

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Julho de Mesquita Filho”

Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

Tese de Doutorado

ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASES ESTRUTURAIS NOS SISTEMAS PZT E PMN-
PT POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA.

Cristiano Alves Guarany

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Bauru – SP
2009

Cristiano Alves Guarany

Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância.

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Física da Matéria Condensada, sob a orientação do Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo.

Ilha Solteira – SP
2009

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo pela oportunidade do trabalho de tese e por sua orientação ao longo desses anos.

Em especial ao Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes pelas varias oportunidades de discussão do trabalho e principalmente por sua amizade inestimável. Seu profissionalismo, dinamismo, dedicação e paciência foram para mim fonte de inspiração. Professor muito obrigado por me ajudar em minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. José do los Santos Guerra por sua amizade, sugestões e discussões que foram importantíssimas para o desenvolvimento desta tese.

Não posso deixar de mencionar uma pessoa que foi imprescindível para o desenvolvimento deste trabalho que é o Sr Gilberto, que durante esses anos me disponibilizou suporte técnico e a sua experiência. Mais que um grande profissional para mim o Gilberto é um grande amigo e mais do que isso um irmão.

Aos técnicos de laboratório Erlon, Levi e Mário por estarem sempre dispostos a contribuir desprovidos de qualquer tipo de interesse.

Ao professor José Antônio Eiras, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pelas amostras de cerâmicas de PZT cedidas e ao Laboratory for Advanced Materials da Universidade de Stanford USA pela amostra de PMN-PT.

Agradeço aos amigos do grupo de crescimento de cristais de Madrid (Espanha), Prof. Dr. Ernesto Delgado Dieguez, Prof. Dr. José Luiz Plaza e aos alunos de doutorado Xavier, Jonathan, Veronica e ao Dr Viajajam por contribuírem em muito com meu aprendizado. Aproveito também para agradecer a Núria e Elias pelo pronto suporte técnico durante minha estada.

Aos professores do Departamento de Física e Química de Ilha Solteira.

Ao amigo Elton pelo suporte em muitas ocasiões e aos demais colegas de grupo ferroelétricos e novos materiais: Élio, Reginaldo, Cícero, Anderson, Daniela.

Agradeço a agência de fomento CAPES pelo suporte técnico e financeiro para realização deste trabalho.

RESUMO

O Sistema ferroelétrico $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) vem sendo amplamente estudado devido a interessantes propriedades físicas para composições próximas ao contorno de fase morfotrópico (CFM). No PZT o CFM se encontra em composições próximas a $x = 0,50$ no diagrama de fases, e separa a fase tetragonal da monoclínica. Nesta região é onde o PZT exibe elevado coeficiente eletromecânico. Comportamento e características similares também são exibidos no sistema $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PMN-PT), com propriedades eletromecânicas uma ordem de magnitude superior ao das cerâmicas de PZT. Desde a descoberta de uma fase ferroelétrica monoclínica nas proximidades do CFM para sistemas PZT e PMN-PT, estes ferroelétricos vem atraindo a atenção de diversos pesquisadores na tentativa de compreender a relação entre as características estruturais e as propriedades piezelétricas. Além disso, a descoberta de uma transição de fase estrutural induzida pela aplicação de um campo elétrico externo no PMN-PT realça o importante papel da fase intermediária monoclínica na alta resposta eletromecânica destes materiais. Nesta Tese, transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT foram investigadas utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho em função da temperatura. Os estudos em função da temperatura foram centrados nos modos ν_1 -*stretching*, dos octaedros BO_6 na estrutura ABO_3 , e nas correspondentes larguras a meia altura W_i para os sistemas PZT e PMN-PT. A ocorrência de anomalias no modo ν_1 -*stretching* foi associada à transição de fase estrutural. Um estudo suplementar, da influência de campos elétricos contínuos e alternados, nas propriedades dielétricas em função da temperatura para cerâmicas de PMN-35PT foi conduzido utilizando espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

The $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) ferroelectric system has been extensively studied because of its interesting physical proprieties close to the morphotropic phase boundary (MPB), the nearly vertical phase boundary between the tetragonal and monoclinic regions of the phase diagram close to $x = 0.50$, where the material exhibits outstanding electromechanical proprieties. Similar behavior and features are also present in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PMN-PT), with electromechanical proprieties sometimes one order of magnitude large than PZT ceramics. Since the discovery of a ferroelectric monoclinic phase in the PZT and PMN-PT system, for composition close to MPB that was not predicted on the original phase diagram, these ferroelectrics attained the attention of several researches due to the possibility of understanding the relationship between structural features and piezoelectric properties. Moreover, interesting electric field induced phase transitions were discovered in PMN-PT highlighting the important role of the intermediate monoclinic phase for high electromechanical response of this material. In this thesis, structural phase transition was PZT and PMN-PT system were investigated by infrared spectroscopy as a function of temperature. Studies were centered on monitoring the behavior of the ν_1 -stretching modes and corresponding half width W_i as a function of temperature in BO_6 octahedron in ABO_3 structure of the PZT and PMN-PT. The occurrences of the anomalies in the ν_1 -stretching modes were associated to a structural phase transition. Additional temperature dependence of dielectric properties for PMN-0.35PT ceramics under different dc bias and ac driving electric fields were investigated by impedance spectroscopy.

SUMÁRIO

RESUMO	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XIII
1. Introdução.....	14
2. Materiais Dielétricos	17
2.1. Polarização do dielétrico	17
2.2. Dielétrico em um campo variável no tempo.....	19
2.3. Dielétricos não Lineares (Ferroelétricos)	22
2.4. Perdas sob Altas Voltagens	23
3. Ferroeletricidade.....	25
3.1. Fenômeno da Ferroeletricidade	25
3.2. Catástrofe da polarização.....	27
3.3. Teoria do Modo “Soft”	30
3.4. Propriedades associadas à ferroeletricidade	31
3.4.1. Piezeletricidade	31
3.4.2. Piroeletricidade	32
3.4.3. Eletrostrição	32
3.5. Estrutura Perovskita.....	32
3.5.1. Estabilidade das estruturas perovskitas.....	34
3.5.2. Fator de tolerância	34
4. Transições de Fase	36
4.1. Teoria de Landau para transições de fase.....	36
4.1.1. Transição de Segunda Ordem	37
4.1.2. Transição de primeira ordem	39
4.2. Transições de fase displaciva e ordem-desordem.....	42
4.3. Transição de Fase Difusa.....	43
4.3.1. Ferroelétricos normais e relaxores	43
5. Simetrias dos Grupos espaciais relacionados ao PZT e PMN-PT	47
5.1. Grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$	47
5.2. Grupo espacial romboédrico $R3m$ e $R3c$	47
5.3. Grupo espacial tetragonal $P4mm$ e $I4cm$	48

