a mais baixa frequência, é atribuído ao modo vibracional *bending*. Nota-se que as anomalias evidenciadas na Figura 35 em função da temperatura são muito discretas. O modo Nb-O decresce de  $544\text{ cm}^{-1}$  a  $535\text{ cm}^{-1}$ , quando apresenta uma anomalia em torno de 351 K. Na temperatura de 416K apresenta outro comportamento anômalo. Para o modo Ti-O a frequência decresce de  $626\text{ cm}^{-1}$  a  $599\text{ cm}^{-1}$  com o aumento da temperatura, neste intervalo é evidenciado comportamentos anômalos em 351 K e 416 K. No modo Mg-O a frequência decresce de forma mais acentuada do que os demais ajustes realizados sem a influência do modo *bending*, apresentando comportamento anômalo em 351K e 416 K, como ocorrido nos demais modos.

A Figura 37(B) ilustra o comportamento das meias larguras em função do acréscimo da temperatura. Observando o comportamento da meia largura  $w_1$ -(Nb-O) apresenta anomalias em 351 K e 416 K, os demais modos também apresentam anomalias nas mesmas temperaturas.



**Figura 35:** Ajuste computacional para quatro funções lorentzianas com influência do modo *bending* em (A) Comportamento dos modos vibracionais stretching  $\nu_1$  (Nb-O),  $\nu_1$  (Ti-O),  $\nu_1$  (Mg-O) e *bending*  $\nu_1$ (bending), (B) comportamento das meias larguras  $W_1$ -(bending) $W_2$ -(Nb-O),  $W_2$ -(Ti-O),  $W_4$ -(Mg-O).

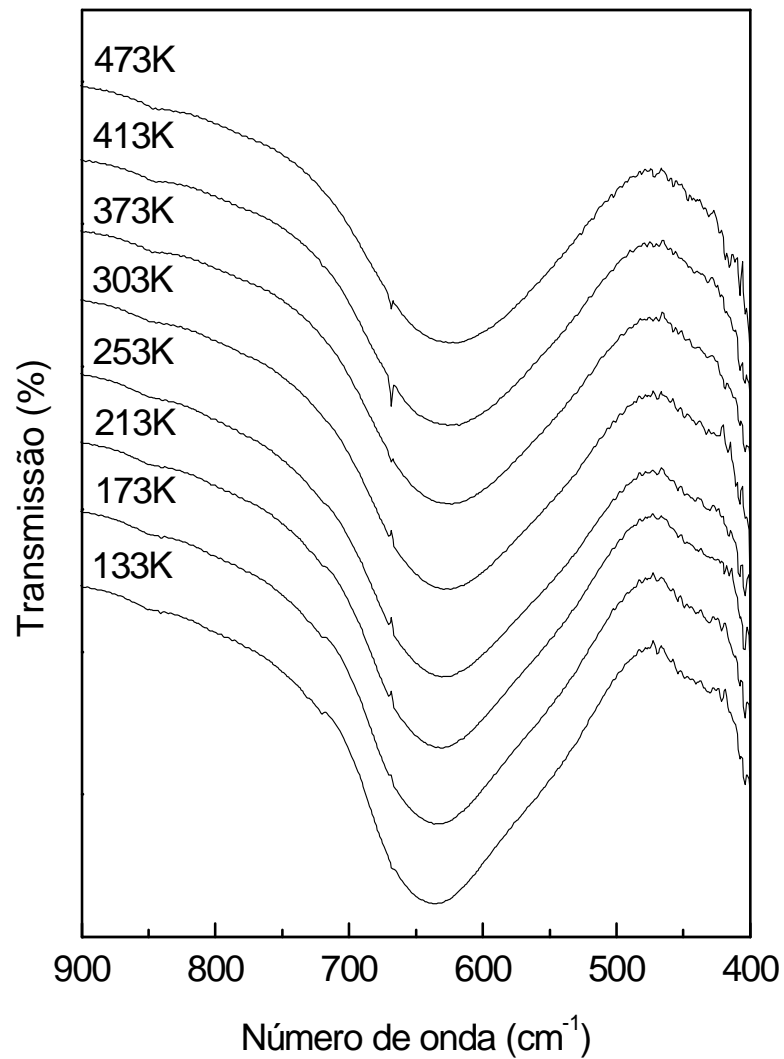
É importante notar que de acordo com os ajustes realizados sem a influência do modo *bending*, o modo Mg-O a mais alta frequência decai como esperado, se ajustando de uma forma melhor, já a meia largura do modo Nb-O na mais baixa frequência se comporta de maneira inversa aos ajustes realizados sem a influência do modo *bending*. Tal fato pode estar ocorrendo porque o modo vibracional *stretching* do átomo B do octaedro  $BO_6$  estar ligado ao modo vibracional *bending*, dessa forma, mudando a constante vibracional do modo, influenciando na vibração molecular deste modo.

Os resultados encontrados para o sistema PMN-30PT nos leva supor que as singularidades observadas em torno de 351 K e 416 K sejam devidas as transições *romboédrica*→*tetragonal* e *tetragonal*→ *cúbica*, como sugerem Noheda *et. al*<sup>14,21,31</sup> e Singh e Pandey<sup>6,32</sup>. Recentemente Cao Hu *et al*<sup>43</sup> estabeleceu que o PMN-30PT segue a seguinte seqüência de transição de fase com o aumento da temperatura: romboédrica→tetragonal→cúbica. Portanto, muito provavelmente as anomalias observadas nos modos por IR sejam uma clara evidência destas transições.

## **9.2. Transições de fases para o sistema $0,65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0,35\text{PbTiO}_3$ (PMN-35PT)**

A composição do  $0,65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0,35\text{PbTiO}_3$  está localizado dentro do contorno de fase morfotrópico (MPB) <sup>31,32</sup>. A Figura 36 ilustra os espectros no infravermelho entre as temperaturas de 133K e 473K para a cerâmica do PMN-35PT. Nesta figura, observa-se que, com o acréscimo da temperatura, há uma pequena mudança no espectro, e estas discretas mudanças com a temperatura podem ser atribuídas a transições de fase no sistema, introduzidas pelas distorções estruturais no sistema  $\text{BO}_6$ . As mudanças observadas na Figura 36 não definem as temperaturas de transições de fases estruturais. Desta forma, como feito anteriormente para composição do PMN-30PT, fez se necessário o estudo dos modos individuais do sistema utilizando-se ajustes computacionais.

