

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 DO SISTEMA PZT,
ESTUDADOS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.

César Paes

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

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

Ilha Solteira – SP

2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação - Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

P126t

Paes, César

Transições de fases estruturais do sistema PZT, estudados por espectroscopia no infravermelho / César Paes. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2006
75 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2006

Orientador: Eudes Borges de Araújo
Bibliografia: p. 73-75

1. Cristais ferroelétricos. 2. Diagramas de fase. 3. PZT. 4. MPB.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Transições de fases estruturais do sistema PZT, estudados por espectroscopia no infravermelho

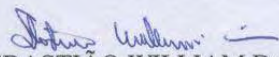
AUTOR: CÉSAR PAES

ORIENTADOR: PROF. DR. EUDES BORGES DE ARAÚJO

Aprovada com parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAÚJO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira


Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira


Prof. Dr. SEBASTIÃO WILLIAM DA SILVA
Instituto de Física / Universidade de Brasília - Brasília/DF

Data da realização: 15 de dezembro de 2006.



Presidente da Comissão Examinadora
Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAÚJO

“Este trabalho é dedicado aos meus pais Hélio e Cl  que acompanham todas as etapas de minha vida sempre acreditando em mim, a minha linda filha Caroline por ser a inspiração para a minha superação e principalmente a minha esposa Eliane por seu apoio, ajuda e compreensão.”

Agradecimentos

A Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho” pela oportunidade concedida para a realização do curso de mestrado.

Ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo, pela amizade, orientação, tempo dedicado e pela confiança na oportunidade de desenvolver esse trabalho.

A todos os colegas e amigos do Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais que, direta ou indiretamente, auxiliaram neste trabalho.

A Secretaria de Estado da Educação do Estado de São Paulo pelo apoio na forma da Bolsa Mestrado e a Dirigente Regional de Ensino Sônia Maria Santana de Abreu pelas demonstrações de amizade e companheirismo.

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo estudar, através de investigações de espectros no infravermelho (FTIR), as transições de fases estruturais do sistema ferroelétrico titanato zirconato de chumbo, $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) no Contorno de Fase Morfotrópico (Morphotropic Phase Boundary, conhecido como MPB), região em que as propriedades elétricas desse material são máximas. Foram analisadas as soluções sólidas $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ e $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$, que à temperatura ambiente encontram-se no interior do MPB e $\text{PbZr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_3$, composição no limite da região do MPB, entre a fase monoclínica e a fase romboédrica, região ainda não bem definida e sob intensa investigação. Estudos estão centrados na frequência e na meia largura dos modos *stretching* nos octaedros (BO_6) da estrutura perovskita (ABO_3) em função da temperatura. Anomalias encontradas para amostras com 47 e 46 mol % de PbTiO_3 sugerem as transições da fase monoclínica de baixa para alta temperatura ($F_M^{\text{LT}} \rightarrow F_M^{\text{HT}}$), da fase monoclínica de alta temperatura para a coexistência da fase monoclínica com a fase tetragonal ($F_M \rightarrow F_M + F_T$), e da coexistência da fase monoclínica com a tetragonal para a fase cúbica ($F_M + F_T \rightarrow F_C$). Na amostra com 45 mol % de PbTiO_3 foram encontradas anomalias que podem também estar associadas às transições de fases, mas que não foram possíveis de serem identificadas nas fases envolvidas.

Palavras-Chave: Ferroelétrico, PZT, Diagrama de Fases, MPB.

Abstract

The present work studies, through investigations of the spectra in infrared (FTIR), the transitions of structural phases of the ferroelectric system lead zirconate titanate, $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), in the Morphotropic Phase Boundary (MPB), region where the electrical properties of this material are at its maximum. We analyzed the solid solutions $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ and $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$, which at room temperature are found within the MPB and also the composition $\text{PbZr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$, that is located on the limit of the MPB - between the monoclinic and the rhombohedral phases – a not-yet defined region under intense investigation. Studies are concentrating on frequency and half width of the stretching modes in octahedrons (BO_6) of the perovskite structure (ABO_3) regarding temperature. Anomalies found in samples with 47 and 46 mol % of PbTiO_3 suggest transitions in the monoclinic phase from low to high temperature ($F_M^{\text{LT}} \rightarrow F_M^{\text{HT}}$), from monoclinic phase of high temperature to the coexistence between the monoclinic phase with the tetragonal phase ($F_M \rightarrow F_M + F_T$), and the coexistence between the monoclinic phase with tetragonal for the cubic phase ($F_M + F_T \rightarrow F_C$). In the sample with 45 % mol of PbTiO_3 we have found anomalies that can also be associated with phase transitions. Such transitions have not been possible to identify during the stages of this work.

Keywords: ferroelectric, PZT, phase diagram, MPB.

Sumário

1. Introdução.....	9
1.1. Histórico da ferroeletricidade	10
1.2. Aplicação de materiais ferroelétricos	11
1.3. Estrutura cristalina perovskita	12
1.4. Ferroeletricidade.....	15
1.4.1. Domínios ferroelétricos	16
1.4.2. Histerese ferroelétrica.....	20
2. Justificativas	22
2.1. Justificativas para o uso de cerâmicas de PZT	22
2.2. Justificativas tecnológicas	23
2.3. Justificativa científica	24
3. FTIR como ferramenta de investigação.....	32
3.1. Introdução à radiação infravermelha	32
3.2. Fundamentos de espectroscopia no infravermelho.....	35
3.3. Absorção da radiação no infravermelho	36
3.4. Análise da estrutura perovskita.....	36
3.5. Influência da temperatura sobre os modos normais de vibração.....	38
4. Procedimento experimental	41
4.1. Estudo das transições de fase por espectroscopia FTIR.....	43
5. Resultados e discussões	49
5.1. Composições na região do MPB	50
5.1.1. Estudos espectroscópicos para a cerâmica PZT47	52
5.1.2. Estudos espectroscópicos para a cerâmica PZT46	57

5.1.3. Estudos espectroscópicos para a cerâmica PZT45	63
6. FTIR e o novo diagrama de fases do PZT	69
7. Conclusão	71
Referências	73

1. Introdução

Atualmente, físicos têm dedicado especial atenção à pesquisas em torno do fenômeno da ferroeletricidade, tendo em vista sua relevância tecnológica. O número de publicações e encontros científicos no campo da ferroeletricidade tem crescido exponencialmente nos últimos trinta anos ^[1], bem como o estudo de transições de fases estruturais desses cristais ferroelétricos ^[2,3,4,5,6]. Estes materiais suprem vários anseios do crescente avanço de determinadas áreas da tecnologia. A busca por novas tecnologias propicia o aparecimento de novos materiais, cada um apresentando melhor performance em relação aos outros. Dentre estes materiais temos a importante classe das perovskitas ferroelétricas, onde se destacam o $(1-x)\text{PbZrO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PZT), $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN - x PT), $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PSN - PT) e o $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PZN - x PT). A principal característica desses dois materiais é possuírem altos coeficientes piezelétricos, os quais são amplamente utilizados para converter conservativamente energia elétrica em mecânica, como em equipamentos médicos, atuadores, transdutores ultra-sônicos de alta potência, acústica submarina, sensores ^[7], entre outras aplicações. Outra classe de materiais ferroelétricos também bastante importante do ponto de vista científico e tecnológico é a da família de Aurivillius, como o niobato de estrôncio e bário $[(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6]$ conhecido como SBN, que apresenta estrutura de tungstênio-bronze.

O material em estudo neste trabalho é a cerâmica de titanato zirconato de chumbo ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), conhecida como PZT. Cerâmicas de PZT são materiais ferroelétricos com estrutura simples do tipo perovskita, sendo representados por um sistema formado pela solução sólida dos sistemas antiferroelétrico PbZrO_3 com simetria romboédrica e ferroelétrica PbTiO_3 com simetria tetragonal ^[8]. Elas têm sido amplamente estudadas e tecnologicamente utilizadas em várias aplicações devido às excelentes propriedades

dielétricas, ferroelétricas e piroelétricas apresentadas ^[7] e por isso representam atualmente uma linha de pesquisa atraente. A importância de centrar pesquisas em materiais ferroelétricos como o PZT está relacionada ao fato de esses materiais atenderem ao grande interesse de diferentes setores da tecnologia em explorar suas propriedades físicas na produção de diversos dispositivos.

A natureza do material ferroelétrico permite que haja uma mudança na sua polarização sob aplicação de um campo elétrico. Tal fenômeno permite sua utilização como dispositivo de memória.

1.1. Histórico da ferroeletricidade

Por este trabalho ter como foco o estudo de cerâmicas ferroelétricas, sugere um breve histórico do fenômeno da ferroeletricidade.

Os irmãos Curie, em 1880, descobriram a piezeletricidade, fenômeno apresentado por cristais naturais como o quartzo, a turmalina, a calcita, a pirita, entre outros. Esses cristais apresentam uma polarização espontânea devido ao deslocamento do centro de simetria. Quando um material piezelétrico é submetido a um campo elétrico sofre uma alteração em suas dimensões. O inverso também se verifica quando sofre uma tensão mecânica, gerando um campo elétrico. Uma característica essencial desse material é a relação linear entre campo elétrico aplicado e a tensão ou deformação mecânica produzida.

A descoberta da ferroeletricidade ocorreu no ano de 1921 por Valasek, e pode ser considerada um novo marco, tanto do ponto de vista da física quanto do ponto de vista da ciência dos materiais. Os estudos dos primeiros cristais ferroelétricos começaram com o tartarato tetra hidratado de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$), também conhecido como sal de Rochelle, em 1935, com o fosfato de potássio e di-hidrogênio (KH_2PO_4) e,

posteriormente, em 1945, provavelmente um dos cristais ferroelétricos mais estudados, o titanato de bário ^[9] (BaTiO_3). Em 1947 iniciou-se o emprego comercial desse material.

A descoberta dos fenômenos da piezeletricidade em cerâmicas após serem submetidas a um processo de polarização elétrica ocorreu em 1952 com o niobato de chumbo (PbNb_2O_6) ou PN. Essas cerâmicas ferroelétricas após serem polarizadas, quando submetidas a um campo elétrico sofrem alteração em suas dimensões e quando tencionadas por uma força mecânica respondem com a geração de um campo elétrico na forma de um sinal elétrico.

Os primeiros estudos do titanato zirconato de chumbo, material em estudo neste trabalho, começaram a ser publicados a partir de 1954 com Shirane et al. ^[11] A cerâmica de PZT é um material com composição de chumbo associada a uma composição variável de zircônio e titânio, sendo uma solução sólida do zirconato de chumbo com o titanato de chumbo; o PZT é um dos ferroelétricos mais estudados nos últimos anos. O primeiro diagrama de fase desse material foi publicado por Jaffe e colaboradores ^[8] em 1971.

1.2. Aplicação de materiais ferroelétricos

Materiais ferroelétricos incluem os titanatos, zirconatos e niobatos e suas soluções sólidas. O Titanato de Bário (BaTiO_3) apresenta um fenômeno dielétrico, sendo aplicado a capacitores e sensores. O titanato de chumbo (PbTiO_3), conhecido como PT e sua solução sólida PZT, apresentam os fenômenos piroelétricos e piezelétricos, sendo aplicados em detectores de calor, microfones e alto-falantes. O PZT é um dos materiais mais utilizados como filmes finos ferroelétricos em dispositivos de memórias não voláteis.

Com o intuito de melhorar as propriedades eletroóticas, o PZT é dopado com o lantânio formando o titanato zirconato de chumbo e lantânio $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, conhecido

como PLZT, sendo aplicado em pirodetectores, guias de onda, memórias óticas e geração de segundo harmônico.

A Tabela 1 apresenta alguns dos materiais ferroelétricos mais comuns, com seus respectivos fenômenos apresentados e algumas de suas importantes aplicações tecnológicas.

Tabela 1: Materiais ferroelétricos e suas aplicações

MATERIAIS	FENÔMENO	APLICAÇÕES
BaTiO ₃	Dielétrico	Capacitores Sensores
PbTiO ₃ (PT)	Piroelétrico Piezelétrico	Pirodetector Transdutor Acústico
Pb(Zr,Ti)O ₃ (PZT)	Dielétrico Piroelétrico Piezelétrico Eletróptico	Memórias não voláteis Pirodetector Guias de onda
(Pb,La)(Zr,Ti)O ₃ (PLZT)	Piroelétrico Eletróptico	Pirodetector Guias de onda Memórias óticas Geração de segundo harmônico
LiNbO ₃	Piezelétrico	Pirodetector
KNbO ₃	Eletróptico	Guias de onda
(Sr,Ba) Nb ₂ O ₆ (SBN)	Dielétrico	Memória

1.3. Estrutura cristalina perovskita

Alguns materiais ferroelétricos, como o PZT, apresentam sob a ótica estrutural, um arranjo relativamente simples, cuja família pode ser genericamente representada pela fórmula ABO₃. O mineral Titanato de Cálcio (CaTiO₃) é o membro que deu origem a essa família. Este composto é denominado perovskita, originando assim a nomenclatura para tal família.

A estrutura perovskita está representada na Figura 1, tomando como exemplo a estrutura ideal do BaTiO₃. Nessa estrutura, o cátion A ocupa os vértices de um cubo enquanto o cátion B localiza-se no centro de um octaedro de oxigênios.

Na família perovskita incluem-se não apenas os compostos que apresentam a estrutura ideal, mas também todos os compostos com estrutura derivada da ideal, por pequenas distorções da rede ou por omissão de alguns átomos.

Os compostos que se apresentam na forma ABO_3 são óxidos duplos, porém não são os únicos a apresentarem tal estrutura, pois certos fluorídricos duplos apresentam também estrutura perovskita, mas não são materiais ferroelétricos, portanto não serão tratados neste trabalho. Aqui serão considerados somente aqueles que exibem comportamento ferroelétrico.

A Figura 1 (A) ilustra o esboço de uma célula unitária do tipo perovskita para uma rede cúbica. Algumas vezes é conveniente visualizar a estrutura perovskita sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio, como na análise do infravermelho. Os átomos B, na fórmula ABO_3 , estão no centro do octaedro. Nessa representação, cada átomo B localiza-se no centro de 6 átomos de oxigênio dispostos nos vértices de um octaedro regular. A Figura 1 (B) ilustra a estrutura perovskita sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio.

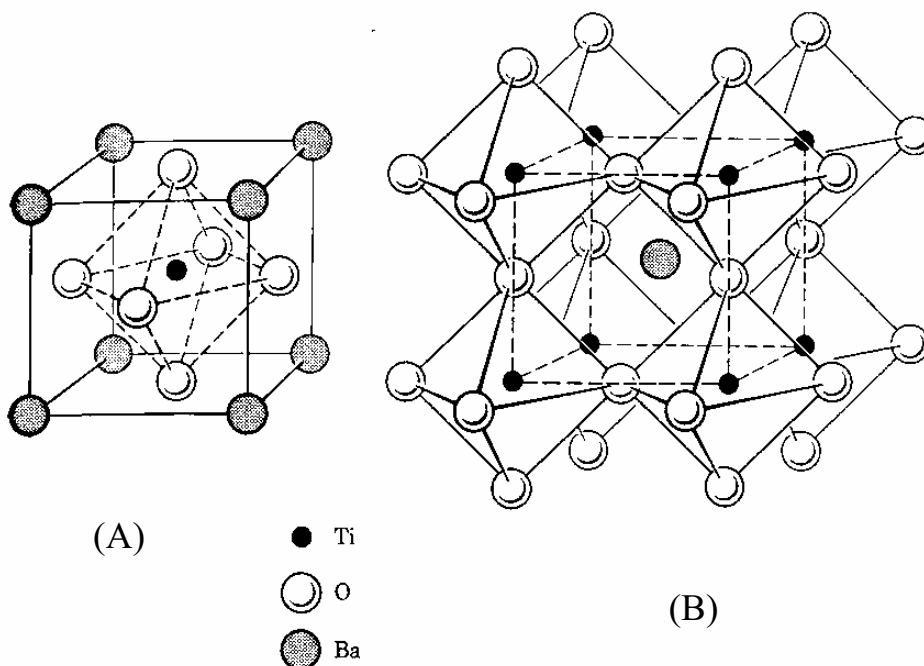


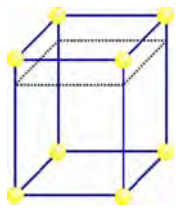
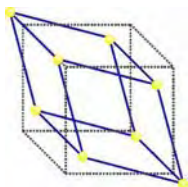
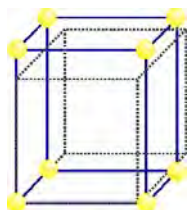
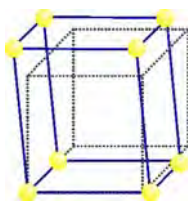
Figura 1: A estrutura do tipo perovskita, visualizada para o clássico titanato de bário: $BaTiO_3$. (A) Estrutura cúbica do tipo ABO_3 , (B) Considerada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6 .

Após a descoberta da ferroeletricidade no BaTiO_3 , considerável esforço foi empregado na pesquisa de outros ferroelétricos pertencentes à mesma família. Tal esforço foi muito proveitoso, pois verificou-se a ação da ferroeletricidade no titanato de chumbo (PbTiO_3), no niobato de potássio (KNbO_3) e no tantalato de potássio (KTaO_3).

Mesmo tendo simetria cúbica em altas temperaturas, a maioria das perovskitas ABO_3 apresenta distorções com perda de simetria em baixas temperaturas.

Abaixo da temperatura de Curie o PZT tem perda de simetria e pode apresentar-se como um sistema cristalino tetragonal, romboédrico, ortorrômbico e monoclinico. A geometria da célula unitária pode ser visualizada na Tabela 2, onde a estrutura da célula unitária é comparada a um cubo cinza para evidenciar a variação do tamanho da aresta, a variação de ângulo ou uma combinação de ambos.

Tabela 2: Sistema cristalino da célula unitária da estrutura perovskita para baixas temperaturas

SISTEMA CRISTALINO	COMPRIMENTO DAS ARESTAS	ÂNGULOS INTERAXIAIS	GEOMETRIA CÉLULA UNITÁRIA
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	

1.4. Ferroeletricidade

A ferroeletricidade é um fenômeno exibido por certos materiais que apresentam uma polarização espontânea abaixo da temperatura de Curie (T_C), acima da qual a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada, denominada fase paraelétrica, em que os dipolos elementares das várias células unitárias estão orientados

aleatoriamente. Diminuindo a temperatura abaixo da T_C ocorre uma transição de fase, os dipolos elementares interagem uns com os outros, originando um campo elétrico interno que alinha os dipolos. A direção desse campo e a polarização associada estão em uma orientação favorável do cristal, podendo a polarização espontânea ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo, processo conhecido como catástrofe da polarização.

Segundo Kittel ^[10], um cristal ferroelétrico exibe um momento dipolo, mesmo na ausência de um campo elétrico aplicado. No estado ferroelétrico, o centro das massas positivas não coincide com o centro das massas negativas. Nesses cristais normalmente observamos uma variação do momento de dipolo espontâneo quando eles são aquecidos: mudando-se a temperatura, normalmente ocorre uma variação do momento dipolo. Tais cristais são denominados piroelétricos; são denominados ferroelétricos aqueles cristais para os quais a direção do momento dipolo espontâneo pode ser alterada pela aplicação de um campo elétrico.

Os cristais ferroelétricos apresentam polarização espontânea e efeito de histerese entre a polarização e o campo elétrico aplicado, sendo tal relação não linear e dependente do “passado elétrico” da amostra. O ciclo de histerese ilustrado na seção [1.4.2] é uma indicação do estado ferroelétrico.

1.4.1. Domínios ferroelétricos

Uma substância que está na sua fase ferroelétrica experimenta uma polarização espontânea, mas a direção da polarização não é a mesma através da amostra. O material é dividido em pequenas regiões denominadas domínios, nos quais a polarização é constante. Mas a polarização em diferentes domínios é diferente, de modo que a polarização líquida total de toda a amostra desaparece na situação de equilíbrio.

Quando um campo externo é aplicado, os domínios cuja polarização é paralela ao campo, crescem, enquanto os domínios de polarização oposta retrocedem.