5.4.	Grupo espacial ortorrômbico $Pbam$, $Pmm2$ e $Cmm2$	48
5.5.	Grupo espacial monoclinico Cm , Pm e Cc	49
6.	Revisão Bibliográfica	50
7.	Espectroscopia no infravermelho	59
7.1.	Instrumentação.....	59
7.2.	Perfil das linhas espectrais.....	62
7.3.	Comportamento dos modos vibracionais com a temperatura.....	64
7.4.	Estudo de transições de fase por espectroscopia no infravermelho.....	67
7.5.	Modos normais de vibração para estrutura perovskita	70
8.	Procedimento experimental.....	75
8.1.	Preparação das amostras	75
8.2.	Caracterização elétrica.....	78
8.2.1.	Caracterização ferroelétrica	78
8.2.2.	Caracterização dielétrica com campo A.C.....	79
8.2.3.	Caracterização dielétrica com campo D.C.....	81
8.3.	Caracterização por espectroscopia no infravermelho.....	83
8.3.1.	Interpretação dos espectros no infravermelho	84
9.	Resultados e Discussão	88
9.1.	Transição de Fase por espectroscopia no infravermelho.....	88
9.1.1.	Sistema PZT	88
9.1.2.	Sistema PMN-PT	102
9.2.	Caracterização ferroelétrica e dielétrica	111
9.2.1.	Caracterização ferroelétrica	111
9.2.2.	Caracterização dielétrica – Campo D.C.....	112
9.2.3.	Caracterização dielétrica – Campo A.C.....	123
10.	Conclusões.....	127
	Apêndice A	130
	Apêndice B	134
11.	Referencias Bibliográficas.....	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de vetores para as correntes em um circuito de resistor em paralelo com um capacitor em corrente alternada.....	22
Figura 2 – Estrutura fictícia de um cristal ferroelétrico.....	25
Figura 3 – Esquema do poço potencial para um ferroelétrico.....	26
Figura 4 - Ciclo de histerese para um ferroelétrico ideal.	26
Figura 5 - Célula unitária de uma estrutura perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b).	33
Figura 6- Parâmetros físicos para transição de segunda ordem de um ferroelétrico. (A) Gráfico da energia livre de Landau a várias temperaturas. (B) Polarização espontânea em função da temperatura. (C) Permissividade e o recíproco da permissividade em função da temperatura.	39
Figura 7 - Parâmetros físicos para transição de primeira ordem. (A) Gráfico da energia livre de Landau para diversas temperaturas. (B) Polarização espontânea em função da temperatura. (C) Permissividade e o recíproco da permissividade em função da temperatura.....	42
Figura 8 – comportamento da permissividade para um ferroelétrico normal de PMN-PT com 40% de PbTiO_3 (adaptado de Noblanc e colaboradores). ³⁷	44
Figura 9 – Componentes reais e imaginárias da permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência para cerâmica de PMN.....	45
Figura 10 – Curvas de histerese para um relaxor em diferentes temperaturas. (a) Curva de histerese para uma temperatura muito inferior a T_m . (b) Histerese nas proximidades de T_m . (c) Curva de histerese entre T_m e a temperatura de despolarização T_d	45
Figura 11 – Projeção estrutural do grupo espacial $I4cm$. A região em cinza representa o plano basal ab	48
Figura 12 – (a) Diagrama esquemático da dupla célula monoclinica Cc . ¹⁹ (b) Projeção dos octaedros rotacionados em sentidos horário e anti-horário na fase monoclinica Cc	49
Figura 13 - Diagrama de fases estrutural do PZT, estabelecido por Jaffe em 1971. Figura adaptada do livro Piezoelectric Ceramics. ⁵	50
Figura 14 - Diagrama de fases para o PMN-PT próximo da CFM. Adaptado de Choi e colaboradores. ⁴⁷	51
Figura 15 – Diagrama de Fases do PZT proposto por Noheda e colaboradores em 1999. ¹⁶	52

Figura 16 - Novo diagrama de fases para o $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PMN-PT) evidenciando a fase monoclinica na região MPB. ¹⁷	53
Figura 17 – (a) Esboço de uma célula unitária perovskita com o vetor polarização na fase monoclinica M_A rotacionando entre a fase romboédrica e tetragonal. (b) Esboço de uma célula unitária perovskita com o vetor polarização na fase monoclinica M_C rotacionando entre a fase ortorrômbica e tetragonal.	54
Figura 18 – Diagrama da variação da fração molar de diferentes fases com a composição. Adaptado da referência ⁶² .	56
Figura 19 – Novo diagrama de fases do PZT proposto por Pandey e colaboradores. ⁴⁰	57
Figura 20 – Arranjo típico de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier.	61
Figura 21 – Perfil de linha espectral no infravermelho.	64
Figura 22 – Comportamento da frequência de vibração de uma molécula em função da temperatura.	67
Figura 23 – Modos Vibracionais em (a) Last, ⁸¹ (b) Slater ⁸⁵ e em (c) Axe. ⁸⁶	69
Figura 24 - Espectro de infravermelho à temperatura ambiente para o PbZrO_3 (A), ⁸⁸ PbTiO_3 (B) ⁸⁸ e $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ (C). ⁵⁶	70
Figura 25 - Modos vibracionais do octaedro BO_6 da estrutura ABO_3 . Em (a) o modo vibracional <i>stretching</i> com os átomos de oxigênio deslocando-se em direção oposta ao íon B da estrutura, em (b) o modo vibracional <i>bending</i> onde os átomos O_I deslocam-se junto com o íon B e os átomos O_{II} deslocam-se em sentido oposto.	71
Figura 26 – Fluxograma da preparação de cerâmicas de PZT.	76
Figura 27 – Fluxograma da preparação da cerâmica de PMN-PT pelo método dos precursores óxidos.	77
Figura 28 – Circuito Sawyer-Tower utilizado para gerar os ciclos de histerese ferroelétrica.	78
Figura 29 – Diagrama esquemático do sistema para caracterização ferroelétrica.	79
Figura 30 – Diagrama esquemático utilizado para o experimento de caracterização dielétrica em função de temperatura e campo elétrico de prova.	80
Figura 31 – Diagrama esquemático do sistema utilizado para caracterização dielétrica em função da temperatura para um campo elétrico d.c. superposto a um campo de prova a.c.	82
Figura 32 – Circuito para medidas dielétricas com campo D.C. As entradas <i>Hi Pot</i> , <i>Hi Cur</i> , <i>Low Pot</i> e <i>Low Cur</i> foram ligadas na ponte LCR e as saídas <i>Hi Out</i> e <i>Low Out</i> são levadas até a amostra a ser medida. As entradas $+V_{dc}$ e $-V_{dc}$ são ligadas a fonte de alta tensão com as respectivas polaridades.	82

Figura 33 – Montagem experimental utilizada para caracterização por espectroscopia de infravermelho em função da temperatura.	83
Figura 34 – Montagem do criostato no espectrofotômetro de infravermelho.	84
Figura 35 - Espectro de infravermelho à temperatura ambiente para o PbZrO_3 (A), ⁸⁸ PbTiO_3 (B) ⁸⁸ e $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ (C). ⁵⁶	86
Figura 36 – Modos do $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ obtidos por meio de ajuste por mínimos quadrados. (A) modo de mais alta frequência relativo a vibração Zr-O, (B) modo de alta frequência relativo a vibração Ti-O, (C) modo vibracional de baixa frequência Ti-O e (D) modo de baixa frequência Zr-O.	86
Figura 37 – Comparação dos espectros de infravermelhos para diferentes composições de PZT em temperatura ambiente.	88
Figura 38 – Espectro de infravermelho em diferentes temperaturas para o PZT50, PZT48, PZT47 e PZT14.	90
Figura 39 – (A) comportamentos dos modos de infravermelho ν_1 -stretching para o PZT50 em função da temperatura. (B) comportamento da largura a meia altura W_1 , W_2 , W_3 e W_4 em função da temperatura para o PZT50.	91
Figura 40 – Ajuste dos modos stretching ν_1 -(Ti-O) considerando um oscilador não-harmônico.	92
Figura 41 - (A) comportamentos dos modos de infravermelho ν_1 -stretching para o PZT48 em função da temperatura. (B) comportamento da largura a meia altura W_1 , W_2 , W_3 e W_4 em função da temperatura para o PZT48.	94
Figura 42 - (A) comportamentos dos modos de infravermelho ν_1 -stretching para o PZT47 em função da temperatura. (B) comportamento da largura a meia altura W_1 , W_2 , W_3 e W_4 em função da temperatura para o PZT47.	96
Figura 43 - Detalhe sobre o comportamento do modo vibracional ν_1 -(Ti-O) para o PZT47, em função da temperatura.	97
Figura 44- (A) comportamentos dos modos de infravermelho ν_1 -stretching para o PZT14 em função da temperatura. (B) comportamento da largura a meia altura W_1 , W_2 , W_3 e W_4 em função da temperatura.	99
Figura 45 – Diagrama de fases completo para o PZT comparando os resultados obtidos da literatura ^{5,53,40} com os resultados obtidos no presente trabalho. O círculo fechado cinza representa os dados obtidos por espectroscopia no infravermelho.....	101
Figura 46 – Proposta de diagrama de fases do PZT com destaque para a região de contorno de fase morfotrópico.....	102