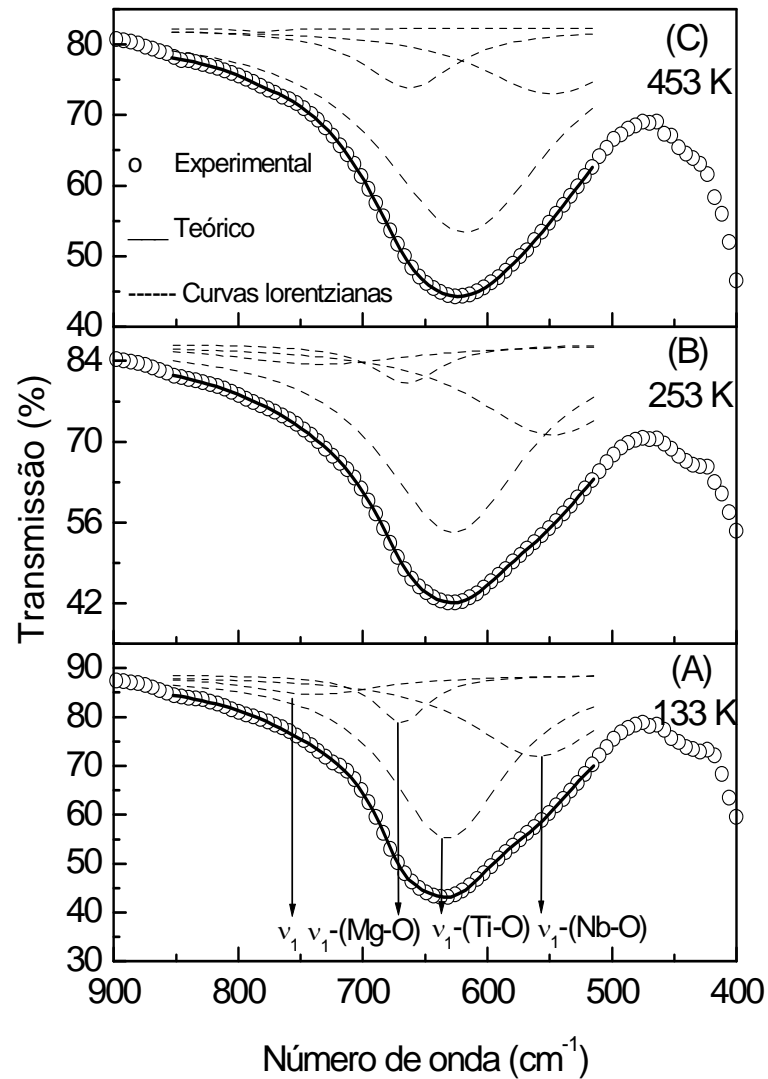




**Figura 36:** Espectros de infravermelho do  $65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}35\text{PbTiO}_3$ , registrados para diversas temperaturas em um intervalo de 133 a 473 K.

As bandas de absorções do PMN-35PT foram representadas por quatro funções de Lorentz, seguindo os mesmos procedimentos adotados para a cerâmica de PMN-30PT. A Figura 37 (A) apresenta quatro modos vibracionais  $\nu_1$ -*stretching* distintos entre 133K e 453K, mostrando serem sensíveis às mudanças de temperatura à medida que a temperatura aumenta. O modo localizado na mais alta frequência ( $\nu_1$ ) sofre uma redução considerável na sua intensidade, fato que pode ser atribuído a uma possível degenerescência do modo a temperatura acima de  $T_C$ .

A Figura 37(C) a 453K ilustra o desaparecimento deste modo em relação a Figura 37(A) a 133K. Os demais modos também sofrem mudanças em sua intensidade com o aumento da temperatura.