Quando esfriamos uma cerâmica partindo de seu estado paraelétrico de alta temperatura para o estado ferroelétrico, a célula unitária se deforma. Em geral, sofre um estiramento na direção do eixo polar. O stress intergranular é minimizado pela formação de domínios dentro de cada grão, os quais têm uma orientação comum dada pelos dipolos espontâneos. Uma cerâmica de um material piezelétrico ou de um material piroelétrico não é, em geral, piezelétrica, pois os efeitos individuais cristalinos cancelam-se entre eles. Isto também é verdade para uma cerâmica de material ferroelétrico. Para que uma cerâmica se torne piezelétrica, deve ser aplicado um campo elétrico com a finalidade de mudar o eixo polar dos cristais dentro da cerâmica ferroelétrica para aquelas direções permitidas pela simetria que estão mais perto da direção do campo elétrico.

Uma instrutiva compreensão do fenômeno ferroelétrico pode ser realizada com base em um modelo bidimensional de um cristal ferroelétrico hipotético, com estrutura AB, como apresentado na Figura 2 (a) e uma estrutura análoga, Figura 2 (b) de dipolos elétricos associados. No geral, tal modelo não tem validade, é bastante simplificado, mas é muito apropriado para o que aqui se propõe.

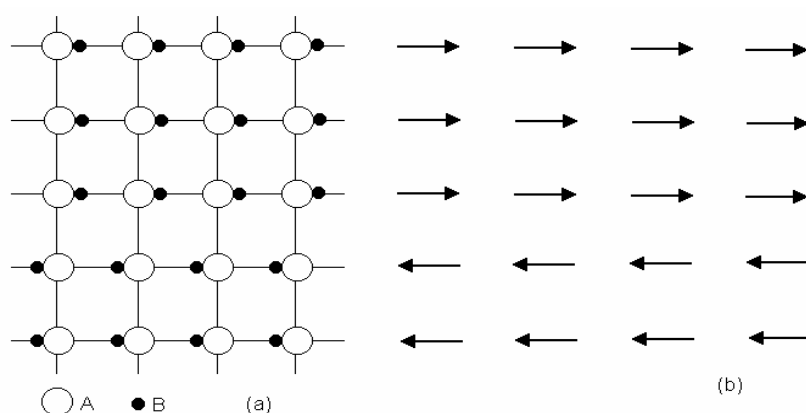


Figura 2: Estrutura hipotética de um cristal ferroelétrico de fórmula AB. (a) Representação da estrutura dos íons. (b) Dipolos associados e esta estrutura.

Considerando-se a Figura 2 (a), nota-se que os íons A, com carga negativa, são colocados nos pontos de cruzamento de uma rede quadrada simples, enquanto os íons B, carregados positivamente, são mantidos unidos aos íons adjacentes A e localizam-se na horizontal, à direita ou à esquerda deles, em posição de equilíbrio. Na verdade, há duas posições de equilíbrio correspondendo a valores mínimos de energia para um íon B na linha de ligação de dois íons A. Os íons B podem saltar sequencialmente da posição de equilíbrio para outra. Para que isso ocorra, devem estar providos de energia necessária para vencerem a barreira de potencial que separa as duas posições de equilíbrio estáveis.

Tomando como referência a primeira linha na Figura 2 (b), para uma dada temperatura T têm-se todos os íons B posicionados à esquerda dos íons A. Posto isso, podem-se visualizar vários grupos AB como dipolos elétricos, de tal forma que a estrutura da linha pode ser esquematicamente representada por um conjunto de dipolos alinhados na mesma direção, como representado na primeira linha da Figura 2 (b). Tem-se que o cristal é polarizado espontaneamente e essa polarização é medida em termos do momento de dipolo, por unidade de volume, ou com referência às cargas induzidas nas superfícies perpendiculares da polarização, em termos das cargas por unidade de área. Os cristais que têm polarização espontânea são chamados piroelétricos e ferroelétricos e a direção desta polarização é denominada eixo polar.

Pode ocorrer que o alinhamento dos dipolos estenda-se somente por uma região do cristal, e em outra região a direção da polarização espontânea pode ser oposta, como apresentado na parte inferior da Figura 2 (b). As regiões de polarização uniforme são chamadas domínios, termo também usado no ferromagnetismo.

Na formação dos domínios ferroelétricos é necessário o fornecimento de energia. Para compreendê-la supõe-se a aplicação de um campo elétrico de corrente contínua na direção horizontal da Figura 2 (b). Os dipolos que já estão orientados na direção do campo

permanecerão assim alinhados. Por outro lado, os dipolos que estão orientados em sentido oposto ao campo tenderão a reverter sua orientação e alinhar-se com o campo elétrico. Se o campo aplicado for suficientemente intenso os íons B estarão aptos a vencerem a barreira de potencial, originando uma movimentação dos dipolos na direção campo. Esse processo de polarização reversa ocorre por meio do processo de nucleação e movimentos da barreira de domínio, fronteira que separa as regiões de diferentes domínios. Uma outra representação dos domínios ferroelétricos pode ser visualizada na Figura 3.

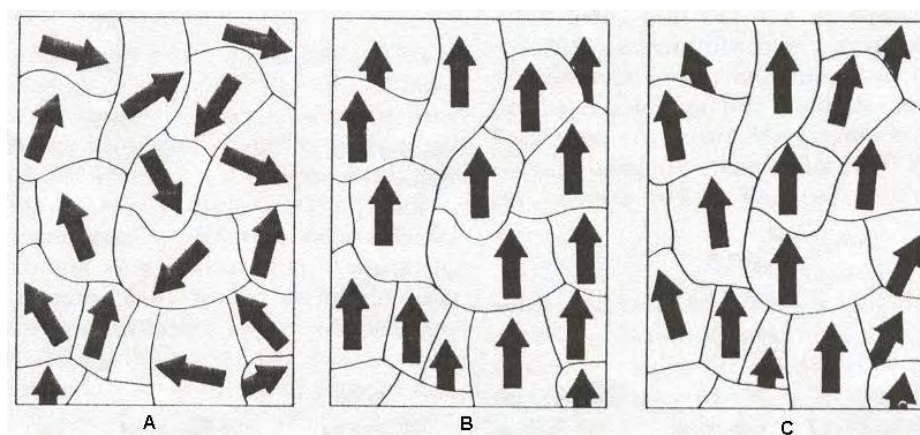


Figura 3: Representação de domínios ferroelétricos.

No material ferroelétrico inicialmente não polarizado os domínios ferroelétricos orientam-se em diferentes direções, como indicado na Figura 3 (A). Ao ser aplicado um campo elétrico externo os domínios orientam-se na mesma direção, como ilustrado na Figura 3 (B). Finalmente, ao remover o campo elétrico alguns domínios tenderão a reorganizarem-se, entretanto, grande parte deles permanece com a mesma orientação que tinham durante a aplicação do campo, restando consigo um efeito de memória, como ilustrado na Figura 3 (C). O modo como a polarização reversa, citada anteriormente, é influenciada pela aplicação do campo elétrico externo ocorre de forma distinta e tal fenômeno é conhecido como histerese ferroelétrica.

1.4.2. Histerese ferroelétrica

Considerando o modelo hipotético descrito na seção anterior e ainda que o cristal esteja inicialmente com uma configuração de igual número de domínios positivos e negativos, ou seja, domínios orientados para a direita e domínios orientados para a esquerda, pode-se afirmar que a polarização total do cristal seja em média igual à zero. A resposta dos domínios frente ao campo elétrico aplicado não é a mesma e pode ser representada como ilustrado na Figura 4. Essa Figura é chamada ciclo de histerese ferroelétrica e constitui uma impressão característica de um material ferroelétrico.

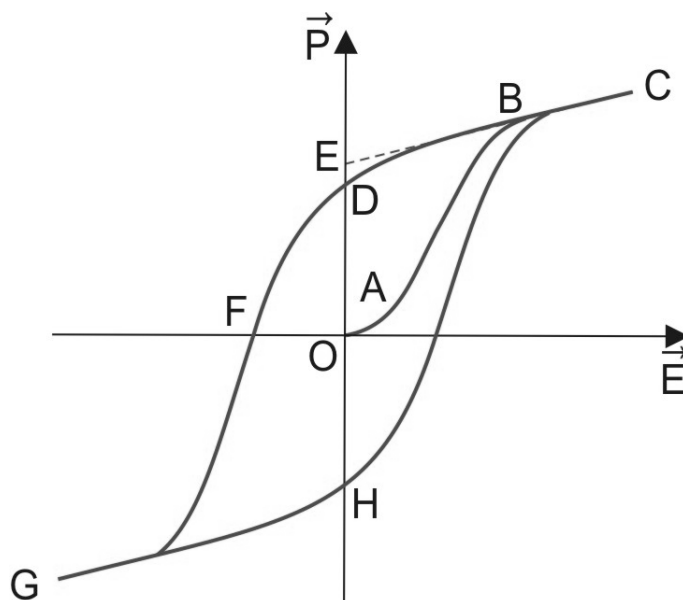


Figura 4: Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica, onde $\vec{P}$ representa a polarização ferroelétrica e $\vec{E}$ representa o campo elétrico aplicado.

O gráfico $\vec{P}$ versus $\vec{E}$, apresentado na Figura 4, representa um ciclo da histerese ferroelétrica e o trecho OABC é a polarização inicial do material até a saturação. Se aplicarmos um campo elétrico pouco intenso, nota-se que não há desvio de domínios e existe uma relação linear entre a polarização $\vec{P}$ e o campo $\vec{E}$, sendo que o cristal age como um dielétrico normal, representada na Figura pela porção OA. Aumentando-se a

intensidade do campo, um número de domínios negativos altera para a direção positiva e a polarização aumentará rapidamente (trecho AB), até que se atinja o estado no qual todos os domínios são alinhados na direção positiva, isto é, o estado de saturação (trecho BC).

Se diminuirmos a intensidade do campo, a polarização geralmente não retornará a zero, como observado no trecho CD da Figura 4. Quando o campo é reduzido à zero, vários domínios permanecem alinhados na direção positiva e o cristal apresentará uma polarização remanescente P_R (OD). A extrapolação da porção linear BC da curva prolongada até o eixo de polarização representa o valor da polarização de saturação P_S (OE).

Para destruir completamente a polarização em toda parte do cristal aplica-se um campo elétrico na direção oposta (negativa). O valor do campo para anular a polarização (OF) é chamado campo coercitivo E_C . Outro aumento, na direção negativa, tenderá a alinhar os dipolos nesta direção (FG). Invertendo-se novamente a direção do campo completa-se o ciclo (GHC).

A relação entre a polarização ($\vec{P}$) e o campo elétrico ($\vec{E}$) é representada por um ciclo de histerese (CDGHC), característica fundamental de um cristal ferroelétrico. A característica essencial de um material ferroelétrico não é o fato de ele ter uma polarização espontânea, mas sim o fato de que essa polarização pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico.

Na Tabela 3 são mostrados alguns dos principais ferroelétricos estudados nas últimas décadas com suas respectivas temperatura de transição.

Tabela 3: Temperatura de Curie para alguns dos ferroelétricos mais estudados ^[11].

MATERIAL	TEMPERATURA DE CURIE (°C)	ANO QUE FOI REPORTADO
NaKC ₄ H ₄ O ₆ 4H ₂ O (Sal de Rochelle)	+ 23	1921
BaTiO ₃ (Titanato de Bário)	+ 120	1945
PbTiO ₃ (Titanato de chumbo)	+ 490	1950
Pb(Zr,Ti)O ₃ (PZT)	Depende da razão Zr/Ti	1952

2. Justificativas

Cerâmicas ferroelétricas têm sido amplamente estudadas e tecnologicamente empregadas por suas excelentes propriedades dielétricas, ferroelétricas, piroelétricas e piezelétricas. Por isso, representam atualmente uma linha de pesquisa atraente, devido especialmente ao grande interesse de diferentes setores da tecnologia em explorar propriedades físicas na produção de dispositivos.

2.1. Justificativas para o uso de cerâmicas de PZT

Impulsionadas pelo grande interesse tecnológico, devido as suas excepcionais propriedades ferroelétricas, as pesquisas aplicadas ao conhecimento dos mecanismos responsáveis pela alta resposta piezelétrica em algumas composições de cerâmicas de PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT), abrem caminho para o desenvolvimento de novos dispositivos.

Do ponto de vista científico, o PZT apresenta riqueza de fases estruturais, alta estabilidade física e química e um Contorno de Fases Morfotrópico (*Morphotropic Phase*

Boundary, conhecido como MPB), onde algumas propriedades elétricas como a ferroeletricidade, a piroeletricidade e a piezeletricidade são máximas.

2.2. Justificativas tecnológicas

Dentre as diversas aplicações tecnológicas do PZT, tais como transdutores, sensores e sonares, são apresentadas na Figura 5 (A) aplicações como compósitos piezelétricos e na Figura 5 (B) em componentes eletrônicos.

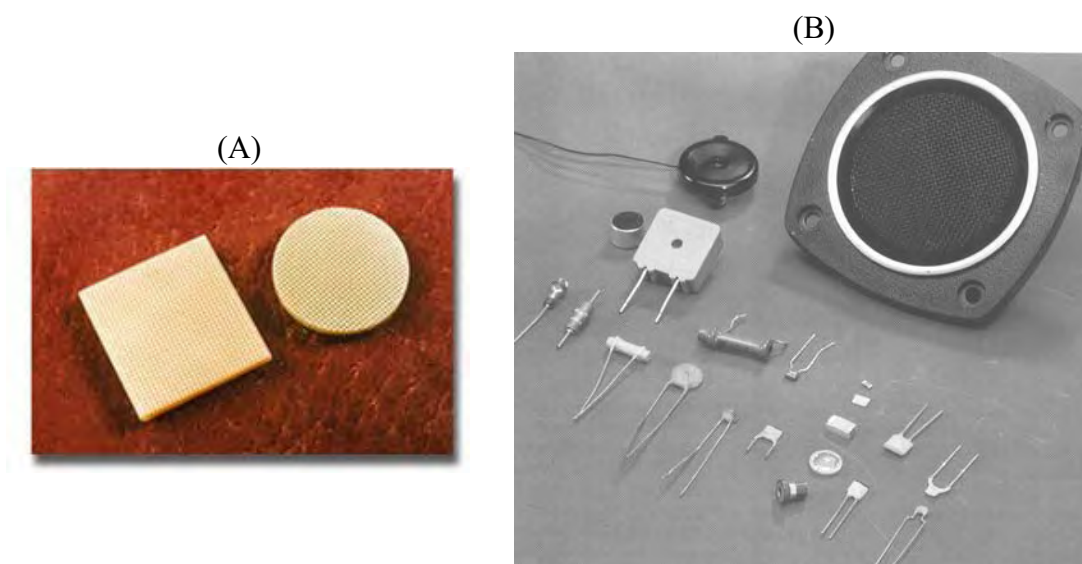


Figura 5: Aplicação do PZT. (A) Compósitos piezelétricos e (B) Componentes eletrônicos

O PZT é também muito utilizado em memórias ferroelétricas não-voláteis na forma de filmes finos, representando uma nova geração de memórias, que são apresentadas na Figura 6 , despertando atenção pela alta concentração de dados a serem armazenados, reduzidas dimensões e baixo consumo de energia.



Figura 6: Nova geração de memórias

O desenvolvimento de memórias ferroelétricas de acesso randômico (FERAM - *ferroelectric random access memory*) em aplicações como memórias não-voláteis em computadores (a memória que não se perde quando se desliga o computador, normalmente para armazenamento de dados), cartões inteligentes, identificadores por rádio frequência (“tags”) estão, no momento, em desenvolvimento em nichos de mercado específicos.

2.3. Justificativa científica

Os estudos em cerâmica ferroelétrica de PZT tiveram início com Shirane e Takeda em 1952, quando propuseram a solução sólida do titanato de chumbo (PbTiO_3) com o zirconato de chumbo (PbZrO_3). A busca do conhecimento dos mecanismos que produzem a alta resposta piezelétrica nas cerâmicas de PZT começou a partir da elaboração do primeiro diagrama de fases do PZT, que foi originalmente estabelecido em 1971 por Jaffe et al.^[8] Nesse diagrama proposto, representado pela Figura 7, temos em suas extremidades o PbZrO_3 (zirconato de chumbo) e o PbTiO_3 (titanato de chumbo). Observa-se que, em

altas temperaturas, o PZT encontra-se em sua fase paraelétrica (P_C) e possui uma estrutura perovskita cúbica com os átomos de chumbo nos vértices da célula unitária, os átomos de zircônio e titânio se revezam no centro da célula e os átomos de oxigênio no centro das faces do cubo, formando o octaedro. Em baixas temperaturas, o PZT assume estado ferroelétrico ou anti-ferroelétrico, dependendo da composição. Para composições ricas em Ti, o PZT apresenta-se na fase ferroelétrica tetragonal (F_T) enquanto para composições próximas ao $PbZrO_3$ o PZT apresenta-se na fase antiferroelétrica 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 nas fases ferroelétricas. A fronteira entre as fases romboédrica e tetragonal do PZT é onde os coeficientes dielétricos e piezelétricos exibem seus máximos valores, região denominada Contorno de Fases Morfotrópico, região conhecida como MPB, caracterizada por apresentar coexistência entre as fases romboédrica e tetragonal do PZT. Desde então, várias teorias surgiram tentando explicar os altos coeficientes dentro da região MPB, porém a teoria de coexistência das fases romboédrica-tetragonal dentro do MPB foi durante algum tempo a mais convincente. A exata localização do MPB não foi previamente bem definida, devido à existência de uma região de coexistência de fases com sua largura também mal definida. Diferentes modelos têm sido propostos para o MPB: uma limitada região onde duas fases tetragonal e romboédrica coexistem, com máximos coeficientes dielétricos e piezelétricos nas proximidades da região de coexistência, apresentando-se com um verdadeiro contorno.

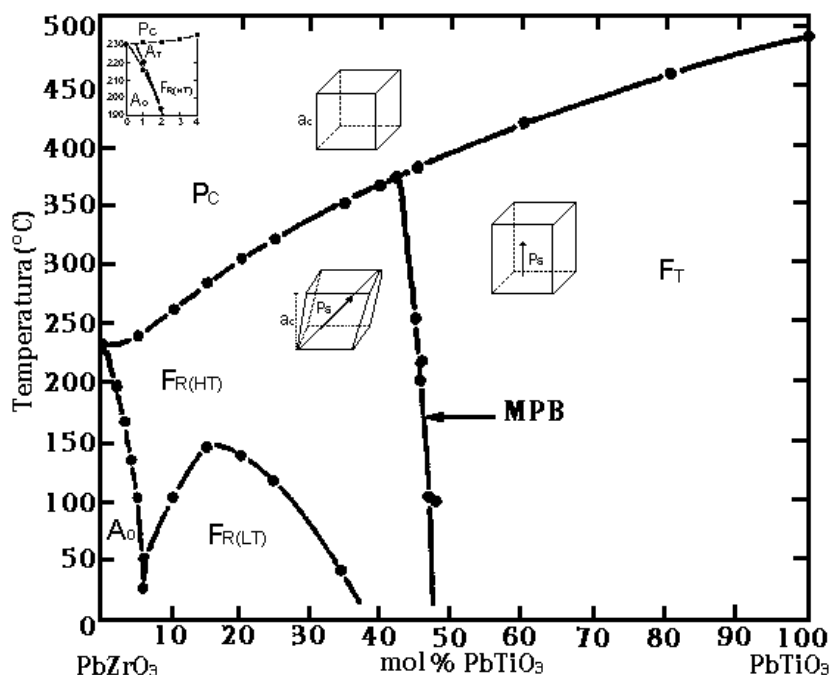


Figura 7: Diagrama de fase proposto por B. Jaffe et al.^[8]

Desde então, muitos trabalhos foram feitos no PZT, motivados pela sua importância eletromecânica nas indústrias. A região de coexistência observada era explicada através de variação de composição não desejada, ou por perdas de variação térmicas por Wenwu Cao e seu parceiro Eric Cross^[3], quando propuseram no início do ano de 1993, modelos teóricos que tinham como objetivo obter fórmulas funcionais para as frações molares da fase tetragonal e da fase de romboédrica, considerando que esta fração molar depende apenas da função da diferença da energia livre entre as duas fases à baixa temperatura, dentro da região de coexistência de fases. Usando esse modelo, era possível definir a largura da região de coexistência usando uma equação. Este modelo prevê que a largura da região de coexistência é inversamente proporcional ao volume de cada elemento e que o motivo da maior resposta eletromecânica nesta região era a coexistência das fases tetragonal e romboédrica. Neste trabalho um contorno ideal seria observado em um único cristal e explicaria a variedade de larguras obtidas experimentalmente em amostras cerâmicas. Infelizmente, não é possível cultivar cristais únicos de cerâmicas de PZT. A

tentativa de obtenção dessas fórmulas era dificultada pelas limitações da estrutura sólida, na qual eram incorporadas nos cálculos teóricos as sobreposições dos picos em quase toda a extensão do padrão de difração, obtidos com os aparelhos da época. O modelo foi aplicado aos dados experimentais publicados em 1978, valores bem aceitos na época.