Figura 47 - Espectros de absorção no infravermelho para o cristal PMN-35PT realizados no intervalo de temperatura de 100 a 470 K.....	104
Figura 48 – Espectros de absorbância no infravermelho para o cristal PMN-35PT registrados a diferentes temperaturas mostrando os dados experimentais e as curvas de Lorentz ajustadas. Em (A) existem quatro modos distintos, em (B) todos os modos deslocaram em relação à posição inicial exceto o modo situado em 749 cm^{-1} e em (C) o modo situado em 804 cm^{-1} tende a desaparecer.....	105
Figura 49–(A) Comportamento dos modos <i>stretching</i> $\nu_1(\text{Nb-O})$, $\nu_1(\text{Ti-O})$, $\nu_1(\text{Mg-O})$ e ν_1 para o PMN-35PT em função da temperatura. (B) Comportamento das áreas A_1 , A_2 , A_3 e A_4 das curvas ajustadas aos dados experimentais.....	106
Figura 50 - (A) Comportamento dos modos vibracionais <i>stretching</i> $\nu_1(\text{Nb-O})$, $\nu_1(\text{Ti-O})$, $\nu_1(\text{Nb-O})$ para o cristal PMN-35PT em função da temperatura. (B) Comportamento das larguras a meia altura W_1 , W_2 , W_3 e W_4 em função da temperatura. (C) Evolução do χ^2 com a temperatura para o ajuste com somente três lorentzianas.....	108
Figura 51 – Ajuste dos modos <i>stretching</i> $\nu_1(\text{Ti-O})$ e $\nu_1(\text{Mg-O})$ considerando o comportamento não linear com a temperatura.....	109
Figura 52 – Mudanças propostas neste trabalho para o diagrama de fase do PMN-PT, delimitando a região de coexistência das fases <i>Pm</i> e <i>P4mm</i> para a composição $x = 0,35$	111
Figura 53 - Caracterização ferroelétrica para a cerâmica A35. (a) Curvas de histerese para diferentes temperaturas. (b) comportamento da polarização remanescente e campo coercivo com a temperatura.	112
Figura 54 – Dependência da permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura e frequência para cerâmica A35 com um campo D.C. nulo.....	113
Figura 55 - Comparação da permissividade real (ϵ') em função da temperatura em diversos campos D.C. para frequência de 1 kHz na cerâmica A35.	114
Figura 56 – Comportamento da permissividade real máxima (ϵ_m') em função do campo D.C. para diferentes frequências na cerâmica A35.	114
Figura 57 – Dependência da temperatura de transição (T_m) com o campo elétrico para cerâmica A35.....	115
Figura 58 - Curvas de ϵ - E para cerâmica A35 em três diferentes temperaturas. (a) 300 K. (b) 370 K. (c) 400 K.....	118

Figura 59 - (a) Representação esquemática da curva de histerese para domínios de 180°. (b) comportamento da permissividade dielétrica versus campo elétrico aplicado para domínios de 180°.....	119
Figura 60 - (a) Representação esquemática da permissividade versus o campo elétrico. (b) Curva de histerese para os domínios de 90°.....	120
Figura 61 - Representação esquemática do modelo proposto para a dinâmica de domínios durante a aplicação de um campo elétrico em um material ferroelétrico.....	122
Figura 62 - Dependência da permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura e frequência para cerâmica A35 com campo $E_{ac} = 0,008$ kV/cm.....	123
Figura 63 - Comparação da permissividade real (ϵ') em função da temperatura em diversos campos a.c. para frequência de 1 kHz na cerâmica A35.	124
Figura 64 - Comportamento da permissividade real máxima (ϵ'_m) em função do campo de prova a.c. para diferentes frequências na cerâmica A35.	124
Figura 65 – Influência do campo de prova A.C. na temperatura de transição (T_m) para diferentes frequências.	125
Figura 66 – Vibrações de uma molécula linear. Os símbolos (+) e (-) indicam que o movimento é perpendicular ao plano da página.	132
Figura 67 – Modos vibracionais para uma molécula não linear. Os símbolos (+) e (-) indicam que o movimento é perpendicular ao plano da página.	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Posições dos átomos para uma estrutura perovskita cúbica. ⁵	33
Tabela 2- Diferenças entre um ferroelétrico normal e relaxor. ³⁸	46
Tabela 3 – Tabela de caracteres do Grupo $Oh1$	68
Tabela 4 - Representação dos possíveis grupos pontuais da estrutura perovskita. ⁸⁷	69
Tabela 5 – Nomenclatura adotada para as diferentes composições de PZT.	75
Tabela 6 – Relação entre elementos de simetria e operações de simetria. ³⁹	136
Tabela 7 – Representação dos grupos espaciais. ¹¹²	137
Tabela 8 - Tabela de caracteres para o grupo C_{2v} ¹¹²	138
Tabela 9 - Tabela de caracteres para o grupo C_{3v} ¹¹²	138
Tabela 10 - Tabela de caracteres para o grupo C_{4v} ¹¹²	138
Tabela 11 - Tabela de caracteres para o grupo D_{2h} ¹¹²	138
Tabela 12 - Tabela de caracteres para o grupo O_h ⁸⁷	139

1. Introdução

Desde a descoberta da ferroeletricidade a quantidade de compostos ferroelétricos sofreu um contínuo acréscimo bem como os métodos utilizados para sua produção, culminando em um significativo número de aplicações relacionadas às suas propriedades físicas. Hoje em dia os materiais ferroelétricos são sintetizados na forma de monocristais, cerâmicas e filmes finos obtidos pelo emprego de diferentes tecnologias de produção.

O grande impulso na ferroeletricidade se deu com a produção do Titanato de Bário (BaTiO_3) na forma de corpos cerâmicos por Wainer e Salomon¹ e com a descoberta do processo de polarização por Roberts² na década de 1940. O titanato de bário foi um marco na ferroeletricidade não só por ser o primeiro ferroelétrico produzido na forma cerâmica, mas também por apresentar uma elevada constante dielétrica aliada a uma estrutura simples, comparada com o sal de Rochelle e outros tartaratos, possuindo somente cinco átomos por célula unitária.

Posteriormente, modificações estruturais no BaTiO_3 , com a substituição dos átomos de Bário e Titânio, deram origem a uma série de outros compostos ferroelétricos dentre eles o titanato de chumbo (PbTiO_3), descoberto por Gen Shirane e colaboradores no início da década de 1950.^{3,4} O PbTiO_3 apresenta uma estrutura cúbica para temperaturas acima de 763 K e logo abaixo dessa temperatura sofre uma transição para a fase tetragonal, exibindo um estado ferroelétrico.⁵ No entanto, a transição de fase cria uma tensão mecânica interna resultando em micro-rachaduras ou em casos extremos uma fratura espontânea da cerâmica.^{6,7} Isto se deve principalmente a expansão térmica anisotrópica da fase cúbica para a tetragonal durante o resfriamento a partir da alta temperatura de sinterização.⁸ Para inibir essas micro-rachaduras diversos trabalhos foram realizados utilizando aditivos em pequenas quantidades no PbTiO_3 . Como resultado tais pesquisas levaram a descoberta de soluções sólidas* como titanato zirconato de chumbo, $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), titanato niobato de magnésio e chumbo $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PMN-PT), titanato niobato de zircônio e chumbo $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZN-PT) entre outras soluções sólidas com extraordinárias propriedades físicas.

A investigação das propriedades físicas dessas soluções sólidas ferroelétricas é importante para diversos setores de tecnologia onde esses materiais possam ser aplicados na

* Uma solução sólida é um sólido constituído de dois ou mais elementos dispersos atômicamente numa única fase. As soluções sólidas podem ser de substituição ou intersticial.^{9,10} No caso dos ferroelétricos a solução sólida é de substituição onde o elemento adicionado substitui os átomos do ferroelétrico original.

forma de dispositivos. Os ferroelétricos apresentam importantes propriedades físicas, tais como elevada constante dielétrica, piezeletricidade, piroeletricidade etc. Muitas dessas propriedades são usadas para a construção de dispositivos como capacitores, aproveitando-se das elevadas constantes dielétricas; sensores de infravermelho, associados à piroeletricidade; sensores de pressão, acelerômetros, transdutores ultra-sônicos, dispositivos de ondas acústicas superficiais (SAW), baseadas no fenômeno da piezeletricidade.^{11,12} Alguns ferroelétricos ainda podem ser aplicados em dispositivos ópticos tais como, moduladores eletro-óptico, osciladores paramétricos, guias de onda e telas de cristal líquido.^{13,14}

Dentre as possíveis aplicações para os ferroelétricos, a mais promissora ultimamente é para construção de memórias não voláteis.¹⁴ O princípio de funcionamento desses dispositivos está baseado na polarização biestável do ferroelétrico. A utilização dos ferroelétricos para construção de memórias tem vantagens com relação a seus materiais concorrentes utilizados para o mesmo fim. Em comparação às memórias baseadas em materiais magnéticos, a memória ferroelétrica dispensa partes moveis, como motores e servomecanismos, e não é suscetível a campos magnéticos externos que possam destruir a informação armazenada. Confrontando com memórias ópticas, o tempo de acesso para as memórias ferroelétricas é muito inferior, possuem capacidade de armazenamento muito superior por unidade de volume. Em comparação com as memórias semicondutoras, as memórias ferroelétricas possuem tempo de acesso similar, porém possui a vantagem de poder armazenar as informações mesmo na ausência de energia elétrica por vários anos.