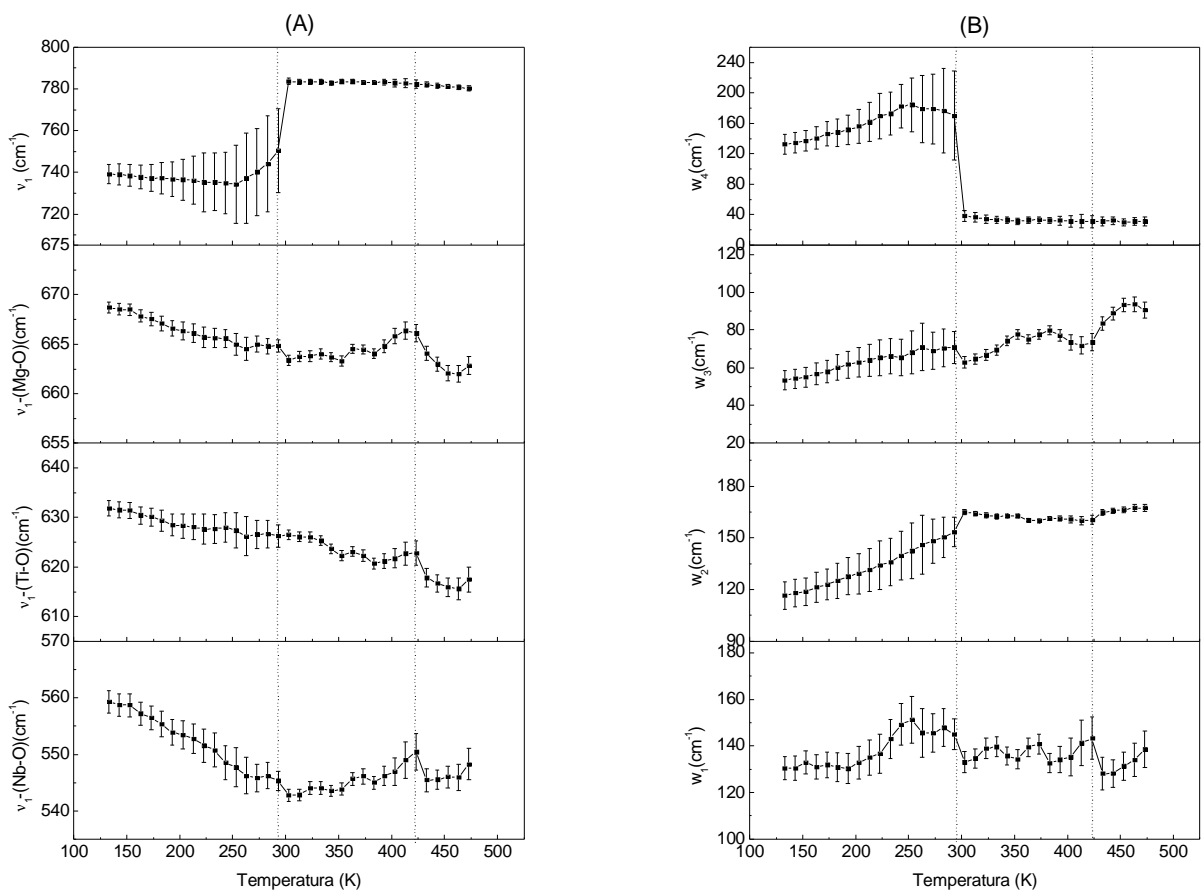


**Figura 37:** Espectro de transmissão no infravermelho para a cerâmica PMN-35PT registrado a diferentes temperaturas mostrando os dados experimentais e as curvas de Lorentz ajustadas. Em (A) a 133K existem quatro modos distintos, em (B) a 253K todos os modos deslocaram em relação à posição inicial e em (C) a 453K o modo  $\nu_1$  tende a desaparecer.

O comportamento observado no PMN-35PT é bem mais complexo do que em outras composições<sup>31</sup>. Singh e Pandey<sup>6</sup>, por análise Rietveld, propõem que à temperatura ambiente (300K) as fases Monoclínica ( $M_C$ ) e Tetragonal (T) coexistem com uma proporção de aproximadamente 35% e 65%, respectivamente. Provavelmente os modos associados a essas fases se sobrepõem no espectro de infravermelho contribuindo para um alargamento da banda.

A Figura 38 (A) ilustra o comportamento dos modos  $\nu_1$ -stretching do PMN-35PT em função da temperatura. Os ajustes foram feitos seguindo os mesmos procedimentos usados para a composição do PMN-30PT. O modo para mais alta frequência ( $\nu_1$ ) sofreu um pequeno deslocamento para baixas frequências até a temperatura de 253 K em  $735\text{cm}^{-1}$ , quando sofre uma anomalia. Em 303 K apresenta uma anomalia por volta de  $783\text{cm}^{-1}$  mantendo-se próximo dessa frequência para temperaturas superiores. Para o modo  $\nu_1$ -stretching (Mg-O), apresenta um decréscimo da frequência de  $669\text{cm}^{-1}$  a  $664\text{cm}^{-1}$  até a temperatura de 293 K onde apresenta um comportamento anômalo. Aumentando-se a temperatura, ainda do modo  $\nu_1$ -stretching (Mg-O), observa-se uma outra anomalia em torno de 413 K. Para o modo  $\nu_1$ -stretching (Ti-O) a frequência decresce de  $632\text{cm}^{-1}$  a  $621\text{cm}^{-1}$ , com uma pequena anomalia a 253 K, também observada nos demais modos. Na temperatura próxima a 413 K apresenta novamente um comportamento anômalo, evidenciada como um acréscimo na frequência em um máximo de  $623\text{cm}^{-1}$ . Para o modo na mais baixa frequência,  $\nu_1$ -stretching (Nb-O), observou-se um comportamento anômalo ao redor da temperatura de 293 K, apresentando também um comportamento anômalo com o acréscimo na frequência até  $550\text{cm}^{-1}$  na temperatura em torno de 413 K.

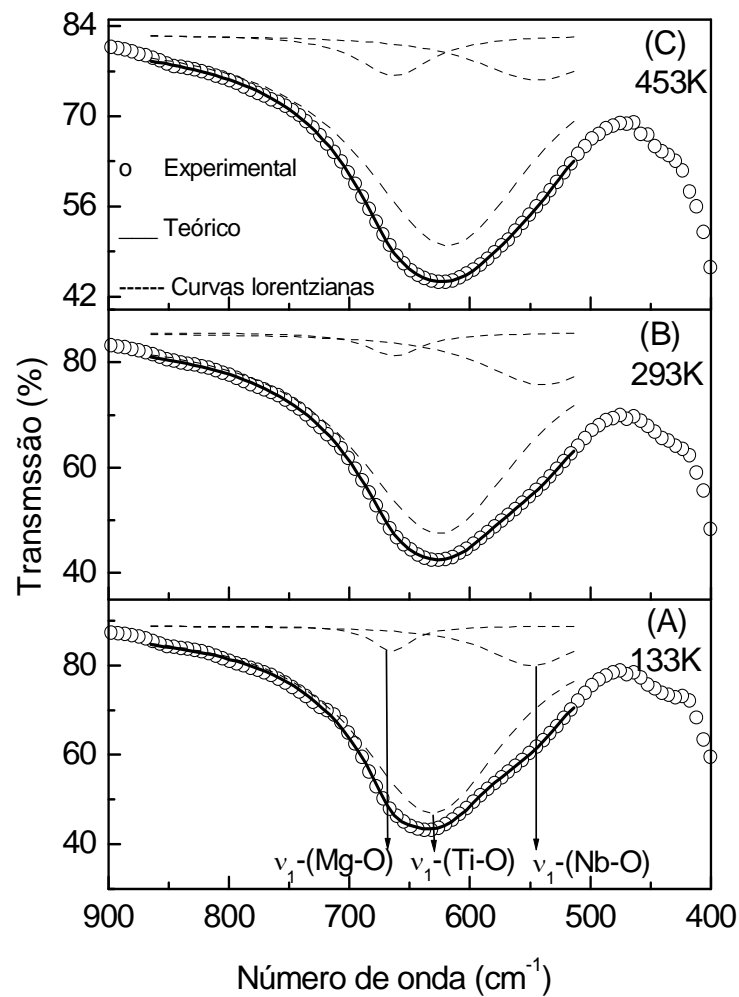
A Figura 38 (B) ilustra o comportamento das meias largas em função do acréscimo da temperatura. Observando o comportamento da meia largura, nota-se, que os modos  $W_3$  e  $W_4$  sofrem uma anomalia em 293 K, assim como os demais modos. O modo a mais alta frequência mantém a frequência inalterada pra temperaturas superiores a 303 K. Fato que pode ser atribuído a uma possível degenerescência para fase cúbica.



