

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DO

1210001445



45

Ilha Solteira - SP



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
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 de $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) estudadas por espectroscopia no infravermelho

Luiz Henrique Zaine Pelaio

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

1210001445



Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira – SP
Novembro/2003

CO-
SUS 216418
SUS 56182

BCpIS - FEIS - UNESP

Proc. 063104-MPD 21

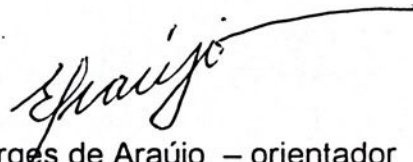
| UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA" | |
|--|---------------|
| SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO | |
| DATA DE CHEGADA | DATA DE TOMBO |
| 16.03.04 | 31.03.04 |
| REGISTRADO POR | TOMBO |
| Ailza | Te. 1445 |
| AQUISIÇÃO | CLASSIFICAÇÃO |
| Wloozar Anta R\$ 10,00 | P381t |

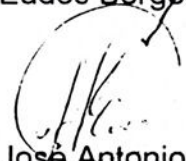
Transições de fases estruturais em cerâmicas de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) estudadas por espectroscopia no infravermelho

Luiz Henrique Zaine Pelaio

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA -
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA – UNESP – COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo – orientador


Prof. Dr. José Antonio Eiras


Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes

Ilha Solteira/SP, novembro de 2003.



Dedico este trabalho a Deus aos
Meus pais Eduardo e Maria aos
Meus irmãos Ana e Eduardo e a
Minha noiva Daniela pelo apoio
e compreensão



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo por sua dedicação como orientador, e pelo fato de ter me proporcionado a oportunidade de adquirir novos conhecimentos e evoluir como pessoa.

Aos professores Cláudio Luiz, Darcy, Edinilton, Eudes, Haroldo, Hermes, João Carlos, João Manoel, José Antônio, Keizo, Luiz Francisco, Victor Ciro e Walter Sakamoto, do Departamento de Física e Química, pelo apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. João Manoel Cordeiro por participar da comissão examinadora da monografia de qualificação.

Ao Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes por compor as comissões examinadoras da monografia de qualificação e desta dissertação.

Ao Prof. Dr. José Antônio Eiras por compor a comissão examinadora desta dissertação.

Ao Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes e ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu pela ajuda na realização de medidas no infravermelho.

Ao Prof. Dr. José Antônio Eiras, do Departamento de física da Universidade Federal de São Carlos, pela disponibilidade das amostras de PZT utilizadas neste trabalho.



Às secretárias do Departamento de Física e Química, Nancy de Fátima Vilela e Rosimary Gala Gerlin e à servidora Elza Coletti dos Santos pelo atendimento e amizade.

Às secretárias da seção de Pós-Graduação, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino e Onilda de Oliveira Akasaki, pela atenção.

Aos servidores administrativos da biblioteca, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva e Terezinha Alves de Souza, pelo atendimento e atenção.

Ao colega Tosya Nagami pelo incentivo e apoio no início do mestrado, e pela grande amizade.

Aos colegas e amigos de curso Ana Paula, Moisés e Reginaldo, pelo companheirismo nestes anos.

Aos colegas Alcione, André, Célio, Daniela, Francisco, Marcos, Maria do Carmo, Mônica Regina e Norberto pelo apoio, em especial, no início do curso.

Aos colegas de curso Alailson, Cléber, Cristiano, Egeani, Élio, Erich, Fernanda, Gilson, Giovana, Idalci, Joelson, Luciene, Michela, Nair, Nilcynéia, Patricia, Patrini, Reginaldo Naves, Rafael, Raphael, Renata, Renato, Vabson, pela feliz convivência.

Aos colegas Ana Paula, Cristiano e Moisés, pela ajuda na realização de medidas no infravermelho.



Ao meu pai Eduardo que mesmo em outra olhou muito por mim, e com certeza está feliz com esta conquista, e a minha mãe Maria pelo incentivo, apoio e compreensão na realização desse sonho.

A minha noiva Daniela, por seu incentivo, apoio e compreensão nos momentos mais difíceis, espero um dia poder retribuir todo esse carinho, mas por enquanto só posso te dizer que você foi sem dúvida a pessoa mais importante na realização deste sonho.



PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

PELAIO L. H. Z.; ARAUJO E. B.; YUKIMITU K.; MORAES J. C. S.; EIRAS J. A.,
Transições de fases em PZT utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho. XXV
Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu – MG, 2002.

PELAIO L. H. Z.; GUARANY C. A.; YUKIMITU K.; MORAES J. C. S.; ARAUJO E. B.;
EIRAS J. A., Estudo espectroscópicos da transição de fase *monoclinica-tetragonal* no
sistema PZT., XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu – MG,
2003.

ARTIGOS PUBLICADOS

E.B. ARAÚJO, K. YUKIMITU, J.C.S. MORAES, L.H.Z. PELAIIO, J.A. EIRAS,
**Monoclinic-tetragonal phase transition in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ studied by infrared
spectroscopy**, Journal of Physics: Condensed Matter 14 (2002) 5195-5199.

C.A. GUARANY, L.H.Z. PELAIIO, E.B. ARAÚJO, K. YUKIMITU, J.C.S. MORAES, J.A.
EIRAS, **Infrared studies of the monoclinic-tetragonal phase transition in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$
ceramics**, Journal of Physics: Condensed Matter 15 (2003) 4851-4857.



SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. Introdução..... | 12 |
| 2. A ferroeletricidade..... | 17 |
| 3. A histerese ferroelétrica..... | 17 |
| 4. A estrutura perovskita..... | 19 |
| 5. Fundamentos de espectroscopia no infravermelho..... | 20 |
| 5.1. Origem da absorção no infravermelho..... | 21 |
| 5.2. Modelo clássico para o estudo de vibrações moleculares..... | 23 |
| 5.3. Modos normais de vibração na estrutura perovskita..... | 29 |
| 6. Procedimento experimental..... | 31 |
| 6.1. Síntese e preparação das amostras..... | 31 |
| 6.2. Medidas de espectroscopia no infravermelho..... | 33 |
| 6.3. Aspectos teóricos para ajustes dos dados experimentais..... | 33 |
| 7. Resultados e discussões..... | 37 |
| 8. Conclusões..... | 55 |
| Anexo I: Artigos publicados..... | 56 |
| Referências..... | 68 |



LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Diagrama de fases da solução sólida $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ (PZT), conforme apresentado inicialmente por Jaffe *et al.*², onde P_C (Fase cúbica), $F_{R(HT)}$ (Fase romboédrica em alta temperatura), F_T (Fase tetragonal), $F_{R(LT)}$ (Fase romboédrica de baixa temperatura) e A_O (Fase ortorrômbica)..... 12
- Figura 2: Novo diagrama de fases do PZT em torno do contorno de fases morfotrópico (MPB), proposto por Noheda *et al.*¹². No gráfico estão dispostos os resultados obtidos por Noheda *et al.*¹² frente aos resultados apresentados por Jaffe *et al.*¹. 15
- Figura 3: Ciclo de histerese para um cristal ferroelétrico (apenas ilustrativo). 18
- Figura 4: Típica estrutura perovskita ABO_3 acima da temperatura de Curie vista sob o ponto de vista da célula unitária (a) e dos octaedros de oxigênio BO_6 (b). 19
- Figura 5: Exemplos de modos de vibrações simétrica e assimétrica na molécula de CO_2 . As setas representam o sentido do deslocamento e não o vetor momento de dipolo elétrico. 22
- Figura 6: Representação clássica para o estudo de vibrações moleculares. O sistema apresentado na figura é um oscilador harmônico simples. 25
- Figura 7: Representação de um oscilador harmônico para uma molécula diatômica 26
- Figura 8: Vibrações normais ativas no infravermelho de um octaedro TiO_6 ; ν_1 -*stretching* alta frequência; ν_2 -*bending* baixa frequência. 31
- Figura 9: Espectro no infravermelho coletado à temperatura ambiente para o (A) PbZrO_3 ³⁰, (B) PbTiO_3 ³⁰ e (C) $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ [estudado neste trabalho]..... 34
- Figura 10: Espectro no infravermelho de uma amostra de $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ (PZT50) medido à temperatura ambiente (pontos). As curvas *lorentzianas* que estão indicadas na

| | |
|---|----|
| figura (linhas tracejadas) foram utilizadas nos ajustes teóricos (curva cheia) dos dados experimentais..... | 36 |
| Figura 11: Espectros IR para a amostra PZT50, em função da temperatura. A banda em torno de 801 cm^{-1} refere-se ao modo de alta frequência $\nu_1(\text{Zr-O})$ na estrutura ABO_3 do PZT. | 38 |
| Figura 12: Comportamento dos modos $\nu_1(\text{Zr-O})$ e $\nu_1(\text{Ti-O})$ na estrutura ABO_3 do PZT50 em função da temperatura. | 39 |
| Figura 13: Comportamento das meias-larguras (w) em função da temperatura, obtidas a partir das curvas lorentzianas usadas nos ajustes dos espectros IR do PZT50... | 41 |
| Figura 14: Espectros IR para a amostra PZT49, em função da temperatura. As regiões indicadas na figura referem-se aos possíveis modos associados a transições de fases estruturais..... | 43 |
| Figura 15: Comportamento dos modos $\nu_1(\text{Zr-O})$ e $\nu_1(\text{Ti-O})$ na estrutura ABO_3 para o PZT49 em função da temperatura..... | 45 |
| Figura 16: Comportamento das meias-larguras $w_1(\text{Zr-O})$ e $w_1(\text{Ti-O})$ na estrutura ABO_3 para o PZT49 em função da temperatura..... | 45 |
| Figura 17: Espectros IR para a amostra PZT48, em função da temperatura. As regiões indicadas na figura referem-se a deformações nos espectros que podem estar associadas a transições de fases estruturais..... | 46 |
| Figura 18: Comportamento dos modos $\nu_1(\text{Zr-O})$ e $\nu_1(\text{Ti-O})$ para o PZT48 em função da temperatura..... | 47 |
| Figura 19: Comportamento das meias-larguras (w), em função da temperatura, dos picos utilizados nos ajustes dos espectros IR do PZT48..... | 49 |



- Figura 20: Espectros IR para a amostra PZT47, em função da temperatura. A região indicada na figura refere-se a deformações imperceptíveis nos espectros que podem ser evidenciadas nas análises individuais dos modos..... 50
- Figura 21: Comportamento dos modos normais de vibração ν_1 -(Zr-O) e ν_1 -(Ti-O) para o PZT47 em função da temperatura..... 51
- Figura 22: Comportamento das meias-larguras (w), em função da temperatura, das curvas lorentzianas utilizadas nos ajustes dos espectros IR do PZT47..... 52
- Figura 23: Novo diagrama de fases estruturais para o $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) em torno do Contorno de Fases Morfotrópico (MPB). Neste digrama foram confrontados os resultados originais apresentados por Jaffe *et al.*¹, aqueles obtidos por Noheda *et al.*¹² e por espectroscopia no infravermelho^{32,33} 54

RESUMO

Recentemente, foi relatada a observação de uma fase monoclinica no sistema $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, na vizinhança do *Contorno de Fases morfotrópico* (MPB). Esta fase monoclinica não foi previamente relatada no diagrama de fase original do PZT. Estudos recentes sugerem que esta fase monoclinica é a responsável pelos elevados valores de constante dielétrica e coeficientes eletromecânicos para composições de PZT em torno do MPB. As primeiras investigações desta fase monoclinica foram relatadas por outros investigadores usando diferentes técnicas tais como difração de raios-X de alta resolução e espectroscopia Raman. Neste trabalho, as transições de fases estruturais em cerâmicas de PZT foram estudadas pela técnica de espectroscopia no infravermelho (IR) visando compreender o comportamento desta fase monoclinica em torno do MPB. Para esta finalidade, foram preparadas cerâmicas de PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ para $0,47 \leq x \leq 0,50$) e estudadas por IR em função da temperatura. Os resultados apresentaram boa concordância com aqueles obtidos a partir de outras técnicas e sugerem a possível coexistência das fases *monoclinica* + *tetragonal* nas composições $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ e $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (0,47 e 0,48 mol% de Ti).



ABSTRACT

Recently, the observation of a monoclinic phase in the $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) system in the vicinity of the *Morphotropic Phase Boundary* (MPB) was reported. This monoclinic phase was not previously reported in the original phase diagram. Recent studies suggest that this monoclinic phase is responsible by some of the best dielectric and electromechanical properties of the PZT compositions around MPB. Investigations of this monoclinic phase were reported by other researchers using different techniques such as high-resolution synchrotron x-ray powder diffraction and Raman spectroscopy. In this work, structural phase transitions in PZT ceramics were studied by infrared spectroscopy (IR) technique to understand the behavior of this monoclinic phase at compositions around MPB. For this purpose, PZT ceramics ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ at $0.47 \leq x \leq 0.50$) were prepared and studied by IR spectroscopy as a function of temperature. Results shown good agreement with those obtained from other techniques and suggest the possible coexistence of the *monoclinic* + *tetragonal* phases at $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ and $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (Ti mol% = 0.47 and 0.48).



1. INTRODUÇÃO

Cristais e cerâmicas ferroelétricas tem sido estudados desde a primeira metade do século 20. O principal interesse reside no fato que tais materiais apresentam propriedades com potencial para aplicações tecnológicas. Os estudos pioneiros foram centrados em monocristais de tartarato tetra-hidratado de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), também conhecido como sal de Rochelle, e cerâmicas de titanato de bário (BaTiO_3)¹. Com a evolução das pesquisas em ferroelétricos, em meados da primeira metade do século 20, outros materiais foram desenvolvidos com vistas a aplicações em dispositivos que faziam uso de propriedades dielétricas e piezoelétricas. Neste período, foram intensivamente investigados monocristais de KH_2PO_4 (KDP), KNbO_3 (niobato de potássio), cerâmicas de PbTiO_3 (titanato de chumbo) e a solução sólida $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PbTiO_3 - PbZrO_3), ou simplesmente PZT².

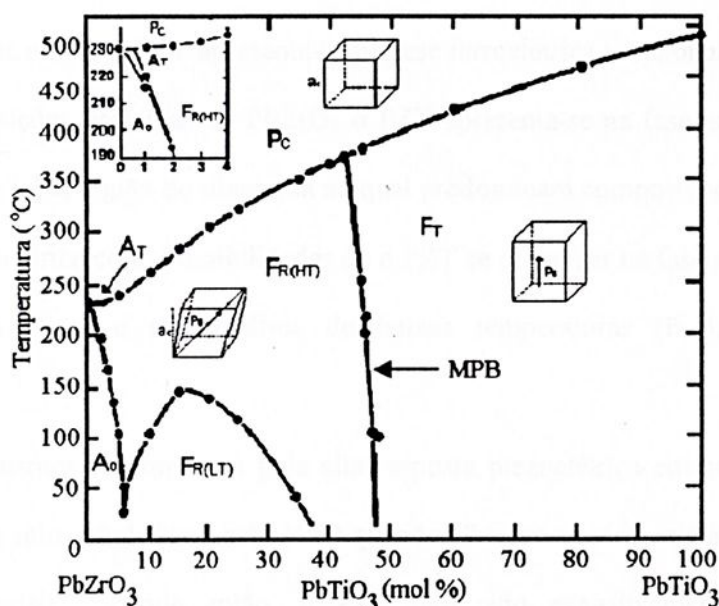


Figura 1: Diagrama de fases da solução sólida PbTiO_3 - PbZrO_3 (PZT), conforme apresentado inicialmente por Jaffe *et al.*², onde P_C (Fase cúbica), $F_{R(HT)}$ (Fase romboédrica em alta temperatura), F_T (Fase tetragonal), $F_{R(LT)}$ (Fase romboédrica de baixa temperatura) e A_O (Fase ortorrômbica).

Provavelmente, o PZT foi um dos materiais ferroelétricos mais estudados ao longo dos últimos 50 anos. O grande interesse neste material esteve vinculado à exploração das suas excelentes propriedades piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas, associadas a uma elevada temperatura de Curie (T_c) e uma variedade de fases em função da razão Zr/Ti ^{1,2}. A proposta inicial para o diagrama de fases do PZT pode ser visualizada na Figura 1.

O diagrama de fases do PZT tem em suas extremidades o $PbZrO_3$ (zirconato de chumbo) e o $PbTiO_3$ (titanato de chumbo). Considerando o diagrama de fases apresentado na Figura 1, observa-se que a altas temperaturas o PZT se encontra em sua fase paraelétrica (P_C), possui uma estrutura cúbica *perovskita*, com os átomos de chumbo nos vértices da célula unitária cúbica, os átomos de zircônio/titânio no centro da célula e os átomos de oxigênio no centro das faces do cubo formando um octaedro. A baixas temperaturas, o PZT assume um estado ferroelétrico ou anti-ferroelétrico, dependendo da composição. Para composições ricas em Ti o PZT apresenta-se na fase ferroelétrica tetragonal (F_T) enquanto que para composições próximas ao $PbZrO_3$ o PZT apresenta-se na fase anti-ferroelétrica ortorrômbica (A_O). Na região do diagrama na qual predominam composições ricas em Zr a estrutura é romboédrica com possibilidades de o PZT se organizar na fase romboédrica de alta temperatura (F_{HT}) e romboédrica de baixas temperaturas (F_{LT}), ambas fases ferroelétricas.

Os mecanismos responsáveis pela alta resposta piezoelétrica em soluções sólidas como o PZT tem sido estudados desde 1950 quando *Shirane et al.*^{3,4} iniciaram os estudos com esses materiais. Desde então, o PZT tem sido exaustivamente investigado, principalmente por sua importância na indústria eletromecânica. O PZT, por possuir um alto coeficiente piezoelétrico, tem sido à base de muitos dispositivos eletromecânicos

utilizados em sonares, hidrofones, ultrassom, geradores, geradores de alta-voltagem, micro-posicionadores, etc.

Os maiores coeficientes piezoelétricos do PZT são encontrados para composições próximas ao chamado *contorno de fases morfotrópico* (MPB), do inglês *morphotropic phase boundary*, como originalmente definido por Jaffe *et. al.*¹. A região MPB, inicialmente estabelecida para composições em torno de $x \cong 50$ mol % de Ti, separa a fase tetragonal da romboédrica no diagrama de fases (veja a Figura 1). Até meados de 1999, a MPB foi interpretada como a coexistência das fases tetragonal (F_T) e romboédrica (F_R) do PZT, numa tentativa de explicar as melhores propriedades deste material para as composições nesta região. Todavia, resultados teóricos e experimentais a respeito desta coexistência de fases foram controvertidos por vários anos. Diferentes modelos foram propostos para explicar a existência da MPB, com o objetivo de se entender a alta resposta piezoelétrica para o PZT nesta região. Neste contexto, o alto coeficiente piezoelétrico ao redor da MPB foi atribuído a coexistência das fases tetragonal e romboédrica^{5,6}.

A completa compreensão a respeito do MPB, e conseqüentemente das propriedades físicas associadas com as fases estruturais, começou a ser esclarecido a partir de 1998 quando Du *et al.*⁷, usando uma fenomenologia apropriada, promoveu um grande avanço na compreensão da resposta piezoelétrica no sistema PZT, mostrando que para composições romboédricas a polarização está orientada ao longo da direção [001] e não ao longo da direção [111], como era esperado⁷. Esses resultados só seriam compreendidos no ano seguinte.

Recentemente, especificamente nos últimos três anos, grande atenção foi novamente devotada ao PZT devido à observação de uma fase monoclinica para composições próximas a MPB, não previstas no diagrama de fases original⁸. A existência dessa fase monoclinica no sistema PZT veio esclarecer alguns resultados até então não satisfatoriamente

compreendidos como a inesperada polarização na direção [001] para composições romboédricas próximas ao MPB tal qual observado por Du *et al.*⁷ em 1998. A nova fase monoclinica do PZT foi inicialmente estudada por difração de raios-X de alta resolução^{9,10,11,12} e mais recentemente por diferentes técnicas tais como espectroscopia Ramam^{13,14}, caracterizações dielétricas¹⁵ e estudos teóricos eletromecânicos¹⁶. Alguns destes estudos conduziram inevitavelmente a reformulação do antigo diagrama de fases e a proposta de um novo diagrama de fases para o PZT em torno da MPB¹². A Figura 2 ilustra a proposta para o novo diagrama de fases do PZT.