A justificativa para o estudo de materiais ferroelétricos esta baseada em dois fatores. O primeiro é o tecnológico, fundamentado nas aplicações descritas nos dois últimos parágrafos. O segundo é o científico que busca compreender os mecanismos físicos envolvidos nos fenômenos de interesse e assim potencializar as propriedades físicas peculiares a esses materiais.

Dentre os materiais ferroelétricos destacam-se as soluções sólidas de PZT e PMN-PT por exibirem elevados coeficientes dielétricos e piezelétricos. Além disso, esses coeficientes podem ser alterados de acordo com a concentração de PbTiO_3 para estas soluções sólidas. Um gráfico da concentração de PbTiO_3 , das soluções sólidas PZT e PMN-PT, em função da temperatura fornece informações a respeito da fase estrutural existente para uma dada temperatura ou intervalo de temperatura em determinada composição, este gráfico é denominado diagrama de fases estrutural. Os diagramas de fases estruturais são importantes, pois fornecem informações das regiões onde o fenômeno da ferroeletricidade é válido bem como onde suas propriedades são máximas. No caso do PZT e PMN-PT os máximos

coeficientes piezelétricos e dielétricos se encontram em uma região denominada contorno de fases morfotrópico (CFM). O contorno de fases morfotrópico é uma região que separa duas fases ferroelétricas, com simetrias diferentes, e com composições diferentes.¹⁵ No PZT, o CFM ocorre para concentrações próximas de 50% de PbTiO_3 e no PMN-PT concentrações próximas a 35% de PbTiO_3 .

A explicação física satisfatória para que os sistemas PZT e PMN-PT tenham suas propriedades físicas potencializadas na região do CFM surgiu com a descoberta de uma fase monoclinica em 1999 para o PZT¹⁶ e em 2002 no sistema PMN-PT¹⁷. São justamente estas descobertas que motivam o estudo destes materiais. Desde a divulgação da existência da fase monoclinica nestes ferroelétricos muitos trabalhos têm sido realizados tentando delinear o correto diagrama de fase nestes materiais, passando pela discussão de uma possível coexistência de fases monoclinicas de baixa e alta temperatura^{18,19,20,21} ou, então, uma coexistência de fases monoclinica e romboédrica,^{22,23,24} culminando em uma não evidência de fase romboédrica no sistema PZT.²⁵ Paralelamente, o sistema ferroelétrico PMN-PT também teve seu diagrama de fases explorado revelando uma fase monoclinica diferente a do PZT e também incluindo uma discussão sobre a coexistência de fases. Ainda no PMN-PT devido ao seu alto coeficiente piezelétrico, uma ordem de grandeza superior ao do PZT, estudos de transição de fase sob a influência de um campo elétrico d.c. externo tem chamado a atenção por induzir transição de fase ferroelétrica→ferroelétrica para composições dentro do CFM.^{26,27,28} Os respectivos diagramas de fases do PZT e PMN-PT passaram ao longo dessa ultima década por profunda reformulação; no entanto, muitas questões ainda necessitam de comprovações experimentais.

Por se tratar de um tema atual e por existir muitas questões em aberto, o estudo de transição de fases em PZT e PMN-PT são estimulantes para um trabalho de Tese. Dentro desse contexto, este trabalho de Tese tem como objetivo investigar transições de fase estruturais nos sistemas ferroelétricos PZT e PMN-PT, para composições dentro do contorno de fase morfotrópico, usando como ferramenta a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Objetiva-se também estudar transições de fases sob o efeito de altos campos elétricos d.c. e ac. em cerâmicas ferroelétricas de PMN-PT utilizando espectroscopia de impedância.

2. Materiais Dielétricos

Um material dielétrico ideal é o que não tem cargas elétricas livres para se movimentar pelo meio material. Os dielétricos apresentam resistência à passagem da corrente elétrica sob a ação de uma tensão constante distinguindo dos materiais condutores. A propriedade mais importante em um dielétrico é a capacidade de polarizar-se sob um campo elétrico externo, conceito introduzido pela primeira vez por Michael Faraday. O fenômeno da polarização consiste na variação da posição (r) da partícula eletricamente carregada (q) do dielétrico no espaço (Δv), desta forma, o dielétrico adquire um momentum elétrico (p).²⁹

$$\Delta \vec{p} = \int_{\Delta v} \vec{r} dq \quad (1)$$

O estado do dielétrico sob a ação de um campo elétrico é descrito mediante magnitudes vetoriais, como o campo elétrico $\mathbf{E}$ e a polarização $\mathbf{P}$.

2.1. Polarização do dielétrico

A polarização, também chamada intensidade de polarização, é uma magnitude que caracteriza numericamente o fenômeno da polarização do dielétrico sob um campo elétrico externo.³⁰ Com a ausência deste campo, cada elemento de volume do dielétrico não apresenta momento elétrico, uma vez que a soma algébrica de todas as cargas é nula e os centros de gravidade das cargas positivas e negativas coincidem no espaço. Sob a ação de um campo elétrico externo as cargas das moléculas do dielétrico tendem a se deslocar com o campo elétrico, desta forma o dielétrico passa a possuir um momento elétrico diferente de zero. A polarização será a somatória de todos os momentos dipolares, alinhados com a direção do campo em cada unidade de volume.

$$\int d\vec{p} = \int \vec{P} dv \quad (2)$$

Para os dielétricos chamados lineares isotrópicos, o valor da polarização é proporcional à intensidade do campo elétrico em um dado ponto do dielétrico. O coeficiente

de proporcionalidade entre essas magnitudes é igual ao produto do parâmetro adimensional chamado susceptibilidade dielétrica, designado por χ , pela permissividade do vácuo ϵ_0 ($\epsilon_0=8,85 \times 10^{-12}$ F/m):

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} \quad (3)$$

A unidade de polarização no sistema internacional de unidades (SI) é C/m².

Além das magnitudes **P** e **E** tratadas até agora, se introduz com frequência uma magnitude denominada deslocamento elétrico **D**. O deslocamento elétrico é a soma geométrica do vetor campo elétrico, multiplicado pela permissividade do vácuo, somado ao vetor polarização no mesmo ponto:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (4)$$

Ou ainda

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi \epsilon_0 \vec{E} \quad (5)$$

Por outro lado, existe uma correlação entre o deslocamento e a intensidade do campo elétrico:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (6)$$

A magnitude ϵ é um parâmetro adimensional que caracteriza o dielétrico e se denomina permissividade relativa ou constante dielétrica.

Igualando as equações (5) e (6) encontramos uma relação entre a permissividade e a susceptibilidade dielétrica.

$$\epsilon = 1 + \chi \quad (7)$$

A equação (7) assinala com clareza que a permissividade dielétrica de qualquer substância é maior que um, e sempre positiva, pois $\chi \geq 0$.

A introdução do vetor deslocamento é útil por que, ao empregar o teorema de Gauss que determina o fluxo do vetor de indução elétrica através de uma superfície fechada com certo volume, é possível determinar a densidade de cargas (ρ_q) nesse volume:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_q \quad (8)$$

A expressão acima não apresenta dependência com o valor da permissividade elétrica; isto é útil pois, quando temos diferentes dielétricos associados em série o campo elétrico será diferente em cada um ao passo que o deslocamento elétrico sempre será o mesmo.

Para meios dielétricos anisotrópicos lineares, os sentidos dos vetores **E** e **P** não coincidem em cada ponto. Desta forma as relações correspondentes às equações são descritas na forma tensorial:

$$P_i = \chi_{ij} \epsilon_0 E_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (9)$$

$$D_i = \epsilon_0 E_j + \chi_{ij} \epsilon_0 E_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (10)$$

2.2. Dielétrico em um campo variável no tempo

A submissão de um dielétrico a um campo elétrico variável no tempo na forma:

$$E = E_0 e^{i(\omega t)} \quad (11)$$

Produzirá, dependendo de sua frequência angular (ω), alguns de seus mecanismos de polarização defasados em relação a esse campo aplicado.³¹ Esse atraso no tempo da resposta de polarização com relação ao estímulo aplicado é denominado de relaxação dielétrica e considera-se como estímulo o vetor campo elétrico e como resposta o vetor polarização que surge no dielétrico.