**Figura 38** : Ajuste computacional para cerâmica PMN-35PT com quatro funções lorentzianas: em (A) Comportamento dos modos vibracionais stretching  $\nu_1$  (Nb-O),  $\nu_1$  (Ti-O),  $\nu_1$  (Mg-O) e  $\nu_1$ , (B) Comportamento das meias larguras  $W_1$ -(Nb-O),  $W_2$ -(Ti-O),  $W_3$ -(Mg-O) e  $W_4$ -( $\nu_1$ ).

Visando ajustar os espectros de acordo com o modelo teórico apresentado, devido ao fato de que o modo para mais alta frequência não se comportou de

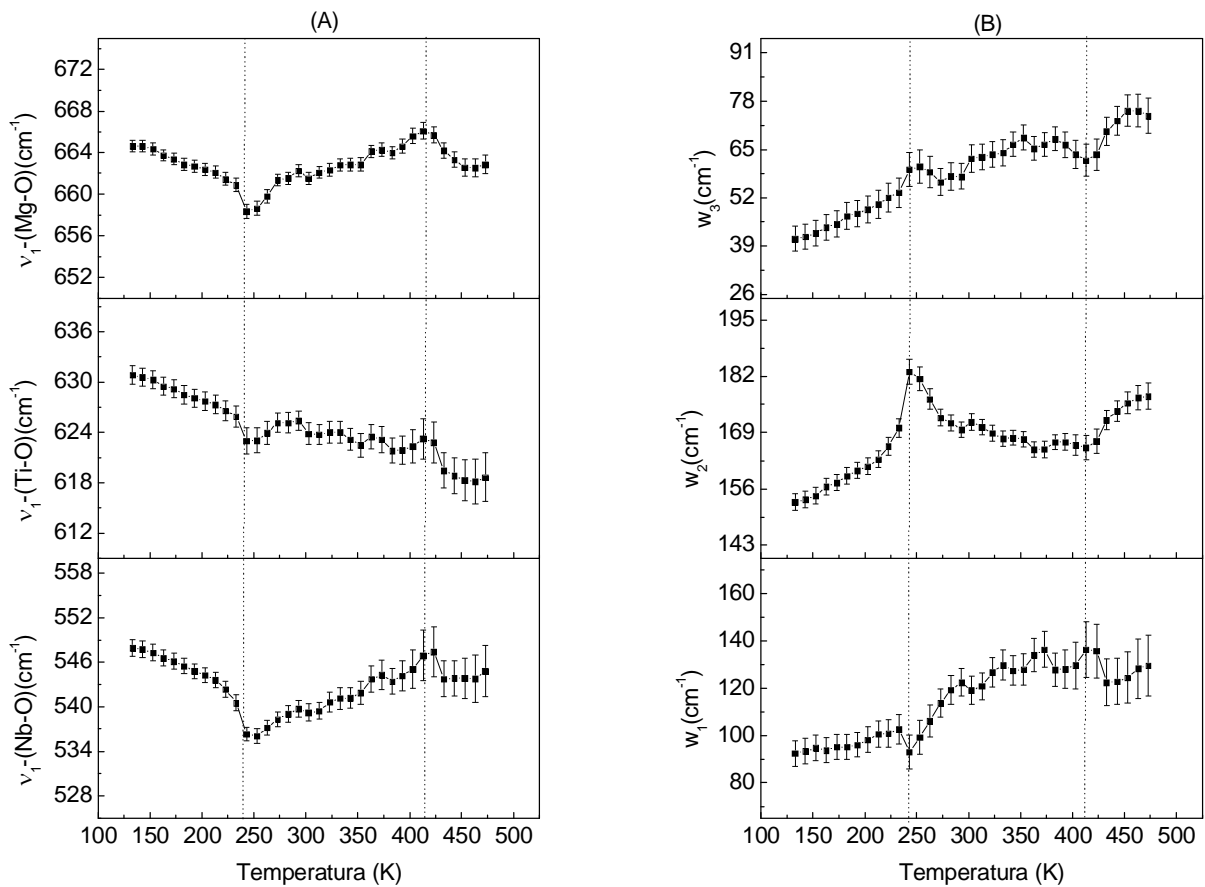
maneira esperada, novos ajustes foram realizados, como realizado para o PMN-30PT, reduzindo-se o número de funções lorentzianas para três a fim de verificar se o número de funções omitia possíveis evidências de transição de fase. As três funções lorentzianas mostraram-se ajustar satisfatoriamente aos dados experimentais, como ilustrado na Figura 39, onde observamos que, os modos vibracionais individuais são sensíveis a mudanças com o aumento da temperatura. Observa-se na Figura 39 (A) três modos vibracionais  $\nu_1$ -*stretching* distintos. O modo localizado na mais alta frequência não mostra ser degenerado, o que difere da figura 37(C) a 453 K. Os demais modos também sofreram mudanças.



**Figura 39:** Espectro de transmissão no infravermelho para o PMN-35PT de 133K a 453K mostrando os dados experimentais e o ajuste com três curvas de Lorentz.