Mais tarde, em 1996, Mistra e Pandey ^[4], norteados também pela tentativa de explicar o problema de duas fases coexistindo perto do MPB no PZT, publicaram um artigo sobre o “efeito da coexistência de fase no contorno de fase morfotrópico (MPB), nas propriedades da cerâmica PZT ^[4]. Nesse artigo foi considerada a variação da temperatura sobre coeficiente eletromecânico (k_p) em cerâmica de PZT no MPB, relacionando composições com as mudanças estruturais, para mostrar que a máxima resposta eletromecânica de uma determinada composição em função da temperatura ocorre na fase tetragonal e não na região de coexistência de fase, contrariando a hipótese de que a coexistência das fases romboédrica e tetragonal no MPB é a responsável pelo aumento da resposta eletromecânica. Acrescentando ainda que a coexistência da fase romboédrica com a fase de tetragonal diminui a resposta eletromecânica. Neste trabalho é proposto que a instabilidade da fase tetragonal é a responsável pela máxima resposta eletromecânica na vizinhança do MPB.

Quando esse artigo foi publicado por Mistra e Pandey, a fase monoclínica no diagrama de fase do PZT ainda não era conhecida, atribuindo-se então à instabilidade da fase tetragonal a responsabilidade pela máxima resposta eletromecânica. A argumentação da coexistência de fases no PZT não explicava satisfatoriamente a alta resposta piezelétrica para composições na região do MPB.

O entendimento a respeito do MPB, e conseqüentemente das propriedades físicas, começaram a ser esclarecidos a partir de 1998, quando Du et al. ^[12] conseguiram elevadas respostas piezelétricas em composições romboédricas de PZT, orientadas ao longo da

direção $[001]$. Isto era completamente imprevisto, pois esperava-se que as maiores deformações piezelétricas devessem ocorrer ao longo da direção polar, que é determinada pela simetria dos eixos $[001]$ para amostras tetragonais e $[111]$ para amostras de romboédricas, sugerindo que o campo elétrico, ou tensão, precisa ser aplicado ao longo dessas direções para ser eficiente. Por outro lado, uma dependência da resposta piezelétrica na orientação do cristal é algo esperado pelo conceito clássico de piezeletricidade. As direções cristalográficas mencionadas podem ser visualizadas na estrutura cúbica apresentada na Figura 8.

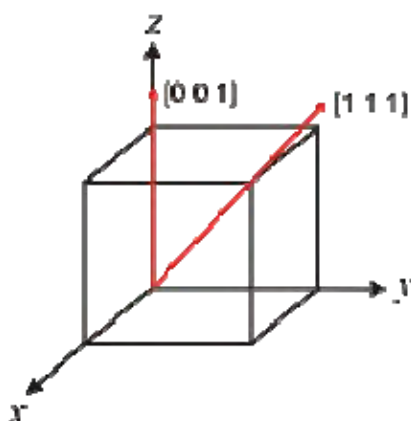


Figura 8: Identificação de direções $[001]$ e $[111]$ em estrutura cúbica.

Quase ao mesmo tempo, em 1999, aconteceu algo inesperado: uma fase monoclinica foi observada ^[13] através de alta resolução de difração de raio X no PZT com um conteúdo de titânio de 48 % ($x = 0,48$) na região do MPB, em uma temperatura entre 20 e 300 K. A descoberta da fase monoclinica mudou notavelmente nossa concepção de materiais piezelétricos.

Com os avanços tecnológicos nos métodos de difração, já com difração de raio X de alta resolução, em dezembro de 2001, Noheda publicou um artigo sobre a estabilidade de uma nova fase monoclinica na perovskita ferroelétrica PZT ^[14]. Esse trabalho mostra os recentes estudos da estrutura ferroelétrica do PZT com $x = 0,48$, que têm revelado uma fase monoclinica na vizinhança do contorno de fase morfotrópico (MPB), antes entendida

como o limite entre as regiões romboédrica e tetragonal do diagrama de fase do PZT. Analisando com difração de raio X de alta resolução, medidas em várias amostras altamente homogêneas com composição de $0.42 \leq x \leq 0.52$. A 20 K, a fase monoclinica se apresenta estável na região $0.46 \leq x \leq 0.51$. Essa região estreita-se quando aumenta a temperatura. O MPB, portanto, não corresponde ao contorno das fases tetragonal-romboédrica, mas sim ao das fases tetragonal-monoclinica para $0.46 \leq x \leq 0.51$.

A fase monoclinica é claramente demonstrada no gráfico presente na Figura 9, como sendo uma ponte entre a fase tetragonal e a fase romboédrica no PZT. Tais resultados mostram uma relação íntima entre a fase monoclinica e as notáveis propriedades piezelétricas do PZT. Investigações de amostras polarizadas mostraram que distorções da estrutura monoclinica são a origem da alta resposta piezelétrica do PZT. A região monoclinica forma um estreito triângulo entre a fase tetragonal e romboédrica com um contorno essencialmente vertical entre as fases romboédrico-monoclinico e um contorno ligeiramente inclinado entre as fases tetragonal-monoclinico, que concordam muito bem com o MPB original mostrado por Jaffe et al.^[8] na temperatura ambiente.

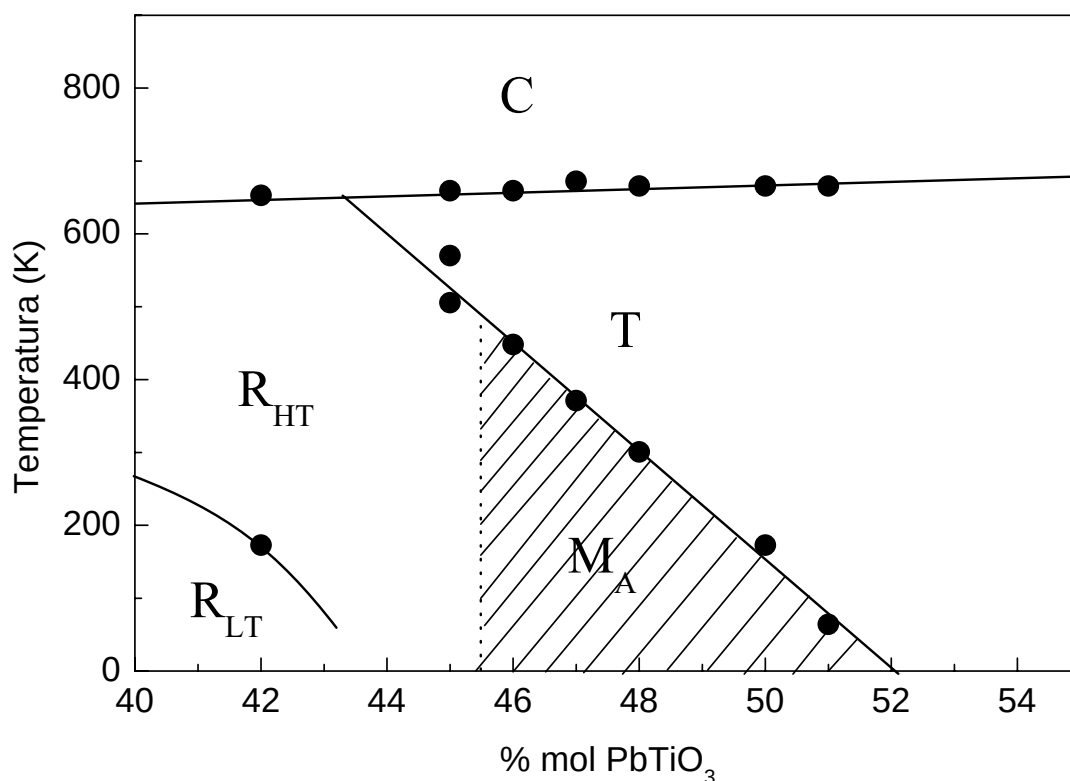


Figura 9: Novo diagrama de fases estruturais do PZT em torno da região MPB proposto por noheda et. al.^[13]

A estrutura determinada para a composição $x = 0,48$ - tetragonal na temperatura ambiente e monoclínica abaixo da temperatura ambiente - foi mostrada por dados de difração de raio X. Na região monoclínica encontra-se polarização orientada na direção entre $[001]$ e $[111]$. Esse fato indica ser a chave para entender a alta piezeletricidade no PZT no MPB. A fase monoclínica no PZT também tem sido observada por espectroscopia Raman e infravermelho, difração de raio X e medidas dielétricas, bem como difração de nêutrons.

Através de resultados dielétricos e frequência de ressonância, Em 2001, Ragini, S. K. Mishra, e Dhananjai Pandey^[5] confirmaram a coexistência da fase monoclínica com a tetragonal, reportados por Noheda^[13]. Anomalias na constante dielétrica e frequência ressonância em torno da temperatura ambiente mostram uma nova fase monoclínica em baixa temperatura.

Difração de Raio X com alta resolução é um método de análise muito utilizado na caracterização de materiais. Ele possibilita a análise qualitativa e quantitativa de fases, sendo utilizado para solucionar a leve simetria de mudanças observadas ao redor do MPB. Entretanto, o Raio X não é muito sensível para pequenas distorções do octaedro de oxigênio na presença de outros átomos com alto número atômico. No caso do PZT, difração de elétron e difração de nêutron têm sido capazes de observar reflexão de rede com baixas temperaturas em torno do MPB, a qual não é revelada por raio X. Através de análises com difração de nêutrons, J. Frantti, S. Ivanov, et al.^[6] em 2002, mostraram uma coexistência da fase monoclínica M_A com a fase de romboédrica R_{LT} em baixa temperatura. Essa análise é confirmada por recentes trabalhos ^[15] feitos por Noheda em 2005, acrescentando que a proporção dessa coexistência é de 4:1. Análises feitas por microscopia de elétrons também sustentam essa teoria ^[5].

Estudos com espectroscopia no infravermelho na vizinhança do MPB ^[16], realizados em 2002 por Araújo, Yukimitu, Moraes et al., inicialmente centrados em amostras do PZT com 49 mol % de Ti, sugerem uma transição da fase monoclínica para a tetragonal a 237 K, confirmando o uso da espectroscopia no infravermelho como uma importante técnica para investigar essa transição de fase. Outros trabalhos que analisam o MPB por espectroscopia no infravermelho ^[17] também confirmam esses resultados.

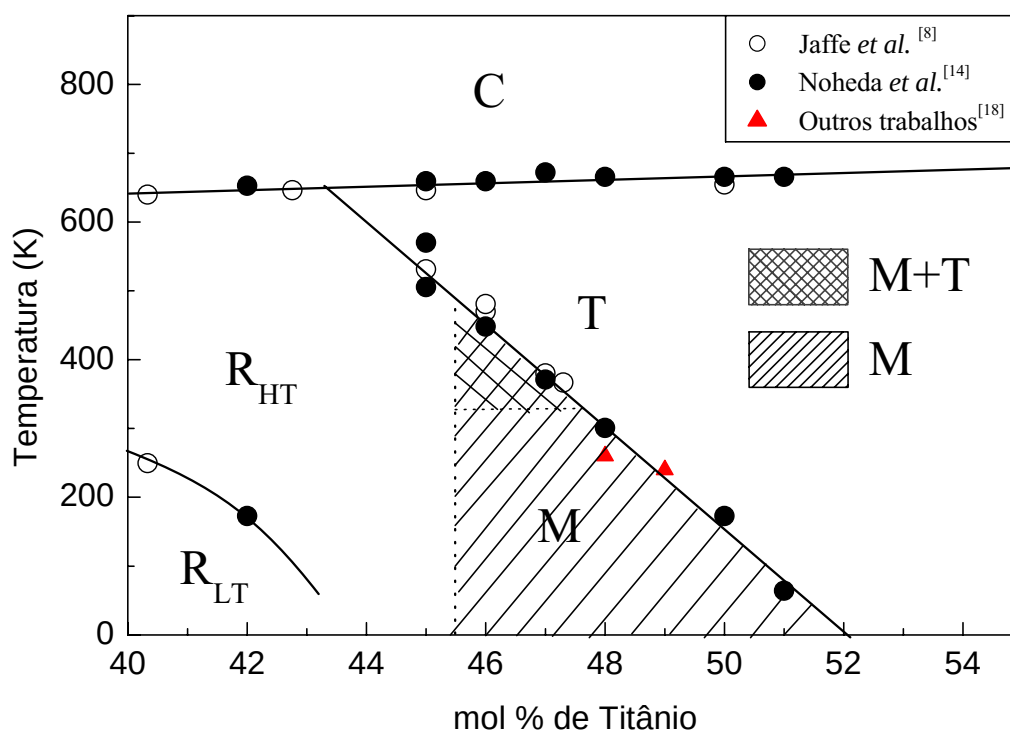


Figura 10: O novo diagrama de fases em torno do MPB proposto por Noheda ^[13], com estudos realizados por espectroscopia no infravermelho representados por triângulos ^[17].

Grande progresso foi alcançado durante os últimos anos no conhecimento da alta piezeletricidade em torno do MPB. Porém, mais pesquisas ainda são necessárias.

3. FTIR como ferramenta de investigação

Neste trabalho, foi utilizado como técnica experimental a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para análise de transições de fases estruturais na região do MPB. A técnica empregada será abordada através de uma breve introdução teórica.

3.1. Introdução à radiação infravermelha

Em 1800, Frederic Willian Herschel descobriu a radiação infravermelha ao constatar uma “cor” abaixo do vermelho, a qual chamou de infravermelho. Cem anos

depois, em 1900, começaram as investigações de absorção no infravermelho para moléculas. Espectrômetros de infravermelhos que tinham um prisma como elemento dispersivo, têm sido comercializados desde 1940, mas em 1950, os espectrômetros passaram a contar com o interferômetro de Michelson, como aparelhos dispersivos, sendo um método de caracterização físico para análises qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos. Isso é possível porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra.

Grandes avanços foram obtidos com a introdução dos microcomputadores acoplados, que realizavam transformadas de Fourier para gerar os gráficos de absorção. Dentre as vantagens dos espectrômetros de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), podemos citar: rápida aquisição de espectro, possível realização de várias medidas, melhoramento do sinal-ruído e número reduzido de componentes ópticos do equipamento.

A Figura 11 representa um espectro eletromagnético com os vários comprimentos de ondas e com especial atenção à luz visível. Se começarmos a diminuir o comprimento de onda da radiação eletromagnética, atingiremos uma região conhecida como região do infravermelho.

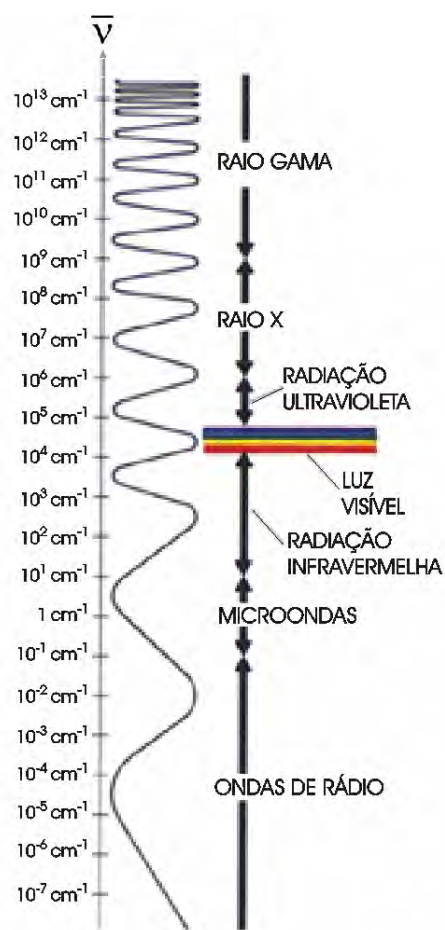


Figura 11: Espectro eletromagnético com especial atenção à luz visível.

A parte correspondente à radiação infravermelha pode ser visualizada na Figura 12, que é dividida em três partes: infravermelho próximo, compreendido de 12500 e 4000 cm^{-1} ; infravermelho médio, entre 4000 e 400 cm^{-1} e infravermelho distante ou longínquo, de 400 a 10 cm^{-1} .



Figura 12: As três partes da radiação de infravermelho.

3.2. Fundamentos de espectroscopia no infravermelho

James Clerk Maxwell foi o primeiro a admitir que a luz é uma onda eletromagnética composta por campo elétrico e campo magnético, perpendiculares entre si e vibrando em uma dada direção de propagação, como ilustrado na Figura 13. Quando uma radiação incide sobre um material, os campos elétricos e magnéticos da radiação interagem com os elétrons dos átomos ou com as moléculas do sistema, produzindo uma perturbação em função do tempo.

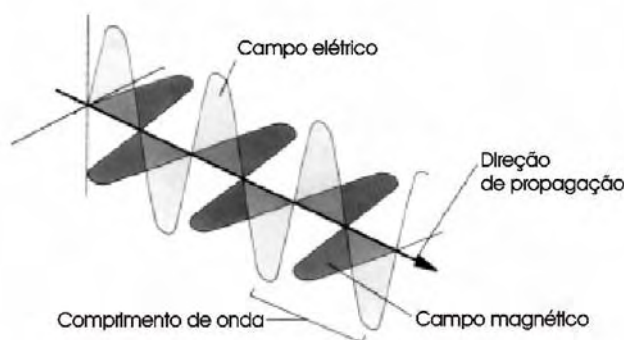


Figura 13: Uma onda eletromagnética

A interação dessa radiação com moléculas produz alteração no comportamento vibracional e rotacional da mesma. Com essa perturbação poderemos obter alguma informação sobre a geometria molecular. O espectro vibracional no infravermelho é originado pela interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional da estrutura molecular. Um espectro de infravermelho é obtido pela passagem da radiação por uma amostra onde é determinada a porcentagem de radiação absorvida por ela. A maneira usual de se observar os espectros vibracionais no infravermelho é por absorção, mas também é possível observar espectros de emissão.

3.3. Absorção da radiação no infravermelho

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

Classifica-se uma absorção no infravermelho como ativa, se as frequências normais de vibração estiverem associadas à mudança do momento dipolo, ou inativa, se as frequências normais de vibração provocar mudança na distribuição de carga.

3.4. Análise da estrutura perovskita

As frequências de vibração estão intimamente ligadas ao movimento dos átomos nas moléculas. Na Figura 14, visualizam-se os modos vibracionais do octaedro BO_6 da estrutura ABO_3 . Em (A), o modo vibracional *stretching* que ocorre em altas frequências, com átomos de oxigênio deslocando-se em direções opostas ao átomo do centro da estrutura sendo que os átomos na molécula se movem em relação aos demais, variado o comprimento da ligação. Em (B), o modo vibracional *bending* que ocorre em baixas frequências, onde os átomos O_I deslocam-se junto com o átomo central e os átomos O_II deslocam-se em sentido oposto.

As vibrações moleculares devem ser tratadas quanticamente ^[18], mas o método clássico é uma maneira prática de se resolver o problema vibracional. Resultados semelhantes relacionados às frequências vibracionais para moléculas pequenas podem ser

encontrados pelo método clássico e quântico. Propriedades de simetria molecular e teoria de grupo facilitam o tratamento de moléculas poliatômicas.

Para determinar os graus de liberdade para moléculas poliatômicas ^[19], consideramos que cada átomo possui três graus de liberdade (movimento nas direções x, y ou z), sendo que numa molécula com N átomos haverá 3N graus de liberdade. Para uma molécula linear, dos 3N graus de liberdade, três estão relacionados ao modo translacional, dois ao modo rotacional e 3N - 5 ao modo vibracional. Para moléculas não lineares, dos 3N graus de liberdade, três estão relacionados ao modo translacional, três ao modo rotacional e 3N - 6 ao modo vibracional.