Esse atraso pode ser expresso em termos de um ângulo de atraso (δ) no deslocamento elétrico $\mathbf{D}$, assim, considerado a Equação (11) com um atraso δ e substituindo na Equação (4) temos:

$$D = \varepsilon_0 E_0 e^{i(\omega \cdot t + \delta)} + P e^{i(\omega \cdot t + \delta)} \quad (12)$$

Assumindo um deslocamento $\vec{D}_0 = \varepsilon_0 \vec{E}_0 + \vec{P}$ reescrevemos a equação (12) como:

$$D = D_0 e^{i(\omega \cdot t + \delta)} \quad (13)$$

O comportamento descrito até aqui é equivalente ao de um circuito de um resistor em paralelo com um capacitor (circuito RC//) em corrente alternada, onde a corrente elétrica se encontra defasada com relação à tensão aplicada. A partir da equação (13) fica claro, uma vez que $e^{i(\omega t + \delta)} = \cos(\omega \cdot t + \delta) + i \sin(\omega \cdot t + \delta)$, que o vetor deslocamento possui uma parte real e outra imaginária

$$D = D_0 \cos(\omega \cdot t + \delta) + D_0 i \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (14)$$

Conseqüentemente, ao aplicarmos a equação (14) na equação (6) nos leva que a permissividade possui partes reais e imaginárias $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$. Separando cada uma delas obtemos:

$$\varepsilon' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \cos \delta \quad (15)$$

$$\varepsilon'' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \sin \delta \quad (16)$$

Onde ε' é a permissividade relativa e ε'' é denominado de fator de perdas dielétricas.

O ângulo δ pode ser encontrado fazendo a razão entre as equações (16) e (15)

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (17)$$

A equação (17) representa o fator de dissipação, que depende da condutividade e da polarização, dos materiais dielétricos e varia com a frequência, temperatura e umidade.

Encontra-se a mesma relação para o fator de dissipação se consideramos um capacitor com dielétrico onde sua capacitância é definida pela razão entre a carga armazenada (q) e a tensão aplicada (U). Admitindo um estímulo pela tensão:

$$U = U_0 e^{i\omega t} \quad (18)$$

Lembrando que a corrente é dada por $\partial q / \partial t$ tem-se que a corrente no capacitor será:

$$I = \varepsilon \cdot C \frac{\partial U}{\partial t} = i \cdot \omega \varepsilon C U_0 e^{i\omega t} \quad (19)$$

Logo;

$$I = \omega C U_0 (\varepsilon'' + i\varepsilon') e^{i\omega t} \quad (20)$$

A equação (20) exprime as componentes capacitiva e resistiva da corrente em termos complexos que pode ser separadas como:

$$I_C = i\omega C U_0 \varepsilon' e^{i\omega t} \quad (21)$$

$$I_R = \omega C U_0 \varepsilon'' e^{i\omega t} \quad (22)$$

Como ambas estão sujeitas a mesma variação no tempo, podem-se simplificar, o que leva a:

$$I_C = i\omega C U_0 \varepsilon' \quad (23)$$

$$I_R = \omega C U_0 \varepsilon'' \quad (24)$$

Através do diagrama de vetores das correntes I_C e I_R , pode-se determinar o ângulo de defasagem.

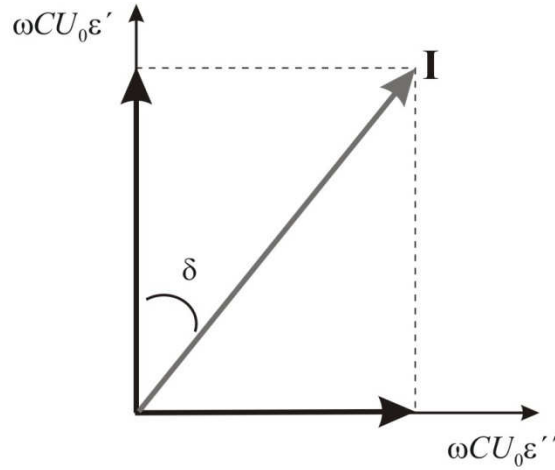


Figura 1 – Diagrama de vetores para as correntes em um circuito de resistor em paralelo com um capacitor em corrente alternada.

Assim encontra-se a mesma relação para o fator de dissipação da equação (17); ainda se considerarmos o circuito RC//, podemos expressar o fator de dissipação da seguinte forma:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{1}{\omega RC} \quad (25)$$

2.3. Dielétricos não Lineares (Ferroelétricos)

Os dielétricos lineares são caracterizados por apresentarem uma polarização diretamente proporcional à intensidade do campo elétrico, de tal maneira que a permissividade não depende da intensidade do campo elétrico.³⁰

No entanto há dielétricos onde se manifesta certa dependência da permissividade em função do campo elétrico aplicado. Esses dielétricos são chamados de não lineares, e o maior representante desta classe de dielétricos são os materiais ferroelétricos, principal objeto de estudo deste trabalho.

Os ferroelétricos, além de pertencerem a uma classe de dielétricos que apresentam uma dependência da permissividade com o campo elétrico, apresentam certas propriedades como:

1. Ao se aplicar uma tensão alternada no ferroelétrico, verifica-se um atraso na polarização em relação ao campo elétrico aplicado. Esta histerese é análoga à observada em materiais ferromagnéticos.
2. Apresentam valores muito grandes para a permissividade real (ϵ), muito freqüentemente acima de 100 e algumas vezes acima até mesmo de 10^4 .³²
3. Há uma dependência da constante dielétrica com a temperatura e as propriedades ferroelétricas são exibidas somente em um intervalo de temperatura.³³
4. Exibem polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo.^{32,33}

Deste modo, o comportamento dos ferroelétricos se assemelha em muito com a dos materiais ferromagnéticos. Em capítulos posteriores os critérios acima serão retomados com mais detalhes.

2.4. Perdas sob Altas Voltagens

Até o presente momento vêm se tratando o processo de perda dielétrica como sendo independente da voltagem aplicada. Se um dielétrico for submetido a uma voltagem moderada o tratamento adotado até agora é válido. Contudo, muitos materiais dielétricos são submetidos a elevadas diferenças de potencial, condições de aplicação como em transformadores, circuitos de transmissão e motores elétricos, entre muitas outras várias aplicações.

Ao tratarmos com materiais onde a perda dielétrica sob baixas voltagens se deve principalmente ao processo de orientação dipolar, ao aumentarmos a voltagem aplicada no material à magnitude da perda dielétrica passa a exibir um acréscimo desprezível. Contudo, a perda dielétrica só permanecerá independente da voltagem até o ponto em que um gás, alojado no dielétrico (por exemplo, devido a porosidade do material), comece um processo de descarga.³¹ Este tipo de efeito corona é facilmente perceptível pela observação do aumento da $\tan \delta$ ou ϵ'' com a voltagem.

Um dielétrico deveria ser inteiramente livre de defeitos e impurezas iônicas, não contribuindo para o aumento da perda dielétrica. Desta forma, a perda não aumentaria até o valor de campo elétrico atingir a tensão de ruptura. Ao se aproximar da tensão de ruptura, o acréscimo da perda pode ser resultado da injeção de cargas da interface metal-dielétrico. A

emissão de cargas a partir da superfície do metal pode também surgir do chamado efeito Schottky ou a partir do efeito túnel onde os elétrons podem tunelar para o interior do dielétrico.³¹

3. Ferroeletricidade

Os Ferroelétricos são materiais dielétricos, que, como visto no capítulo anterior, pertencem a uma classe especial de dielétricos chamados de dielétricos não lineares. O que torna os Ferroelétricos materiais tão especiais não é somente o fato desses não responderem linearmente ao campo elétrico aplicado, mas sim o fato de exibirem uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo. Além disso, possuem uma série de fenômenos associados, como por exemplo, piezeletricidade e piroeletricidade, tornando esses materiais atrativos para aplicações na indústria de dispositivos eletrônicos.

3.1. Fenômeno da Ferroeletricidade

Para se entender o fenômeno da ferroeletricidade será adotado um modelo hipotético de um cristal com dois átomos de estrutura AB ilustrado na Figura 2.

Considera-se que na Figura 2 os átomos A são portadores de carga positiva enquanto os átomos B são portadores de carga negativa e se encontram em posição de equilíbrio. A cada conjunto de átomos AB associados assume-se a existência de um momento elétrico indicado pelas flechas na Figura 2.