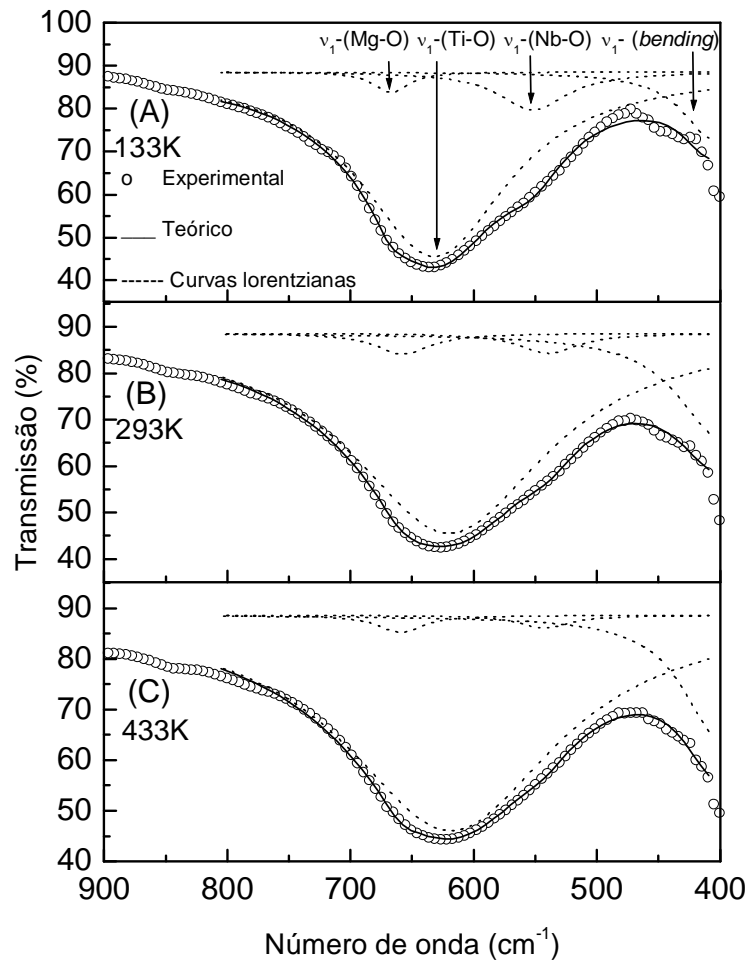
A Figura 40 (A) ilustra o comportamento dos modos *stretching* do PMN-35PT em função da temperatura para três funções lorentzianas. O modo  $\nu_1$ -*stretching* (Mg-O) decresce sua frequência de  $664\text{ cm}^{-1}$  a  $661\text{ cm}^{-1}$  com o aumento da temperatura até 233 K quando sofre uma anomalia para  $658\text{ cm}^{-1}$  em torno de 243 K. Com o aumento da temperatura sua frequência ainda aumenta até um máximo de  $666\text{ cm}^{-1}$  apresentando um comportamento anômalo por volta de 413 K. Para o modo  $\nu_1$ -*stretching* (Ti-O) a frequência decresce de  $630\text{ cm}^{-1}$  a  $626\text{ cm}^{-1}$  até a temperatura de 233 K, quando sofre um deslocamento para baixa frequência até  $623\text{ cm}^{-1}$  por volta de 243 K. Aumentado a temperatura, apresenta outro comportamento anômalo ao redor de 413 K. O modo  $\nu_1$ -*stretching* (Nb-O) apresenta um decréscimo na frequência de  $548\text{ cm}^{-1}$  até  $540\text{ cm}^{-1}$ , quando sofre uma anomalia com mínimo de frequência em  $536\text{ cm}^{-1}$  à temperatura de 243 K. Com o aumento da temperatura apresenta ainda uma anomalia próxima de 413 K.

A Figura 40 (B) ilustra o comportamento das meias larguras em função do acréscimo da temperatura. Observando o comportamento das meias larguras dos modos vibracionais, fica evidente uma anomalia em 233 K. Com o aumento da temperatura observa-se uma discreta anomalia também em 293 K, temperatura, a qual, também observada nos modos vibracionais da frequência em função da temperatura. Em torno de 413 K também é observada uma anomalia para todas as meias larguras dos modos vibracionais.



**Figura 40:** Ajuste computacional para cerâmica PMN-35PT com três funções lorentzianas: em (A) Comportamento dos modos vibracionais stretching  $\nu_1$ -(Nb-O),  $\nu_1$ -(Ti-O) e  $\nu_1$ -(Mg-O), (B) comportamento das meias larguras  $w_1$ -(Nb-O),  $w_2$ -(Ti-O),  $w_3$ -(Mg-O).

Os ajustes computacionais com três funções lorentzianas evidenciaram as transições em 233 K e 413 K, o que está de acordo com o diagrama de fase estrutural proposto por Noheda *et. al*<sup>14,21,31</sup> e Singh e Pandey<sup>6,32</sup>. Visando observar uma possível influência do modo *bending* localizado a frequências inferiores a 400 cm<sup>-1</sup>, novos ajustes foram realizados, desta vez, introduzindo-se uma função lorentziana adicional associada ao modo *bending*, como realizado anteriormente para a composição do PMN-30PT. Os dados experimentais ajustaram-se satisfatoriamente com os espectros experimentais, como ilustrado na Figura 41.



**Figura 41:** Espectro de transmissão no infravermelho para a cerâmica PMN-35PT registrado a diferentes temperaturas mostrando os dados experimentais e as curvas de Lorentz ajustadas. Em (A) a 133K existem 4 modos distintos, sendo a de mais baixa frequência o modo vibracional *bending*, em (B) a 293K todos os modos deslocaram em relação à posição inicial e em (C) a 433K o modo  $\nu_1$  tende a se deslocar para frequências abaixo de  $400\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 42(A) ilustra o comportamento dos modos vibracionais, com quatro funções lorentzianas, para a cerâmica PMN-35PT com a influência de um modo *bending* adicional em função da temperatura. Como observado, todos os modos foram sensíveis a mudanças com a temperatura e os modos *stretching* estão de acordo com o modelo teórico apresentado neste trabalho. Nota-se que, as anomalias evidenciadas na Figura 42 em função da temperatura são discretas. O modo  $\nu_1$ -*stretching* (Nb-O), apresenta decréscimo na frequência de  $552\text{cm}^{-1}$  a