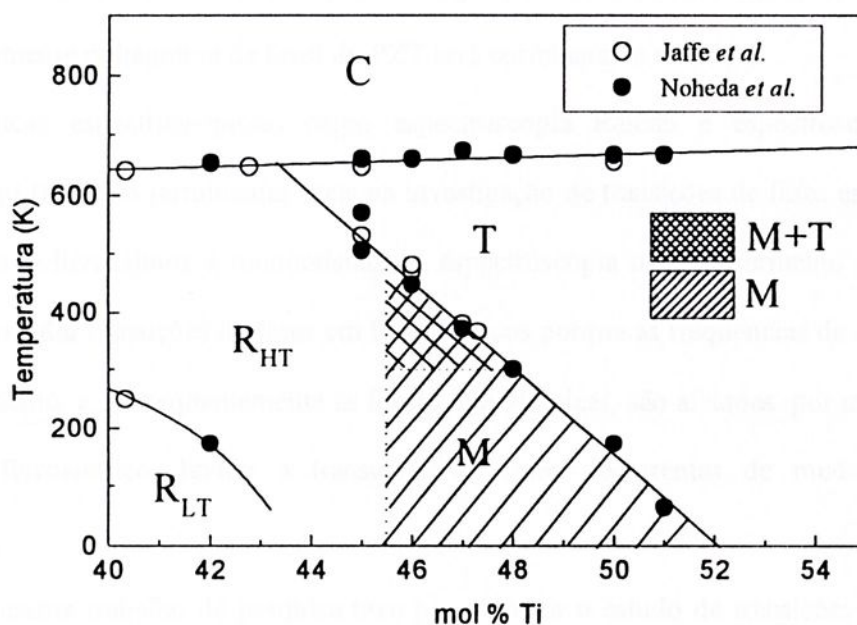


Figura 2: Novo diagrama de fases do PZT em torno do contorno de fases morfotrópico (MPB), proposto por Noheda *et al.*¹². No gráfico estão dispostos os resultados obtidos por Noheda *et al.*¹² frente aos resultados apresentados por Jaffe *et al.*¹.

Os resultados obtidos por Noheda *et al.*¹² mostraram que a nova fase monoclinica é estável para composições que variam entre $0,46 \leq x \leq 0,51$ mol % de Ti, e que se estreita com o aumento da temperatura, como pode ser visualizado na Figura 2. Para a composição $x = 0,45$ a transição se dá diretamente da fase romboédrica para a fase tetragonal, partindo

de baixa para alta temperatura. Considerando composições do PZT próximas a $Ti = 0,47$ Noheda *et al.*¹² propuseram a existência das transições a seguir $F_M \rightarrow F_M + F_T \rightarrow F_T$, em função da temperatura, sugerindo a possibilidade da coexistência das fases monoclinica e tetragonal na região da MPB. No novo contexto, a estrutura monoclinica pode ser considerada como uma “ponte” entre as fases tetragonal e romboédrica no diagrama de fases e com isso a suposição da coexistência das fases monoclinica e tetragonal¹². Entretanto, os limites de validade entre as fases romboédrica-monoclinica-tetragonal permanecem indefinidos. Provavelmente, a completa compreensão da nova fase monoclinica no sistema PZT só será possível a partir do uso de técnicas combinadas, e conseqüentemente o diagrama de fases do PZT será corretamente definido.

Técnicas espectroscópicas, como espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho (IR), são ferramentas úteis na investigação de transições de fases estruturais em materiais policristalinos e monocristais. A espectroscopia no infravermelho pode ser usada para estudar transições de fases em ferroelétricos porque as frequências de absorção no infravermelho, e conseqüentemente as forças interatômicas, são afetadas por mudanças no estado ferroelétrico devido a transições de fases decorrentes de mudanças na temperatura.

O presente trabalho de pesquisa teve por objetivo o estudo de transições de fases estruturais envolvendo investigações da nova fase monoclinica no sistema $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ utilizando a espectroscopia no infravermelho como ferramenta. Os estudos foram centrados nas composições $0,47 \leq Ti \leq 0,50$ buscando compreender o papel da fase monoclinica na solução sólida do PZT, e dessa forma contribuir para a definição do novo diagrama de fases em torno do *contorno de fases morfotrópico* (MPB).

2. A FERROELETRICIDADE

A terminologia usada na ferroeletricidade foi influenciada por analogia com o ferromagnetismo. Esta similaridade é principalmente fenomenológica, pois, como os materiais ferromagnéticos exibem uma magnetização espontânea e um efeito de histerese entre a magnetização e o campo magnético, cristais ferroelétricos exibem uma polarização espontânea e um efeito de histerese entre a polarização e o campo elétrico².

A ferroeletricidade em um cristal polar é definida como a reversibilidade dos dipolos elétricos por meio da aplicação de um campo elétrico¹. Todavia, a existência de um dipolo elétrico não é garantia que este possa ser revertido pela ação de um campo elétrico. A ferroeletricidade é um fenômeno observado dentro de certos intervalos de temperatura. Acima de uma determinada temperatura, denominada *temperatura de Curie* (T_c), a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada denominada fase *paraelétrica*.

A descoberta da ferroeletricidade no titanato de bário ($BaTiO_3$), em 1945, foi um marco, considerando que este material foi um dos ferroelétricos mais estudados em todos os tempos. Composições modificadas do $BaTiO_3$ foram estudadas buscando otimizar algumas propriedades piezoelétricas visando aplicações tecnológicas. A piezoeletricidade em niobatos, por outro lado, foi descoberta em 1952¹⁷. Em 1954, aconteceu um importante avanço no estudo dos ferroelétricos com a descoberta de efeitos piezoelétricos em soluções sólidas como o titanato zirconato de chumbo, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)¹⁸.

3. A HISTERESE FERROELÉTRICA

Cristais ferroelétricos, quando submetidos a aplicação de um campo elétrico externo oscilante, apresentam um efeito de histerese entre a polarização e o campo elétrico aplicado. A Figura 3 ilustra uma típica curva de polarização de um material ferroelétrico em

função do campo elétrico aplicado. Histerese significa “voltar atrás” e pela Figura 3 vê-se que o vetor polarização atrasa o vetor campo elétrico. A histerese surge a partir da energia necessária para reverter os dipolos durante cada ciclo de aplicação do campo elétrico e a área delimitada pelo ciclo de histerese representa a energia que é dissipada dentro da amostra quando aquecida.

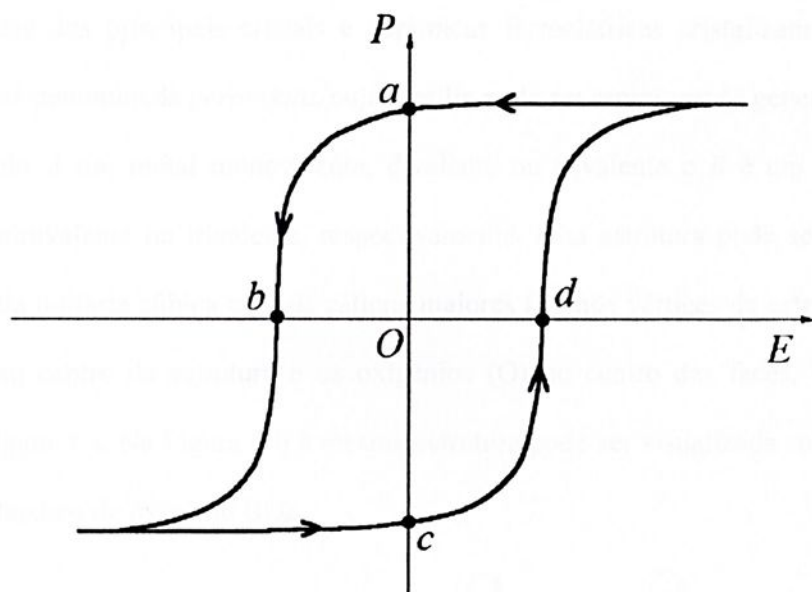


Figura 3: Ciclo de histerese para um cristal ferroelétrico (apenas ilustrativo).

No ciclo de histerese ferroelétrico representado na Figura 3, os pontos a e c são as configurações estáveis para $E = 0$. Quando o campo elétrico é reduzido a zero, parte dos domínios ferroelétricos irão permanecer alinhados na direção positiva ou negativa e o cristal exibirá uma *polarização remanescente* (P_r), representados na Figura 3 pelos segmentos Oa e Oc . A polarização do cristal será destruída aplicando-se um campo elétrico na direção oposta à polarização do cristal. O valor do campo elétrico necessário para que a polarização P seja reduzida a zero chama-se *campo coercitivo* (E_c), representado na Figura 3 pelos pontos b e d . Aumentando-se o módulo do campo elétrico acima de E_c , para valores positivos ou negativos do campo, ocorrerá uma saturação dos domínios ferroelétricos na

direção do campo de tal forma que a polarização tenderá a uma linha paralela ao eixo do campo elétrico. Os valores para os quais a polarização atinge um valor de saturação é denominado de *polarização de saturação* (P_s).

4. A ESTRUTURA PEROVSKITA

Alguns dos principais cristais e cerâmicas ferroelétricas cristalizam em uma estrutura simples denominada *perovskita*, cuja família pode ser representada genericamente por ABO_3 , sendo A um metal monovalente, divalente ou trivalente e B é um elemento pentavalente, tetravalente ou trivalente, respectivamente. Esta estrutura pode ser descrita como uma célula unitária cúbica com os cátions maiores (A) nos vértices da estrutura, e o cátion menor no centro da estrutura e os oxigênios (O) no centro das faces, conforme ilustrado na Figura 4-a. Na Figura 4-b a mesma estrutura pode ser visualizada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6 .

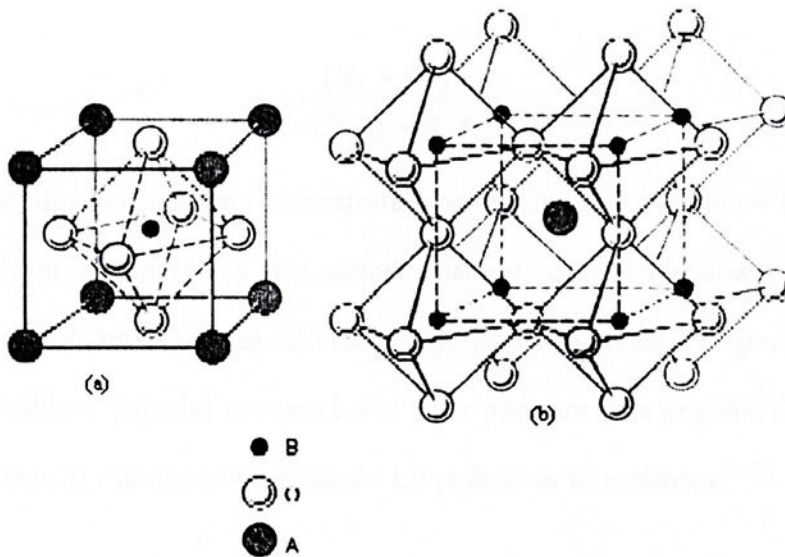


Figura 4: Típica estrutura perovskita ABO_3 acima da temperatura de Curie vista sob o ponto de vista da célula unitária (a) e dos octaedros de oxigênio BO_6 (b).

Usualmente, a célula unitária é representada com os cátions menores nos vértices de um cubo, os cátions maiores no centro da estrutura e os íons de oxigênio nas extremidades. Esta representação é usada em trabalhos científicos, porém tem a desvantagem de requerer muito mais representações para visualizar as posições relacionadas do que em uma célula unitária (Figura 4-a).

A origem do termo *perovskita* deve-se ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3) que originalmente possui o nome perovskita. Esse mineral não é cúbico simples, como se pensava inicialmente. De fato, algumas estruturas consistem de vértices ligados formando um octaedro com um pequeno cátion adicionado ao octaedro e um cátion maior adicionado ao dodecaedro, mesmo assim é considerado como perovskita, ainda que os oxigênios do octaedro são levemente distorcidos. O ânion não precisa ser necessariamente oxigênios; são conhecidos perovskitas de flúor, cloro, carbonos, nitrogênios, hidrogênios e sulfetos^{19,20}.

Uma grande variedade de cátions pode ser substituída na estrutura perovskita. A relação:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_A)} \quad (\text{Equação 1})$$

descreve o fator de tolerância para uma estrutura perovskita ideal quando $t = 1.0$, onde R_A , R_B e R_O indicam o raio iônico dos cátions maiores, cátions menores e dos ânions, respectivamente¹. Na prática, essas estruturas, cujo fator de tolerância é aproximadamente 0.95-1.0, são cúbicas. Aquelas que tem baixo valor possuem uma pequena distorção mas não são ferroelétricas e as que estão acima de 1,0 podem ser ferroelétricas^{21,22}.

5. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A radiação no infravermelho foi descoberta por Herschel em 1800 e por volta de 1900 Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho em grande número de

compostos orgânicos em estados sólidos, líquidos e vapor. Porém, um grande avanço na espectroscopia no infravermelho ocorreu com o desenvolvimento dos instrumentos interferométricos utilizando transformadas de Fourier, em meados da década de 1960.

A espectroscopia no infravermelho é uma importante técnica para se obter informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas. A técnica de infravermelho está baseada em vibrações moleculares, e estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. No caso de moléculas, a região espectral, onde estas transições são observadas, depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (em casos particulares também no infravermelho longínquo). As análises das diferentes regiões espectrais exigem espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados.

5.1. Origem da absorção no infravermelho

A interação de radiação eletromagnética com o movimento vibracional das estruturas moleculares origina o espectro vibracional no infravermelho. A maneira usual de se observar os espectros vibracionais no infravermelho é por absorção, mas é possível observar espectros de emissão²³. Um espectro de infravermelho é obtido pela passagem de radiação por uma amostra e determinando qual a porcentagem de radiação é absorvida pela amostra²⁴.

A absorção no infravermelho ocorre quando a frequência da radiação multiplicada pela constante de Planck tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais. Entretanto, não basta que a frequência da luz coincida com a frequência da vibração para que o fóton seja absorvido. Para haver absorção além dessa coincidência de

freqüências (ou energia), é necessário que haja variação do momento de dipolo elétrico durante essa vibração.

Classicamente, a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devido a variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a freqüência absorvida (ou emitida) idêntica à da oscilação do dipolo²⁴. Assim, desde que o momento de dipolo, ou uma de suas três componentes, possa oscilar com a mesma freqüência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação. O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear e quando a molécula vibra o momento de dipolo pode sofrer variação²⁴.

Tomemos como exemplo uma molécula de CO_2 , onde duas vibrações *stretching* são possíveis, uma simétrica e outra assimétrica, como mostra a Figura 5.

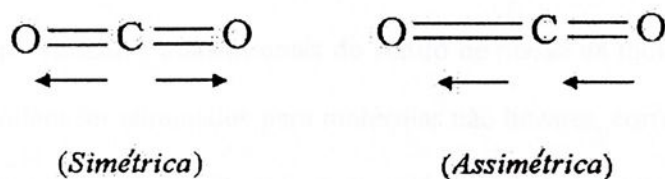


Figura 5: Exemplos de modos de vibrações simétrica e assimétrica na molécula de CO_2 . As setas representam o sentido do deslocamento e não o vetor momento de dipolo elétrico.

O momento de dipolo é um vetor, assim, quando as duas ligações $\text{C}=\text{O}$ estão alongadas simetricamente a resultante do momento de dipolo da molécula é nulo, conseqüentemente, o modo de vibração simétrico não é ativo no infravermelho. Por outro lado quando a vibração é assimétrica, ou seja, nas duas ligações $\text{C}=\text{O}$ os oxigênios movimentam-se no mesmo sentido em relação ao carbono, a molécula passa a ter um

momento de dipolo resultante não nulo, dessa forma a vibração assimétrica é ativa no infravermelho.

5.2. Modelo clássico para o estudo de vibrações moleculares

Uma molécula pode ser vista classicamente como um sistema de massas unidas por molas. Os átomos nas moléculas podem se mover relativamente uns aos outros ou em torno de uma posição de equilíbrio. Os movimentos de pequena amplitude podem ser aproximados e estudados como um movimento harmônico simples.

Cada átomo possui três graus de liberdade (movimentos nas direções x , y ou z) e numa molécula com N átomos haverá $3N$ graus de liberdade. Como nos interessa, no momento, só o estudo de movimentos vibracionais, pode-se descartar três graus de liberdade translacionais, devidos ao movimento em fase de todos os átomos nas direções x , y ou z , ou seja, dos movimentos translacionais do centro de massa da molécula. Mais três graus de liberdade podem ser eliminados para moléculas não lineares, correspondentes aos movimentos rotacionais da molécula. Os $3N - 6$ graus de liberdade restantes correspondem a movimentos vibracionais, ou seja, poderemos esperar $3N - 6$ modos vibracionais fundamentais.

Se não houver modos degenerados haverá, portanto $3N - 6$ frequências fundamentais, caso contrário, o número de frequências observadas será menor do que $3N - 6$. No caso de moléculas lineares haverá somente dois graus de liberdade rotacional, pois considerando os núcleos como pontuais não ocorrerá rotação no eixo da molécula e teríamos $3N - 5$ graus de liberdade vibracionais¹⁸.

Tomemos como exemplo um cristal de BaTiO_3 contendo N unidades de células, cada uma com cinco átomos, portanto, com $15N$ graus de liberdade. Destes $15N$ modos, há $3N$ graus de liberdade relacionados aos movimentos de translação e $3N$ movimentos de



rotação da célula unitária. Os restantes, $9N$, estão associados com os graus de liberdade vibracionais.

No tratamento da vibração da rede, é mostrado que cada modo normal de vibração da célula unitária corresponde a N modos normais do cristal, o comprimento de onda associado com as vibrações da rede determina o deslocamento de fase entre as células adjacentes. No caso de vibrações opticamente ativas, a fase da rede de vibração deve coincidir com a onda eletromagnética excitante. Desde que as dimensões da célula unitária sejam extremamente pequenas quando comparadas com o comprimento de onda do infravermelho excitante, o deslocamento de fase entre as células vizinhas é desprezível e todos os átomos equivalentes na rede podem ser considerados vibrando em fase. Uma análise das frequências vibracionais da célula unitária fornecerá informações equivalentes para uma rede completa²⁵.

As nove vibrações das células unitárias estão classificadas por divisões, ou seja, 3 vibrações do Ba contra o grupo TiO_3 , e 6 vibrações internas do TiO_3 . As interações entre movimentos dependem, sobretudo das massas e forças restauradoras nas vibrações dos átomos. As vibrações do Ba- TiO_3 são tratadas considerando o grupo TiO_3 como um único átomo situado na posição Ti. Nesta fase cúbica, existem três eixos equivalentes ocorrendo uma vibração triplamente degenerada²⁵.

Outros dois conceitos são também usados para explicar a frequência dos modos de vibração. A força de ligação entre os átomos pode ser caracterizada por uma constante, designada constante de força (k) e a massa reduzida (μ) fornecem um proveitoso caminho simplificando nossos cálculos pela combinação das massas atômicas individuais.

O modelo mais simples para o estudo das vibrações de uma molécula é o de massas pontuais (correspondentes aos núcleos atômicos) ligadas por molas com massa desprezível (correspondente às ligações químicas). Consideremos uma partícula, de massa m , ligada a



uma parede rígida (massa infinita) por uma mola cuja constante de força k , como mostra a Figura 6.