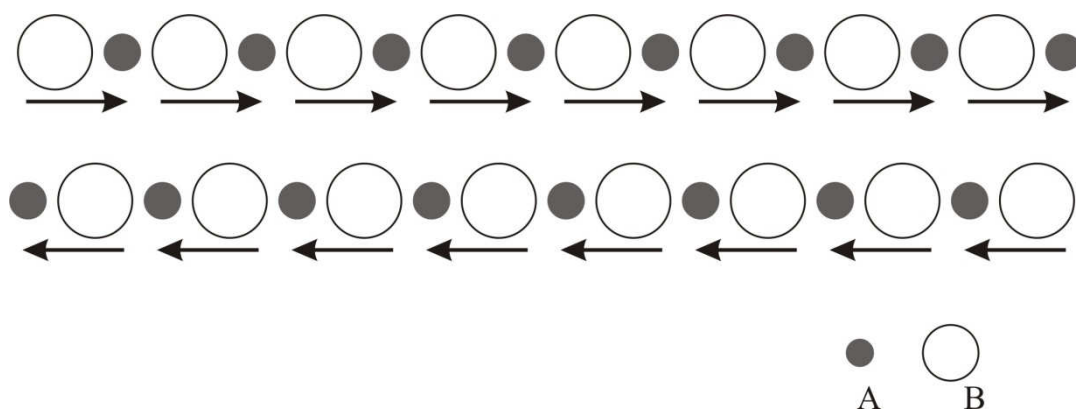


Figura 2 – Estrutura fictícia de um cristal ferroelétrico

O íon A possui duas possíveis posições de equilíbrio, a direita do íon B ou à esquerda. Assim estes dois estados possíveis para o material é melhor compreendido como um duplo poço potencial³² onde para se mudar a configuração de equilíbrio bastaria o íon receber energia suficiente para vencer esta barreira de potencial, a Figura 3 ilustra o modelo do poço potencial para um ferroelétrico, onde há dois estados possíveis de orientação dos dipolos.

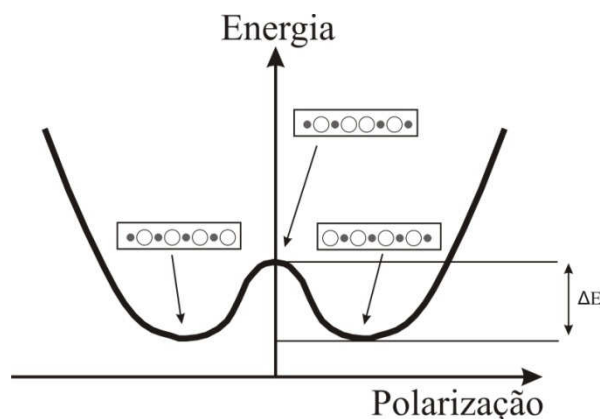


Figura 3 – Esquema do poço potencial para um ferroelétrico.

Este alinhamento dos dipolos se estende por uma região delimitada a qual denominamos domínios. Dentro de um domínio ferroelétrico tem-se que a grande maioria dos dipolos ali contidos está orientada na mesma direção. Porém no ferroelétrico há vários domínios com diferentes orientações espontâneas de tal forma que a soma total da um efeito macroscópico de polarização nula para o ferroelétrico que nunca foi submetido a um campo elétrico externo. A orientação dos dipolos no ferroelétrico é alterada pela aplicação de um campo elétrico externo, desde que esse campo elétrico forneça energia suficiente para os dipolos elétricos vençam a barreira de potencial. Assim os dipolos elétricos podem ser reorientados com a inversão do campo elétrico.

O comportamento da polarização em função do campo elétrico externo é melhor compreendida observando a Figura 4.

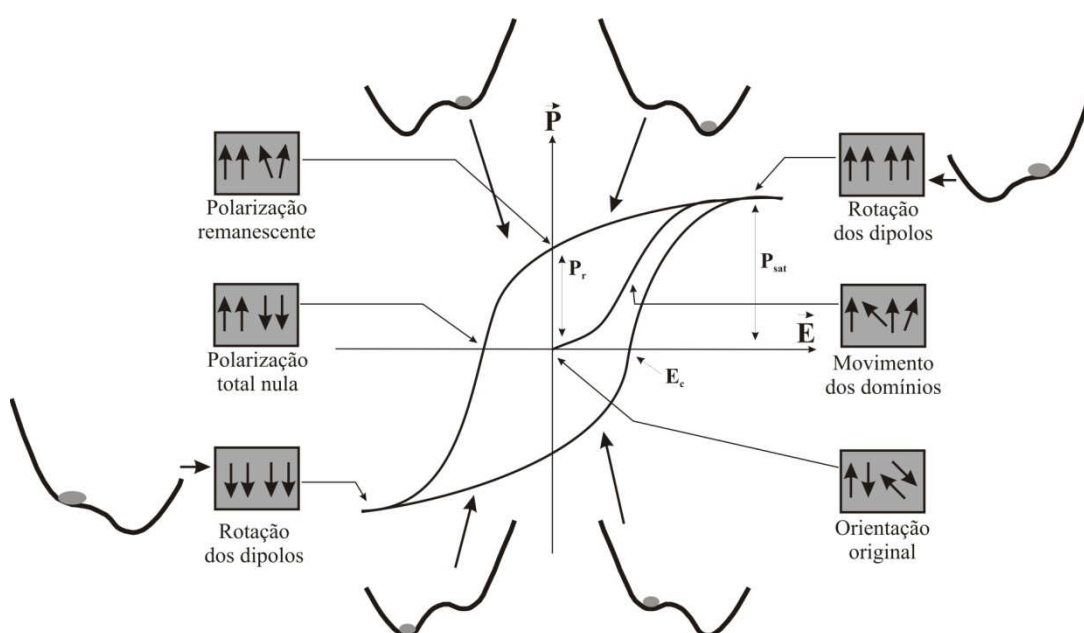


Figura 4 - Ciclo de histerese para um ferroelétrico ideal.

O ciclo de histerese da Figura 4 ilustra que para um material não polarizado há domínios com dipolos orientados em diferentes direções; ao se aplicar um campo elétrico, esses domínios tendem a se orientar na direção do campo elétrico até que todos os dipolos estejam orientados, situação que chamamos de polarização de saturação (P_s). Ao removermos o campo elétrico, muitos dipolos permanecem na orientação imposta a eles exibindo uma polarização remanescente (P_r), sendo necessário aplicar um campo elétrico na direção oposta com tal intensidade para que a polarização se torne nula novamente. O campo necessário para que isso ocorra é chamado de campo coercivo (E_c). Se continuarmos a aumentar o campo negativamente terá novamente uma situação de saturação da polarização onde os dipolos estão orientados em direção oposta da obtida no primeiro quadrante da Figura 4, e o ciclo pode se completar revertendo novamente o campo elétrico.

A relação entre campo elétrico e polarização de um ferroelétrico é a característica mais importante dessa família de dielétricos. O fato de a polarização poder ser revertida por um campo elétrico externo é a essência da ferroeletricidade e esse chaveamento da polarização aliado à capacidade de manter um estado de polarização mesmo na ausência de um campo externo torna esses materiais promissores para aplicações em dispositivos como memórias não voláteis para computadores.³³

3.2. Catástrofe da polarização

O modelo apresentado anteriormente para explicar o fenômeno da ferroeletricidade está baseado no movimento de dipolos. No entanto, em uma rede cristalina real esse momento de dipolo é devido à separação de átomos com cargas diferentes e também a deslocamentos da nuvem eletrônica em determinados átomos. Assim, o momento de dipolo total é a soma das contribuições iônica mais eletrônica.

Dois aspectos contribuem para compreendermos melhor o fenômeno da ferroeletricidade. O primeiro é a catástrofe da polarização na qual, por alguma condição crítica, a polarização torna-se muito pequena. O segundo diz respeito a um fônon transversal óptico de baixa frequência também conhecido como modo Soft, que será visto na seção a seguir. Na catástrofe da polarização, na qual estamos interessados neste momento, o campo elétrico produzido pela polarização cresce mais rapidamente do que a força restauradora sobre um íon do cristal, produzindo um desvio assimétrico das posições dos íons limitado somente

por uma força restauradora de ordem maior.²⁹ O aparecimento da ferroeletricidade em um grande número de estruturas perovskitas sugere que esta favorece a catástrofe da polarização.