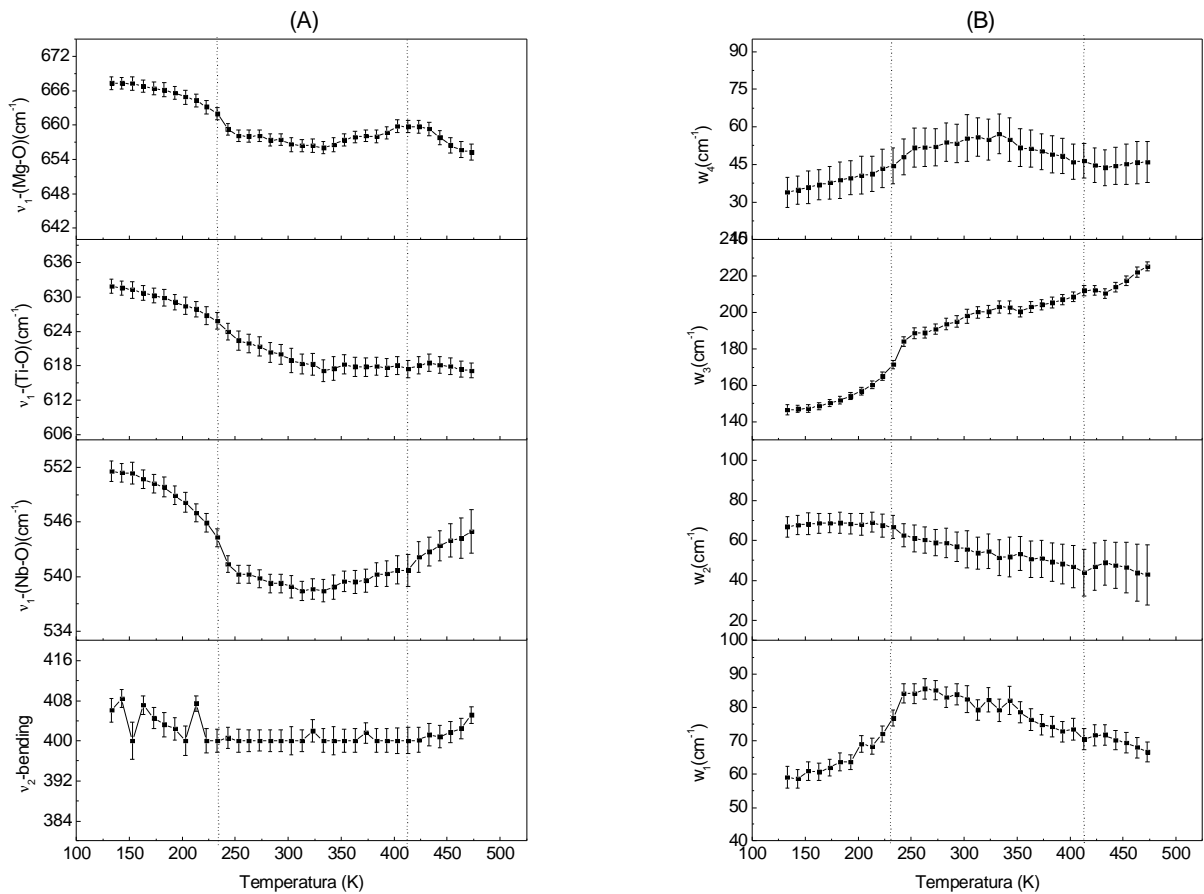


$544\text{cm}^{-1}$ , com uma anomalia na temperatura em torno de 233 K. Na temperatura de 413 K apresenta um discreto comportamento anômalo, tal temperatura de transição, é melhor evidenciado para o modo  $\nu_1\text{-stretching}$  (Mg-O) e  $\nu_1\text{-stretching}$  (Ti-O), que apresentam discretas anomalias em torno de 233 K e 413 K.

No modo de mais baixa frequência, está o modo vibracional *bending*, modo usado para analisar a influência nos demais modos *stretching*, desta forma não foi possível interpretar o modo *bending* individualmente, já que este tende a frequências inferiores a  $400\text{ cm}^{-1}$ , frequências às quais não foram detectadas no espectro.

Observa-se que todos os modos *stretching* apresentaram anomalias muito discretas, provavelmente omitidas pela utilização do modo *bending*. Anomalias evidenciadas também nos ajustes anteriores para esta composição sem a influência do modo *bending*.

A Figura 42 (B) ilustra o comportamento das meias largas em função do acréscimo da temperatura. Observando o comportamento das meias largas dos modos vibracionais, não se tem com clareza anomalias evidenciando alguma transição de fase. Observam-se também apenas anomalias discretas por volta de 233 K e 413 K, como apresentado no gráfico da frequência em função da temperatura.



**Figura 42:** Ajuste computacional para quatro funções lorentzianas com influência do modo *bending* em (A) Comportamento dos modos vibracionais *stretching*  $\nu_1$  (Nb-O),  $\nu_1$  (Ti-O),  $\nu_1$  (Mg-O) e  $\nu_1$ (bending), (B) comportamento das meias larguras  $W_1$ -(bending),  $W_2$ -(Nb-O),  $W_3$ -(Ti-O),  $W_4$ -(Mg-O).

Estudos realizados com ressonância de frequência piezométrica mostram que cerâmicas  $0,35 \leq x \leq 0,37$  apresentam outras composições tetragonais ao redor do MPB com transições próximas de  $235\text{K}^{32}$ , temperatura a qual se aproxima a encontrada neste trabalho. Os resultados encontrados para o sistema PMN-35PT nos leva supor que as singularidades observadas em torno de 233 K e 413 K sejam devidas as transições *Monoclínica* ( $M_C$ )  $\rightarrow$  *tetragonal* e *tetragonal*  $\rightarrow$  *cúbica*,

Foram observadas duas temperaturas distintas associadas a pontos de inflexão no comportamento dos modos vibracionais individuais em função da temperatura para o PMN-30PT e PMN-35PT.

As anomalias apresentadas no PMN-30PT podem ser interpretadas como a seguinte seqüência de transição de fase: romboédrica(R)→tetragonal (T)→cúbica(C), como indicado pelas linhas verticais nas figuras para a cerâmica de PMN-30PT. Estes resultados para o PMN-30PT estão de acordo com os observados na literatura<sup>14,32</sup> e foram adicionadas as temperaturas de transições de fases ao diagrama de fase do PMN-PT como ilustra a Figura 43.

Para o PMN-35PT as anomalias podem ser interpretadas como a seguinte seqüência de transição de fase: monoclinica ( $M_C$ ) →tetragonal (T) →cúbica(C). Estes resultados para o PMN-35PT também estão de acordo com os observados na literatura<sup>14,32</sup> e também foram adicionadas as temperaturas de transições de fases ao diagrama de fase do PMN-PT como ilustrado na Figura 43.