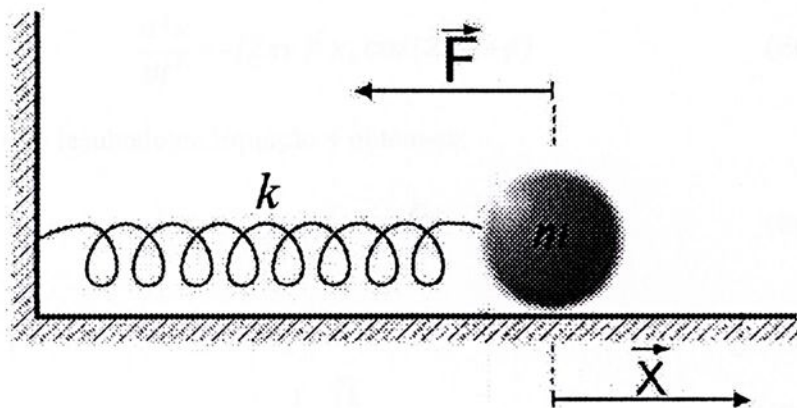


Figura 6: Representação clássica para o estudo de vibrações moleculares. O sistema apresentado na figura é um oscilador harmônico simples.

Para um pequeno deslocamento da partícula de massa m , em relação à posição de equilíbrio, haverá uma força de restauração que obedece à lei de Hooke:

$$\vec{F} = -k\vec{x} \quad (\text{Equação 2})$$

onde x é o deslocamento sofrido e o sinal “-“ indica que a força é oposta ao deslocamento, ou seja, que a força é restauradora. Considerando que o movimento ocorre ao longo de uma única direção, a notação vetorial pode ser suprimida. Aplicando-se a segunda lei de Newton:

$$F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (\text{Equação 3})$$

A Equação 2 pode ser reescrita na forma da seguinte equação diferencial:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \quad (\text{Equação 4})$$

A Equação 4 descreve o modelo de um oscilador harmônico, cuja solução é do tipo:

$$x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (\text{Equação 5})$$

onde x_0 é a amplitude, ν é a frequência e ϕ a fase. Tomando a segunda derivada em relação ao tempo, na Equação 5, chega-se a:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -(2\pi\nu)^2 x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (\text{Equação 6})$$

Substituindo-se este resultado na Equação 4 obtém-se:

$$-(2\pi\nu)^2 x = -\frac{k}{m} x \quad (\text{Equação 7})$$

resultando em:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{Equação 8})$$

A Equação 8 é a frequência de oscilação da massa m no oscilador da Figura 7. Essa frequência depende exclusivamente da constante de mola k e da massa m .

Seja, agora, o modelo de uma molécula diatômica constituída por duas massas pontuais m_1 e m_2 ligadas por uma mola de constante de força k como ilustra a Figura 7.

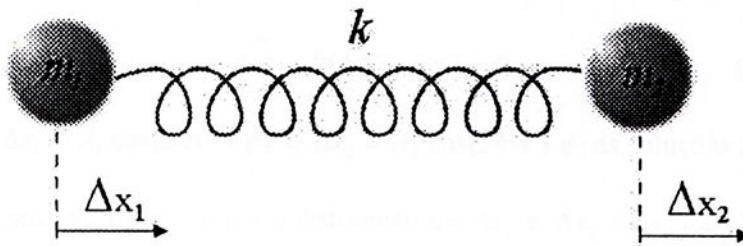


Figura 7: Representação de um oscilador harmônico para uma molécula diatômica.

Interessa-nos os pequenos deslocamentos dos núcleos durante a vibração, melhor descritos em coordenadas cartesianas de deslocamento. Elas representam as variações das coordenadas cartesianas com o movimento (Δx , Δy , Δz) e não devem ser confundidas com as coordenadas cartesianas das posições de equilíbrio dos núcleos (x , y , z).

Designado por Δx_1 e Δx_2 os deslocamentos das massas m_1 e m_2 , respectivamente, as expressões para a energia cinética e o potencial ficam:

$$T = \frac{1}{2}(m_1 \dot{\Delta x}_1^2 + m_2 \dot{\Delta x}_2^2) \quad \text{(Equação 9)}$$

e

$$V = \frac{1}{2}k(\Delta x_2 - \Delta x_1)^2 \quad \text{(Equação 10)}$$

A equação de Lagrange deve ser escrita para cada partícula:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \dot{\Delta x}_1} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_1} = 0 \quad \text{(Equação 11)}$$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \dot{\Delta x}_2} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_2} = 0 \quad \text{(Equação 12)}$$

Derivando as Equações 9 e 10 e substituindo em 11 e 12, temos:

$$m_1 \ddot{\Delta x}_1 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad \text{(Equação 13)}$$

$$m_2 \ddot{\Delta x}_2 + k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad \text{(Equação 14)}$$

Supondo $\Delta x_1 = A_1 \cos(2\pi\nu t + \phi)$ e $\Delta x_2 = A_2 \cos(2\pi\nu t + \phi)$ as soluções deste sistema de equações diferenciais, obtemos por substituição de Δx_1 e Δx_2 e as suas derivadas nas Equações 13 e 14:

$$-4\pi^2\nu^2 m_1 A_1 - k(A_2 - A_1) = 0 \quad \text{(Equação 15)}$$

$$-4\pi^2\nu^2 m_2 A_2 + k(A_2 - A_1) = 0 \quad \text{(Equação 16)}$$

Reordenando as equações acima segundo as amplitudes, as mesmas podem ser reescritas na forma:

$$(-4\pi^2\nu^2 m_1 + k)A_1 - kA_2 = 0 \quad \text{(Equação 17)}$$

$$(-4\pi^2\nu^2 m_2 + k)A_2 - kA_1 = 0 \quad \text{(Equação 18)}$$

Para que este sistema de equações lineares homogêneas tenha solução, além da trivial $A_1 = A_2 = 0$, é necessário que o determinante dos coeficientes das amplitudes seja igual a zero:

$$\begin{vmatrix} -4\pi^2\nu^2 m_1 + k & -k \\ -k & -4\pi^2\nu^2 m_2 + k \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{Equação 19})$$

Resolvendo-se o determinante acima, chega-se à chamada *equação secular*:

$$(4\pi^2\nu^2)^2 [4\pi^2\nu^2 m_1 m_2 - (m_1 + m_2)k] = 0 \quad (\text{Equação 20})$$

Cujas raízes são:

$$\nu' = 0 \quad \text{e} \quad \nu'' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Equação 21})$$

onde $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ é a *massa reduzida* do sistema.

As raízes obtidas na Equação 21 têm significados distintos. Substituindo-se nas equações 17 e 18 o valor da primeira raiz ($\nu' = 0$) resulta: $kA_1 = kA_2$, ou $A_1 = A_2$, ou ainda, $\Delta x_1 = \Delta x_2$, que é um movimento de translação. Para a segunda raiz (ν''), substituindo este valor nas equações 17 e 18:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{k}{\mu} m_1 + k \right] A_1 - kA_2 &= 0 \\ -kA_1 + \left[-\frac{k}{\mu} m_2 + k \right] A_2 &= 0 \end{aligned} \quad (\text{Equação 22})$$

Resolvendo o sistema de equações acima: $-(k/\mu)(m_1 A_1 + m_2 A_2) = 0$, ou $m_1 A_1 = -m_2 A_2$, ou $A_1 / A_2 = -m_2 / m_1$, que corresponde a $\Delta x_1 / \Delta x_2 = -m_2 / m_1$. Lembrando que as coordenadas cartesianas de deslocamento representam os deslocamentos em relação à posição de equilíbrio de cada átomo, isto significa que as massas se deslocam em direções opostas, ou seja, em oposição de fases. Com base nesses resultados pode-se conhecer a natureza das vibrações nos sistemas moleculares.

5.3. Modos normais de vibração na estrutura perovskita

O PZT é uma solução sólida $\text{PbTiO}_3 + \text{PbZrO}_3$ formada por uma seqüência de reações $\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{PbTiO}_3$ e em seguida pela reação $\text{PbO} + \text{PbTiO}_3 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Pb}_{(\text{ss})} + \text{PbTiO}_3 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ^{26,27} por reação em estado sólido. O PZT apresenta uma estrutura perovskita de diferentes fases dependendo da razão Zr/Ti e da temperatura. As vibrações no infravermelho para a família dos titanatos, que incluem perovskitas clássicas como o BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 e o PbZrO_3 , podem ser explicados com base nas vibrações do octaedro TiO_6 ^{25,28,29}. Nestas estruturas, o octaedro TiO_6 apresenta dois modos normais de vibração distintos: ν_1 -*stretching*, em alta frequência e ν_2 -*bending*, em baixa frequência.

No desenvolvimento deste trabalho, as vibrações da estrutura perovskita ABO_3 do PZT são à base do nosso estudo, pois a técnica de espectroscopia no infravermelho está baseada nos modos normais de vibrações dos octaedros BO_6 . Particularmente nos interessa as vibrações do octaedro TiO_6 e ZrO_6 , pelo fato de serem as vibrações ativas no infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}).

A Figura 8 ilustra os modos normais de vibrações, ativos no infravermelho, considerando um octaedro TiO_6 , estudados inicialmente por J.T. Last²⁵. As vibrações neste octaedro serão analisadas considerando um eixo vertical formando a ligação Ti-O , com dois átomos de oxigênio (O_I) ao longo da cadeia formada por quatro átomos de oxigênio (O_{II}) em um plano intermediário e perpendicular ao eixo vertical. O modo de vibração ν_1 -*stretching* deve-se à mudança do comprimento da ligação do Ti-O enquanto o modo ν_2 -*bending* ocorre devido à variação dos ângulos entre as ligações $\text{O}_{II}\text{-Ti-O}_I$. Em ambas as vibrações as magnitudes relativas são deslocadas dependendo das constantes de força e das massas relativas dos átomos. A nomenclatura aqui adotada será ligeiramente modificada, como será apresentado adiante na seção 6.3, visando envolver os demais modos de vibração presentes.

No trabalho de Last²⁵, para os diferentes titanatos investigados, as bandas de absorção no infravermelho foram observadas próximas entre 500 e 600 cm⁻¹, para ν_1 -*stretching*, e entre 350 e 400cm⁻¹, para o modo ν_2 -*bending*.

Segundo Last²⁵, duas constantes de força podem ser associadas ao octaedro BO₆, de tal forma que a energia potencial U pode ser escrita da seguinte forma:

$$U = \frac{1}{2} \sum k_s q_s^2 + \frac{1}{2} \sum k_b q_b^2 \quad (\text{Equação 23})$$

Onde $q_s = \Delta zTi - \Delta zO_I$ e $q_b = \Delta zTi - \Delta zO_{II}$, e z é a coordenada atômica na direção Ti - O_I, e k_s e k_b , são as correspondentes constantes de força. O uso desta função potencial resulta no tratamento das vibrações do grupo TiO₃ separadamente das vibrações Ba-(TiO₃). Esta aproximação é justificada no presente caso, desde que, pequenas interações ocorram entre esses dois conjuntos de vibrações. Resolvendo a Equação 23, as constantes de força k_s e k_b para as vibrações normais são tais que:

$$\begin{vmatrix} (\mu_0 + \mu_1)(2k_s) - \lambda & -\mu_0(4k_b) \\ -\mu_0(2k_s) & (\mu_0 + \mu_2)(4k_b) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{Equação 24})$$

Onde μ_0 , μ_1 e μ_2 são as massas recíprocas do Ti, O_I, O_{II}, respectivamente, e $\lambda = (2\pi\nu)^2$.

Chamando $A = \mu_0 + \mu_1$, $B = \mu_0 + \mu_2$, $D = \mu_0 \mu_1 + \mu_0 \mu_2 + \mu_1 \mu_2$ e considerando as duas

frequências observadas $\frac{\lambda_1^{\frac{1}{2}}}{2\pi}$ e $\frac{\lambda_2^{\frac{1}{2}}}{2\pi}$, obtemos:

$$k_s = \left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{4A} \right) \left[1 + \left(1 - \frac{4BA}{D} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 + \lambda_2)} \right)^{\frac{1}{2}} \right]; \quad (\text{Equação 25})$$

$$k_b = \left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{8B} \right) \left[1 - \left(1 - \frac{4BA}{D} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 + \lambda_2)} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\text{Equação 26})$$

As vibrações ν_2 -*bending* (O_{II} -Ti- O_I e O_{II} -Zr- O_I) estão abaixo de 400 cm^{-1} e não serão consideradas na discussão do presente trabalho por estarem fora do limite de operação do equipamento utilizado. Por esta razão não foram feitos os cálculos para determinar as constantes de força k_s e k_b , mas foram determinadas anteriormente por J.P. Last²⁵. Portanto, neste trabalho os estudos foram centrados no modo vibracional ν_1 -*stretching*.

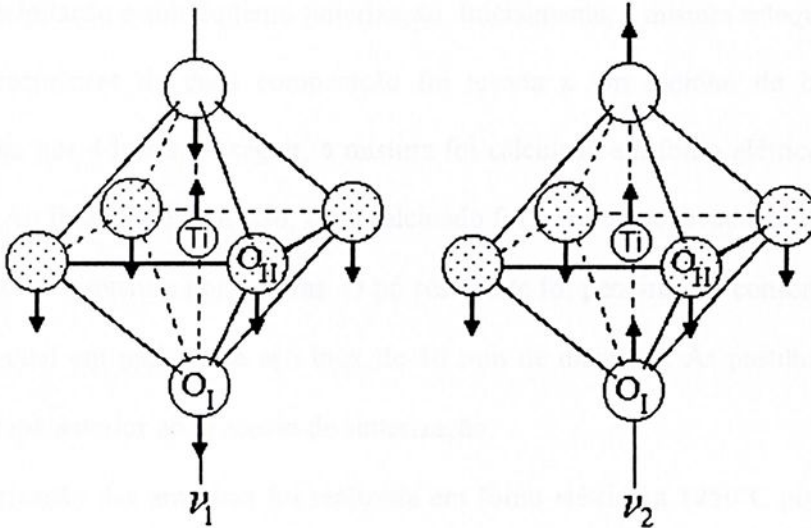


Figura 8: Vibrações normais ativas no infravermelho de um octaedro TiO_6 ; ν_1 -*stretching* alta frequência; ν_2 -*bending* baixa frequência.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1. Síntese e preparação das amostras

Neste trabalho foram estudadas cerâmicas de PZT com as seguintes composições: $PbZr_{0,50}Ti_{0,50}O_3$ (PZT50), $PbZr_{0,51}Ti_{0,49}O_3$ (PZT49), $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$ (PZT48) e $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ (PZT47), composições essas localizadas no MPB. As composições estudadas neste trabalho foram preparadas no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e fazem parte de

uma cooperação estabelecida com o Grupo Vidros e Cerâmicas da UNESP – câmpus de Ilha Solteira.

A síntese das cerâmicas de PZT constitui a etapa inicial na obtenção das amostras. Os óxidos utilizados para a síntese foram o óxido de chumbo (PbO Aldrich 99,9%), óxido de zircônio (ZrO₂ Tam 99,6%) e óxido de titânio (TiO₂ Vetec 99,8%) e o método utilizado foi o da co-precipitação e subsequente sinterização. Inicialmente, a mistura estequiométrica dos óxidos precursores de cada composição foi levada a um moinho de bolas para homogeneização por 4 horas. A seguir, a mistura foi calcinada em forno elétrico a 850°C por 2,5 horas. Ao final deste processo, o pó calcinado foi novamente levado ao moinho de bolas para uma nova mistura por 4 horas. O pó resultante foi peneirado e conformado por prensagem uniaxial em moldes de aço inox de 10 mm de diâmetro. As pastilhas obtidas constituem a etapa anterior ao processo de sinterização.

A sinterização das amostras foi realizada em forno elétrico a 1250°C por 4 horas, em cadinho selado de alta alumina contendo as pastilhas de PZT em meio a um excesso de PbZrO₃, como fonte de chumbo para compensar a volatilização de Pb, que geralmente ocorre durante o processo de sinterização. As cerâmicas obtidas apresentaram boa homogeneidade e densidade de 97% do valor teórico, medidas a partir do método de Arquimedes.

As caracterizações por IR foram realizadas em pastilhas de KBr no modo transmissão, para as diferentes composições. Para a preparação das pastilhas, inicialmente misturou-se em um almofariz 1 mg de PZT para cada 500 mg de KBr. A seguir, a mistura foi moldada em uma prensa uniaxial para a obtenção da pastilha a ser utilizada na caracterização. Para assegurar a baixa umidade nas pastilhas, as mesmas foram mantidas em estufa a 100°C por 2 horas, antes de serem transportadas para o criostato de medida.



6.2. Medidas de espectroscopia no infravermelho

Usando as pastilhas PZT+KBr, para as amostras PZT50, PZT49, PZT48 e PZT47, medidas de espectroscopia no infravermelho foram realizadas para diferentes temperaturas, utilizando-se um espectrômetro Nexus 670 FT-IR da Nicolet, com 64 varreduras, e resolução de 2 cm^{-1} no intervalo de 400 a 2000 cm^{-1} .

Para os estudos em baixa temperatura, cada disco de KBr foi montado em um criostato, com janelas de KBr, refrigerado com nitrogênio líquido. A temperatura foi controlada manualmente com uma precisão estimada de $\pm 2\text{ K}$. As caracterizações foram realizadas entre 89 e 450 K. Para certificar a homogeneidade da temperatura das pastilhas, e consequentemente a temperatura do PZT, cada espectro foi coletado após 1 h da temperatura estabilizada. Os espectros obtidos foram posteriormente ajustados com o auxílio de programas computacionais, como será detalhado na seção seguinte.

6.3. Aspectos teóricos para ajustes dos dados experimentais

Os octaedros TiO_6 apresentam quatro modos distintos de vibração: ν_1 -*stretching* observado em altas frequências, e os modos ν_2 -*torsion*, ν_3 -*bending* e ν_4 -*cation-(TiO₃)* observados em frequências mais baixas²⁹. Ao contrário do que mencionado anteriormente, onde foram considerados apenas os modos ν_1 -*stretching* e ν_2 -*bending*, esses são os modos possíveis de vibração dos octaedros TiO_6 . Considerando o intervalo de frequências estudado no presente trabalho, o octaedro TiO_6 apresenta os modos de vibração ν_1 -*stretching* (alta frequência) e ν_3 -*bending* (baixa frequência)²⁵. Os estudos deste projeto se detiveram na análise do comportamento do modo ν_1 -*stretching* (Ti-O e Zr-O), conforme será esclarecido logo adiante.



A Figura 9 ilustra os espectros no infravermelho para o PbZrO_3 (PZ), PbTiO_3 (PT) e $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ (PZT50). Os espectros para o PZ e o PT foram coletados da literatura³⁰ enquanto o espectro do PZT50 foi obtido a partir de uma das amostras estudadas neste trabalho.

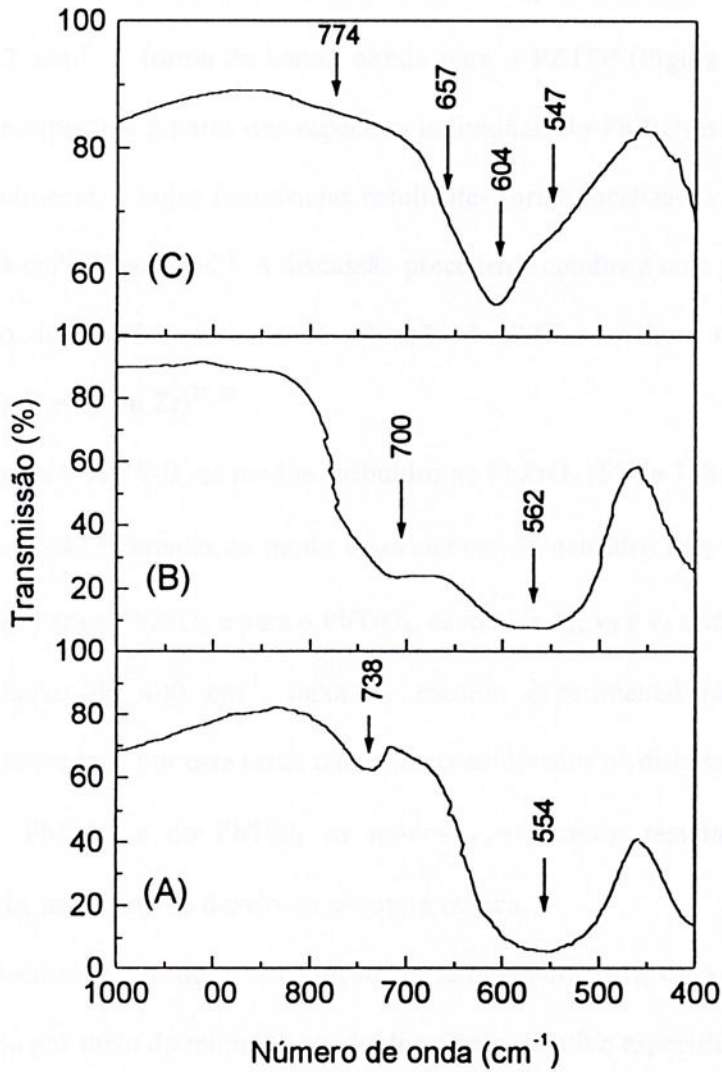


Figura 9: Espectro no infravermelho coletado à temperatura ambiente para o (A) PbZrO_3 ³⁰, (B) PbTiO_3 ³⁰ e (C) $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ [estudado neste trabalho].