Para chegarmos à condição da catástrofe da polarização temos que admitir que para todos os átomos do cristal haja um campo local de Lorentz:

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{1}{3}\vec{P} \quad (26)$$

E a polarização do cristal pode ser dada aproximadamente em função do campo local por:

$$\vec{P} = \sum_i N_i \alpha_i \vec{E}_{local} \quad (27)$$

Onde α_i é a polarizabilidade eletrônica mais a iônica do íon do tipo i e N_i é o número de íons i por unidade de volume.

Desejamos relacionar as constantes dielétricas com as polarizabilidades. O resultado dependerá da relação que existe entre o campo elétrico macroscópico e o campo elétrico local assim substituindo a Equação (26) na Equação (27) temos:

$$\vec{P} = \sum_i N_i \alpha_i \vec{E} + \frac{1}{3}\vec{P} \quad (28)$$

Agora explicitando P/E e utilizando a relação da Equação (3) encontramos a suscetibilidade

$$\chi = \frac{P}{E} = \frac{\epsilon_0 \sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3} \sum_i N_i \alpha_i} \quad (29)$$

Usando a relação da constante dielétrica com a suscetibilidade dada na Equação (7) e reagrupando os termos obtém-se:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i \quad (30)$$

que é a relação de Clausius-Massoti. Isolando ε na Equação (30) encontramos uma relação da permissividade dielétrica com a polarizabilidade eletrônica:

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i} \quad (31)$$

A condição crítica para ε é $1 = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i$, tornado a permissividade dielétrica infinita e a polarização finita num campo elétrico nulo. Esta é a condição para a catástrofe da polarização. O valor de ε na Equação (30) é sensível a pequenos desvios de $\sum_i N_i \alpha_i$ no valor crítico. Se escrevermos:

$$\frac{1}{3} \sum_i N_i \alpha_i = 1 - 3\xi \quad (32)$$

onde $\xi \ll 1$, a constante dielétrica torna-se:

$$\varepsilon \cong \frac{1}{\xi} \quad (33)$$

Supondo que nas proximidades da temperatura crítica (T_C), ξ varie linearmente com a temperatura pela relação:

$$\xi = \frac{(T - T_C)}{C} \quad (34)$$

onde C é uma constante.

Logo a permissividade dielétrica assume a forma:

$$\varepsilon \cong \frac{C}{(T - T_C)} \quad (35)$$

A Equação (35) é conhecida como relação de Curie-Weiss.

A teoria descrita conduz a uma transição de fase de primeira ordem. Numa transição de fase de segunda ordem, não existe energia térmica suficiente para a transformação, a polarização não é descontínua na temperatura de transição.¹¹ Numa transição de primeira

ordem a polarização sofre uma descontinuidade na temperatura de transição como descrito por esta teoria. No capítulo seguinte às transições de fase de primeira e segunda ordem serão tratadas com mais detalhes.

3.3. Teoria do Modo “Soft”

A ligação entre as propriedades ferroelétricas do cristal e as propriedades dinâmicas pode ser compreendida através da teoria dos fônons óticos fracos (modo Soft). É importante para a ferroeletricidade que a constante dielétrica estática aumente com a diminuição da frequência do fônôn ótico transversal.²⁹ A relação de Lyddane-Sachs-Teller (LST) relaciona a constante dielétrica com os modos óticos e na sua forma mais simples, aplicável a cristais iônicos diatômicos, pode ser escrita:

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \quad (36)$$

Onde ω_{LO} e ω_{TO} são as frequências dos modos óticos longitudinais e transversais respectivamente, com comprimentos de onda infinitos (baixa frequência), ϵ_0 é a permissividade dielétrica estática, e ϵ_∞ é a permissividade dielétrica para altas frequências.

Num cristal ferroelétrico, a variação da constante dielétrica estática com a temperatura segue a lei de Curie-Weiss acima da temperatura de transição. Com base na relação LST, se excluirmos a possibilidade do modo ótico longitudinal tender a infinito quando T tender a T_0 , implica que os modos óticos transversais de comprimento de onda infinitos têm uma dependência anômala com a temperatura na fase paraelétrica na forma:

$$\omega_{TO}^2 = \alpha(T - T_0) \quad (37)$$

Onde T_0 é a temperatura de Curie-Weiss.

A relação LST aplica-se apenas para cristais diatômicos, nos quais cada átomo tem arredores de simetria tetragonais. Essa relação pode ser estendida para um cristal cúbico, com n átomos na célula primitiva, considerando o cristal como composto de um sistema de osciladores harmônicos não amortecidos.

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \prod_{i=2}^n \frac{\omega_{LO,i}^2}{\omega_{TO,i}^2} \quad (38)$$

Empiricamente foi estabelecido que a contribuição para a constante dielétrica estática esta associada com os modos óticos transversais, e considerando que na fase paraelétrica ϵ_0 obedece a lei de Curie-Weiss, uma relação ente o produto de frequências quase-harmônicas, $\prod_i \omega_{TO,i}^2$, e a temperatura pode ser expressa por:

$$\prod_i \omega_{TO,i}^2 = \alpha(T - T_0) \quad (39)$$

Quando a temperatura T varia, as distâncias das ligações entre os átomos variam, conseqüentemente as forças de ligação dos átomos mudam. A menor frequência ira variar muito pouco com a variação das forças, desta forma a Equação (39) pode ser aproximada para a Equação (37).

3.4. Propriedades associadas à ferroeletricidade

3.4.1. Piezeletricidade

Para a maioria dos sólidos a aplicação de uma tensão mecânica causa uma deformação, que está relacionada com o módulo de elasticidade. Para os sólidos piezelétricos a aplicação de uma tensão mecânica além de gerar uma deformação produz um aparecimento de cargas elétricas na superfície.⁵ Em outras palavras, a deformação do sólido produz um deslocamento elétrico que é proporcional à força aplicada, sendo ainda a recíproca verdadeira, ou seja, a aplicação de um campo elétrico pode gerar uma deformação no sólido. O efeito de deformação, seja ele compressão ou distensão, dependerá do sentido com que o campo elétrico for aplicado.

A explicação para o aparecimento de um campo elétrico pela aplicação de uma força mecânica é devido ao deslocamento do centro de cargas positivas e negativas dentro do sólido, resultando em um dipolo elétrico. Esses dipolos podem existir espontaneamente no sólido, no caso dos ferroelétricos, ou surgirem somente quando uma força mecânica externa é aplicada.

3.4.2. Piroeletricidade

A piroeletricidade é o fenômeno onde o sólido exibe uma dependência da sua polarização espontânea em função da temperatura, fazendo com que o cristal exiba cargas elétricas em sua superfície correspondentes à mudança da temperatura.¹¹ Podemos entender melhor esse fenômeno explicitando da seguinte maneira: ao aquecermos um cristal, o mesmo apresentará em suas extremidades um campo elétrico de acordo com a variação de temperatura à qual o cristal foi submetido.

Devemos ainda fazer uma ressalva quanto ao fenômeno piroelétrico uma vez que qualquer piezelétrico, seja ele piroelétrico ou não, pode exibir um campo elétrico quando é aquecido não uniformemente. Este aparecimento de um campo elétrico é resultado da geração de um stress interno no cristal devido à expansão térmica.⁵

3.4.3. Eletrostrição

O fenômeno da eletrostrição é a deformação de um sólido dielétrico com a aplicação de um campo elétrico externo.⁵ Em princípio esse fenômeno parece ser redundante com o da piezeletricidade; mais, o que diferencia os dois é que, na eletrostrição, a deformação gerada pela aplicação do campo elétrico é independente da polaridade do campo, como ocorre com os piezelétricos. Outra diferença importante é que a deformação tem um comportamento linear com o campo elétrico aplicado para os piezelétricos, enquanto que na eletrostrição essa deformação varia com o quadrado do campo elétrico.^{5,11}

3.5. Estrutura Perovskita

As perovskitas, que derivam o seu nome do mineral titanato de cálcio (CaTiO_3) conhecido como perovskita, são estruturas com fórmula química ABO_3 . Em geral são materiais cerâmicos combinando elementos metálicos com oxigênio, e possuindo um arranjo atômico particular.

A estrutura perovskita ideal possui simetria cúbica com estequiometria ABO_3 ; onde os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos O são ânions não metálicos. O átomo A pode

ser monovalente, divalente e trivalente e o átomo *B* trivalente, tetravalente e pentavalente.⁵ A célula unitária típica da perovskita pode ser observada na Figura 5A.