A cerâmica ferroelétrica PZT tem estrutura perovskita de fórmula ABO_3 sendo formada por uma molécula não linear de cinco átomos, que de acordo com modos vibracionais ^[19], tem quinze graus de liberdade, sendo três graus de liberdade relacionados ao modo translacional, três graus de liberdade relacionados ao modo rotacional e os nove graus de liberdade restantes relacionados ao modo vibracional. Entre os nove modos vibracionais ^[20] por célula unitária, eles podem subdividir-se em três vibrações para o cátion contra octaedro de oxigênio (BO_6) e seis vibrações internas do octaedro de oxigênio BO_6 . Nas análises realizadas por espectroscopia no infravermelho nos octaedros de oxigênio, interessam-nos as vibrações internas que podem sofrer tripla degenerescência na fase cúbica, pois formam um conjunto de modos de vibração que só diferem pela orientação espacial dos movimentos dos átomos, ficando apenas duas vibrações distintas *stretching* e *bending* no octaedro BO_6 .

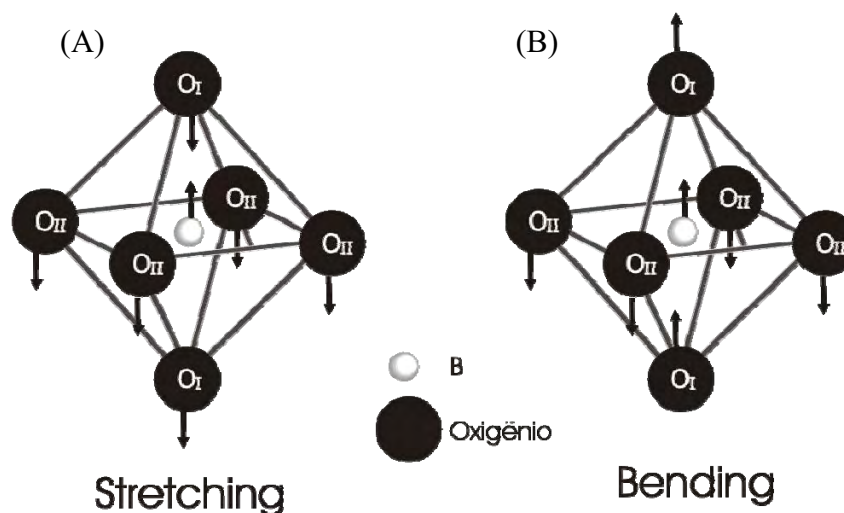


Figura 14: Modos vibracionais do octaedro BO_6 da estrutura ABO_3 .

Para o modo vibracional ^[20] *stretching*, a banda de absorção no infravermelho tem sido observada no intervalo de 500 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . A banda de absorção do modo *bending* é observada no intervalo de 350 cm^{-1} a 400 cm^{-1} para vários titanatos investigados. Embora o modo vibracional *bending* também forneça importantes informações da estrutura, a banda de absorção ocorre na região do infravermelho longínquo, portanto, fora do limite de operação do aparelho de infravermelho de que dispomos.

Neste trabalho será considerado apenas o modo vibracional *stretching*. Os modos vibracionais *stretching* são dados de acordo com o número de átomos no sítio B; portanto o sistema PZT possui dois modos vibracionais *stretching*. Devido a possíveis modos não degenerados, devem ser adicionados aos átomos que compartilham o sítio B do octaedro de oxigênio BO_3 , mais um modo vibracional para o zircônio e mais um modo para o titânio, considerando então, para a cerâmica de PZT, um total de quatro modos vibracionais.

3.5. Influência da temperatura sobre os modos normais de vibração

Ao analisar um espectro no infravermelho é importante conhecer o comportamento dos modos normais em função da temperatura, para intervalos que notoriamente sabe-se

nenhuma transição de fase se verifica. Inicialmente consideraremos neste estudo composições de PZT que se mantêm na mesma fase em intervalos distintos de temperatura. Por esta razão, torna-se importante explicitar a evolução dos modos normais em função da temperatura, além dos efeitos principais observados experimentalmente em temperaturas próximas às transições de fases estruturais. Com a variação de temperatura o comportamento da frequência de vibração em função da temperatura pode ser realizado considerando o sistema em estudo como um oscilador não-harmônico, como detalhado a seguir.

Em um sistema massa-mola, quando a massa é deslocada da sua posição de equilíbrio, surge uma força restauradora cuja intensidade é proporcional ao deslocamento (lei de Hooke). Há situações em que o sistema não obedece exatamente a essa lei de forma que a força restauradora não seja uma função linear e o sistema é dito não-harmônico. Em tais casos de não linearidade entre a força e o deslocamento, a força restauradora pode ser escrita na seguinte forma:

$$F(x) = -kx + \epsilon(x), \quad (\text{Equação 1})$$

onde a função $\epsilon(x)$ representa um desvio da linearidade para a força restauradora. A função $\epsilon(x)$ é necessariamente quadrática ou de ordem superior e pode ser expandida em uma série de potência tal que:

$$\epsilon(x) = \epsilon_2 x^2 + \epsilon_3 x^3 \dots \quad (\text{Equação 2})$$

A equação diferencial do movimento para tal força pode ser escrita como:

$$m\ddot{x} + kx = \epsilon(x) = \epsilon_2 x^2 + \epsilon_3 x^3 \dots \quad (\text{Equação 3})$$

A solução da Equação 1 pode ser obtida através do método de aproximação e para isto admite-se que somente o termo cúbico de $\epsilon(x)$ seja importante. Logo, introduzindo a mudança $\lambda = \epsilon_3/m$, a Equação 1 reduz a:

$$m\ddot{x} + kx = \epsilon_3 x^3 \text{ ou } \ddot{x} + \frac{k}{m}x = \lambda x^3. \quad (\text{Equação 4})$$

A solução da Equação 4 é obtida pelo método de sucessivas aproximações. Sabe-se que para $\lambda = 0$ a solução é do tipo $x(t) = A\cos(\omega t)$. Por substituição de $x(t)$ e usando a seguinte identidade trigonométrica $\cos^3(u) = \frac{3}{4}\cos(u) + \frac{1}{4}\cos(3u)$, Equação 4 adquire a seguinte forma:

$$\left(-\omega^2 + \frac{k}{m} - \frac{3}{4}\lambda A^2\right)A\cos(\omega t) - \frac{1}{4}A^3\lambda\cos(3\omega t) = 0. \quad (\text{Equação 5})$$

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

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{3}{4}\lambda A^2} \text{ ou } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{3}{4}\lambda A^2}, \quad (\text{Equação 6})$$

onde $\omega = (2\pi\nu)$. A Figura 15 esboça o comportamento da frequência em função da amplitude de amplitude de oscilação, conforme a Equação 6.

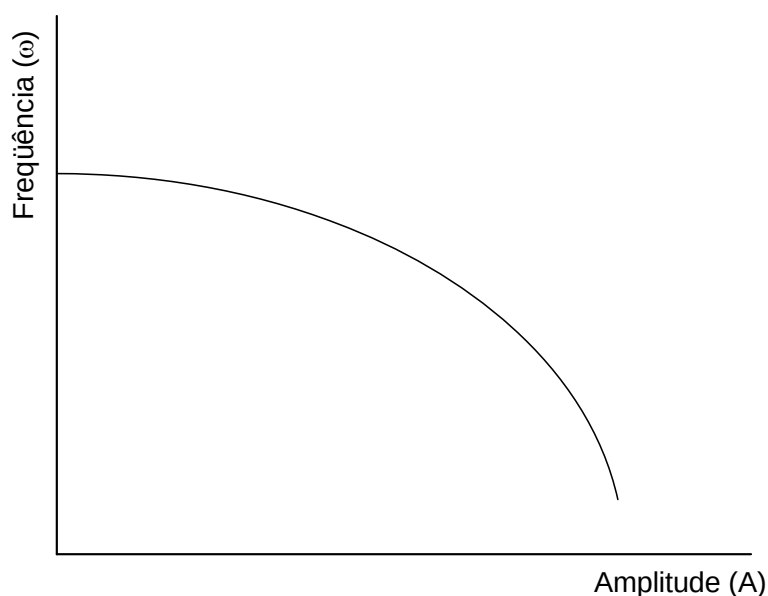


Figura 15: Comportamento da frequência em função da amplitude para um oscilador não-harmônico.

Em espectroscopia no infravermelho muitas vezes o movimento dos átomos nas moléculas é associado a um oscilador harmônico. Esta aproximação é válida até certo ponto, especialmente quando o deslocamento interatômico é pequeno e a vibração é observada em um regime isotérmico. Aumentar a temperatura de um cristal, dentro de um intervalo que não ocorra uma transição de fase, significa “dar” energia ao sistema. Isto implica em aumentar a amplitude de vibração dos átomos, situação que faz com que o oscilador considerado passe do regime harmônico para não-harmônico. Com esta analogia pode-se dizer que a frequência de oscilação da molécula assume uma forma similar a da Equação 6. Portanto, vê-se que a frequência decresce com o aumento da temperatura, obedecendo à forma funcional da Equação 6.

4. Procedimento experimental

As cerâmicas utilizadas neste trabalho foram previamente preparadas pelo *Grupo de Cerâmicas e Vidros* do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP-SP). O estudo de transições de fases para composições de PZT na região do MPB, requer amostras de alta qualidade em termos de homogeneidade química. Neste trabalho foram estudadas as seguintes composições de cerâmicas de PZT: $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ e $\text{PbZr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_3$. As cerâmicas de PZT foram preparadas^[21] por meio de reação do estado sólido a partir dos seguintes reagentes: PbO (Aldrich, 99,99%), ZrO_2 (Tam, 99,98%) e TiO_2 (Aldrich 99,99%). Inicialmente, os óxidos precursores são misturados e moídos em moinho de bolas por 3,5 horas para homogeneização. A seguir, a mistura foi calcinada a 850°C por 2,5 horas e então o pó resultante prensado isostaticamente a 400 MPa, na forma de discos com 10 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Finalmente, os discos foram selados em cadinho de alumina

e sinterizados a 1250°C por 4 horas, em atmosfera enriquecida com vapor de PbO usando $\text{PbZrO}_3 + 5 \text{ mol } \% \text{ de } \text{ZrO}_2$ em torno dos discos, para compensar a volatilização de PbO. A provável perda de PbO foi estimada em aproximadamente 0,1 % e a densidade das cerâmicas sinterizadas estiveram em torno de 97% do valor da densidade teórica. Finalmente, cerâmicas de PZT com alto controle estequiométrico e homogeneidade foram obtidas. Para a coleta de espectros de transmissão no infravermelho, as amostras de PZT (10 mg) foram trituradas em almofariz, dispersas em 500 mg de KBr e prensadas sob a forma de discos com 10 mm de diâmetro. A investigação das fases estruturais de composições sistema PZT no MPB, foi realizada por um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), na região do infravermelho médio (4000 - 400 cm^{-1}), acoplado a um criostato ^[21], ilustrado na Figura 16, que utiliza nitrogênio líquido para resfriar e uma resistência elétrica para o aquecimento, sendo que cada espectro será registrado em um isoterma.

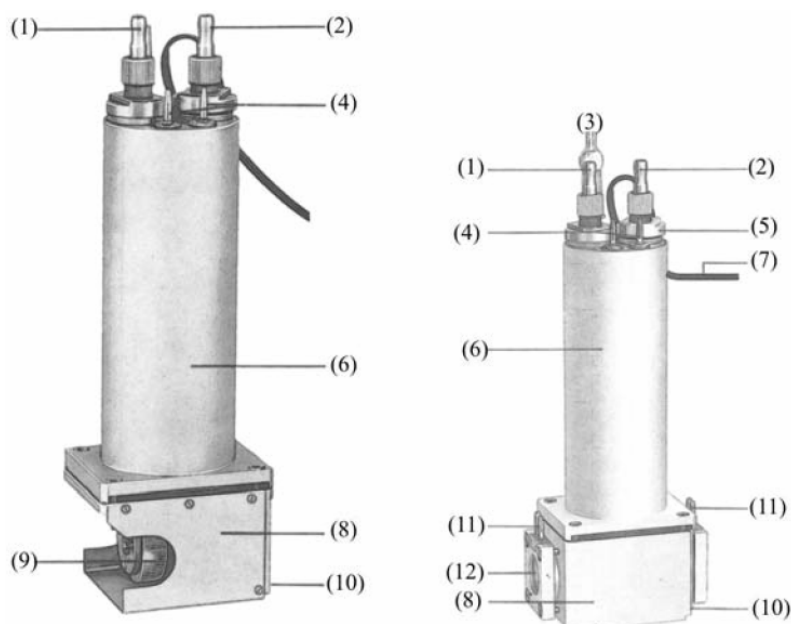


Figura 16: Criostato utilizado para realizar as medidas de FTIR sob variação de temperatura. (1) saída da conexão para resfriamento líquido, (2) entrada da conexão para resfriamento líquido, (3) conexão de vácuo, (4) terminais para a resistência de aquecimento, (5) porca de vedação, (6) reservatório de nitrogênio, (7) conexão elétrica do termopar, (8) isolamento para vácuo e proteção da radiação FTIR, (9) suporte para amostra, (10) receptáculo para célula do espectrofotômetro, (11) conexão para aquecimento das janelas, (12) janela de KBr.

Este trabalho tem como base o estudo da evolução dos modos normais de vibração desses materiais em função da temperatura.

4.1. Estudo das transições de fase por espectroscopia FTIR

Técnicas espectroscópicas, como Raman e espectroscopia no infravermelho (FTIR), são ferramentas úteis para investigar transições de fases em cristais ferroelétricos^[22] por causa das frequências de vibração que são afetadas pelas mudanças na temperatura. Estas técnicas têm sido usadas por diversos anos para estudo de cristais ferroelétricos únicos e cerâmicas^[20], mas somente recentemente em soluções sólidas ferroelétricas, como o PZT e $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (conhecido como PMN-PT).

O espectro no infravermelho médio obtido para uma amostra de PZT com uma determinada composição de titânio e zircônio colhidos à temperatura ambiente, ilustrada na Figura 17, apresenta uma banda de absorção entre 800 cm^{-1} a 450 cm^{-1} aproximadamente, dentro da região do infravermelho médio (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}), que representa o modo vibracional *stretching* do octaedro dos oxigênios (BO_6).

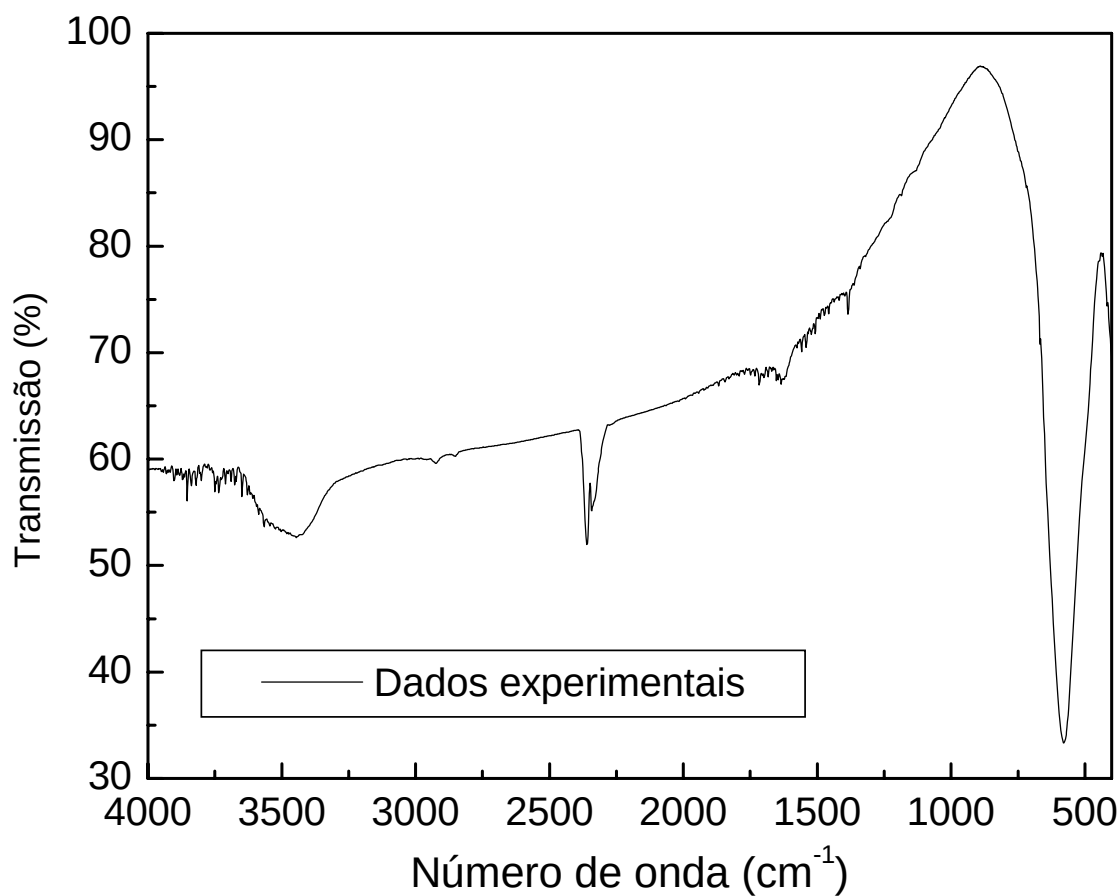


Figura 17: Espectros de absorção no infravermelho para o PZT na composição de 14 mol % de titânio a temperatura ambiente, na região do infravermelho médio.

Nos espectros de infravermelho obtidos para amostras de $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ (PZT47), $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ (PZT46) e $\text{PbZr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_3$ (PZT45) em função da temperatura será analisada a banda de absorção presente na frequência de 850 a 400 cm^{-1} como mostrada na Figura 18. As bandas serão analisadas através de ajuste computacional; a curva experimental dos espectros obtidos será decomposta em quatro funções, representando os modos vibracionais.

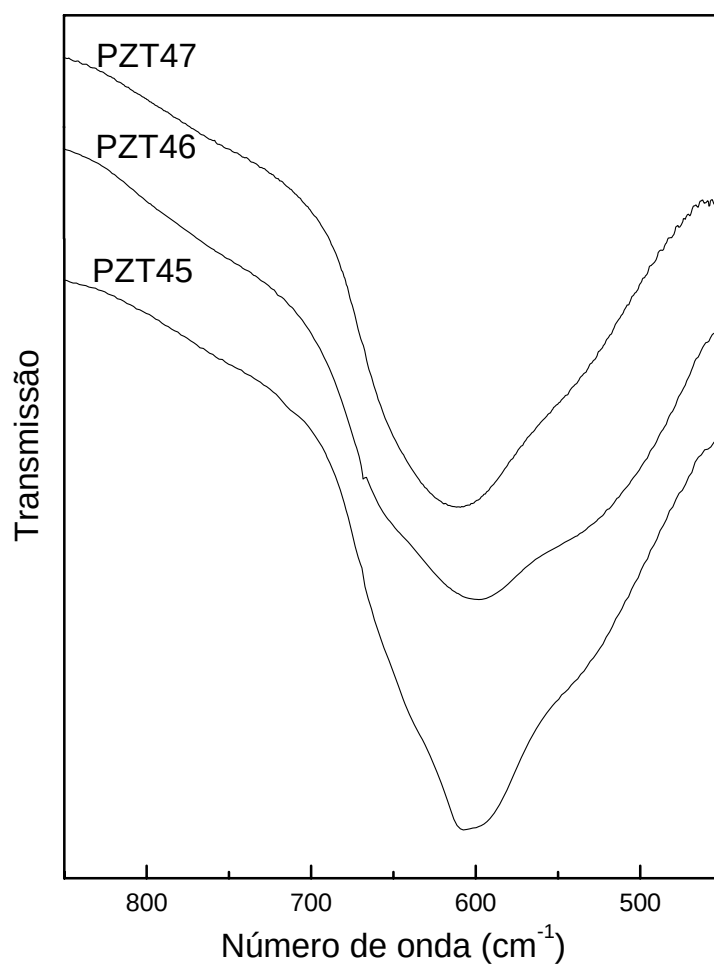


Figura 18: Espectros de absorção no infravermelho para o PZT47, PZT46 e PZT 45 em função da frequência.