Na Figura 9, duas bandas de absorção estão presentes para o PbZrO_3 (Figura 9-A) no intervalo de frequências medido. A absorção observada a alta frequência apresenta um

centro em torno de 738 cm^{-1} enquanto a absorção observada a baixa frequência estende-se de 716 cm^{-1} a 460 cm^{-1} , com centro em 554 cm^{-1} . Por outro lado, o PbTiO_3 (Figura 9-B) apresenta uma banda larga com centro em 562 cm^{-1} e um ombro em torno de 700 cm^{-1} . Na Figura 9, o espectro no infravermelho para o PZT50 ilustra uma banda larga que estende de 870 cm^{-1} a 452 cm^{-1} , apresentando uma máxima absorção em torno de 604 cm^{-1} e um ombro em 547 cm^{-1} . A forma da banda obtida para o PZT50 (Figura 9-C) sugere uma composição de espectros a partir dos espectros individuais do PbTiO_3 e do PbZrO_3 , como proposto inicialmente, e cujas frequências resultantes foram localizadas em torno de 547, 604, 657 e 774 cm^{-1} (Figura 9-C). A discussão precedente conduz a uma generalização para a interpretação dos modos normais de vibração do PZT com base nas vibrações dos octaedros BO_6 ($B = \text{Ti}$ ou Zr)^{25,28}.

Nas Figura 9-A e 9-B, os modos atribuídos ao PbZrO_3 (554 e 738 cm^{-1}) e ao PbTiO_3 (562 e 700 cm^{-1}) são referentes ao modo ν_1 -*stretching* no octaedro BO_6 ($B = \text{Ti}$ ou Zr) da estrutura ABO_3 . Para o PbZrO_3 e para o PbTiO_3 , os modos ν_2 , ν_3 e ν_4 estão localizados para frequências abaixo de 400 cm^{-1} , faixa de medida experimental não disponível no equipamento utilizado, e por essa razão não serão considerados na discussão dos resultados. No caso do PbZrO_3 e do PbTiO_3 os modos ν_1 -*stretching* resultam da quebra de degenerescência, associada ao desvio da estrutura cúbica.

Os espectros IR, obtidos em função da temperatura para cada amostra de PZT, foram ajustados por meio de mínimos quadrados com o objetivo específico de monitorar os deslocamentos nas frequências dos diferentes modos de absorção em função da temperatura. Nos ajustes teóricos, as absorções associadas aos diferentes modos foram representadas por curvas *lorentzianas*. Cada modo de absorção nos espectros IR foi representado por uma *lorentziana* isoladamente. A composição dessas curvas deve reproduzir o espectro experimental, coletado no regime isotérmico, para uma dada amostra.

O número de lorentzianas a utilizar deverá estar associado aos modos ativos na região do infravermelho investigada.

Considerando as amostras de PZT, a utilização de dois pares de lorentzianas (conforme ilustrado na Figura 10 para dados experimentais obtidos para o $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$) para os ajustes dos espectros experimentais deverá respeitar a existência dos modos ν_1 -*stretching* para os octaedros TiO_6 e ZrO_6 . As discontinuidades nos modos de vibração em função da temperatura, provenientes dos ajustes teóricos sobre os dados experimentais, permitiram inferir sobre as transições de fases estruturais investigadas.

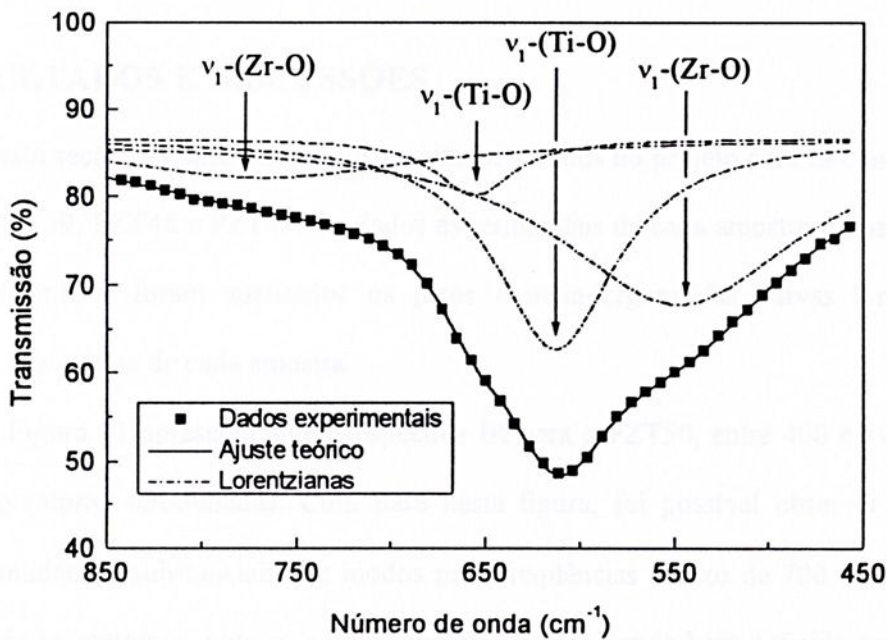


Figura 10: Espectro no infravermelho de uma amostra de $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ (PZT50) medido à temperatura ambiente (pontos). As curvas *lorentzianas* que estão indicadas na figura (linhas tracejadas) foram utilizadas nos ajustes teóricos (curva cheia) dos dados experimentais.

A discussão precedente foi centrada nas vibrações do grupo BO_3 , que consiste de um átomo central (Zr ou Ti no PZT) em um octaedro com seis átomos de oxigênio nos vértices. Sob o ponto de vista da representação de teoria de grupo este octaedro possui

simetria O_h . Para a simetria cúbica, o grupo pontual O_h apresenta uma espécie F_{1u} , e dessa forma, uma estrutura de banda triplamente degenerada é esperada, considerando que existam na rede cúbica três eixos equivalentes. Quando a fase cúbica transforma-se na fase tetragonal, esta passa a apresentar grupo pontual C_{4v} e espécies E e A_1 com a tripla degenerescência parcialmente removida. Dessa forma, para a fase tetragonal, espera-se uma dupla estrutura de banda. Finalmente, as espécies E e A_1 transforma-se nas espécies A' e A'' quando a simetria muda de tetragonal para monoclinica³¹. Portanto, uma dupla estrutura de banda parcialmente degenerada também é esperada para a fase monoclinica.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos no projeto para as composições PZT50, PZT49, PZT48 e PZT47. Os dados experimentais de cada amostra foram tratados individualmente e foram analisados os picos e meia-largura das curvas lorentzianas utilizadas nos ajustes de cada amostra.

A Figura 11 apresenta alguns espectros IR para o PZT50, entre 400 e 1000 cm^{-1} , para temperaturas selecionadas. Com base nesta figura, foi possível observar que não ocorrem mudanças substanciais nos modos para frequências abaixo de 700 cm^{-1} . Com o aumento da temperatura, nota-se o aparecimento de uma banda bem definida com centro em 801 cm^{-1} . O aparecimento dessa banda provavelmente está associado à transição de fase estrutural *monoclinica* \rightarrow *tetragonal* do PZT 50. Entretanto, a temperatura para a qual a transição ocorre não é possível determinar com precisão a partir da Figura 11.

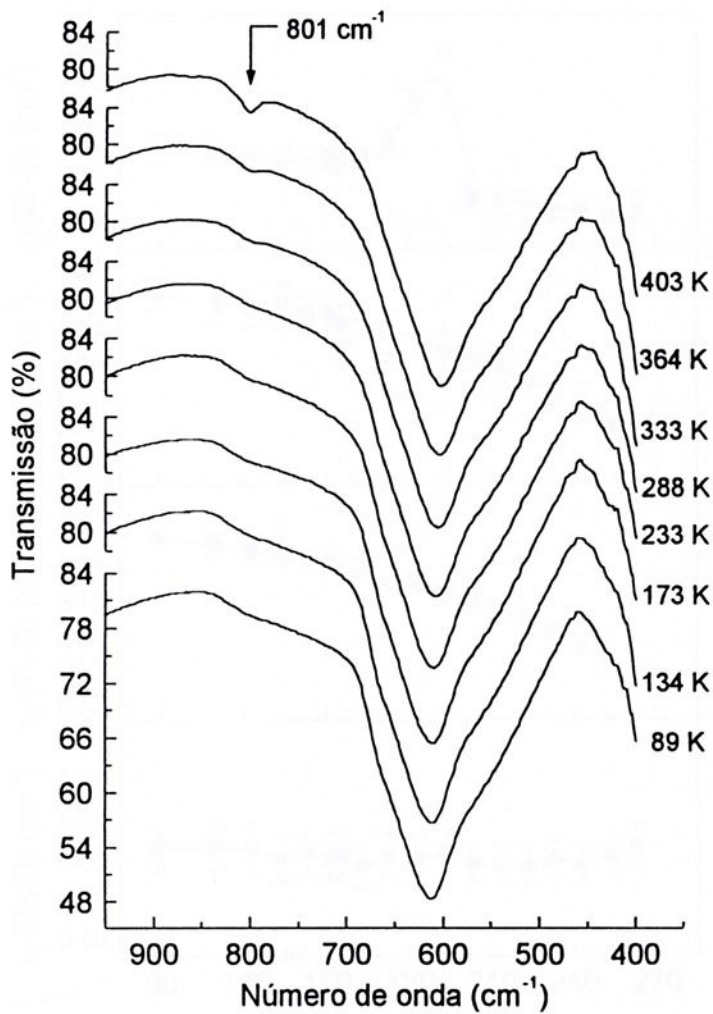


Figura 11: Espectros IR para a amostra PZT50, em função da temperatura. A banda em torno de 801 cm^{-1} refere-se ao modo de alta frequência $\nu_1(\text{Zr-O})$ na estrutura ABO_3 do PZT.

A Figura 12 apresenta o comportamento dos modos $\nu_1(\text{Zr-O})$ e $\nu_1(\text{Ti-O})$ para o PZT50 em função da temperatura. Os dados apresentados na Figura 12 são resultados dos ajustes computacionais discutidos anteriormente. As barras de erro indicadas na figura foram determinadas com base nos valores de χ -quadrado obtidos a partir dos ajustes.

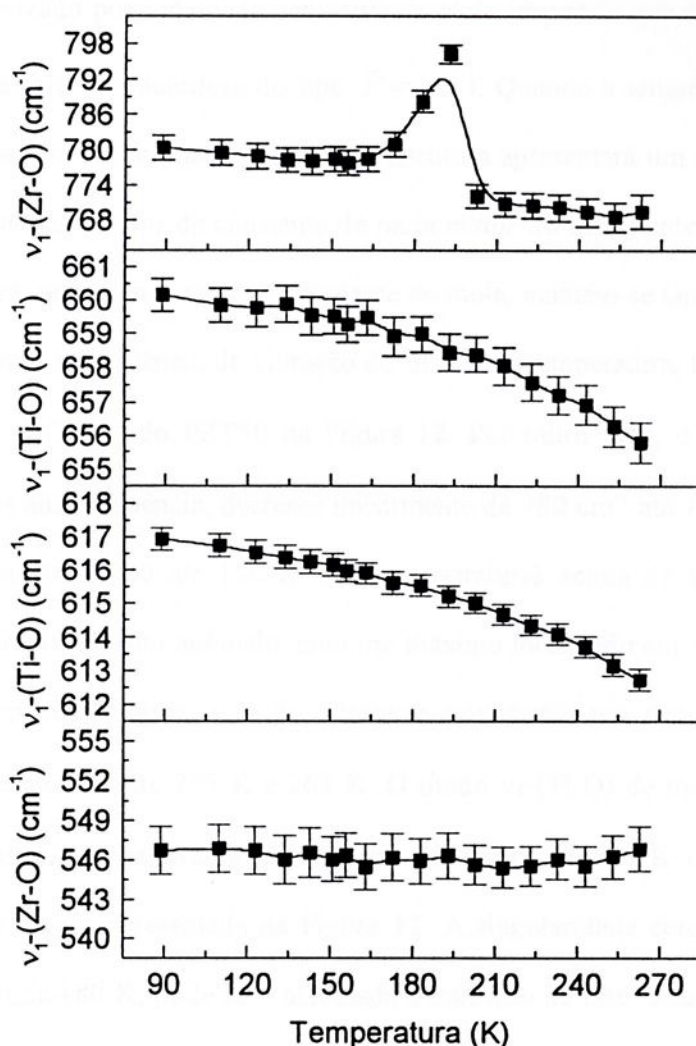


Figura 12: Comportamento dos modos $\nu_1(\text{Zr-O})$ e $\nu_1(\text{Ti-O})$ na estrutura ABO_3 do PZT50 em função da temperatura.

Como observado na Figura 12, quando a temperatura aumenta o modo $\nu_1(\text{Zr-O})$, localizado em 546 cm^{-1} , permanece praticamente inalterado enquanto ambos os modos $\nu_1(\text{Ti-O})$ decrescem linearmente a partir de 617 cm^{-1} e 660 cm^{-1} . O decréscimo observado nos modos intermediários $\nu_1(\text{Ti-O})$, em função do aumento da temperatura, pode ser explicado em função do inverso da separação interatômica dos átomos, se considerarmos que não ocorram transições estruturais de fase no intervalo de temperatura considerado. A questão pode assim ser resumida: para uma dada temperatura a estrutura apresenta um modo de

vibração caracterizado por uma dada *constante de mola* (supondo que as interações sejam regidas por uma força restauradora do tipo $\vec{F} = -k\vec{x}$). Quando a temperatura aumenta, a distância relativa entre os átomos aumenta e a estrutura apresentará um modo de vibração caracterizado por outro valor de constante de mola *maior* do que o anterior. Mantendo-se uma relação linear entre temperatura e constante de mola, mantém-se também uma relação de linearidade entre a frequência de vibração do modo e a temperatura, tal qual observado para os modos $\nu_1(\text{Ti-O})$ do PZT50 na Figura 12. Por outro lado, o modo $\nu_1(\text{Zr-O})$, localizado a mais alta frequência, decresce linearmente de 780 cm^{-1} até 778 cm^{-1} quando a temperatura aumenta de 89 até 156 K. Para temperaturas acima de 156 K este modo apresenta um comportamento anômalo, com um máximo localizado em 796 cm^{-1} para 193 K. A partir dessa temperatura o modo apresenta novamente um decréscimo linear em função da temperatura, entre 203 K e 263 K. O modo $\nu_1(\text{Ti-O})$ de mais alta frequência também apresenta um comportamento anômalo em torno de 180 K mas a anomalia é imperceptível na escala apresentada na Figura 12. A singularidade constatada para esses modos, em torno de 180 K, pode ser associada à transição de fase estrutural *monoclínica* \rightarrow *tetragonal* para o PZT50, que em princípio, pode ser associada a pequenas distorções entre as células unitárias da fase monoclínica e tetragonal durante a transição. Os resultados obtidos para esta amostra foram publicados no artigo “*Infrared studies of the monoclinic-tetragonal phase transition in Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics*”³², cuja cópia encontra-se no Anexo I.

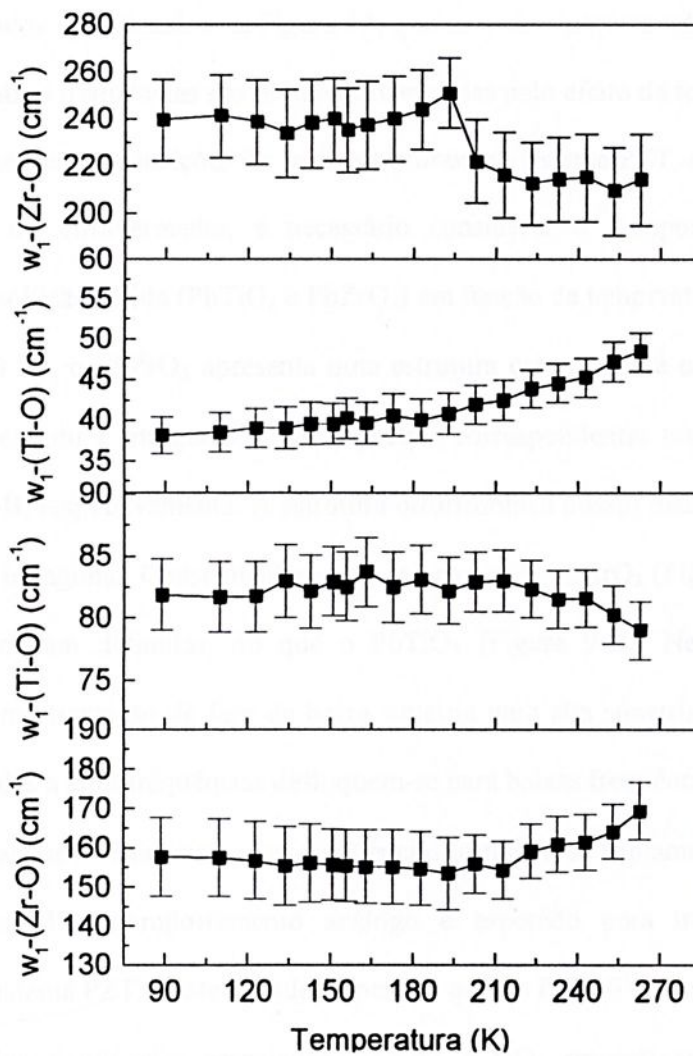


Figura 13: Comportamento das meias-larguras (w) em função da temperatura, obtidas a partir das curvas lorentzianas usadas nos ajustes dos espectros IR do PZT50.

A Figura 13 apresenta o comportamento das meias-larguras (w) em função da temperatura associadas às curvas lorentzianas usadas para o ajuste dos dados referentes ao PZT50, um complemento aos dados apresentados na Figura 12. A transição estrutural *monoclinica* \rightarrow *tetragonal* também foi evidenciada na Figura 13, observando-se a descontinuidade da meia-largura para o modo localizado a mais alta frequência. Considerando o erro envolvido nos ajustes dos dados experimentais, pode-se afirmar, com

base nos resultados apresentados na Figura 13, que as meias-larguras referentes aos modos localizados a baixas frequências são pouco influenciadas pelo efeito da temperatura.