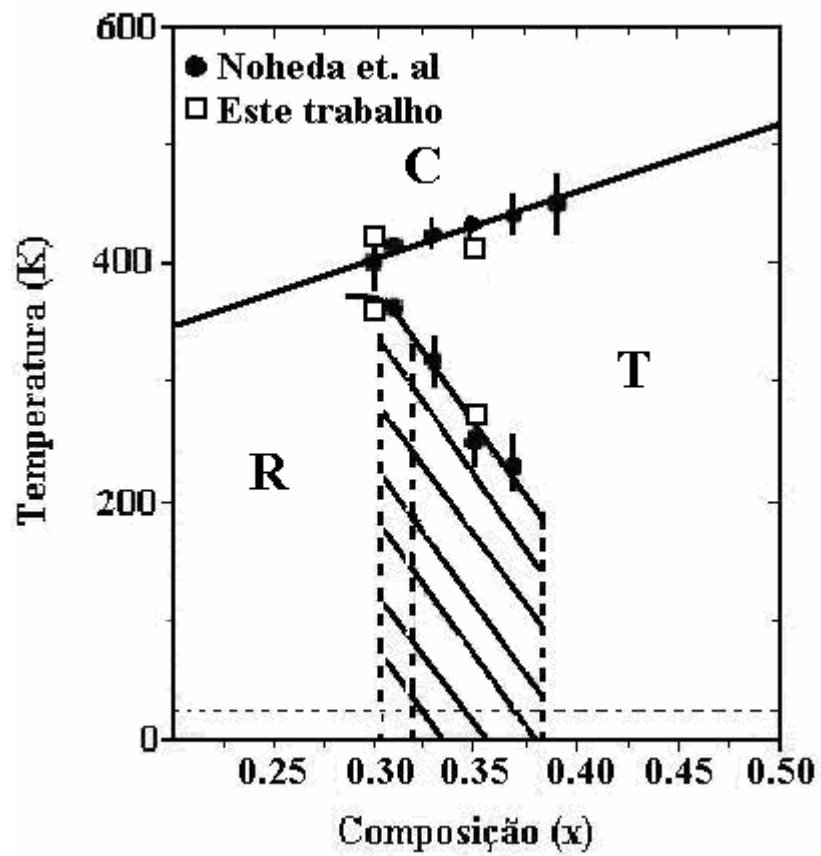


Figura 43: Mudanças propostas no diagrama de fase do PMN-xPT baseados nos resultados obtidos neste trabalho sugerindo as seguintes transições de fases: romboédrica → tetragonal → cúbica para o PMN-30PT e monoclínica → tetragonal → cúbica para o PMN-35PT.

## Conclusões.

Neste trabalho de dissertação foram conduzidos estudos de transição de fases estruturais em cerâmicas ferroelétricas  $0,70\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,30\text{PbTiO}_3$  (PMN-30PT) e  $0,65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,35\text{PbTiO}_3$  (PMN-35PT) utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho como ferramenta de investigação. O estudo foi conduzido monitorando o comportamento dos modos vibracionais *stretching* do Nb-O, Ti-O e Mg-O do octaedro  $\text{BO}_6$ , e suas correspondentes meias larguras  $W_1$ ,  $W_2$  e  $W_3$ , em função da temperatura.

Anomalias observadas nos modos *stretching* dos espectros IR para a composição cerâmica PMN-30PT em torno de 351 K sugere a transição de fases romboédrica (R)  $\rightarrow$  tetragonal (T) e em torno de 421 K sugerem as transições de fases tetragonal (T)  $\rightarrow$  cúbica (C). Por outro lado, as anomalias observadas nos modos *stretching* para a cerâmica PMN-35PT em torno de 233 K e 413 K sugerem as transições de fases monoclinica ( $M_C$ )  $\rightarrow$  tetragonal (T)  $\rightarrow$  cúbica (C).

Por fim é importante reforçar que os resultados obtidos neste trabalho precisam de estudos mais detalhados, merecendo uma continuidade. Tais estudos seriam voltados a apresentação de um modelo teórico que evidenciaria o comportamento de todos os modos acoplados, já que o modelo aqui apresentado carece apenas com relação aos modos vibracionais individuais, pois foi evidenciado que a presença de um modo vibracional *bending* contribuiu de alguma forma com os ajustes computacionais aqui realizados e com o estudo dos modos vibracionais *bending* em conjunto aos modos vibracionais *stretching* ser possível o cálculo das constantes de força da estrutura perovskita.

## 10. Referências bibliográficas

- 
- 1 VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. **Physical Review Letters.**, v. 17,n. 4, p. 475-481, 1921.
  - 2 BLINC, R. Ferroelectrics 1966-2001: an overview. **Ferroelectrics**, v. 267, p. 3-22,2002.
  - 3 GUO, Y.; LUO, H.; CHEN, K.; XU, H.; ZHANG, X.; ZHANG, Y. Effect of composition and poling field don the properties and ferroelectric phase-stability of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  crystals. **Journal of Applied Physics**, v.92, p.6134, 2002.
  - 4 GUARANY, C. A.; PELAIO, L.H.Z ; ARAÚJO, E.B; YUKIMITU, K.; MORAES, J.C.S. AND EIRAS, J.A. Infrared studies of the monoclinic-tetragonal phase transition in  $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$  ceramics. **Journal Of Physics-Condensed Matter.** v. 15 (27), p.4851-4857, 2003.
  - 5 LU, Z. G.; CALVARIN, G. Frequency dependence of the complex dielectric permittivity of ferroelectric relaxors. **Physical Review B**, v.51, p.2694, 1995.
  - 6 Singh, A. K.; Pandey , D. Evidence for  $M_B$  and  $M_C$  phases in the morphotropic phase boundary region of  $(1-x) [\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3] - x \text{PbTiO}_3$ : A Rietveld study. **Physical Review B**, v.67, p.64-102, 2003.
  - 7 HAERTLING, G.H. Ferroelectrics ceramics: History and technology. **Journal Of The American Ceramic Society**, v.82, n.4, p. 797-818, 1999.
  - 8 CURIE, J.; CURIE, P. Development by pressure of polar electricity im Hemihedral crystals with inclined face. **Bull. Society Min de France**, V.3, p. 90. 1880.
  - 9 TRESSLER, J. F.; ALKOY, S.; NEWHAM, R. E..Piezoelectric sensors and sensor materials. **Journal of Electro ceramics.** v.2,n.4,p. 257-272, 1998.