Este trabalho será auxiliado pelo software Origin 6.0, programa desenvolvido pela Microcal. Como a curva experimental do espectro de absorção do infravermelho, ilustrado na Figura 17 para o PZT14 e na Figura 18 para o PZT47, o PZT46 e o PZT 45 à temperatura ambiente, coincidem com uma curva lorentziana, mostrada na Figura 19, os ajustes computacionais serão realizados utilizando-se a Equação 7:

$$y = y_0 + \sum_{n=1}^4 \frac{2A_n}{\pi} \frac{\omega_n}{4(\nu_n - \nu_{0n})^2 + \omega_n^2} \quad \text{Equação 7}$$

onde: y_0 é o parâmetro da linha base, A é a área da curva, ω é a meia largura, ν é a posição central, ν_0 é a posição inicial e n é o número de modos *stretching* do sistema.

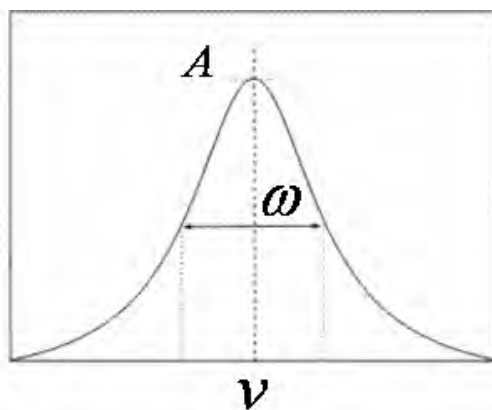


Figura 19: Perfil de uma curva lorentziana.

No sistema PZT devem ser adotados quatro modos vibracionais *stretching*, como mostrado na seção (3.4), onde cada modo vibracional é representado por uma curva lorentziana no infravermelho médio na região entre 900 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , como é ilustrado na Figura 20, onde a análise realizada para esta composição esteve entre a frequência de 840 cm^{-1} a 470 cm^{-1} .

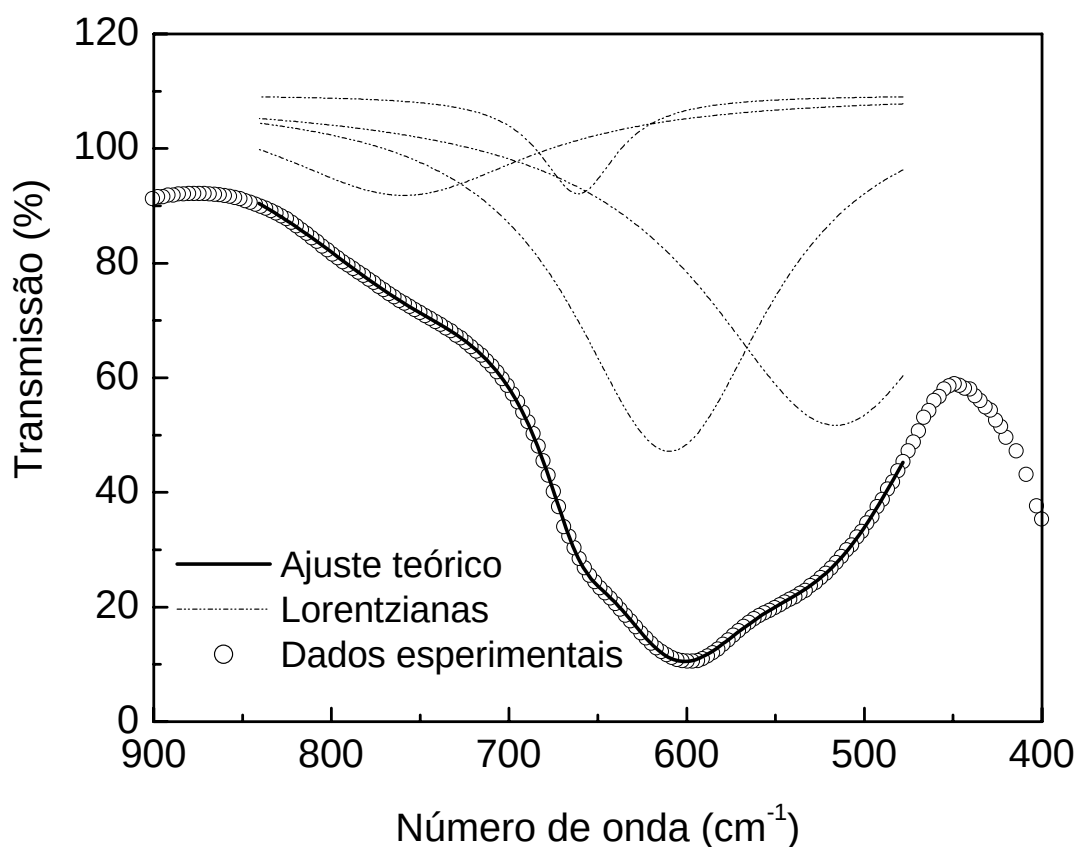


Figura 20: Ilustração dos modos *stretching* do (PZT46) associada a funções lorentzianas usadas nos ajustes dos espectros no infravermelho em função da temperatura.

Para interpretar a posição das curvas lorentzianas de cada modo vibracional *stretching* devemos ter como base combinações dos espectros de transmissão do PbTiO_3 e do PbZrO_3 , que apresentam dois modos *stretching* ativos na região do infravermelho médio e compará-los com o espectro de transmissão do PbZrTiO_3 , como observado no gráfico representado pela Figura 21.

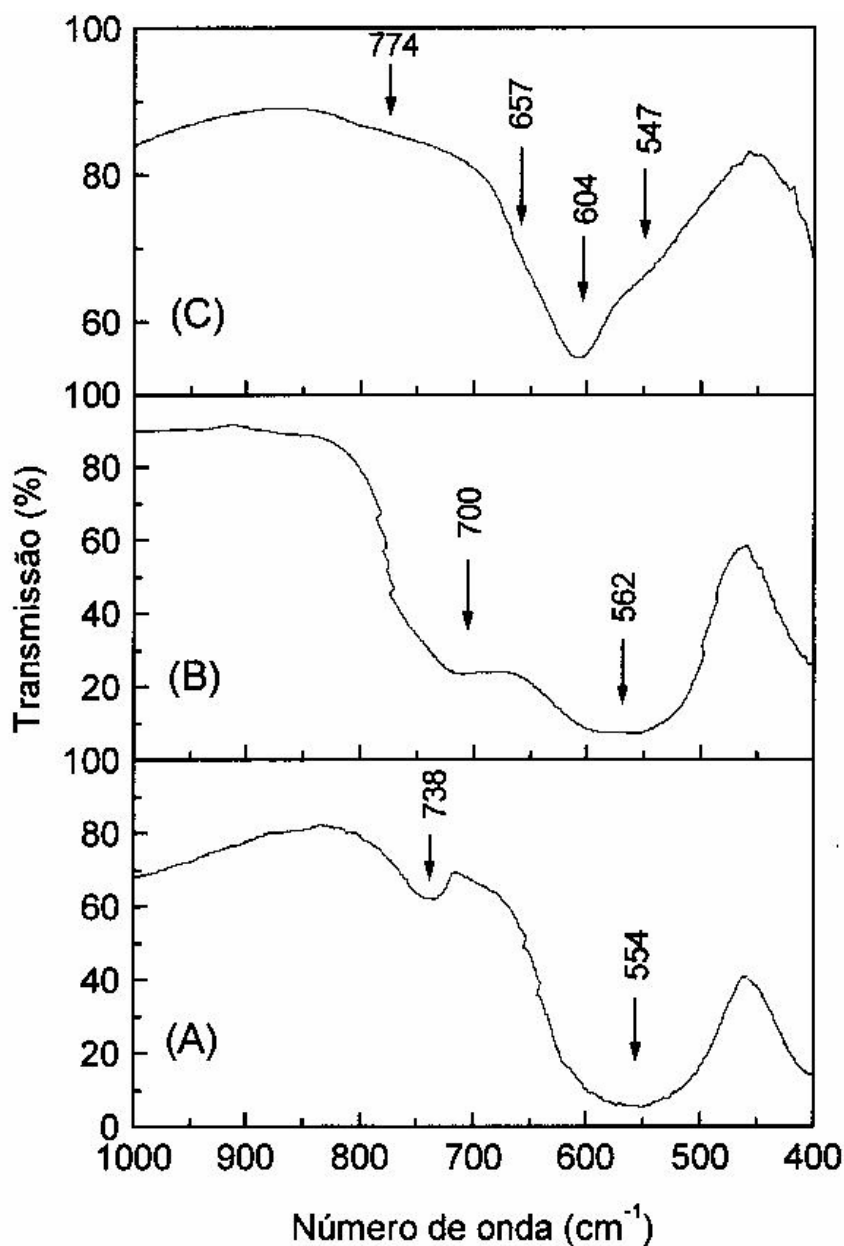


Figura 21: Espectro de infravermelho à temperatura ambiente para o PbZrO_3 (A), PbTiO_3 (B) e PZT50 (C)^[17]

No espectro de absorção no infravermelho médio do PbZrO_3 , Figura 21 (A), para altas frequências, há uma banda com centro em 738 cm^{-1} e na mais baixa frequência uma larga banda é observada de 716 a 460 cm^{-1} com centro em 554 cm^{-1} . Para o PbTiO_3 , o espectro no infravermelho, Figura 21 (B), apresenta uma larga banda com centro em 562 cm^{-1} e um ombro em 700 cm^{-1} . O espectro de absorção sistema PZT com conteúdo de titânio de 50%, ilustrado na Figura 21 (C), sugere que as frequências relativas ao PbTiO_3 são 604 e 657 cm^{-1} , enquanto as frequências 547 e 774 cm^{-1} pertencem ao PbZrO_3 , ambas ao modo *stretching* (Ti-O) e (Zr-O), respectivamente.

Através dos espectros de absorção no infravermelho para o PZT, ilustrada na Figura 21, e conhecendo a localização dos modos vibracionais, é possível obter as curvas lorentziana para cada modo vibracional através do processo de ajuste dos dados experimentais. A Figura 22 ilustra graficamente o espectro no infravermelho da mesma amostra de $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ em temperatura ambiente, sendo analisada no intervalo de 840 cm^{-1} a 470 cm^{-1} , ilustrada na Figura 20, indicando-se os modos *stretching* (Ti-O) e (Zr-O), para cada modo vibracional.

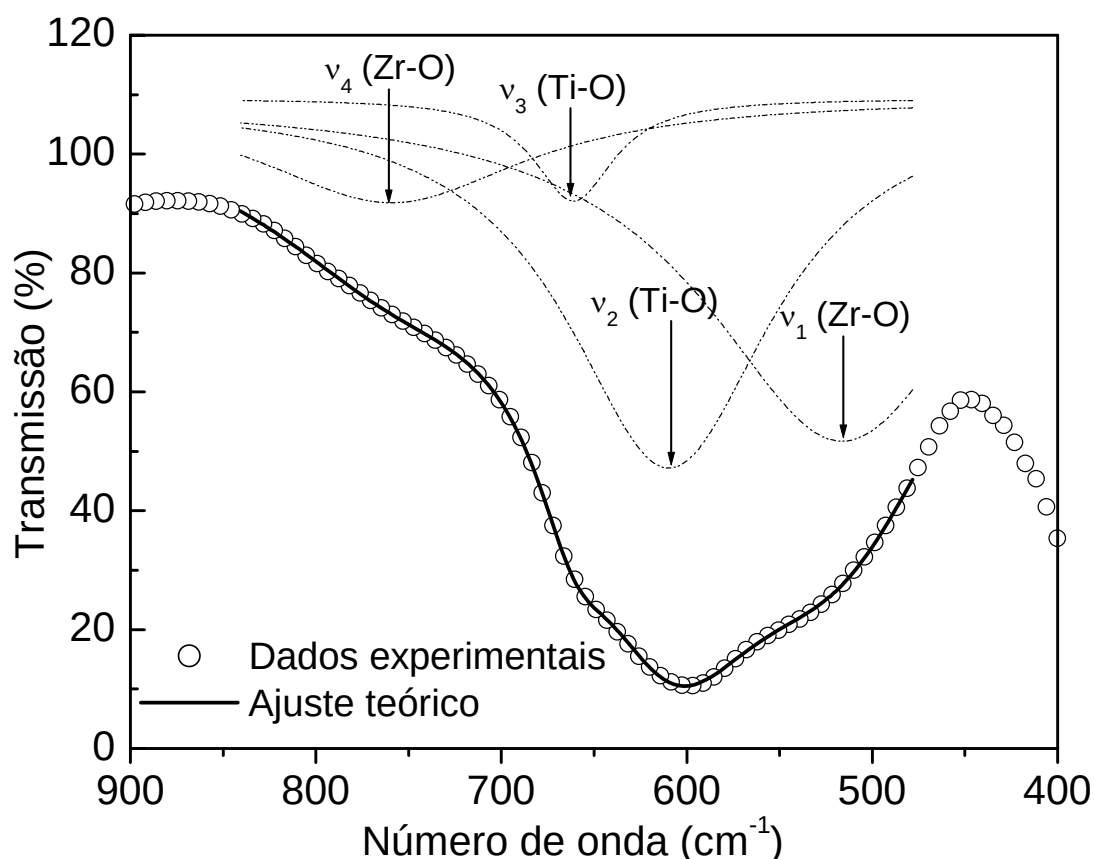


Figura 22: Modos *stretching* do PZT46 associados às funções lorentzianas usadas nos ajustes dos espectros no infravermelho em função da temperatura.

5. Resultados e discussões

A análise de cada curva teórica com dados sobre a posição do pico e meia largura - a partir de descontinuidades dos gráficos em função da temperatura; pois permite analisar transições de fases no sistema PZT. De acordo com a Equação 6, ilustrada pela Figura 14, com o aumento da temperatura notamos um decréscimo na frequência. Uma transição de fase é sugerida quando há uma anomalia com uma súbita variação na frequência.

Os resultados apresentados neste trabalho foram realizados em cerâmicas de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ coletadas em diferentes temperaturas, em composições que ficam nos limites do contorno de fase morfotrópico (MPB). Como discutido na seção [2.3.], o MPB é a região do PZT onde suas propriedades piezelétricas são máximas. Os resultados encontrados

nesse trabalho foram baseados nos trabalhos realizados por Noheda et al.^[13,14] e Jaffe B. et al.^[8]

5.1. Composições na região do MPB

Foram analisadas por espectroscopia no infravermelho cerâmicas de PZT com composições de 47 e 46 mol % de PbTiO_3 (PZT47 e PZT46), que se encontram a baixa temperatura dentro da região do MPB e na composição de 45 mol % de PbTiO_3 (PZT45), que fica no limite dessa região, entre a fase monoclínica e a romboédrica.

A Figura 23 apresenta os espectros no infravermelho das composições cerâmicas de PZT dentro da região do MPB, $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ (PZT47), $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ (PZT46) e para o $\text{PbZr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_3$ (PZT45), para duas temperaturas distintas: a mais alta e a mais baixa temperatura analisada para cada composição.

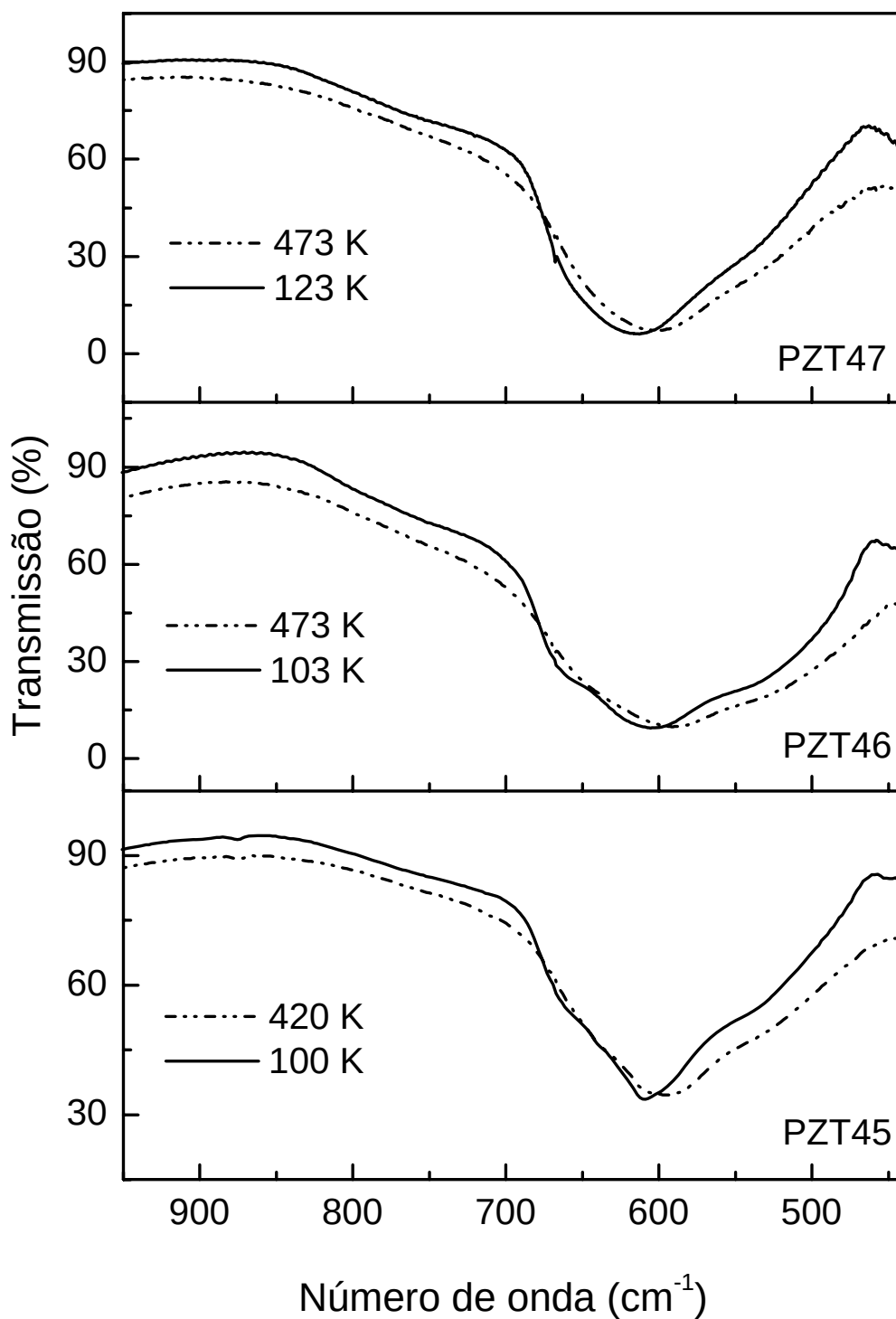


Figura 23: Espectros no infravermelho para o $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ (PZT47), para o $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ (PZT46) e para o $\text{PbZr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_3$ (PZT45), apresentados para duas temperaturas distintas (baixa e alta temperatura).

Os espectros registrados para as amostras PZT47, PZT46 e PZT45 exibem discretas modificações quando sofrem aumento na temperatura. Evidenciam-se diminuição na transmitância e deslocamento do pico à direita. Nas amostras PZT45 e PZT46 observou-se

um aumento na meia-largura. Uma análise cuidadosa nessas alterações pode sugerir as temperaturas de transições das fases presentes na amostra com o aquecimento. Para análise dessas transições de fases é necessário coletar a curva experimental do espectro de absorção no infravermelho em diversas isothermas, onde cada curva é adotada como discutido na seção [4.1.], quatro modos vibracionais *stretching*, onde cada modo vibracional é representado por uma curva lorentziana que representa a curva experimental.