Para entender as transições de fases estruturais no sistema PZT, estudadas aqui por espectroscopia no infravermelho, é necessário considerar o comportamento de cada constituinte da solução sólida (PbTiO_3 e PbZrO_3) em função da temperatura. A temperatura ambiente (~ 300 K), o PbZrO_3 apresenta uma estrutura ortorrômbica enquanto o PbTiO_3 apresenta uma estrutura tetragonal, cujos espectros correspondentes foram mostrados nas Figura 9-A e 9-B, respectivamente. A estrutura ortorrômbica possui mais baixa simetria do que a estrutura tetragonal. Conseqüentemente, as bandas do PbZrO_3 (Figura 9-A) são mais separadas, mais bem definidas, do que o PbTiO_3 (Figura 9-B). Nesses constituintes, considerando uma transição de fase de baixa simetria para alta simetria, espera-se que as bandas localizadas a altas frequências desloquem-se para baixas frequências, superpondo-se essa com aquelas localizadas em baixas frequências tornando-se triplamente degenerada na estrutura cúbica. Um comportamento análogo é esperado para transições de fases estruturais no sistema PZT. Neste sentido, espera-se que no PZT50 aqui estudado as bandas localizadas a altas frequências, associadas aos ZrO_6 e TiO_6 , respectivamente em torno de 780 cm^{-1} e 660 cm^{-1} , como observado na Fig. 12, desloquem para baixas frequências quando a transição *monoclínica* \rightarrow *tetragonal* ocorrer. Esses deslocamentos foram claramente observados no modo $\nu_1(\text{Zr-O})$ e fracamente observado no modo $\nu_1(\text{Ti-O})$, ambos localizados a altas frequências (Figura 12). Em contrapartida, nenhum comportamento anômalo foi observado em função da temperatura para os modos $\nu_1(\text{Zr-O})$ e $\nu_1(\text{Ti-O})$ a baixas frequências. Portanto, as anomalias observadas nos modos vibracionais do PZT50 em função da temperatura são causados pela transição *monoclínica* \rightarrow *tetragonal* do PZT.

A Figura 14 apresenta uma seleção de espectros no infravermelho para o PZT49, em função da temperatura, analogamente ao estudo descrito anteriormente para o PZT50.

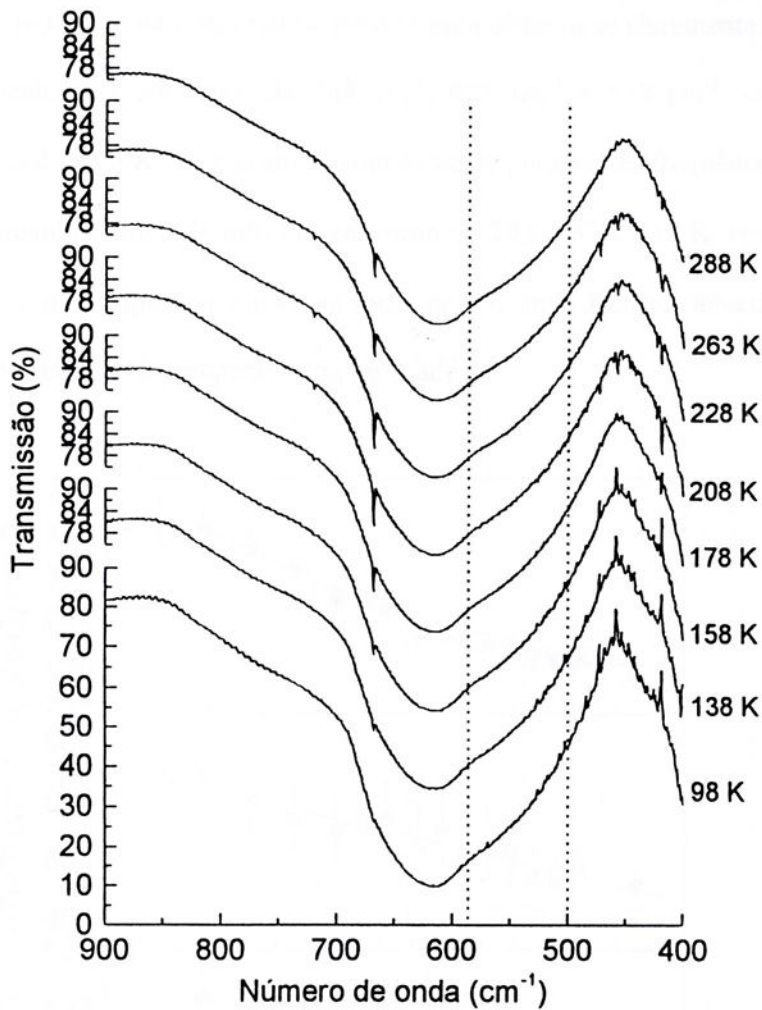


Figura 14: Espectros IR para a amostra PZT49, em função da temperatura. As regiões indicadas na figura referem-se aos possíveis modos associados a transições de fases estruturais.

Nesta figura observa-se que o efeito da temperatura sobre a forma dos espectros não foi tão pronunciado como aquele observado nos espectros do PZT50. Na Figura 14 está indicada a região onde alguma distorção nos espectros pode ser observada sutilmente, que

poderá ser detalhada a partir de uma análise minuciosa dos modos vibracionais em função da temperatura para esta amostra, como apresentado a seguir.

A Figura 15 ilustra o comportamento dos modos vibracionais $\nu_1(\text{Zr-O})$ e $\nu_1(\text{Ti-O})$ para o PZT49 em função da temperatura. Nesta figura observa-se claramente que os modos vibracionais localizados em torno de 784 cm^{-1} , 622 cm^{-1} e 532 cm^{-1} , considerando a temperatura inicial de 98 K, decrescem acentuadamente para baixas frequências entre 209 e 255 K, apresentando pontos de inflexão em torno de 203, 233 e 237 K, respectivamente. Por outro lado, o modo que tem início em torno de 661 cm^{-1} decresce linearmente até 659 cm^{-1} no mesmo intervalo de temperatura investigado.

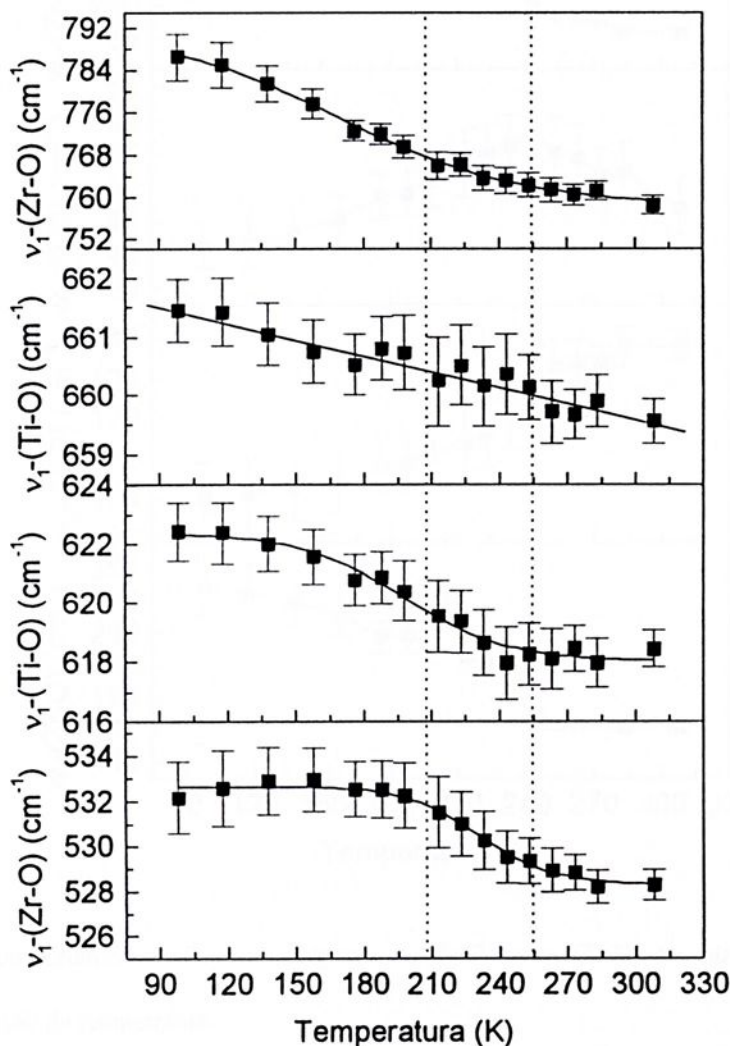


Figura 15: Comportamento dos modos $\nu_1(\text{Zr-O})$ e $\nu_1(\text{Ti-O})$ na estrutura ABO_3 para o PZT49 em função da temperatura.

A Figura 16, ilustra o comportamento das meias-larguras (w) das curvas lorentzianas usadas nos ajustes dos espectros do PZT49 em função da temperatura. Nesta figura vê-se claramente que todas as meias-larguras $w_1(\text{Zr-O})$ e $w_1(\text{Ti-O})$ são influenciadas pelo efeito da temperatura, provavelmente um efeito associado à transição estrutural entre as fases *monoclinica* \rightarrow *tetragonal* do PZT49.

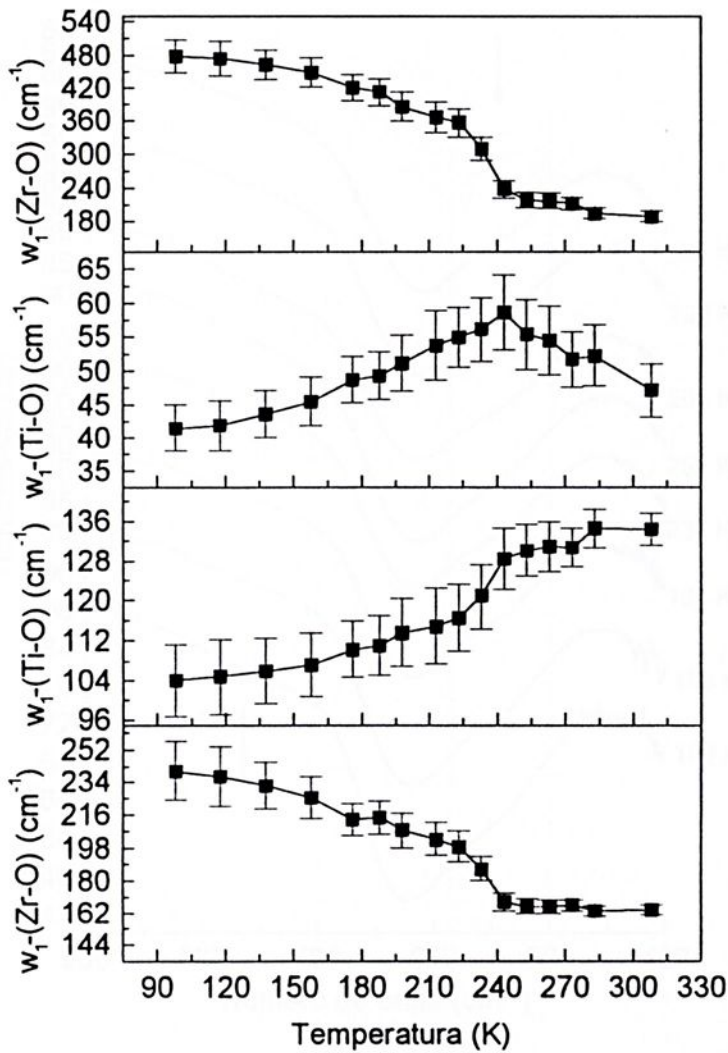


Figura 16: Comportamento das meias-larguras $w_1(\text{Zr-O})$ e $w_1(\text{Ti-O})$ na estrutura ABO_3 para o PZT49 em função da temperatura.

Diferentemente do comportamento observado no PZT50, todos os modos normais de vibração do PZT49 foram sensíveis ao efeito da temperatura. Como será discutido adiante, essa constatação pode ser um indicativo da estabilidade da fase monoclinica a baixas temperaturas. Parte do resultado obtido aqui para o PZT49 foi recentemente publicado *Journal of Physics: Condensed Matter*³³, sob o título “*Monoclinic-tetragonal phase transition in the $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ studied by infrared spectroscopy*”, com cópia no Anexo I.

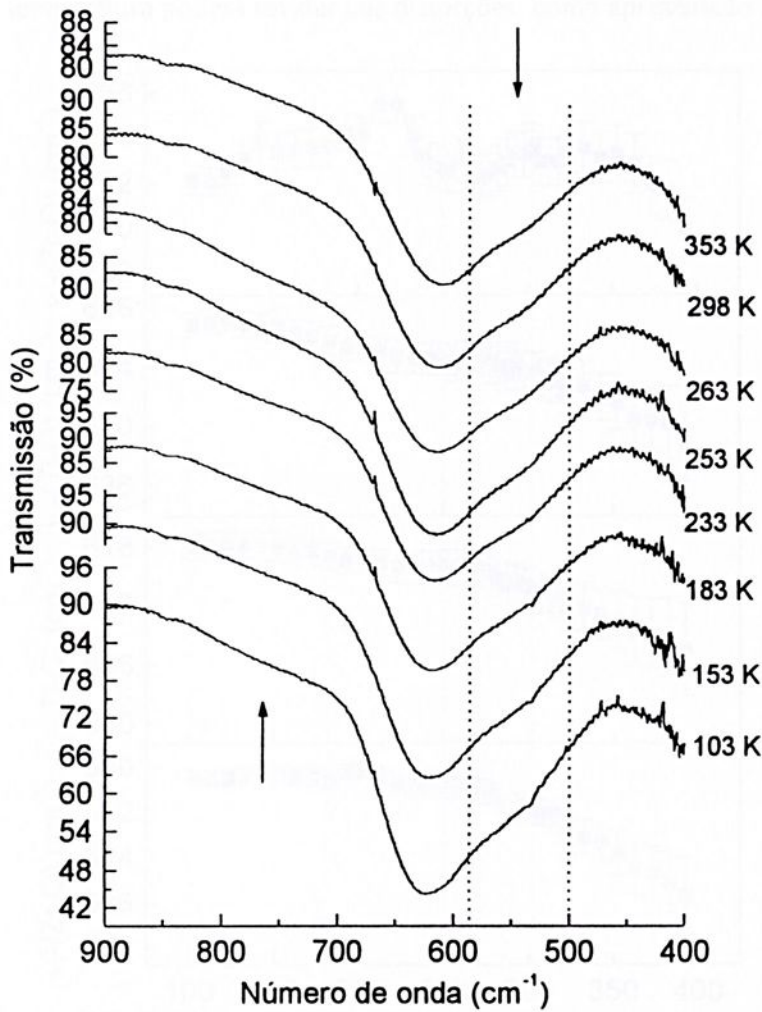


Figura 17: Espectros IR para a amostra PZT48, em função da temperatura. As regiões indicadas na figura referem-se a deformações nos espectros que podem estar associadas a transições de fases estruturais.

Um estudo análogo foi realizado também com o PZT48. A Figura 17 apresenta alguns espectros no infravermelho para o PZT48, em função de algumas temperaturas selecionadas previamente. Nesta figura pode-se notar que o efeito da temperatura sobre a forma dos espectros não foi tão pronunciado como aquele observado nos espectros do PZT50. Na Figura 17 estão indicadas algumas regiões onde alguma distorção nos espectros pode ser timidamente observada. Somente uma análise detalhada dos modos vibracionais em função da temperatura poderá revelar tais distorções, como apresentado a seguir.

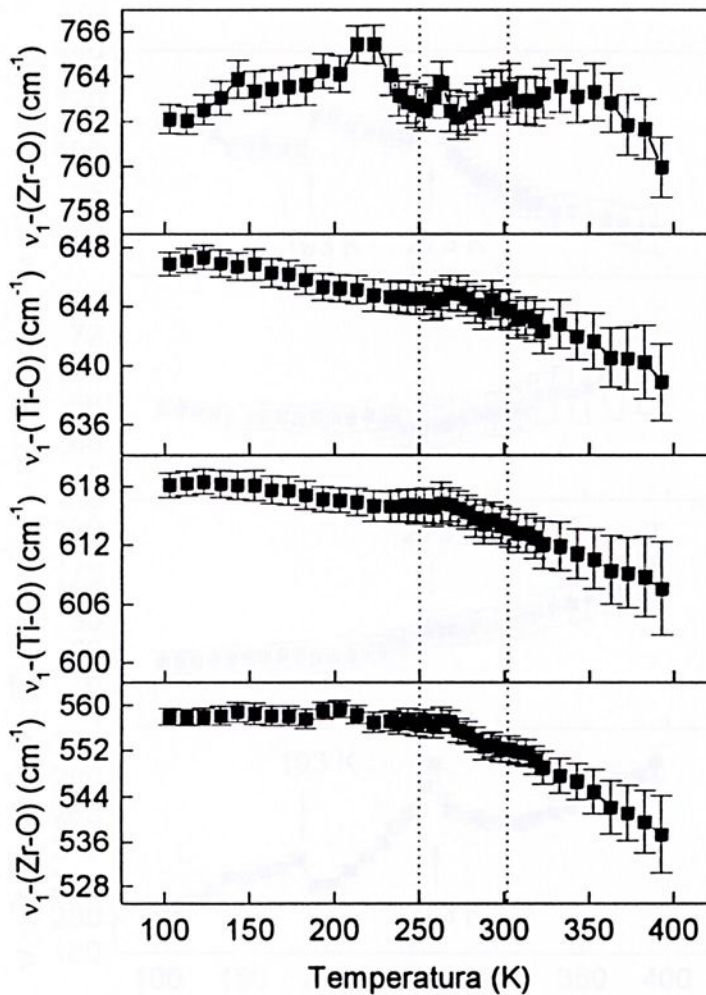


Figura 18: Comportamento dos modos ν_1 (Zr-O) e ν_1 (Ti-O) para o PZT48 em função da temperatura.

A Figura 18 ilustra o comportamento dos modos vibracionais ν_1 -(Zr-O) e ν_1 -(Ti-O) para o PZT48 em função da temperatura. Nesta figura pode-se observar anomalias em todos os modos de vibração em torno de 273 K. Para essa amostra (PZT48) enquanto o modo ν_1 -(Zr-O), localizado a mais alta frequência, apresenta um comportamento não muito bem definido em função do aumento da temperatura, os modos ν_1 -(Ti-O) e ν_1 -(Zr-O), localizados a frequências mais baixas, apresentam essencialmente o mesmo comportamento, decrescendo linearmente em função do aumento da temperatura. A explicação para esse comportamento é análoga a aquela apresentada para o PZT50.

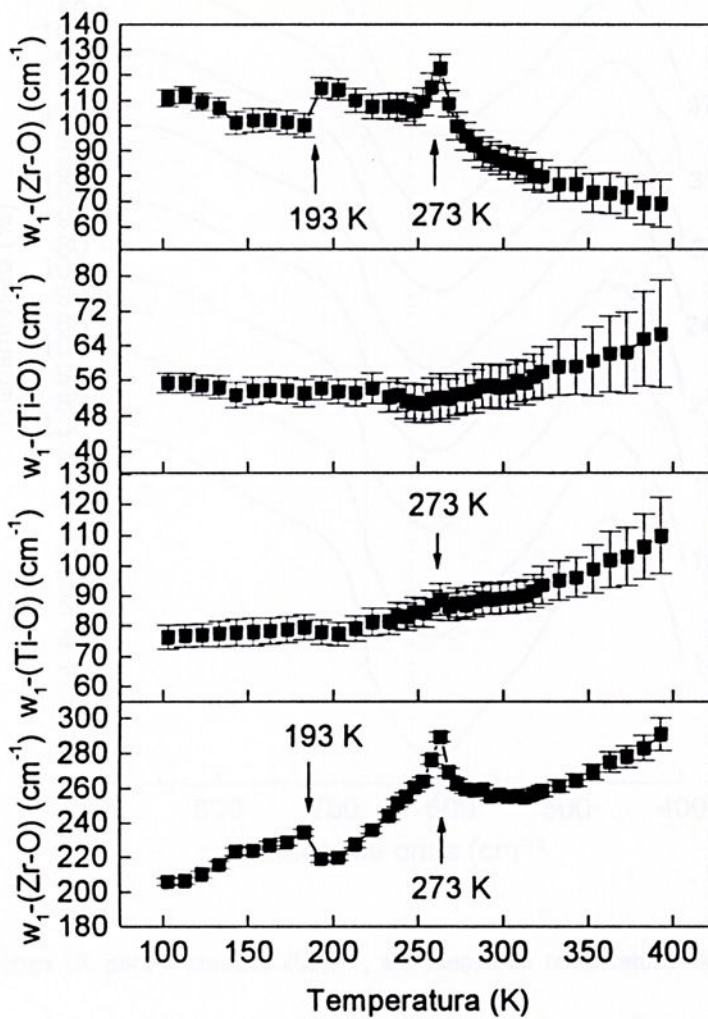


Figura 19: Comportamento das meias-larguras (w), em função da temperatura, dos picos utilizados nos ajustes dos espectros IR do PZT48.