- 
- 10 HERBERT, J. M. Ferroelectric transducers and sensor: London: **Gordon and Breach Science Publisher**, 1982.
- 11 KITELL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, p.403.1978.
- 12 CAVALHERO, A. **A Influência dos dopantes potássio e lítio na cerâmica relaxora niobato de chumbo e magnésio (PMN)**. Araraquara. Tese de Doutorado Instituto de química de Araraquara, 2002.
- 13 LANG, S. B.; RICE, L.H.; CHAU, S. A. Pyroelectric effect in barium titanate ceramic. **Journal of Applied Physics**, v. 40, p. 4335, 1996.
- 14 NOHEDA, B. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**.v. 6, p. 24. 2002.
- 15 SMOLENSKI, G. A..Dielectric polarizations of a number of complex compounds, **Soviet Physics-Solid stat.** v.1, p-1429, 1959.
- 16 SONG, F.; LI, Q.; ZHONG, H.; C. LI.; ZHAO, S.; DEZHONG, S. Phase formation and transitions in the lead magnesium niobate–lead titanate system. **Material Chemistry and Physics**. V.83, p.135-139, 2004.
- 17 TOPOLOV, V. Y.; YE, Z.-G. Coexistence of morphotropic phases in (1-x)  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -x $\text{PbTiO}_3$  solid solutions. **Physical Review B**. v. 70, p.0941131-0941138, 2004.
- 18 HAN, K. R.;JEONG, J. W. ; KIM, C. S.; KNOWN, Y. S.. Low-temperature fabrication of 0.65 PMN–0.35 PT by a mixed oxide method. **Material Letters**. xx. 2006.
- 19 PARK, .S.E.; SHROUT, T. R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. **Journal Of Applied Physics**. v.82, p.1804, 1997.

---

20 Jaffe, B., Cook, W. R. and JAFFE, H.; **Piezoelctric Ceramics**, Academic Press; New York, 1971.

21 NOHEDA, B.; COX, D. E.; SHIRANE, G.; GONZALO, J.A.; CROSS L.E. AND PARK S.E. 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, p.2059, 1999.

22 JULIAN, C. **Investigation of Polarization Swithing Over Broad Time and Field Domains in Various Ferroelectrics**. Tese. B. S., University of Technology of Compiegne, France, 2002.

23 GUARANY, C. A. **Estudo de Materiais Ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho**. Ilha Solteira, 2004. Dissertação (Ciência dos Materiais). Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.

24 LINES, M. E.; Glass, A. M. **Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials**. Oxford: Claredon Press. p. 608, 2001.

25 PÉREZ, O. A. C. **Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita**. Campinas, 2000. Tese (Física). Universidade Estadual de Campinas.

26 LAST, J. T.. Infrared-Apsorption on Barium Titanate and Related Materials. **Physical Review**, v. 105, N. 6, p. 1740, 1957.

27 NOBLANC, O.; GAUCHER, P.; CALVARIN, G. Structural and dielectric studies of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ferroelectric solid solution around the morphotropic boundary. **Journal of Applied Physics**, v. 79, p. 4291, 1996.

28 ARI-GUR ,P.; BENGUIGUI, L. Direct Determination of the Coexistence Region of Solid Solution  $\text{Pb}(\text{ZrxTi}_{1-x})\text{O}_3$ . **J. Physics D Appl Phys** . v.8, p. 1856, 1975.



- 
- 29 MISHRA S.K.; PANDEY D.; SINGH A.P. Effect of Phase Coexistence Morphotropic Phase Boundary on the Properties of Pb (ZrxTi<sub>1-x</sub>) O<sub>3</sub> Ceramics. **Applied Physics Letters**. v.69, p.1707, 1996.
- 30 KUTNJAK, Z.; PETZELT. J.; BLINC, R. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon. **Nature Letters**. v.441, p.956-959, 2006.
- 31 NOHEDA, B.; COX, D. E.; SHIRANE, G. Phase diagram of de ferroelectric relaxor 1-x(PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> – xPbTiO<sub>3</sub>). **Physical Review B**.v.66, n. 054104 ,2002.
- 32 SINGH, A. K.; PANDEY. Powder neutron diffraction study of phase transitions in and a phase diagram of (1-x)[Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ]– xPbTiO<sub>3</sub>. **Physical Review B**. v.74, n. 024101 , 2006.
- 33 NEWTON, I. **Óptica**. São Paulo: EDUSP, 1996.
- 34 STUART, B.; GEORGE, W. O.; MCINTYRE, P.S. **Modern Infrared spectroscopy**, New York: Jon Wiley & Sons,1998.
- 35 EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica Átomos Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- 36 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. USA, 1997.
- 37 DENMTRODER, W. **Laser spectroscopy**. Berlin: Springer. 1995.924 .
- 38 SALA, O. **Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: UNESP, 1996.
- 39 MARION, B.J.; THORTON, T.S.; **Classical dynamics of particles and systems**. 4 ed. Philadelphia. p. 155, 1995.
- 40 ATKINS, P.W. **Físico-Química**, 6 ed.,v.2 Oxfon University Press. 1999.

- 
- 41 REIS, N. R. **Síntese de Cerâmicas Ferroelétricas de PMN e PMN-PT Livres de Fases Pirocloro**. Ilha Solteira, 2005. Dissertação (Ciência dos Materiais). Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.
- 42 SWARTZ, S. L.; SHROUT, T. R. Fabrication of perovskita lead magnesium niobato. **Materials Research Bulletin**, v.17, p.1245, 1982
- 43 HU, C.; BAI, F.; WANG, N.; LI, J.; AND VIEHLAND, D. Intermediate ferroelectric orthorhombic and monoclinic  $M_B$  phases in [110] electric-field-cooled  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ -30 $PbTiO_3$  crystals. **Physical Review B**. v.72, n. 064104,2005