5.1.1. Estudos espectroscópicos para a cerâmica PZT47

O sistema PZT na composição de $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ está localizado na região monoclinica à temperatura ambiente. A Figura 24 ilustra os espectros na região do infravermelho em torno de 950 a 400 cm^{-1} para o PZT47 entre as temperaturas de 353 e 403 K. Notamos que a principal alteração em relação aos demais espectros ocorre na temperatura de 393 K, onde observamos que o pico da curva é deslocado para a direita, sendo indicada pela seta na Figura 24. Essa alteração observada, embora muito sutil, pode estar associada a uma transição de fase. De acordo com a atual literatura [Erro! Indicador não definido.,^{22,23}], deve ocorrer uma transição em torno da temperatura de 380 K. Com uma simples análise das bandas de absorção no infravermelho não é possível determinar as temperaturas de transição, pois as alterações encontradas nos espectros para as diversas temperaturas são muito discretas. Faz-se necessário nessa interpretação um estudo dos modos vibracionais *stretching* do octaedro BO_6 na estrutura perovskita do PZT47 que atuam nos espectros de absorção no infravermelho, colhidos em diversas isothermas para essa composição.

Os dois modos vibracionais *stretching* Ti-O e os dois modos vibracionais *stretching* Zr-O, presentes no octaedro BO_6 da estrutura perovskita ABO_3 do PZT47, são ajustados

aos dados experimentais do espectro no infravermelho, no intervalo de 806 a 509 cm^{-1} para o PZT47. A sequência dos modos de absorção foi discutida na Figura 21.

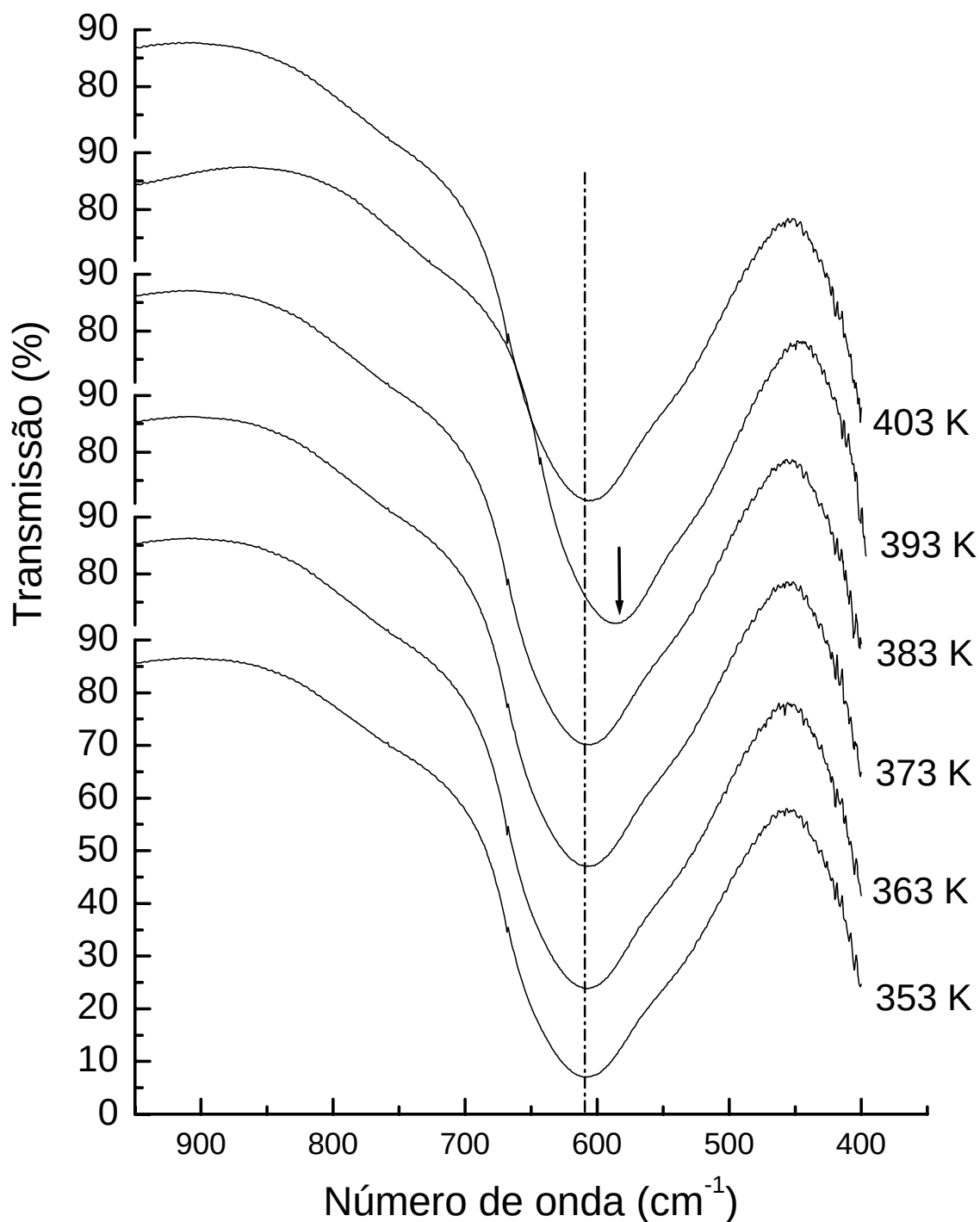


Figura 24: Espectros no infravermelho para o $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PZT47), registrado para diversas temperaturas num intervalo de 353 a 403 K.

A Figura 25 apresenta os quatro ajustes dos modos vibracionais *stretching*, exibindo a variação da frequência ν em várias isotermas, Figura 25 (A), com a

correspondente meia largura W , Figura 25 (B), em função da temperatura, no intervalo de 123 a 473 K, com as respectivas barras de erros. As barras de erros observadas para cada temperatura contemplam apenas os erros envolvidos nos ajustes matemáticos e não os obtidos na coleta dos dados experimentais. Nos ajustes das quatro funções lorentzianas para o PZT47, mesmo observando-se um sutil aumento nos valores do χ -quadrado, os parâmetros da linha base foram fixados para diminuir a discrepância entre os ajustes da meia largura e conseqüentemente da frequência.

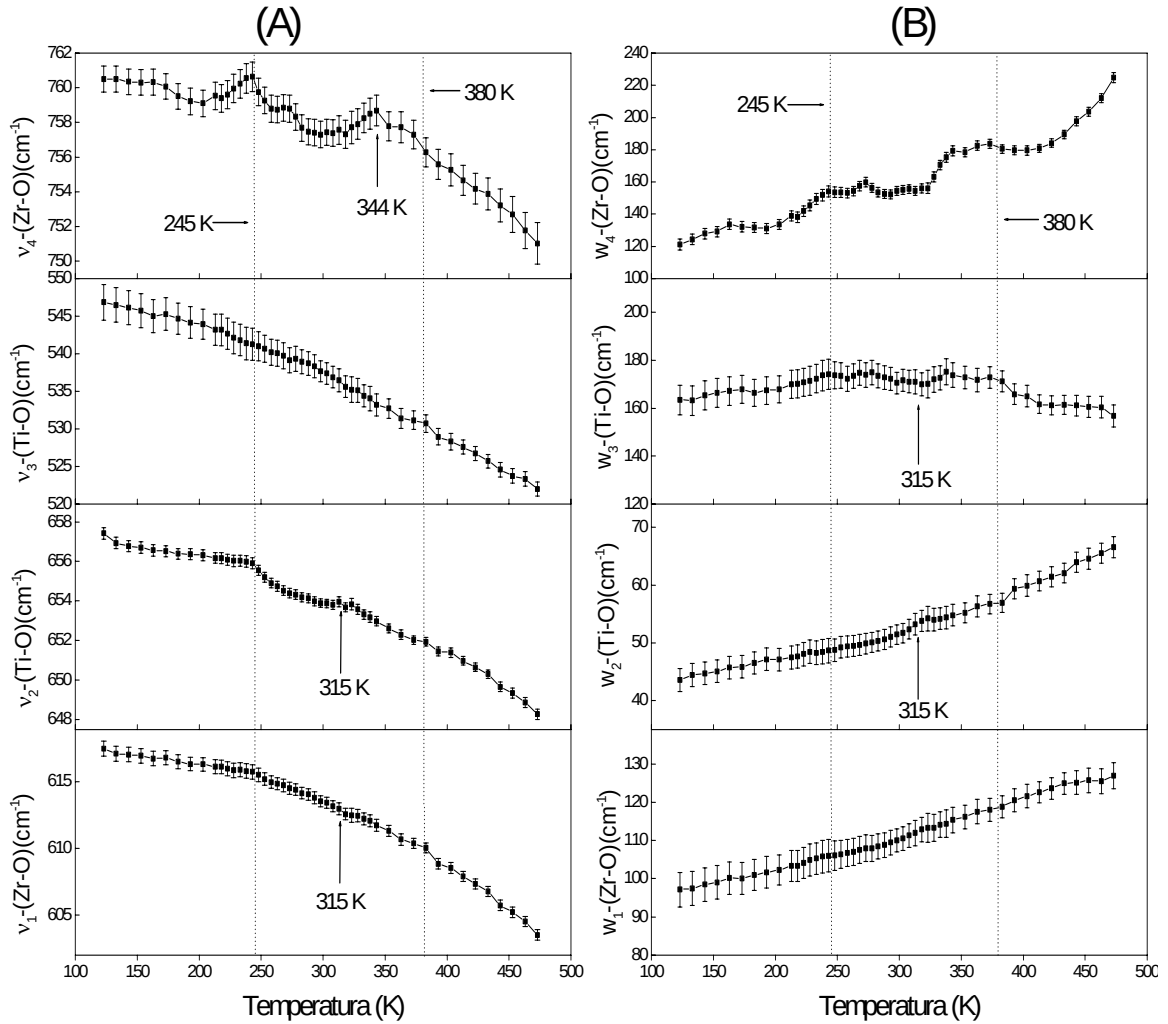


Figura 25: Ajuste computacional para quatro funções lorentzianas para $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PZT47) em função da temperatura. Em (A), comportamento dos modos vibracionais *stretching* ν_1 (Zr-O), ν_2 (Ti-O), ν_3 (Ti-O) e ν_4 (Zr-O). Em (B), comportamento das meias larguras w_1 (Zr-O), w_2 (Ti-O), w_3 (Ti-O) e w_4 (Zr-O).

A Figura 25 (A) ilustra o comportamento das frequências vibracionais *stretching*, com quatro lorentzianas. Todas as frequências ν , inicialmente localizadas em 760 (ν_4), 747 (ν_3), 657 (ν_2) e 617 (ν_1) cm^{-1} mostraram-se sensíveis ao aumento da temperatura, estando de acordo com o modelo teórico (Equação 6) proposto neste trabalho, segundo o qual a frequência decresce com o aumento da temperatura. As frequências ν_1 , ν_2 , ν_4 apresentam uma acentuada anomalia ao redor da temperatura de 245 K, como pode ser observado pela primeira reta pontilhada, em todas as frequências inclusive a ν_3 , apresentaram uma discreta anomalia em torno da temperatura de 380 K. As frequências ν_1 e ν_2 também apresentaram uma leve anomalia à temperatura de 315 K. A princípio, esses resultados sugerem a existência de três transições de fases distintas, sendo que a primeira transição deva ocorrer na temperatura de 245 K, onde somente a frequência ν_3 não evidenciou a anomalia. A segunda transição deve ocorrer entre as temperaturas de 315 K - indicadas pelas setas nas duas primeiras frequências - e 344 K a mais alta frequência. A ultima transição deve ocorrer na temperatura de 380 K. Por conseguinte, a anomalia, embora discreta, está presente em todas as frequências. As supostas transições de fases, evidenciadas pelas anomalias encontradas na Figura 25 (A), podem ser reforçadas através da Figura 25 (B), que ilustra as meias larguras correspondentes também em função da temperatura. Em 245 K também são encontradas discretas anomalias com exceção da meia largura W_2 . A segunda transição pode ser evidenciada pelas anomalias encontradas a 315 K nas meias larguras dos modos relacionados ao titânio contra o oxigênio no octaedro BO_6 . A última transição, embora muito sutil, como constatada nas frequências correspondentes, pode ser observada para todos os modos em 380 K.

A técnica de análise de transição de fase por espectroscopia no infravermelho indica as transições presentes em cada região através das anomalias encontradas na frequência ν e na meia largura W em função da temperatura. Técnicas de difração de

nêutrons e de raios-X de alta resolução mostram-se mais eficazes na definição das fases presentes em cada região.

Baseados em autores que utilizam a técnica de difração raios-x de alta resolução, como Hatch et al. [24], Frantti et al. [25] e Cox et al. [15], as anomalias sugerem a ocorrência das seguintes transições de fases: da fase monoclinica de baixa temperatura (F_M^{LT}) para a fase monoclinica de alta temperatura (F_M^{HT}) em torno de 245 K e de acordo com Noheda et al. [2,13,14,15], as transições da fase monoclinica de alta temperatura (F_M^{HT}) para a região de coexistência da fase monoclinica com a tetragonal ($F_M + F_T$) entre 315 e 344 K e da região de coexistência da fase monoclinica com a tetragonal ($F_M + F_T$) para a fase tetragonal (F_T) em 380 K.

Algumas considerações quanto às transições de fases devem ser consideradas:

- I. As anomalias observadas em 245 K sugerem, de acordo com a literatura [24], as transições $F_M^{LT} \rightarrow F_M^{HT}$ que ocorrem em 210 K para as composições de 48 mol % de $PbTiO_3$, temperatura que deve ser constante nas composições de 45,5 a 50 mol % de $PbTiO_3$;
- II. Em 315 e 344 K ocorrem anomalias nos espectros que podem ser associadas às transições de fases $F_M^{HT} \rightarrow F_M + F_T$ que, de acordo com a literatura [2,13], ocorrem próximos da temperatura ambiente, em 300 K;
- III. Na temperatura de 380 K ocorrem anomalias que podem estar associadas à transição de fase $F_M + F_T \rightarrow F_T$, de acordo com a literatura [2,13,14,15], que ocorre na mesma temperatura obtida por difração de raio X.

Nessa composição, em resumo, as temperaturas de transição associadas às anomalias encontradas pela técnica de FTIR, para a mais alta temperatura (380 K),

confirmam-se nos resultados encontrados por técnicas de difração, enquanto nas duas transições nas mais baixas temperaturas ocorrem pequenas variações aos valores encontrados.

5.1.2. Estudos espectroscópicos para a cerâmica PZT46

O sistema PZT na composição de $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ está localizado na região do MPB, à temperatura ambiente na fase monoclínica. As Figura 26 e Figura 27 ilustram espectros na região do infravermelho médio em torno de 950 a 400 cm^{-1} para o PZT47, entre as temperaturas de 278 a 313 K e 438 a 463 K , respectivamente. A principal alteração em relação aos demais espectros ocorre na temperatura ambiente (298 K) e na temperatura de 458 K , onde observamos que os picos das curvas são deslocados para a direita, como indicado pelas setas, em suas respectivas Figuras das páginas 58 e 59. Essas alterações, embora discretas, podem estar associadas às transições de fase, de acordo com a atual literatura ^[15,22,23]. Ao aquecer-se a amostra no intervalo analisado, duas transições são observadas: a primeira deve ocorrer em torno da temperatura de 210 K e a segunda à temperatura ambiente (298 K). Como observado na amostra anterior (PZT47), uma simples análise das bandas de absorção no infravermelho não possibilita determinar as temperaturas de transição, pois as alterações encontradas nos espectros para as diversas temperaturas apresentadas são muito discretas. Faz-se necessário, nesta interpretação, um estudo dos modos vibracionais *stretching* do octaedro BO_6 na estrutura perovskita do PZT46, que atuam nos espectros de absorção no infravermelho, colhidos em diversos isoterma para esta composição.

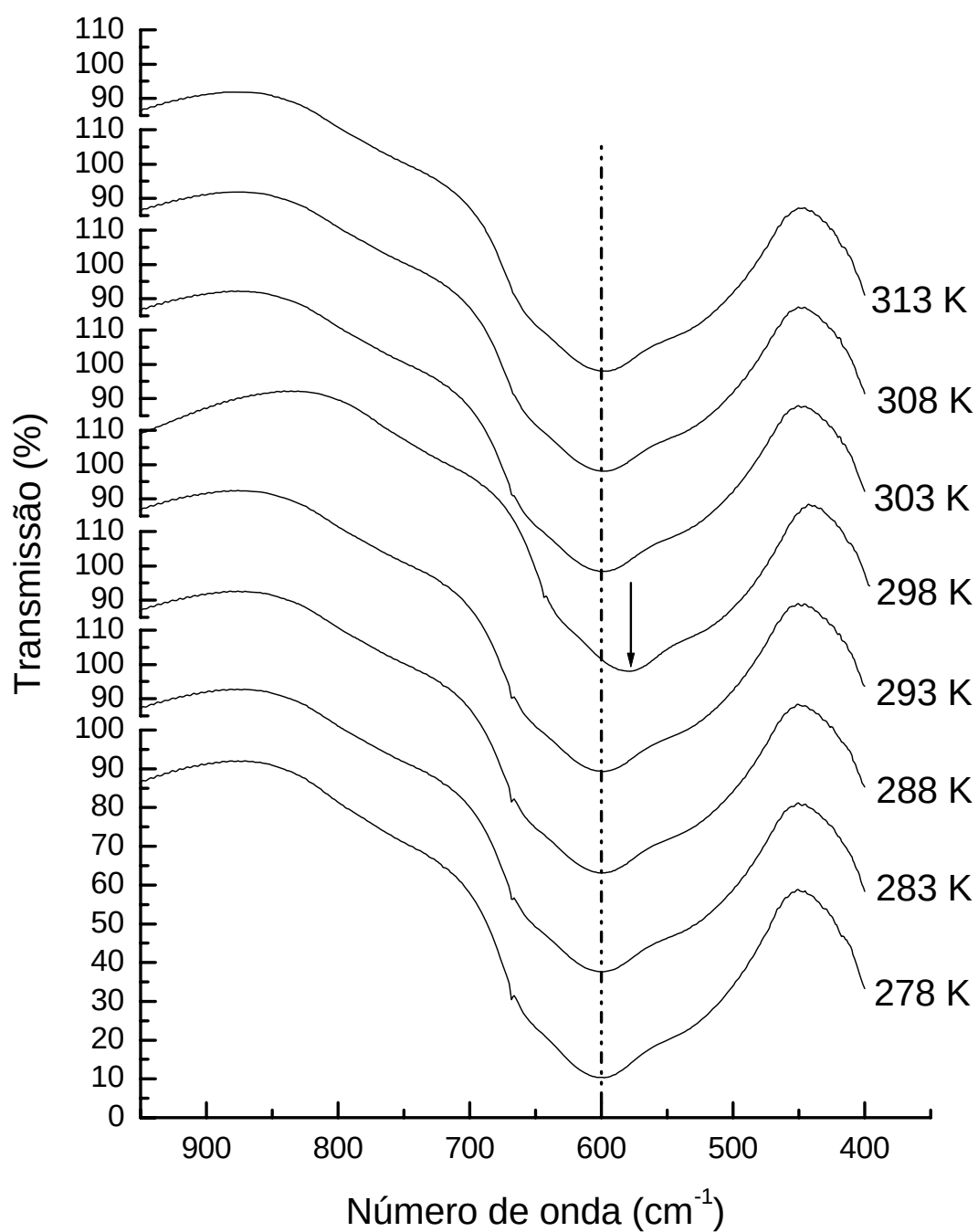


Figura 26: Espectros no infravermelho para o $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ (PZT46), registrados para diversas temperaturas num intervalo de 278 a 313 K.