A Figura 19 ilustra o comportamento das meias-larguras das curvas lorentzianas usadas nos ajustes dos espectros IR do PZT48 em função da temperatura. As anomalias observadas nos modos de vibração em torno de 273 K (Figura 18) são claramente evidenciadas nas meias-larguras associadas, particularmente nas meias-larguras dos modos $\nu_1(\text{Zr-O})$, como indicam os picos em torno de 273 K na Figura 19.

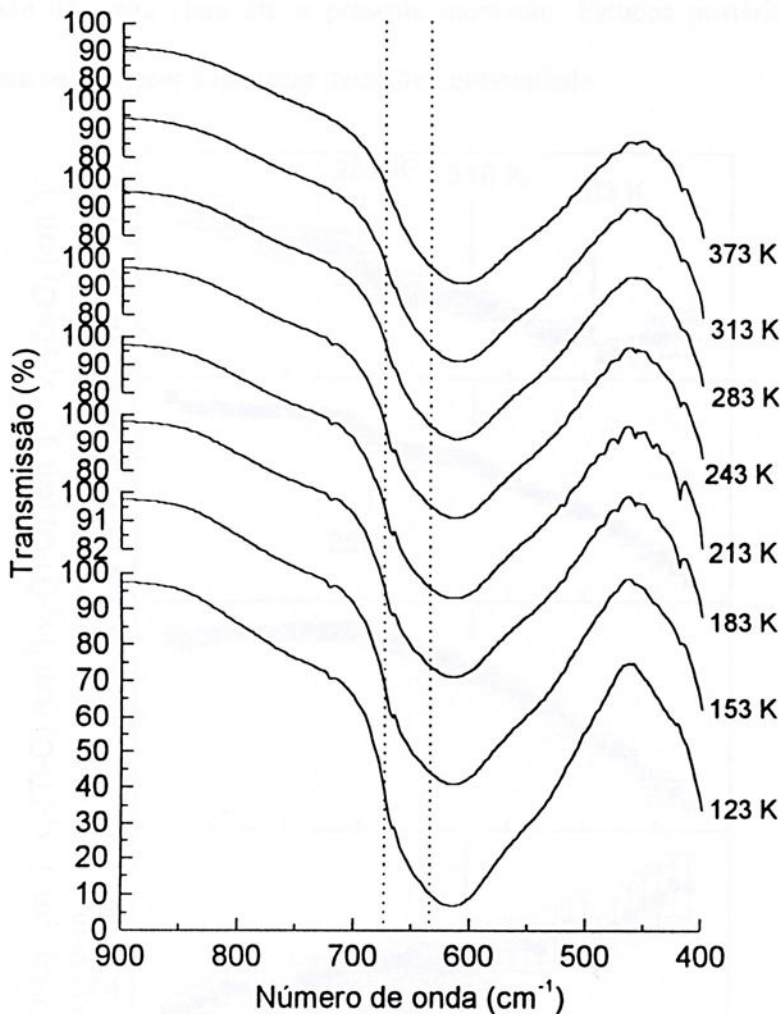


Figura 20: Espectros IR para a amostra PZT47, em função da temperatura. A região indicada na figura refere-se a deformações imperceptíveis nos espectros que podem ser evidenciadas nas análises individuais dos modos.

Considerando os resultados obtidos para o PZT48, a temperatura de 273 K, onde ocorrem as principais anomalias nos modos vibracionais, sugere apontar para a transição entre as fases *monoclinica* \rightarrow *tetragonal* para esta amostra, considerando ainda o novo diagrama de fases do PZT proposto por Noheda *et al.*¹² que prevê tal transição. Todavia, observa-se na Figura 19 também uma descontinuidade pronunciada em 193 K nas meias-larguras w_1 , associadas aos modos ν_1 -(Zr-O), indicado pelas setas. A natureza dessa descontinuidade não está clara até o presente momento. Estudos posteriores se fazem necessários para se conhecer a natureza dessa descontinuidade.

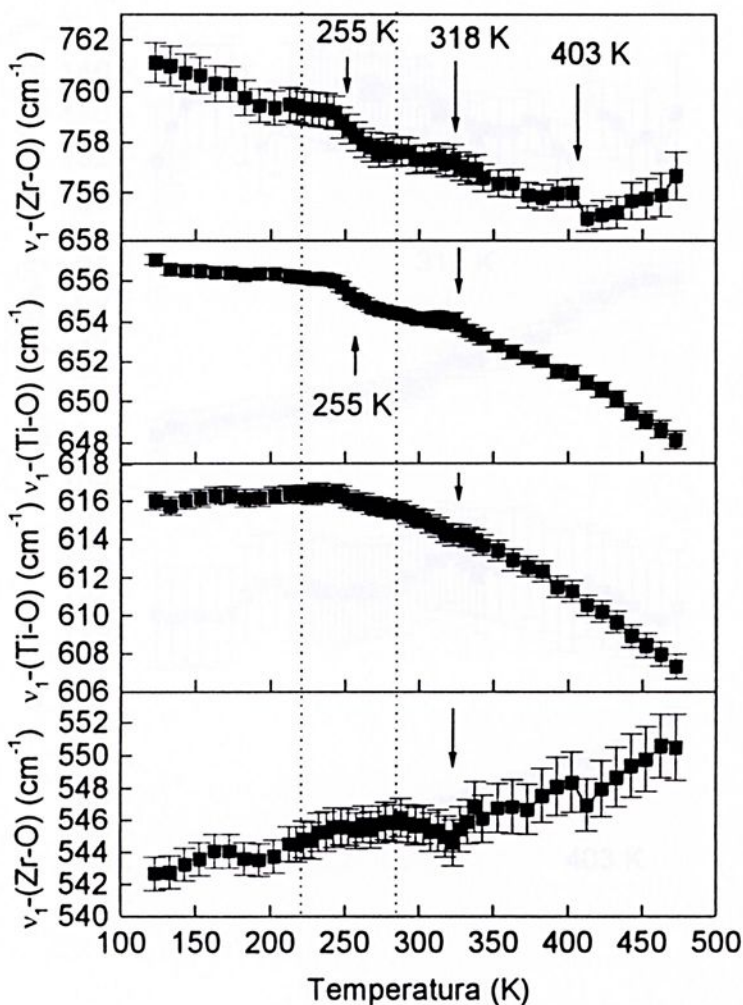


Figura 21: Comportamento dos modos normais de vibração ν_1 -(Zr-O) e ν_1 -(Ti-O) para o PZT47 em função da temperatura.

A Figura 20 apresenta espectros IR para a amostra PZT47, em função de temperaturas selecionadas. Como observado na amostra PZT48, no PZT47 também não se evidencia claramente a transição esperada, o que pode ser constatado por uma rápida inspeção nos espectros apresentados na Figura 20.

A Figura 21 apresenta o comportamento dos modos normais de vibração $\nu_1(\text{Zr-O})$ e $\nu_1(\text{Ti-O})$ para o PZT47 em função da temperatura. Nesta figura, as temperaturas indicadas de 318 K e 403 K podem ser associadas às transições entre as fases *monoclínica* \rightarrow *monoclínica + tetragonal* e *monoclínica + tetragonal* \rightarrow *tetragonal*, respectivamente.

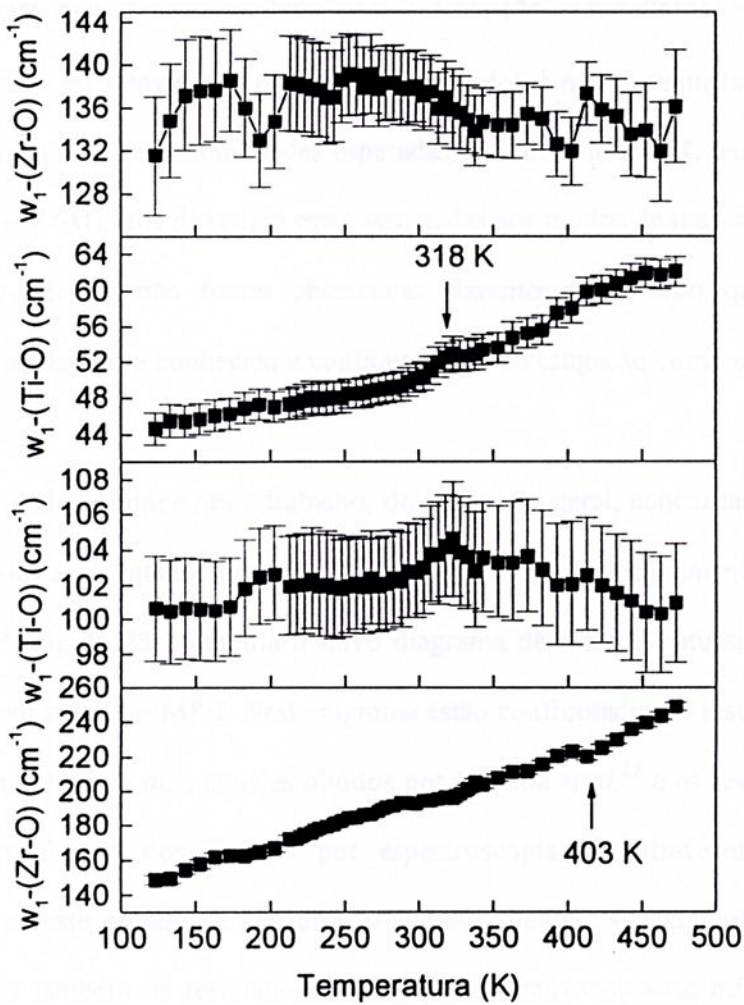


Figura 22: Comportamento das meias-larguras (w), em função da temperatura, das curvas lorentzianas utilizadas nos ajustes dos espectros IR do PZT47.

A Figura 22, apresentando o comportamento das meias-larguras (das curvas lorentzianas) em função da temperatura, complementa os resultados apresentados na Figura 21 para o PZT47. Na Figura 22, a transição em torno de 313 K está claramente evidenciada nas meias-larguras $w_1(\text{Ti-O})$ dos modos intermediários $\nu_1(\text{Ti-O})$. Por outro lado, a transição em torno de 403 K destaca-se nos modos extremos $\nu_1(\text{Zr-O})$. No modo $\nu_1(\text{Zr-O})$ de mais baixa frequência (em torno de 548 cm^{-1} , veja a Figura 21 e compare com a Figura 22), embora a descontinuidade observada na meia-largura seja sutil na Figura 22, é bastante razoável associar essa descontinuidade com a transição *monoclínica + tetragonal* \rightarrow *tetragonal*; pois o erro envolvido nos ajustes dos dados é muito pequeno. Na Figura 22, surpreendentemente as descontinuidades esperadas em torno de 255 K, nas meias-larguras $w_1(\text{Ti-O})$ e $w_1(\text{Zr-O})$, que deveriam estar associadas aos modos de mais altas frequências $\nu_1(\text{Ti-O})$ e $\nu_1(\text{Zr-O})$, não foram observadas claramente. A razão que explica esta inconsistência ainda não é conhecida e continuará sob investigação como etapa posterior a este trabalho.

Os resultados obtidos neste trabalho, de um modo geral, concordam relativamente bem com aqueles apresentados por Noheda *et al.*¹², nos quais foram incluídos a nova fase monoclinica. A Figura 23 apresenta o novo diagrama de fases estruturais para o $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) em torno do MPB. Neste digrama estão confrontados os resultados originais apresentados por Jaffe *et al.*¹, aqueles obtidos por Noheda *et al.*¹² e os resultados por nós obtidos^{32,33} em função dos estudos por espectroscopia no infravermelho realizados anteriormente e neste projeto de pesquisa (triângulos cheios). No diagrama da Figura 23, foram inseridos também os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho que ainda não foram satisfatoriamente explicados (triângulos abertos), mas sugerem uma possibilidade de estarem associados a instabilidade da fase monoclinica em temperaturas

acima de 20 K e portanto poderiam ser explicados por uma provável transição entre as fases *monoclinica* → *monoclinica* + *tetragonal*. Frente a essa incerteza, esses resultados ainda estão sob intensa investigação como resultados deste projeto de pesquisa.

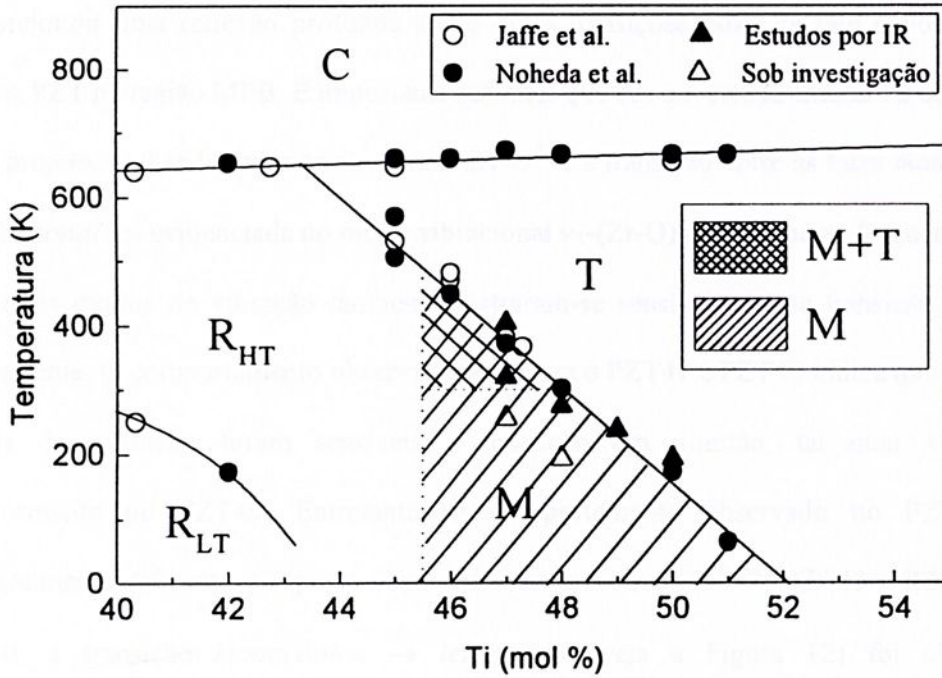


Figura 23: Novo diagrama de fases estruturais para o $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) em torno do Contorno de Fases Morfotrópico (MPB). Neste digrama foram confrontados os resultados originais apresentados por Jaffe *et al.*¹, aqueles obtidos por Noheda *et al.*¹² e por espectroscopia no infravermelho^{32,33}.

8. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas as transições de fases estruturais em cerâmicas $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) envolvendo a recém descoberta fase monoclinica. Foram estudadas composições localizadas no MPB. Parte dos resultados obtidos neste trabalho culminaram na publicação de um artigo no *Journal of Physics: Condensed Matter* (Anexo I). Este artigo proporcionou uma reflexão profunda sobre quais transições estão de fato envolvidas no sistema PZT na região MPB. É importante salientar que em um estudo similar ao conduzido neste projeto, realizado anteriormente no PZT49³³, a transição entre as fases *monoclinica* \rightarrow *tetragonal* foi evidenciada no modo vibracional $\nu_1(\text{Zr-O})$ de mais baixa frequência, mas os demais modos de vibração também mostraram-se sensíveis a essa transição, embora timidamente. O comportamento observado aqui para o PZT47 e PZT48 indica que todos os modos de vibração foram sensíveis à transição em questão, tal qual verificado anteriormente no PZT49. Entretanto, o comportamento observado no PZT50 foi essencialmente diferente do que o observado nas amostras PZT47, PZT48 e PZT49. No PZT50, a transição *monoclinica* \rightarrow *tetragonal* (veja a Figura 12) foi observada principalmente no modo de alta frequência $\nu_1(\text{Ti-O})$ e $\nu_1(\text{Zr-O})$ enquanto os demais modos a mais baixa frequência permaneceram sem mudanças apreciáveis, em função do aumento da temperatura. Provavelmente, essas diferenças observadas entre as diferentes composições estão associadas à estabilidade da fase monoclinica a baixas temperaturas¹². A temperaturas mais elevadas a estabilidade da fase monoclinica diminui cedendo espaço para a coexistência entre as fases monoclinica e tetragonal¹². O mecanismo no qual esta estabilidade da fase monoclinica se processa ainda não está clara até o momento de tal forma que as suposições aqui apresentadas ainda estão sob investigações detalhadas e deverão ser esclarecidas com a continuidade deste trabalho.



Monoclinic–tetragonal phase transition in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ studied by infrared spectroscopy

E B Araújo^{1,3}, K Yukimitu¹, J C S Moraes¹, L H Z Peláio¹ and J A Eiras²

¹ Universidade Estadual Paulista, Departamento de Física e Química, Caixa Postal 31, 15385-000 Ilha Solteira, SP, Brazil

² Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, Caixa Postal 676, 13565-670 São Carlos, SP, Brazil

Received 5 February 2002, in final form 15 April 2002

Published 9 May 2002

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/14/5195

E-mail: eudes@fqm.feis.unesp.br

Abstract

The discovery of a new monoclinic phase in the $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) system in the vicinity of the morphotropic phase boundary (MPB), previously considered as a region where the rhombohedral and tetragonal phases of PZT coexist, was recently reported. Investigations of this new phase were reported using different techniques such as high-resolution synchrotron x-ray powder diffraction and Raman spectroscopy. The main objective has been to define a new phase diagram of PZT. In this context, infrared spectroscopic studies were performed in the vicinity of the MPB and studies were initially centred on a PZT sample with $x = 0.49$ mol% Ti content. Results suggested that the *monoclinic* \rightarrow *tetragonal* phase transition occurs at 237 K, confirming the use of IR as a useful technique to investigate this phase transition.

Since 1999, when Noheda *et al* [1] reported the discovery of a new monoclinic phase in the $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (known as PZT) phase diagram, initially established by Jaffe *et al* [2], the ferroelectric PZT has been extensively studied to understand what happens around the morphotropic phase boundary (MPB). Consequently, a new phase diagram for PZT must be proposed. In this way, new features of the MPB region were reported and this new monoclinic ferroelectric phase was explored by different techniques, initially by high-resolution synchrotron x-ray powder diffraction [3–6] and Raman spectroscopy [7, 8]. More recently, dielectric measurements [9] and theoretical electromechanical studies [10] were used to try to understand the behaviour of this new monoclinic phase. However, one question still remains: what are the boundaries that define the separation between the rhombohedral, tetragonal and monoclinic phases in the PZT phase diagram? Recently, Noheda *et al* [6] proposed a new PZT phase diagram including the new monoclinic phase. Considering room

³ Author to whom any correspondence should be addressed.



temperature (≈ 300 K), Noheda *et al* [6] proposed the existence of the monoclinic phase for PZT with $0.45 < x < 0.48$ (see figure 7 in [6]), where the $F_R \rightarrow F_M \rightarrow F_T$ transition occurs with increasing Ti content. Considering a fixed PZT composition, the suggested transition as a function of temperature has the sequence $F_M \rightarrow F_M + F_T \rightarrow F_T$ (see figure 6 in [6]), indicating the possible coexistence of the monoclinic and tetragonal phases in the MPB region. Therefore, the monoclinic structure can be considered as a 'bridge' between the tetragonal and rhombohedral phases in PZT [6]. However, the boundaries that define the limits between rhombohedral–monoclinic–tetragonal phases remain unclear. Probably the use of combined techniques will provide a well defined PZT phase diagram as soon as possible.

Among the above-cited techniques which were used for exploration of the new ferroelectric monoclinic phase in PZT, spectroscopic techniques, such as Raman and infrared spectroscopy (IR), are useful tools to investigate phase transitions in polycrystalline materials. The IR technique can be used to study ferroelectric phase transitions because infrared vibrational frequencies, and consequently the interatomic forces, are affected by the onset of the ferroelectric state due to temperature phase transitions. The main purpose of this work is to use the IR technique to explore the recently discovered *monoclinic* \rightarrow *tetragonal* phase transition at PZT compositions around the MPB, offering additional information to construct the correct phase diagram for the PZT around the MPB.