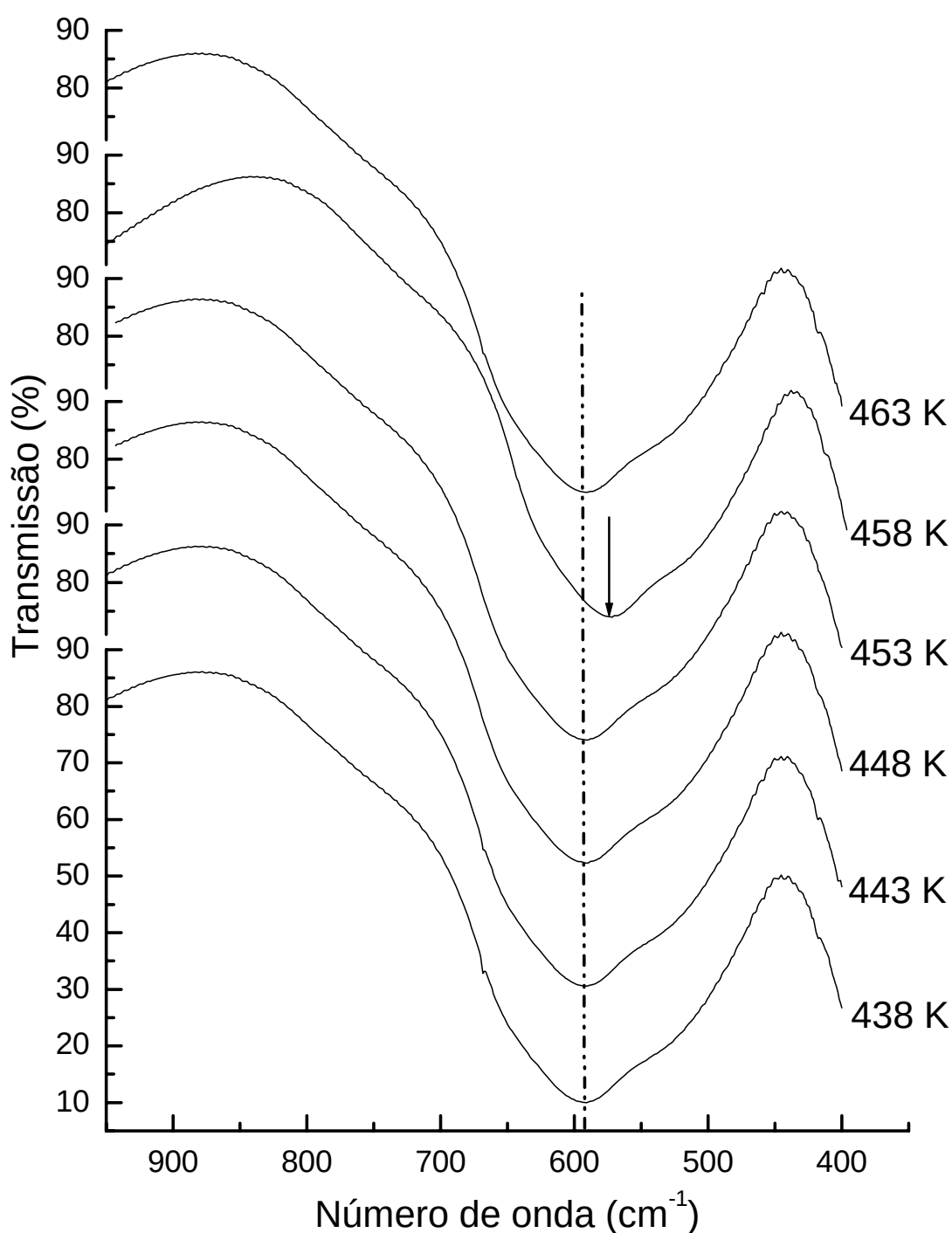


Figura 27: Espectros no infravermelho para o $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ (PZT46), registrados para diversas temperaturas num intervalo de 438 a 463 K.

Os dois modos vibracionais *stretching* Ti-O e os dois modos vibracionais *stretching* Zr-O, presentes no octaedro BO_6 da estrutura perovskita ABO_3 do PZT47, são ajustados aos dados experimentais do espectro no infravermelho no intervalo de 900 a 400 cm^{-1} para o PZT46.. Os quatro modos vibracionais associados às quatro funções lorentzianas

ajustam-se satisfatoriamente aos dados experimentais coletados à temperatura ambiente, através da Equação 7. Através da Figura 21 foi possível determinar quais eram os modos *stretching* encontrados nos ajustes da curva experimental.

A curva experimental do PZT46 foi analisada dentro da frequência de 840 a 470 cm^{-1} , ajustando-se quatro funções lorentzianas, que representam os modos vibracionais *stretching*. Nas funções lorentzianas obtidas, quanto menor o erro encontrado, melhor o ajuste aos dados experimentais. Ainda assim, como na composição anterior, os parâmetros da linha base foram fixados para diminuir a discrepância entre os ajustes da meia largura e conseqüentemente da frequência, mesmo com um leve acréscimo nos valores do χ -quadrado. A Figura 28 apresenta os quatro ajustes dos modos vibracionais *stretching*, exibindo a variação da frequência ν em vários isothermas, Figura 28 (A), e com a correspondente meia largura W , Figura 28 (B), todas em função da temperatura, no intervalo de 103 a 473 K, com barras de erros baseadas no método dos mínimos quadrados. Não é considerado o erro envolvido na coleta dos dados experimentais. As barras de erro observadas para cada temperatura contemplam apenas os erros envolvidos nos ajustes matemáticos.

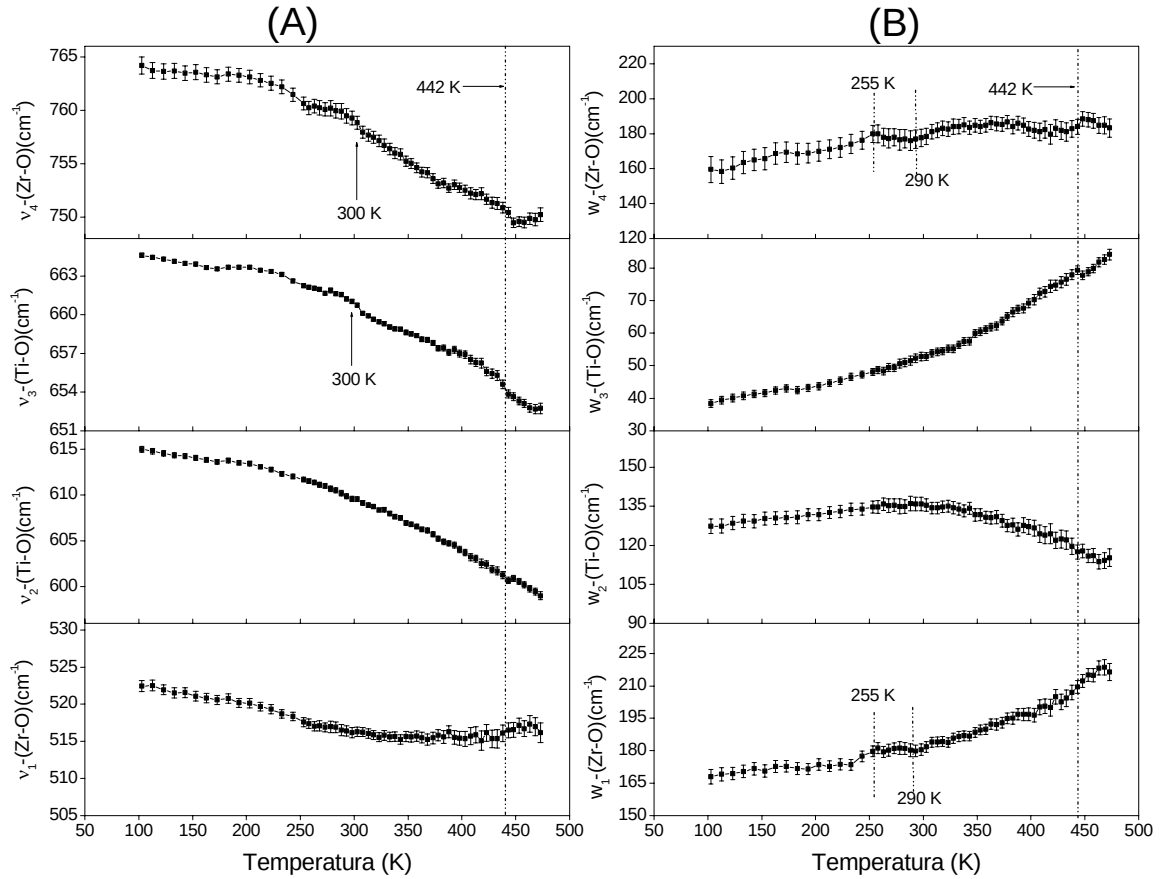


Figura 28: Ajuste computacional para quatro funções lorentzianas para $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ (PZT46) em função da temperatura. Em (A), comportamento dos modos vibracionais *stretching* ν_1 (Zr-O), ν_2 (Ti-O), ν_3 (Ti-O) e ν_4 (Zr-O). Em (B), comportamento das meias larguras w_1 (Zr-O), w_2 (Ti-O), w_3 (Ti-O) e w_4 (Zr-O).

A Figura 28 (A) ilustra o comportamento das frequências vibracionais *stretching*, com quatro lorentzianas. Todas as frequências ν , inicialmente localizadas em 765 (ν_4), 665 (ν_3), 615 (ν_2) e 523 (ν_1) cm^{-1} , mostraram-se sensíveis ao aumento da temperatura, estando de acordo com o modelo teórico (Equação 6) proposto neste trabalho, onde a frequência decresce com o aumento da temperatura. As maiores frequências ν_4 e ν_3 apresentam discreta anomalia ao redor da temperatura de 300 K, como pode ser observado pelas setas. Todas as frequências apresentaram uma discreta anomalia na temperatura de 442 K. A princípio, esses resultados sugerem a existência de duas transições de fases distintas. A primeira transição deve ocorrer na temperatura de 300 K, onde somente as frequências ν_3 e ν_4 evidenciaram a anomalia. A segunda transição, discreta, mas presente em todas as frequências, deve ocorrer na temperatura de 442 K, indicada pela reta pontilhada. As

supostas transições de fases, evidenciadas nas anomalias encontradas na Figura 28 (A), podem ser reforçadas através da Figura 28 (B), que ilustra as meias larguras correspondentes em função da temperatura. Entre as temperaturas de 255 e 290 K são encontradas discretas anomalias nas meias larguras, relacionadas ao zircônio contra o oxigênio no octaedro BO_6 (W_4 e W_1) próximos da temperatura de 300 K, onde ocorrem anomalias para as frequências ν_4 e ν_3 . A segunda transição, embora muito sutil, pode ser reforçada pelas anomalias encontradas em 422 K, em todas as meias-larguras.

A técnica de análise de transição de fase por espectroscopia no infravermelho indica as transições presentes em cada região através das anomalias encontradas na frequência ν e na meia largura W , em função da temperatura.

Baseados em autores que utilizam técnicas de difração raio-X e nêutrons, como Noheda et al. [2,13,14,15], podemos evidenciar anomalias que sugerem a ocorrência das seguintes transições de fases: da fase monoclinica (F_M) para a região de coexistência da fase monoclinica (F_M) com a tetragonal (F_T) em torno de 300 K e da região de coexistência da fase monoclinica com a tetragonal ($F_M + F_T$) para a fase tetragonal (F_T) em 442 K. De acordo com Hatch et al. [24], Frantti et al. [25] e Cox et al. [15] a transição da fase monoclinica de baixa temperatura (F_M^{LT}) para a fase monoclinica de alta temperatura (F_M^{HT}) deveria ser evidenciada na temperatura de 210 K.

Algumas considerações quanto às transições de fases para a cerâmica PZT46 devem ser consideradas:

- I. Na temperatura de 422 K ocorrem anomalias que podem estar associadas à transição de fase ($F_M + F_T \rightarrow F_T$) que, de acordo com a literatura [2,13,14,15], ocorre na temperatura de 450 K;

- II. Anomalias encontradas na temperatura de 300 K podem ser associadas às transições de fases ($F_M^{HT} \rightarrow F_M + F_T$), pois estão de acordo com a mesma temperatura encontrada pela técnica de difração de raio-X de alta resolução encontradas na literatura [2,13];
- III. De acordo com a literatura [24], ocorrem transições ($F_M^{LT} \rightarrow F_M^{HT}$) em 210 K para as composições de 48 mol % de $PbTiO_3$, temperatura que deve ser constante para as composições de 45,5 a 50 mol % de $PbTiO_3$ e não foi observada no $PbZr_{0,54}Ti_{0,46}O_3$.

A transição encontrada por espectroscopia no infravermelho a temperatura ambiente (300 K) confirma os resultados encontrados por técnicas de difração: para transição em temperaturas mais altas ocorrem pequenas variações nos valores encontrados por técnicas de difração. Não foi evidenciada transição em temperatura mais baixa (210K) nos ajustes das curvas experimentais para esta composição.

5.1.3. Estudos espectroscópicos para a cerâmica PZT45

O sistema PZT na composição de $PbZr_{0,55}Ti_{0,45}O_3$ para temperaturas inferiores a 450 K está localizado na região romboédrica nos limites do contorno de fases morfotrópico (MPB). A Figura 29 ilustra os espectros na região do infravermelho em torno de 800 a 400 cm^{-1} para o PZT45 entre as temperaturas de 100 e 450 K, onde notamos que, com o aquecimento da amostra, o pico da curva é levemente deslocado para a direita. Isso é indicado pela seta na Figura 29. As bandas de absorção indicadas pelas setas em 665 cm^{-1} e 540 cm^{-1} são suavizadas. Alterações nas curvas experimentais para as diversas temperaturas são quase imperceptíveis, o que dificulta a análise das possíveis transições de fases presentes no PZT45. De acordo com a atual literatura [15,22,23], nesta composição não

são esperadas transições em baixa temperatura: somente a 520 K deve ocorrer uma transição da fase romboédrica de alta temperatura (F_R^{HT}) para a fase tetragonal (F_T) e a 650K, da fase tetragonal (F_T) para a fase paraelétrica cúbica (F_C). Para investigação das possíveis transições em baixa temperatura que podem ocorrer nessa composição é necessário um estudo dos modos vibracionais que atuam nos espectros colhidos em diversas temperaturas para essa composição.

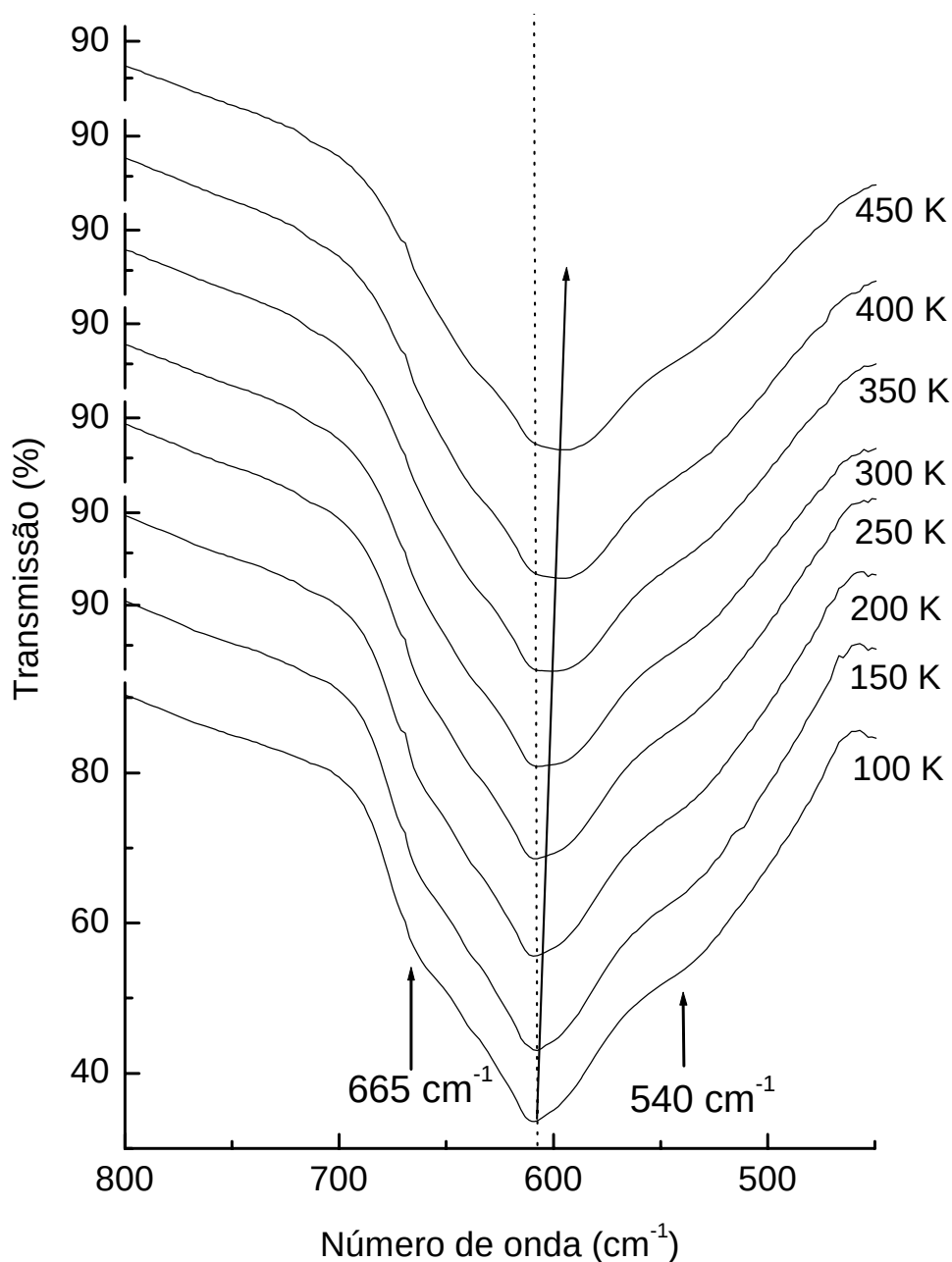


Figura 29: Espectros no infravermelho para o $\text{PbZr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ (PZT45), registrados para diversas temperaturas num intervalo de 100 a 450 K.

Essas alterações são muito sutis e necessitam de uma análise dos modos vibracionais *stretching* em cada isoterma para determinar possíveis transições no intervalo de temperaturas analisadas. Os dois modos vibracionais *stretching* Ti-O e os dois modos vibracionais *stretching* Zr-O presentes no octaedro BO_6 na estrutura do perovskita ABO_3 do PZT45 são ajustados aos dados experimentais do espectro no infravermelho, no intervalo de 790 a 507 cm^{-1} para o PZT45. A sequência dos modos de absorção foi discutida na Figura 21.

No ajuste das quatro funções lorentzianas para essa composição de 45 mol % de PbTiO_3 , mesmo observando-se um sutil aumento nos valores do χ -quadrado, os parâmetros da linha base (y_0) - assim como nas outras composições - foram fixados para diminuir a discrepância entre os ajustes da meia largura e conseqüentemente da frequência. A Figura 30 apresenta os quatro ajustes dos modos vibracionais *stretching*, exibindo na Figura 30 (A) a variação da frequência ν em várias isotermas com a correspondente meia largura W ilustrada na Figura 30 (B), em função da temperatura, no intervalo de 100 a 420 K, com barras de erros baseadas no método dos mínimos quadrados. As barras de erro observadas para cada temperatura contemplam apenas os erros envolvidos nos ajustes matemáticos, nos quais não são considerados os erros envolvidos na coleta dos dados experimentais.