The present investigation of the PZT phase diagram near the MPB requires samples of high quality in terms of chemical homogeneity. Samples of $\text{PbZr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_3$, or simply PZT49 ($x = 49$ mol% of Ti content), were obtained through the solid-state reaction from 99.9% pure reagent grade PbO , ZrO_2 and TiO_2 oxides. The starting powders and distilled water were mixed and milled for 3.5 h for powder homogenization. The mixture was calcined at 850°C for 2.5 h and it was pressed at 400 MPa, giving rise to PZT ceramic discs with 10 mm diameter and 5 mm thickness. Finally, the discs were sintered at a temperature of 1250°C for 4 h and an excellent homogeneity was obtained. The sintering atmosphere was enriched in PbO vapour by using $\text{PbZrO}_3 + 5$ wt% ZrO_2 powder around the discs inside a covered alumina crucible in order to avoid significant volatilization of PbO . The weight loss due to possible PbO escape was $\approx 0.1\%$, and the sintered densities were in excess of $\approx 97\%$ of the theoretical density. Thus, samples under high stoichiometry and homogeneity control were obtained.

Using PZT49 powder samples dispersed in pressed KBr discs, infrared measurements were performed with a Nicolet Nexus 870 FT-IR spectrometer from 1400 to 400 cm^{-1} (each IR spectrum was recorded with $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ precision). For low-temperature studies, the KBr disc was mounted in a cryostat with KBr windows capable of going up to liquid-nitrogen temperature. The temperature was controlled manually within ± 2 K accuracy. To certify the homogeneity in temperature of the KBr pellets, and consequently the PZT temperature, each spectrum was collected after 1 h under stable temperature.

Systematic infrared measurements were carried out for different temperatures in order to study the PZT *monoclinic* \rightarrow *tetragonal* phase transition. The spectra of the PZT49 sample, measured at 98 and 273 K, are shown in figure 1 in the region from 400 to 1400 cm^{-1} . Both spectra showed a band centred at 613 cm^{-1} , with a shoulder at 770 and 549 cm^{-1} and another at 534 cm^{-1} . Possibly the observed change in the IR spectra at different temperatures (figure 1) may be interpreted as a result of the expected phase transition.

To understand and interpret each IR spectrum it is important to remember that PZT is a PbTiO_3 – PbZrO_3 solid solution formed by a reaction sequence from PbO (orthorhombic), TiO_2 (tetragonal) and ZrO_2 (monoclinic) [11, 12], and presents a ABO_3 perovskite structure like BaTiO_3 and SrTiO_3 . The infrared vibrations for the titanate family, which include perovskites such as BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 and ZrTiO_3 , may be explained based on vibrations of the TiO_6 octahedron [13, 14]. In these structures, the TiO_6 octahedron presents two

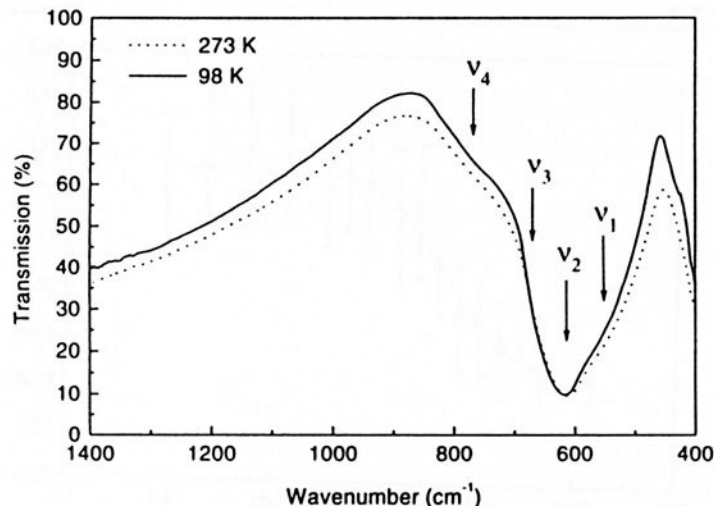


Figure 1. Infrared spectra of powdered $\text{PbZr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_3$ dispersed in a pressed KBr disc. This figure shows only two spectra, recorded at 98 K (solid curve) and 273 K (dot curve).

distinct vibration modes: lower-frequency (ν_i) *bending* vibration and higher-frequency (ν_j) *stretching* vibration. Considering the TiO_6 octahedron, the *stretching* vibration occurs at higher frequencies than *bending* vibration, as expected, from a comparison of the change in potential energy due to repulsive forces between ions in the two normal vibrations [13]. Thus, each infrared spectrum of PbTiO_3 or ZrTiO_3 presents two normal modes active in the infrared region [15]. In figure 1, ν_1 and ν_2 represent *bending* modes while ν_3 and ν_4 represent *stretching* modes in the BO_6 (TiO_3 and ZrO_3) octahedron in ABO_3 structure. These ν_j frequencies shown in figure 1 were determined by theoretical fitting of each IR spectrum recorded as a function of temperature, as will be described below.

From the point of view of group representation, cubic symmetry, point group O_h , presents an F_{1u} species and a single band structure is expected. When the cubic phase transforms into the tetragonal phase, the point group is C_{4v} , presenting E and A_1 species. In this way, a double-band structure is expected for the tetragonal phase. Finally, the E and A_1 transform into A' and A'' species when the symmetry changes from tetragonal to monoclinic [16]. Thus, a double-band structure is also expected for the monoclinic phase.

Considering preceding discussions, several fits were performed using infrared spectra recorded at temperatures between 98 and 308 K. Particular attention was devoted to mode ν_1 in figure 1 because the observed asymmetry in infrared spectra may be a consequence of this mode in particular. To study the behaviour of this mode ν_1 , each IR spectrum recorded as a function of temperature was fitted by the least-squares method using two pairs of Lorentzian peaks. The number of Lorentzian peaks used was assigned based on the four possible vibration modes in PZT described above. Thus, the fitted mode ν_1 is plotted in figure 2 as a function of temperature with the associated error bars, which were determined based on χ -square values. As observed in figure 2, when temperature increases the mode ν_1 shifts from 532 to 528 cm^{-1} , presenting an inflection point at 237 K. This behaviour clearly suggests the expected *monoclinic* \rightarrow *tetragonal* phase transition at this temperature. Figure 3 shows this point, at $\text{PbZr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_3$ ($x = 0.49$ mol% Ti), added to the new PZT phase diagram around the MPB, recently proposed by Noheda *et al* [6]. As we can see, this specific point was not previously determined in the PZT phase diagram but its position in the diagram suggest a good

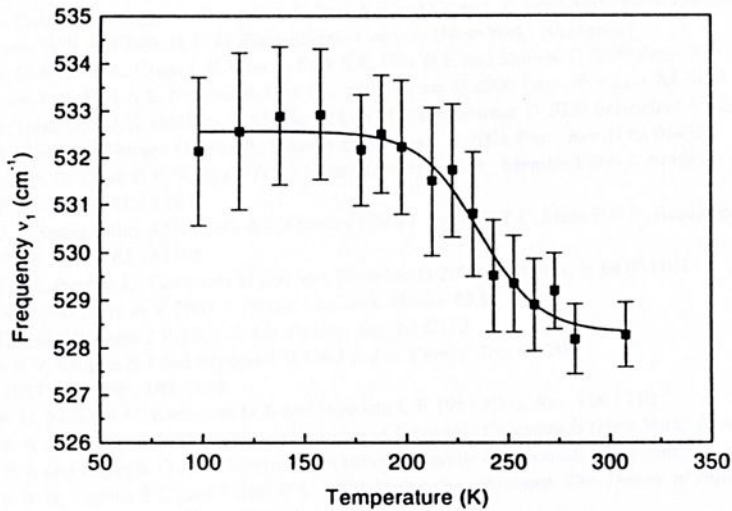


Figure 2. Variation of the infrared mode ν_1 of $\text{PbZr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_3$ as a function of temperature in the range 98–308 K (the curve is just a guide for the eye).

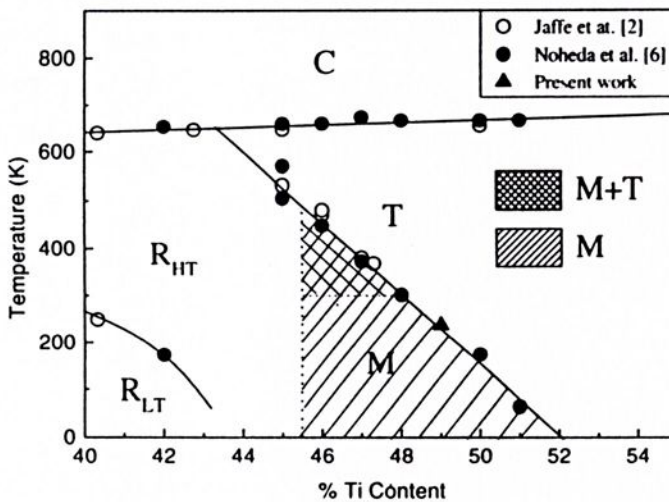


Figure 3. New PZT phase diagram around the MPB proposed by Noheda *et al* [6]. Open circles represent data obtained from Jaffe *et al* [2], solid circles were obtained from Noheda *et al* [6] and the solid triangle results from IR in current work for $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.49$).

agreement with expected results. This result, obtained here from IR, demonstrates that IR could be a useful tool to investigate this phase transition in PZT ceramics. Further work using IR involving compositions of PZT around the MPB is in progress.

Acknowledgments

We thank Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) for financial support. We are also gratefully to Moizés S Arantes Neto MSc for technical assistance with IR measurements.

References

- [1] Noheda B, Cox D E, Shirane G, Gonzalo J A, Park S E and Cross L E 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2059
- [2] Jaffe B, Cook W R and Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramic* (New York: Academic)
- [3] Noheda B, Gonzalo J A, Cross L E, Guo R, Park S E, Cox D E and Shirane G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8687
- [4] Guo R, Cross L E, Park S E, Noheda B, Cox D E and Shirane G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5423
- [5] Noheda B, Gonzalo J A, Caballero A, Mouse C, Cox D E and Shirane G 2000 *Ferroelectrics* **237** 541
- [6] Noheda B, Cox D E, Shirane G, Guo R, Jones B and Cross L E 2001 *Phys. Rev. B* **63** 014103
- [7] Souza Filho A G, Lima K C V, Ayala A P, Guedes I, Freire P T C, Mendes Filho J, Araújo E B and Eiras J A 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14 283
- [8] Lima K C V, Souza Filho A G, Ayala A P, Mendes Filho J, Freire P T C, Melo F E A, Araújo E B and Eiras J A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184105
- [9] Mishra R S K, Pandey D, Lemmens H and Van Tendeloo G 2001 *Phys. Rev. B* **64** 054101
- [10] Topolov V Y and Turik A V 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** L771
- [11] Hankey D L and Biggers J V 1981 *J. Am. Ceram. Soc.* **64** C172
- [12] Hiremath B V, Kingon A I and Biggers J V 1983 *J. Am. Ceram. Soc.* **66** 790
- [13] Last J T 1957 *Phys. Rev.* **105** 1740
- [14] Spitzer W G, Miller R C, Kleinman D A and Howarth L E 1962 *Phys. Rev.* **126** 1710
- [15] Nyquist R A and Kagel R O 1971 *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* (New York: Academic) p 100
Nyquist R A and Kagel R O 1971 *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* (New York: Academic) p 106
- [16] Wilson E B Jr, Decius J C and Cross P C 1980 *Molecular vibrations The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra* (New York: Dover)



Infrared studies of the monoclinic–tetragonal phase transition in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics

C A Guarany¹, L H Z Pelaio¹, E B Araújo^{1,3,4}, K Yukimitu^{1,4},
J C S Moraes^{1,4} and J A Eiras²

¹ Universidade Estadual Paulista, Departamento de Física e Química, Caixa Postal 31,
15385-000 Ilha Solteira, SP, Brazil

² Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, Caixa Postal 676,
13565-670 São Carlos, SP, Brazil

E-mail: eudes@fqm.feis.unesp.br (E B Araújo)

Received 1 April 2003

Published 27 June 2003

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/15/4851

Abstract

Recently, the observation of a new monoclinic phase in the $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) system in the vicinity of the morphotropic phase boundary was reported. Investigations of this new phase were reported using different techniques such as high-resolution synchrotron x-ray powder diffraction and Raman spectroscopy. In this work, the monoclinic \rightarrow tetragonal phase transition in $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ ceramics was studied using infrared spectroscopy between 1000 and 400 cm^{-1} . The four possible ν_1 -stretching modes (Ti–O and Zr–O stretch) in the BO_6 octahedron in the ABO_3 structure of PZT in this region were monitored as a function of temperature. The lower-frequency mode ν_1 -(Zr–O) remains practically unaltered, while both intermediate ν_1 -(Ti–O) modes decrease linearly as temperature increases from 89 to 263 K. In contrast, the higher-frequency ν_1 -(Ti–O) and ν_1 -(Zr–O) modes present anomalous behaviour around 178 K. The singularity observed at this mode was associated with the monoclinic \rightarrow tetragonal phase transition in $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ ceramics.

1. Introduction

The solid solution of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, known as lead zirconate titanate (PZT), is probably one of the most studied ferroelectric materials in the past 40 years, especially because of its excellent dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties [1, 2]. The highest piezoelectric coefficients of PZT are found for compositions near the morphotropic phase boundary (MPB) between the tetragonal and rhombohedral regions of the composition–temperature phase diagram [1]. Until 1999, the MPB was interpreted as the coexistence, at room temperature, of the

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

⁴ Members of the Centro Virtual de Pesquisa em Materiais (CVMat), UNESP Center for Materials Science Research.



rhombohedral (F_R) and tetragonal (F_T) ferroelectric phases. However, experimental and theoretical results concerning the coexistence of these phases in the MPB region ($0.46 \leq x \leq 0.49$) were considered to be controversial for several years.

Recently, especially in last three years, a great deal of attention has again been devoted to PZT because of the observation of a monoclinic phase near the MPB that was not predicted on the original phase diagram [3]. This monoclinic phase was initially studied using high-resolution synchrotron x-ray powder diffraction [4–7] and more recently using different techniques such as Raman spectroscopy [8, 9], dielectric measurements [10], and theoretical electromechanical studies [11].

Some of these studies concerning the monoclinic phase in the PZT system have led to a new phase diagram around the MPB [7]. Thus, the monoclinic structure can be considered to be a 'bridge' between the tetragonal and rhombohedral phases in the PZT phase diagram [7]. However, the boundaries that define limits between rhombohedral–monoclinic–tetragonal phases remain unclear. Nowadays, the monoclinic phase has also been observed in a similar system that exhibits an analogous MPB such as $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT) [12], but this system is characterized by complex phase behaviour. Comprehension of the monoclinic phase in systems such as PZT and PMN–PT around the MPB is complicated and requires systematic study to be understood correctly.

Spectroscopic techniques, such as Raman and infrared spectroscopy (IR), are useful tools for investigating phase transitions in polycrystalline materials and single crystals. Infrared spectroscopy can be used to study ferroelectric phase transitions, because infrared vibrational frequencies—and consequently the interatomic forces—are affected by the onset of the ferroelectric state due to temperature phase transitions. This study is a consequence of our previous work [13] using the IR technique to explore the monoclinic \rightarrow tetragonal phase transition of PZT in order to better understand the role of the monoclinic phase in this complex system around the MPB.

2. Experimental details

The study of the $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ phase diagram near the MPB requires samples of high quality in terms of chemical homogeneity. In this work PbTiO_3 powder and $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ ceramics ($x = 50$ mol% of Ti content) were prepared (obtained through the solid-state reaction from 99.9%-pure reagent-grade PbO , ZrO_2 and TiO_2 oxides). The starting powders and distilled water were initially mixed and milled for 3.5 h for homogenization. The mixture was calcined at 850°C for 2.5 h and then pressed at 400 MPa, to produce PZT ceramic disks with a diameter of 10 mm and thickness of 5 mm. Finally, the disks were sintered at a temperature of 1250°C for 4 h and an excellent homogeneity was obtained. The sintering atmosphere was enriched in PbO vapour by using $\text{PbZrO}_3 + 5$ wt% ZrO_2 powder around the disks inside a covered alumina crucible to compensate for PbO volatilization. The weight loss due to possible PbO escape was $\approx 0.1\%$ and the sintered densities were in excess of $\approx 97\%$ of the theoretical density. Finally, samples with high stoichiometry and homogeneity control were obtained.

Using $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ powders dispersed in pressed KBr discs, infrared measurements were performed with a Nicolet Nexus 870 FT-IR spectrometer from 1000 to 400 cm^{-1} (each IR spectrum was recorded with 2 cm^{-1} resolution). For low-temperature studies, the KBr disc was mounted in a cryostat with KBr windows capable of going up to liquid-nitrogen temperature. The temperature was controlled manually within $\pm 2\text{ K}$ accuracy. To certify the homogeneity in temperature of the KBr pellets, and consequently the PZT temperature, each spectrum was collected after 1 h under stable temperature.



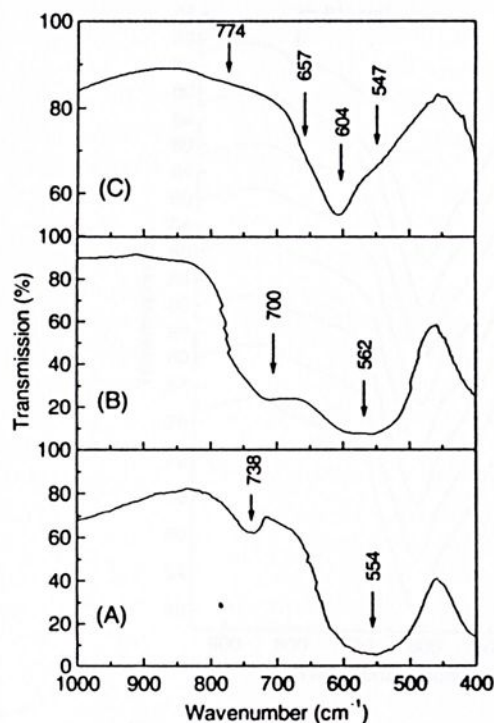


Figure 1. Infrared spectra recorded at room temperature of the PbZrO_3 (A) [14], PbTiO_3 (B) [14] and $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ (C) (this work).

3. Results and discussion

Figure 1 shows infrared spectra of powdered PbZrO_3 and PbTiO_3 collected from literature [14] and $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ prepared in this work. Two absorption bands were observed in PbZrO_3 (figure 1(A)) in the observed range. The higher frequency has a centre at 738 cm^{-1} and the lower frequency extends from 716 to 460 cm^{-1} , with a centre at 554 cm^{-1} . The PbTiO_3 (figure 1(B)) presents a broad band with a centre at 562 cm^{-1} and a shoulder at about 700 cm^{-1} . Figure 1(C) shows an infrared spectrum of $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$, studied in this work. This spectrum presents a broad band that extends from 870 to 452 cm^{-1} with a maximum absorption at 604 cm^{-1} and shoulder at 547 cm^{-1} . The asymmetric band in figure 1(C) suggests, in principle, a composite of both isolated PbTiO_3 and PbZrO_3 spectra, whose frequencies may be located at 547 , 604 , 657 and 774 cm^{-1} .

Several infrared measurements were recorded in the temperature range 89 – 403 K , with the intention of studying the structural phase transition in $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$. Figure 2 shows infrared spectra for selected temperatures in the region 400 – 1000 cm^{-1} . In this figure, we can see that no appreciable changes were observed in the spectra for frequencies below 700 cm^{-1} . However, with increasing temperature we note that a well defined absorption appears with a centre at 801 cm^{-1} , but the precise temperature at which this occurs is not clear. The observed change in the spectrum may most likely be interpreted as a result of the monoclinic \rightarrow tetragonal phase transition for $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$.

At this stage, some discussion of these results is useful to understand and interpret each IR spectrum as a function of temperature. The PZT is a solid solution of

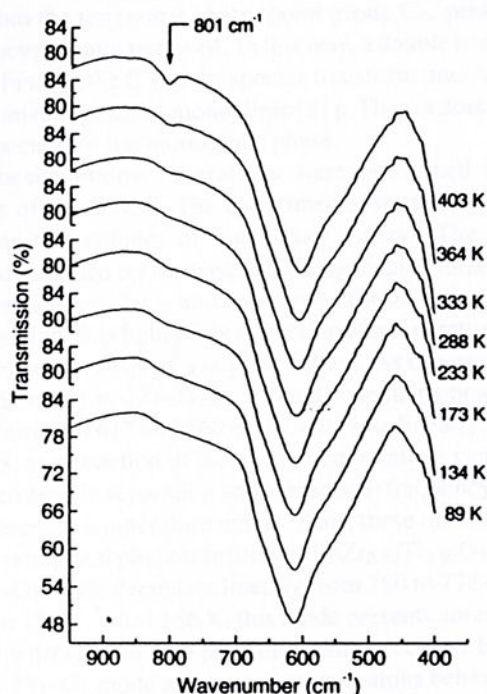


Figure 2. Infrared spectra of $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$, recorded for several temperatures in the range 89–403 K. The band at 801 cm^{-1} is associated with the ν_1 -(Zr-O) higher-frequency mode of the BO_6 octahedron in PZT's ABO_3 structure (discussion in the text).

PbTiO_3 – PbZrO_3 formed by a reaction sequence from $\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{PbTiO}_3$, followed by the step $\text{PbO} + \text{PbTiO}_3 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{PbO}(\text{solid solution}) + \text{PbTiO}_3 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ (PZT) [15, 16]. The PZT obtained presents an ABO_3 perovskite structure and different phases, depending on the Zr/Ti ratio. The infrared vibrations for the titanate family, which include classical perovskites such as BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 and PbZrO_3 , may be explained on the basis of the vibrations of the TiO_6 octahedron [17–19]. In these structures, the TiO_6 octahedron presents four distinct modes of vibration: higher-frequency ν_1 -stretching and lower-frequency ν_2 -torsion, ν_3 -bending and ν_4 -cation-(TiO_3) vibrations [19]. Considering the TiO_6 octahedron and the frequency range studied, the ν_1 -stretching vibration occurs at higher frequencies than the ν_3 -bending vibration, as expected from a comparison of the changes in potential energy due to repulsive forces between ions in the two normal vibrations [17].

In figures 1(A) and (B), the modes assigned for PbZrO_3 (554 and 738 cm^{-1}) and PbTiO_3 (562 and 700 cm^{-1}) are associated with ν_1 -stretching modes (Ti–O and Zr–O stretch) in the BO_6 octahedron of the ABO_3 structure. For PbZrO_3 and PbTiO_3 , the ν_2 -torsion (Ti– O_3 and Zr– O_3 torsion), ν_3 -bending (O–Ti–O and O–Zr–O bend) and ν_4 -cation-(TiO_3) modes are below 400 cm^{-1} [19, 20]. The ν_2 , ν_3 and ν_4 bands occur below the available experimental range used in this work and will not be considered in our discussion.

The preceding discussion was centred on the vibrational nature of the BO_3 group, which consists of a central Zr or Ti atom surrounded octahedrally by six O half-atoms. From the point of view of group representation, this octahedron has the symmetry of the point group O_h . In cubic symmetry, point group O_h presents an F_{1u} species and a single triply degenerate band structure is expected, since three equivalent axes exist in the case of the cubic lattice. When the

cubic phase transforms into the tetragonal phase, point group C_{4v} presents E and A_1 species with cubic triple degeneracy partially removed. In this way, a double band structure is expected for the tetragonal phase. Finally, the E and A_1 species transform into A' and A'' species when the symmetry changes from tetragonal to monoclinic [21]. Thus, a double partially degenerate band structure is also expected for the monoclinic phase.

Under the above considerations, several fits were performed using infrared spectra recorded at temperatures of 89–263 K. The experimental data obtained were fitted by the least-square method using two couples of Lorentzian curves. The number of Lorentzian curves that were used was assigned on the basis of four possible vibrational modes in PZT, as described above: two modes for ν_1 -TiO₃ and two modes for ν_1 -ZrO₃ (see figure 1(C)). Thus, the four fitted modes were plotted in figure 3 as a function of temperature, with associated error bars that were determined on the basis of χ -square values. As observed in figure 3, when the temperature increases, the mode ν_1 -(Zr-O) at 546 cm^{-1} remains practically unchanged and both modes ν_1 -(Ti-O), starting at 617 and 660 cm^{-1} , decrease linearly. The observed decrease in these ν_1 -(Ti-O) modes, as a function of increasing temperature, can be explained by an inverse relationship between atomic separation and vibrational frequency if there is no structural phase transition in the observed temperature range. Thus, these modes were insensitive to the expected monoclinic \rightarrow tetragonal phase transition at PbZr_{0.50}Ti_{0.50}O₃. On the other hand, the higher-frequency ν_1 -(Zr-O) mode decreases linearly from 780 to 778 cm^{-1} when the temperature increases from 89 to 156 K. After 156 K, this mode presents anomalous behaviour with a maximum at 796 cm^{-1} for 193 K and then presents a linear decrease between 203 and 263 K. The higher-frequency ν_1 -(Ti-O) mode also presents anomalous behaviour around 180 K, but it is almost imperceptible. The singularity observed at these modes may be associated with the monoclinic \rightarrow tetragonal phase transition, which in principle can be associated with distortions associated with a unit cell of the monoclinic and tetragonal phases during the phase transition. The anomalous behaviour of the higher-frequency ν_1 -(Zr-O) and ν_1 -(Ti-O) peaks in figure 3 can be associated with the temperature at which the monoclinic \rightarrow tetragonal phase transition occurs. This value was added to the new phase diagram that was proposed by Noheda *et al* [7] around the MPB (figure 4). As we can see, this result is in good agreement with the results obtained from other techniques, such as dielectric measurements and high-resolution synchrotron x-ray powder diffraction [7], that lead to values around 174 K.

To understand the structural phase transitions in the PZT system that were studied by infrared spectroscopy, it is necessary to consider the behaviour of each constituent of the solid solution (PbTiO₃ and PbZrO₃) as a function of temperature. At room temperature (\sim 300 K), PbZrO₃ presents an orthorhombic structure, while PbTiO₃ shows a tetragonal structure. The corresponding spectra are shown in figures 1(A) and (B). As the orthorhombic structure possesses lower symmetry than the tetragonal structure, the PbZrO₃ bands shown in figure 1(A) are separated more than those in PbTiO₃, as shown in figure 1(B). In these constituents, considering the phase transitions from lower-to higher-symmetry structures, the bands located at high frequencies will shift to lower frequencies, where they are superposed on the low-frequency bands and become triply degenerate in the cubic structure. Analogous behaviour is expected in the structural phase transitions of the solid solution PbZrO₃-PbTiO₃ (PZT). In this way, it is expected that, for PbZr_{0.50}Ti_{0.50}O₃, the high-frequency bands associated with the octahedra ZrO₆ and TiO₆, which are around 780 and 660 cm^{-1} respectively (as shown in figure 3), will be shifted to low frequency when the monoclinic \rightarrow tetragonal transition occur. These shifts were observed clearly in the ν_1 -(Zr-O) mode and weakly in the ν_1 -(Ti-O) mode. On the other hand, no anomalous behaviour was observed in the evolution of the low-frequency modes ν_1 -(Zr-O) and ν_1 -(Ti-O) as a function of temperature. Therefore, the anomalies observed in the vibrational modes are caused by the monoclinic \rightarrow tetragonal transition in the PZT system.

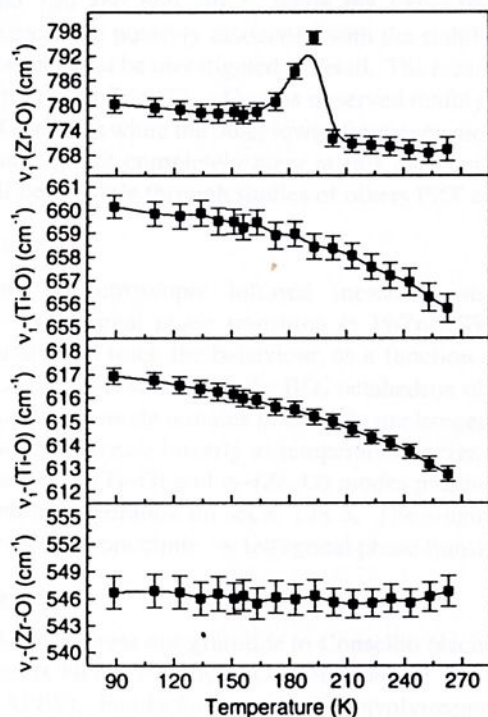


Figure 3. The behaviour of the ν_1 -stretching modes (Ti-O and Zr-O stretch) in the BO_6 octahedron of PZT's ABO_3 structure as a function of temperature.

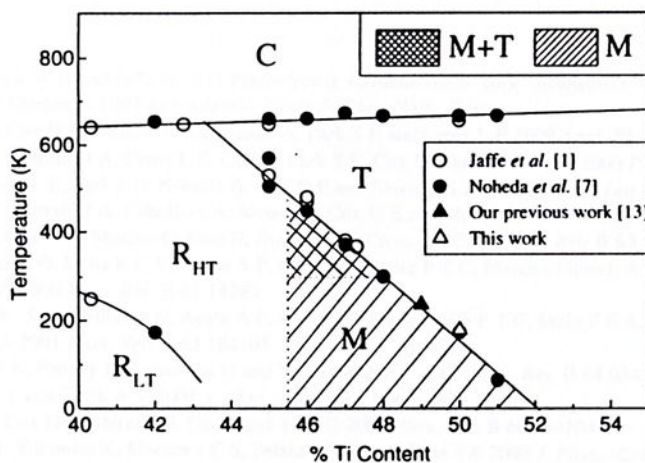


Figure 4. The new PZT phase diagram around the MPB proposed by Noheda *et al* [7]. The open circles represent data obtained from [1], solid circles from [7], and solid triangles from infrared spectroscopy in our previous work [13]. The open triangles are a result of the studies in the present work for $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.50$).

In our previous study for another PZT composition ($x = 0.49$ mol% Ti) [13], the predicted monoclinic \rightarrow tetragonal phase transition was principally observed in the lowest-frequency mode around 530 cm^{-1} , but all modes were sensitive to this phase transition, as we will show in our next paper. In the present work, this phase transition was observed in the highest-frequency

mode around 780 and 660 cm^{-1} , while the lower-frequency modes remain unchanged. These differences are possibly associated with the stability of the monoclinic phase at lower temperatures and must be investigated in detail. The reason why the monoclinic \rightarrow tetragonal phase transition at $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ was observed mainly for the higher-frequency ν_1 -(Ti-O) and ν_1 -(Zr-O) modes while the other lower-frequency mode remains unchanged, as a function of temperature, is not completely clear at this moment. Complete comprehension of this question will be possible through studies of others PZT compositions in the MPB.

4. Conclusions

In this work, spectroscopic infrared measurements were performed to study the monoclinic \rightarrow tetragonal phase transition in $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ ceramics. With these studies it was possible to track the behaviour, as a function of temperature, of the ν_1 -stretching modes (Ti-O and Zr-O stretch) in the BO_6 octahedron of PZT's ABO_3 structure. The lower-frequency ν_1 -(Zr-O) mode remains practically unchanged while both intermediate-frequency ν_1 -(Ti-O) modes decrease linearly as temperature increases from 89 to 263 K. However, the higher-frequency ν_1 -(Ti-O) and ν_1 -(Zr-O) modes present anomalous behaviour, with a peak for 193 K and a temperature on-set at 178 K. The singularity observed at these modes was associated with the monoclinic \rightarrow tetragonal phase transition in $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ ceramics.

Acknowledgments

We would like to express our gratitude to Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação para o Desenvolvimento da Unesp (FUNDUNESP) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) for financial support. We are also grateful for technical assistance with IR measurements from MSc Student Moisés S Arantes Neto.

References

- [1] Jaffe B, Cook W R and Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramic* (New York: Academic)
- [2] Jona F and Shirane G 1993 *Ferroelectric Crystals* (New York: Dover)
- [3] Noheda B, Cox D E, Shirane G, Gonzalo J A, Park S E and Cross L E 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2059
- [4] Noheda B, Gonzalo J A, Cross L E, Guo R, Park S E, Cox D E and Shirane G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8687
- [5] Guo R, Cross L E, Park S E, Noheda B, Cox D E and Shirane G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5423
- [6] Noheda B, Gonzalo J A, Caballero A, Mouse C, Cox D E and Shirane G 2000 *Ferroelectrics* **237** 541
- [7] Noheda B, Cox D E, Shirane G, Guo R, Jones B and Cross L E 2001 *Phys. Rev. B* **63** 014103
- [8] Souza Filho A G, Lima K C V, Ayala A P, Guedes I, Freire P T C, Mendes Filho J, Araújo E B and Eiras J A 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14283
- [9] Lima K C V, Souza Filho A G, Ayala A P, Mendes Filho J, Freire P T C, Melo F E A, Araújo E B and Eiras J A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184105
- [10] Mishra R S K, Pandey D, Lemmens H and Van Tendeloo G 2001 *Phys. Rev. B* **64** 054101
- [11] Topolov V Y and Turik A V 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** L771
- [12] Noheda B, Cox D E, Shirane G, Gao J and Ye Z G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 054104
- [13] Araújo E B, Yukimitu K, Moraes J C S, Peláio L H Z and Eiras J A 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 5195
- [14] Nyquist R A and Kagel R O 1971 *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* (New York: Academic) p 100 and 6
- [15] Hankey D L and Biggers J V 1981 *J. Am. Ceram. Soc.* **64** C172
- [16] Hiremath B V, Kingon A I and Biggers J V 1983 *J. Am. Ceram. Soc.* **66** 790
- [17] Last J T 1957 *Phys. Rev.* **105** 1740
- [18] Spitzer W G, Miller R C, Kleinman D A and Howarth L E 1962 *Phys. Rev.* **126** 1710
- [19] Perry C H, Khanna B N and Rupprecht G 1964 *Phys. Rev.* **135** A408
- [20] Perry C H, McCarthy D J and Rupprecht G 1965 *Phys. Rev.* **138** A1537
- [21] Wilson E B Jr, Decius J C and Cross P C 1980 *The theory of infrared and Raman vibrational spectra Molecular Vibrations* (New York: Dover)



Referências

- ¹ Jaffe, B.; Cook, W. R. And Jaffe, H., **Piezoelectric Ceramic**, Academic Press, New York, 1971.
- ² Jona, F. and Shirane, G., **Ferroelectric crystals**, Dover Publications, New York, 1993.
- ³ Shirane, G.; Takeda, A., Phase transitions in solid solutions of PbZrO_3 e PbTiO_3 : I. Small concentrations of PbTiO_3 **J Phys Soc, Jpn**, 7:5-11, 1952.
- ⁴ Shirane, G.; Suzuki, K.; Takeda, A., Phase transitions in solid solutions of PbZrO_3 e PbTiO_3 :II. X-ray study. **J Phys. Soc, Jpn**, 7:12-8, 1952.
- ⁵ Ari-Gur. P.; Benguigui. L., Direct determination of the coexistence region of solid solutions $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. **J. Phys D Appl Phys**, 8:1856-62, 1975.
- ⁶ Mishra, S. K.; Pandey, D.; Singh, A. P., Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. **Appl Phys Lett**, 69: 1707-9,1996.
- ⁷ Du, X-H. ; Zheng, J. ; Belegundu, U.; Uchino, K., Crystal orientation dependence of piezoelectric phase boundary, **Appl Phys Lett**; 72:2421-3, 1998.
- ⁸ Noheda, B.; Cox, D. E.; Shirane, G.; Gonzalo, J. A.; Park, S. E. and Cross, L.E., **Appl. Phys. Lett.**, 74 2059, 1999.
- ⁹ Noheda, B.; Gonzalo, J. A.; Cross, L. E.; Guo, R.; Park, S. E.; Cox, D. E. and Shirane, G., **Phys. Rev. B**, 61, 8687, 2000.
- ¹⁰ Guo, R., Cross, L. E., Park, S. E., Noheda, B., Cox, D. E. and Shirane, G., Origin of the High Piezoelectric Response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, **Phys. Rev. Letters**, 84, 5423, 2000
- ¹¹ Noheda, B.; Gonzalo, J. A.; Caballero, A.; Mouse, C.; Cox, D. E. and Shirane, G., **Ferroelectrics**, 237, 541, 2000.

- ¹² Noheda, B.; Cox, D. E.; Shirane, G.; Guo, R.; Jones, B. and Cross, L. E., Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, **Phys. Rev. B**, 63 014103, 2001.
- ¹³ Souza Filho, A. G.; Lima, K. C. V.; Ayala, A. P.; Guedes, I.; Freire, P. T. C.; Mendes Filho, J.; Araújo, E. B. and Eiras, J. A., **Phys. Rev. B**, 61, 14283, 2000.
- ¹⁴ Lima, K. C. V.; Souza Filho, A. G.; Ayala, A. P.; Mendes Filho, J.; Freire, P. T. C.; Melo, F. E. A.; Araújo, E. B. and Eiras, J. A., **Phys. Rev. B**, 63, 184105, 2001.
- ¹⁵ Mishra, R. S. K.; Pandey, D.; Lemmens, H. and Van Tendeloo, G., **Phys. Rev. B**, 64, 054101, 2001.
- ¹⁶ Topolov, V. Y. and Turik, A. V., **J. Phys.: Condens. Matter**, 13, L771, 2001.
- ¹⁷ Goodman, G., **Am Ceram. Soc. Bull.**, 31, 113, 1925.
- ¹⁸ Jaffe, B.; Roth, R.S. and Marzullo S., **J. Appl. Phys.**, 25, 809-10.
- ¹⁹ Galasso, F. S., "Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds", Pergamon Press, London 1969.
- ²⁰ Hahn, H. and Mutschke, U, **Z. Anorg. Allgem. Chem.**, 288, 269-78, 1956.
- ²¹ Wood, E. A., **Acta Cryst.** 4, 353-61, 1951.
- ²² Roth, R. S., **J. Res. Nat. Bur. Std.** 58, 75-88, 1957.
- ²³ Sala O.; **Fundamentos da espectroscopia Ramam e no Infravermelho**, Editora Unesp, São Paulo, p 13-31, 1996.
- ²⁴ Stuart, B., et al, **Modern infrared spectroscopy**, 2nd edition, 1996.
- ²⁵ Last J.T., **Phys. Ver.** 105 1740, 1957.
- ²⁶ Hankley D. L. and Biggers J. V., **J. Am. Ceram. Soc.** 64 C172, 1981.
- ²⁷ Hiremath B. V., Kingon A. I. and Biggers J. V., **J Am. Ceram. Soc.** 66 790, 1983.
- ²⁸ Spitzer W. G., Miller R. C., Kleinman D. a. and Howarth L. E., **Phys. Rev.**, 126 1710, 1962.

- ²⁹ Perry C. H., Khanna B. N. and Rupprecht G., **Phys. Rev.**, 135 A408, 1964.
- ³⁰ Nyquist R A and Kagel R O, **Infrared spectra of inorganic compounds**, Academic Press, New York, p.100 and 106, 1971.
- ³¹ Wilson Jr. E B, Decius J C and Cross P C, *Molecular vibrations*, The theory of infrared and Raman vibrational spectra, **Dover Publications**, New York, 1980.
- ³² Guarany C A, Peláio 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 $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics", **J. Phys.: Condens. Matter** 15, 4851-4857, 2003.
- ³³ Araújo E B, Yukimitu K, Moraes J C S, Peláio L H Z, and Eiras J A, "Monoclinic-tetragonal phase transition in the $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ studied by infrared spectroscopy", **J. Phys.: Condens. Matter** 14, 5195-5199, 2002.





unesp 

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Câmpus de Ilha Solteira
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Av. Brasil, 56 Centro
15385-000 Ilha Solteira - SP
www.fqm.feis.unesp.br