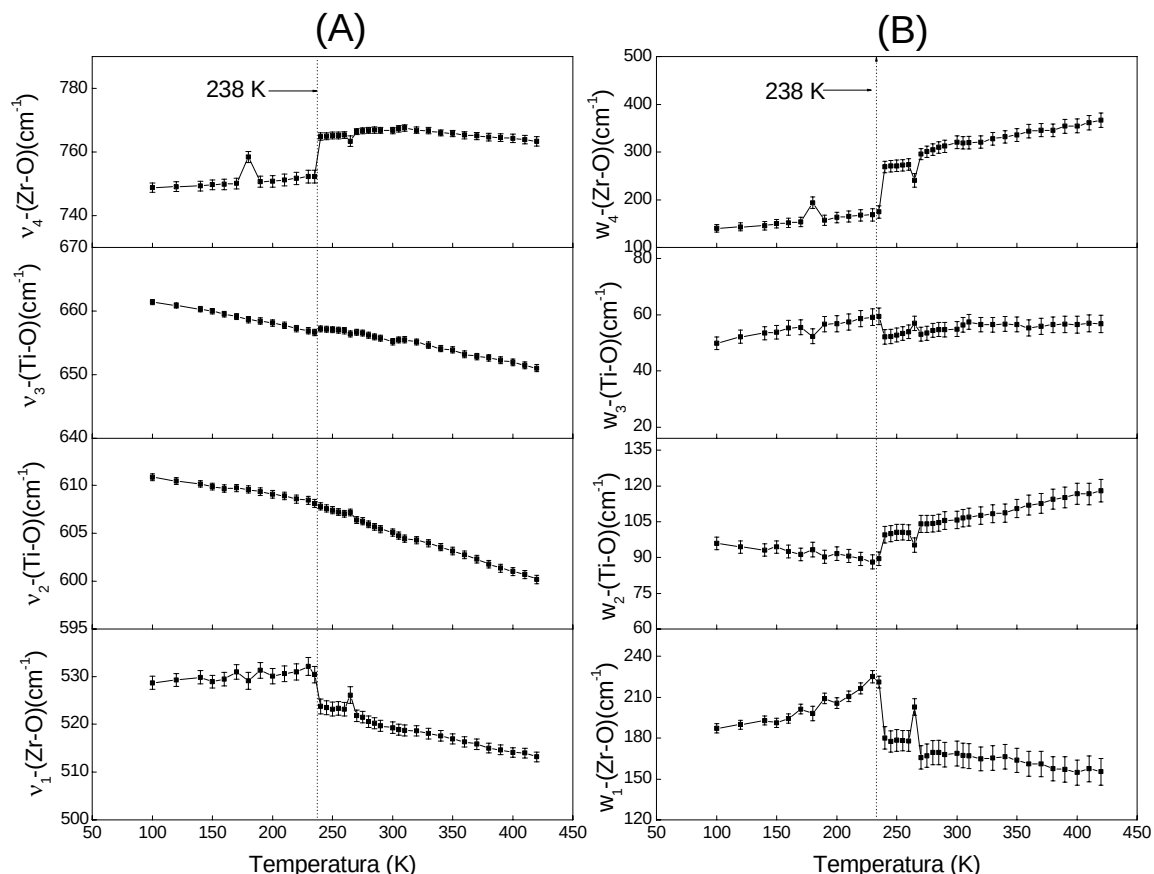


Figura 30: Ajuste computacional para quatro funções lorentzianas para PbZr_{0.55}Ti_{0.45}O₃ (PZT45) em função da temperatura. Em (A), comportamento dos modos vibracionais *stretching* ν_1 (Zr-O), ν_2 (Ti-O), ν_3 (Ti-O) e ν_4 (Zr-O). Em (B), comportamento das meias larguras w_1 (Zr-O), w_2 (Ti-O), w_3 (Ti-O) e w_4 (Zr-O).

A Figura 30 (A) ilustra o comportamento das frequências vibracionais *stretching*, das quatro lorentzianas ajustadas satisfatoriamente à curva experimental. Todas as frequências ν , - inicialmente localizadas em 749 (ν_4), 662 (ν_3), 610 (ν_2) e 529 (ν_1) cm⁻¹ - mostraram-se sensíveis ao aumento da temperatura. O comportamento dos três modos à mais baixa frequência (ν_3 , ν_2 e ν_1) estão de acordo com o modelo teórico Equação 6 proposto neste trabalho, onde a frequência decresce com o aumento da temperatura. Para todas as frequências foram observados anomalias na temperatura de 238 K sendo que nas frequências relacionadas ao zircônio contra o oxigênio as anormalidades são mais evidentes que nas frequências relacionadas ao titânio contra o oxigênio, no octaedro BO₆. A princípio, esses resultados sugerem a existência de uma transição de fases na

temperatura de 238 K, evidenciada pela anomalia presente em todas as frequências. A suposta transição de fases pode ser reforçada através da Figura 30 (B), que ilustra as meias larguras correspondentes em função da temperatura. Em 238 K também encontramos uma anormalidade para todas as meias larguras, visualizadas pela reta pontilhada.

A técnica FTIR analisa as possíveis transições de fase em cada região, através das anomalias encontradas na frequência ν e na meia largura W em função da temperatura.

Segundo autores que utilizam técnicas de difração de raio-X e nêutrons, como Noheda et al. [2,13,14,15], não devem ocorrer transições para o PZT45 em baixa temperatura. Nessa composição, o $\text{PbZr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_3$ tem simetria romboédrica (F_R^{HT}) e deve experimentar a primeira transição de fase em 520 K, quando passa a apresentar simetria tetragonal (F_T) e a segunda transição em 650 K, quando passa do estado ferroelétrico na fase tetragonal (F_T) para o estado paraelétrico na fase cúbica (F_C).

O PZT com composição inferior a 45,5 mol % de PbTiO_3 pode ser observado à temperatura ambiente na região romboédrica [4]. Como pode ser observado no diagrama proposto por Jaffe et al. [8] na Figura 7 - e mais recentemente por trabalhos de Corker et al. [26] - em altas temperaturas, essa solução sólida exibe alta simetria na estrutura cúbica. Para temperaturas inferiores ocorre uma deformação na inclinação do octaedro, conduzindo a várias estruturas diferentes. Para altas concentrações PbZrO_3 (< 6 mol % de PbTiO_3) a temperatura ambiente [27] apresenta baixa-simetria na fase antiferroelétrica ortorrômbica (A_O). Aumentando o conteúdo de titânio, duas fases ferroelétricas são observadas: a fase romboédrica de baixa temperatura (F_R^{LT}) e a fase romboédrica de alta temperatura (F_R^{HT}). A temperatura de transição entre as fases F_R^{LT} e F_R^{HT} é aumentada até 420 K para $x = 0,15$ ($\text{PbZr}_{x-1}\text{Ti}_x\text{O}_3$), sendo diminuída com o aumento da concentração de titânio. De acordo

com Ricote et al. ^[28], essa transição observada ocorre até próximo da composição de 40 mol % de PbTiO_3 .

Nas temperaturas analisadas para o PZT45 não são esperadas transições de fase, pois, o mesmo encontra-se na F_R^{HT} e a transição para a F_T somente ocorre acima de 520 K.

Considerando que as anomalias encontradas estão relacionadas a possíveis transições de fases e que o PZT45 à temperatura ambiente é a fronteira entre as fases, F_R^{HT} e F_M podemos supor as seguintes hipóteses:

- I. A preparação das amostras é aceitável uma flutuação de até 1% na sua composição. Além disso, o PZT45 pode apresentar uma composição real próxima de 45,5 mol % de PbTiO_3 , estando então na fase monoclinica à temperatura ambiente e sofrendo as transições: $F_M^{\text{HT}} \rightarrow F_M + F_T$.
- II. O PZT45 encontra-se realmente na fase romboédrica e sofre a influência da transição da fase F_R^{LT} para a fase F_R^{HT} , observada pela literatura ^[28] até 40 mol % de PbTiO_3 .

Em nenhuma das suposições apresentadas as anomalias encontradas satisfazem o diagrama de fases proposto ^[8,26] pelas divergências encontradas na temperatura de transição em comparação com as técnicas de difração raio-X e nêutrons. Embora o interesse na região romboédrica do PZT origine-se principalmente por aplicações em detectores térmicos não refrigerados ^[26], a região monoclinica tem sido considerada tecnologicamente mais importante, pois é nela que se encontram as melhores propriedades elétricas desse material. Conseqüentemente, muitos trabalhos são realizados na tentativa de entender satisfatoriamente a composição e os limites dessa região. No entanto, existem muitas controvérsias a respeito das fases presentes na região do MPB, como a ainda

indefinida coexistência da fase romboédrica R3c e da monoclinica Cc [29]. Por conseguinte, maiores investigações são necessárias para definirmos os limites do MPB.

6. FTIR e o novo diagrama de fases do PZT

Com o intuito de contribuir na delimitação das regiões de mesma simetria para cerâmicas de PZT, foram investigadas por espectroscopia no infravermelho médio, as temperaturas de transição para composições de 47, 46 e 45 mol % de titanato de chumbo. Anomalias presentes nos espectros na região do infravermelho comparados com técnicas de difração de raio-X de alta resolução, sugerem transições entre fases, como pode ser observadas na

Figura 31 através dos triângulos sólidos em vermelho indicados, evidenciando as transições.

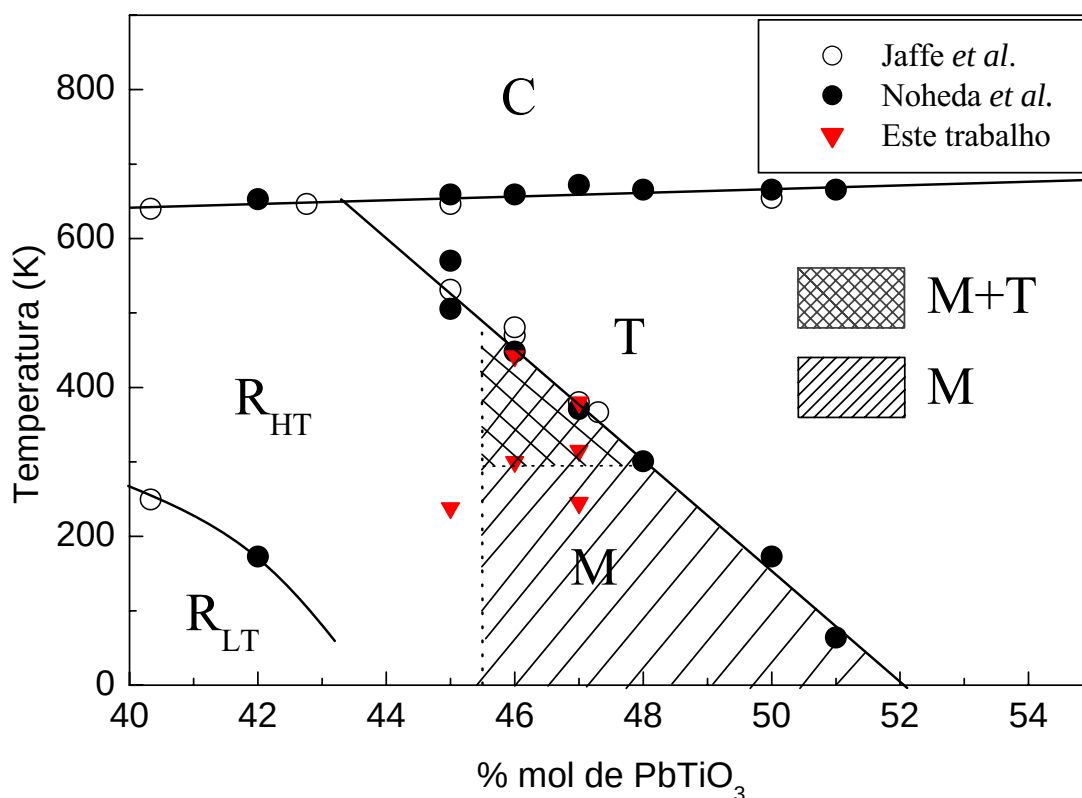


Figura 31: Diagrama de fases para o PZT, em torno da região do MPB. Os círculos abertos representam dados obtidos por Jaffe et al. ^[8], círculos fechados os obtidos por Noheda et al. ^[14] e os triângulos sólidos em vermelho os valores obtidos por espectroscopia no infravermelho neste trabalho.

O PZT47 como demonstrado na

Figura 31, apresentou anomalias nas temperaturas de 245 K, 315 K e em 380 K que podem estar associadas a prováveis transições de fases, como segue:

- I. Em 245 K - as anomalias observadas na frequência e na meia-largura sugerem a transição $F_M^{LT} \rightarrow F_M^{HT}$, que deveria ocorrer aproximadamente em 210 K.
- II. Em 315 K - ocorrem anomalias nas frequências ν_1 , ν_2 , ν_4 e nas duas meias-larguras relacionadas ao titânio, sugerindo a transição da fase $F_M^{LT} \rightarrow F_M + F_T$ que deveria ocorrer em 300 K.
- III. Em 380 K - anomalias, embora discretas, mas presentes em todos os modos vibracionais sugerem a transição $F_M + F_T \rightarrow F_T$, temperatura confirmada pela técnica de difração de raio-X.

Para o PZT46 foram encontradas anomalias em 300 K e 422 K, temperaturas que se aproximam das temperaturas de transição indicadas por técnicas de difração de alta resolução, como segue:

- I. Entre 300 K – para as frequências ν_3 e ν_4 – e 290K – para os modos relacionados ao Zr nas meias larguras, sugerem a transição $F_M \rightarrow F_M + F_T$, temperatura confirmada pela técnica de difração de raio-X.
- II. Em 422 K – anomalia presente em todos os modos na frequência e na meia-largura, sugere a transição $F_M + F_T \rightarrow F_T$, também concordando com os valores encontrados por Noheda et al. ^[2]

No PZT45 foram obtidas anomalias principalmente na temperatura de 238 K, que também podem estar associadas à transição entre fases, mas que não foram possíveis de serem identificadas.

De acordo com trabalhos anteriores ^[22] que investigam as transições de fases por FTIR, as diferença observada entre a temperatura de transição pela espectroscopia no infravermelho e técnicas de difração raio-X e nêutrons, provavelmente está associada à natureza pontual da técnica de FTIR, quando os modos BO_6 são individualmente tratados, em comparação com técnicas de difração.

A continuidade deste trabalho deverá esclarecer as hipóteses apresentadas, pois a região do MPB ainda está sob intensa investigação.

7. Conclusão

No presente trabalho foram estudadas transições de fases estruturais em cerâmicas $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) para composições localizadas no MPB ($x = 0,45, 0,46$ e $0,47$ mol% de Ti). Os estudos foram realizados usando-se a espectroscopia no infravermelho como ferramenta de investigação a partir do monitoramento dos modos *v-stretching* dos octaedros BO_6 , na estrutura perovskita do PZT, em função da temperatura $v(T)$. Os ajustes computacionais dos diferentes espectros no infravermelho revelaram anomalias no comportamento teórico esperado que foram associadas a transições de fases estruturais no sistema estudado.

Para o $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ (PZT47) foram observadas anomalias distintas nos modos $v(T)$ no intervalo de temperatura investigado. As anomalias observadas nos modos vibracionais v_1 e v_4 - (Ti-O) e v_2 e v_3 - (Zr-O) em torno de 315 K foram associadas à transição entre as fases *monoclínica* (F_M) $\rightarrow$ *monoclínica* (F_M) + *tetragonal* (F_T) enquanto as anomalias observadas em torno de 380K foram associadas à transição *monoclínica* (F_M) + *tetragonal* (F_T) $\rightarrow$ *tetragonal* (F_T) para esta composição específica do PZT. Para o $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ (PZT46) foram observadas anomalias $v(T)$ em torno de 300K e 442K.

Analogamente ao verificado para o PZT47, estas anomalias foram associadas respectivamente às transições de fases *monoclínica* (F_M) $\rightarrow$ *monoclínica* (F_M) + *tetragonal* (F_T) e *monoclínica* (F_M) + *tetragonal* (F_T) $\rightarrow$ *tetragonal* (F_T) para o PZT46. Finalmente, para a cerâmica $\text{PbZr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_3$ (PZT45) foram claramente observadas descontinuidades nos modos $\nu(T)$ em torno de 180 K, 238 K e 265 K. Estas anomalias, todavia, não foram previamente observadas por outros pesquisadores. Porém, merecem uma investigação mais detalhada que conduza a uma conclusão precisa, considerando que os recentes diagramas de fases temperatura-composição do PZT apontam para uma linha vertical que separa a fase romboédrica (F_R^{HT}) das fases monoclínica + tetragonal ($F_M + F_T$) para esta composição do PZT.

Os resultados alcançados com a realização do presente trabalho concordam relativamente bem com os estudos realizados no sistema PZT usando-se outras técnicas de caracterização. Porém, a observação de resultados que não foram previstos na literatura estimulam a continuidade do trabalho na busca de uma compreensão detalhada das transições de fases estruturais no sistema PZT.

Referências

- ¹ BLINC, R. Ferroelectrics 1966-2001: an overview. **Ferroelectrics**, London, v. 267, p. 3-22, 2002.
- ² NOHEDA, B. Structure and High-Piezoelectricity in Lead Oxide Solid Solutions. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, Oxford, v. 6, n. 1, p. 24, 2002.
- ³ CAO W; CROSS LE. Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate–titanate solid solution. **Physical Review B**, New York, v. 47, n. 9, p. 4825-4830, 1993.
- ⁴ MISHRA SK; PANDEY D. 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. **Applied Physics Letters**, New York, v. 69, n. 12, p. 1707-1709, 1996.
- ⁵ RAGINI, S. et al. Evidence for another low-temperature phase transition in tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0.515, 0.520$). **Physical Review B**, New York, v. 64, n. 5, art. 054104, 2001.
- ⁶ FRANTTI, J. et al. Phase transitions of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. **Physical Review B**, New York, v.66, n. 6, art. 064108 2002.
- ⁷ TRESSLER JF; ALKOY S; NEWNHAM RE. Piezoelectric Sensors and Sensor Materials. **Journal of Electroceramics**, Netherlands, v. 2, n. 4, p. 257-272, 1998.
- ⁸ JAFFE B; COOK WR; JAFFE H. Piezoelectric Ceramics. **Academic Press**, London, 1971. 317 p.
- ⁹ LANG SB; RICE LH; SHAW SA. Pyroelectric effect in barium titanate ceramic. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 40, n. 11, p. 4335-4340, 1969.
- ¹⁰ KITELL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 403 p.
- ¹¹ JONA F; SHIRANE G. Ferroelectric Crystals. **Dover Publications**, New York, 1993. 402 p.
- ¹² DU X-H; ZHENG J; BELEGUNDU U; UCHINO K. Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary. **Applied Physics Letters**, New York, v. 72, n. 19, p. 2421-2423, 1998.

-
- ¹³ NOHEDA, B. et al. A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. **Applied Physics Letters**, New York, v. 74, n. 14, p. 2059-2061, 1999.
- ¹⁴ NOHEDA, B. et al. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskita $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ **Physical Review B**, New York, v. 63, n. 1, art. 014103, 2001.
- ¹⁵ COX, D. E.; NOHEDA, B.; SHIRANE, G. Low-temperature phases in $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$: A neutron powder diffraction study. **Physical Review B**, New York, v. 71, n. 13, art. 134110, 2005.
- ¹⁶ ARAÚJO, E.B. et al. 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**, England, v. 14, n. 20, p. 5195-5199, 2002.
- ¹⁷ GUARANY, C.A. et. al. Infrared studies of the monoclinic-tetragonal phase transition in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics. **Journal of Physics - Condensed Matter**, England, v. 15, n. 27, p. 4851-4857, 2003.
- ¹⁸ SALA, O. **Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: UNESP, 1996. 223 p.
- ¹⁹ STUART, B. et al. **Modern Infrared spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons. 1998. 180 p.
- ²⁰ LAST, J. T. Infrared-Absorption on Barium Titanate and Related Materials. **Physical Review**, New York, v. 105, n. 6, p. 1740, 1957.
- ²¹ GUARANY, C. A. **Produção de materiais ferroelétricos na forma de filmes finos**, 2002, 89 p. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2002.
- ²² ARAÚJO, E. B. et al. Structural Phase Transitions of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ Ceramic: An Infrared Spectroscopy Study. **Ferroelectrics**, England, v. 337, p. 1317-1323, 2006.
- ²³ PÉREZ, J.A. et al. Microstructural design of PZT ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, England, v. 25, n. 12, p. 2207–2210, 2005.
- ²⁴ HATCH, D. M. et al. Antiferrodistortive phase transition in $\text{Pb.Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52}\text{O}_3$: Space group of the lowest temperature monoclinic phase. **Physical Review B**, New York, v. 65, n. 21, art. 212101, 2002.

-
- ²⁵ FRANTTI, J. et al. Phase transitions of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. **Physical Review B**, New York, v. 66, n. 6, art. 064108, 2002.
- ²⁶ CORKER, D. L. et al. A neutron diffraction investigation into the rhombohedral phases of the perovskite series $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. **Journal of Physics Condensed Matter**, England, v. 10, n. 28, p. 6251-6269, 1998.
- ²⁷ ALONSO, R.E. et al. PAC investigation on the Zr-rich region of the PZT phase diagram. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdam, v. 389, n. 1, p. 107-110, 2006.
- ²⁸ RICOTE, J.; WHATMORE, R. W.; BARBER, D. J. Studies of the ferroelectric domain configuration and polarization of rhombohedral PZT ceramics. **Journal of Physics - Condensed Matter**, England, v. 12, n. 3, p. 323–337, 2000.
- ²⁹ RANJAN, R.; SINGH, A. K.; RAGINI; PANDEY, D. Comparison of the Cc and R3c space groups for the superlattice phase of $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$. **Physical Review B**, New York, v. 71, n. 9, art. 092101, 2005.