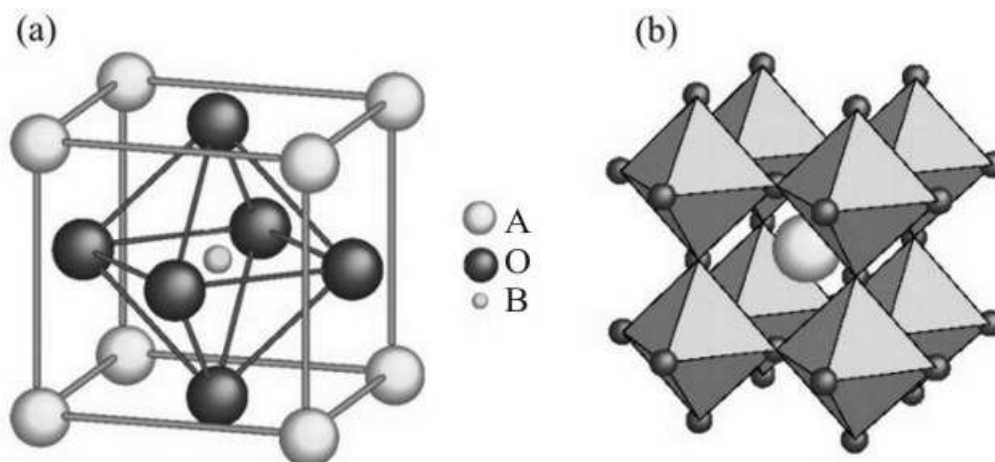


Figura 5 - Célula unitária de uma estrutura perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b).

Na Figura 5A, o sítio *A* pode ser ocupado por átomos de Pb, Ba, Ca, Sr enquanto no sítio *B* pode-se ter Ti, Nb, Mg, Ta e em *O* está contido os átomos de oxigênio. Estes átomos são exemplos dos tipicamente encontrados em compostos ferroelétricos e sua combinação deve satisfazer a estabilidade da estrutura como veremos mais à frente. Às vezes é conveniente visualizar a estrutura do ponto de vista do cátion *B* como na Figura 5B, que ilustra unidades de octaedros (BO_6) compartilhando os vértices, que formam o esqueleto estável da estrutura, assim a continuidade desta é melhor visualizada. Os octaedros têm seus eixos orientados ao das arestas da cela e estão unidos pelos vértices formando um arranjo tridimensional que possui grandes buracos que são preenchidos por átomos *A*. O cátion *A* é o maior dos dois cátions e ocupa a posição de corpo centrado e é rodeado por 12 ânions *O* numa coordenação dodecaédrica. Cada átomo *B* está rodeado por 6 ânions *O* e quatro cátions *A*. As posições equivalentes na estrutura perovskita cúbica são dados na Tabela 1.

Tabela 1 – Posições dos átomos para uma estrutura perovskita cúbica.⁵

Íon	posição
A	0,0,0
B	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
O	0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

3.5.1. Estabilidade das estruturas perovskitas

A responsável pela estabilidade das estruturas do tipo perovskitas ABO_3 é a energia eletrostática (Madelung) que é atingida se os cátions ocupam posições do octaedro unidas pelos vértices. Assim, como primeiro pré-requisito para uma estrutura ABO_3 estável é a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaédricos. Isto implica que o cátion B deve ter uma pré-disposição ao arranjo octaédrico. Como o cátion A deve ocupar os interstícios criados pelos octaedros, o segundo pré-requisito é que este tenha o tamanho adequado. Quando o cátion A for grande demais, o comprimento de enlace $B-O$ não pode ser otimizado gerando arranjos concorrentes ou, até mesmo, “destruindo” a estrutura.

Embora exista um grande número de perovskitas simples ABO_3 , o número de compostos é multiplicado quando um ou mais dos íons originais são substituídos por outros íons. Na maioria dos casos, esta substituição acontece nos sítios dos cátions e gera um grupo enorme de compostos conhecidos como perovskita composta com fórmula química $AA'BB'O_3$ e como exemplo pode-se citar o Niobato de Magnésio e Chumbo $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ e o Titanato de Cálcio e Bário BCT.¹¹

3.5.2. Fator de tolerância

O primeiro pré-requisito para ter uma estrutura tipo perovskita é a existência de um arranjo BO_3 estável, e como segundo pré-requisito é que o cátion A tenha um tamanho adequado a ocupar o interstício gerado pelos octaedros. Uma grande variedade de cátions A pode ser substituída na estrutura e, com a finalidade de estimar os limites toleráveis destes, Goldschmidt,⁵ definiu o fator de tolerância como:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_O)}{(R_B + R_O)} \quad (40)$$

onde R_A , R_B , R_O são os raios iônicos dos respectivos átomos. Devido a sua geometria, a estrutura cúbica ideal tem $t=1$; assim o fator de tolerância mede o quanto uma estrutura desvia-se da estrutura cúbica ideal. Na prática, as estruturas que possuem um fator de tolerância entre $0,95 < t < 1,0$ são consideradas cúbicas. Enquanto aquelas que apresentam

um baixo valor de tolerância são levemente distorcidas, mas não são ferroelétricas, e as que exibem $t > 1$ tendem a ser ferroelétricas.

Os valores de t a pressão e temperatura ambiente podem ser calculados a partir da soma dos raios iônicos empíricos, porém, os comprimentos de enlace de equilíbrio $A-O$ e $B-O$ tem compressibilidade e expansão térmica diferentes. Desta forma, $t(T,P)=1$ só pode ocorrer para uma dada temperatura e pressão. No caso $t < 1$, o enlace $B-O$ fica sob compressão e o $A-O$ sob tensão. Para aliviar esta tensão da estrutura, os octaedros devem sofrer uma rotação baixando a simetria da cela unitária de cúbica para romboédrica ou ortorrômbica, por exemplo. Por outro lado se $t > 1$ coloca-se o enlace $B-O$ sob tensão e o $A-O$ sob compressão, e mais uma vez a estrutura abaixa sua simetria para aliviar a tensão.

Mesmo tendo simetria cúbica em altas temperaturas, as maiorias das perovskitas ABO_3 apresentam distorções com perda de simetria para baixas temperaturas, como resultado de deslocamentos atômicos. Essa redução na simetria da cela unitária é de extrema importância para ferroeletricidade, já que justamente estas distorções provocam um desequilíbrio de cargas que irão proporcionar o fenômeno da ferroeletricidade.

4. Transições de Fase

A maioria dos cristais pode exibir mais de uma fase cristalina. Como regra, tais fases aparecem estáveis em certo intervalo de temperatura e pressão. Estas transições de uma fase para outra são acompanhadas de uma significativa mudança no volume e entropia do cristal. Isto envolve o deslocamento de vários elementos da estrutura para distâncias de até uma ordem de dimensão da célula unitária e não há limitações impostas a mudança da simetria do cristal.³⁴ A temperatura de histerese de uma transição de fase, isto é, a diferença entre a temperatura de transição sob resfriamento e aquecimento do cristal, pode alcançar centenas de graus indicando a possível formação de estados metaestáveis relativamente estáveis: uma fase pode existir em uma região de temperatura e pressão em que outra fase é mais estável .

Um ferroelétrico tem suas propriedades, como a piezeletricidade, dependentes da fase cristalina em que se encontra, além disso, a permissividade dielétrica é fortemente dependente da temperatura e esta será máxima quando houver a passagem do estado ferroelétrico para o estado paraelétrico em uma dada temperatura, indicando uma transição de fase. Para pequenos campos elétricos o comportamento da permissividade dielétrica obedece à lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad (41)$$

Onde C é a constante de Curie, T é a temperatura e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss. A parte independente da temperatura da equação (41) ε_0 pode ser negligenciada na maioria das vezes. É aconselhável, em geral, distinguir entre a temperatura de Curie-Weiss T_0 e a temperatura de Curie T_c ou temperatura de transição, sendo que T_0 é ligeiramente menor que T_c .

4.1. Teoria de Landau para transições de fase

A teoria termodinâmica para explicar o comportamento de um cristal ferroelétrico pode ser obtida considerando a forma do desenvolvimento da energia livre em função da polarização.^{32,29} Nós assumimos que a energia livre de Landau F em uma dimensão é formalmente representada por:

$$\hat{F}(P, T) = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \dots - EP \quad (42)$$

Onde os termos α , β e γ dependem da temperatura. A série não depende de termos com potências ímpares de P devido à energia livre de um cristal não mudar com a polarização reversa.¹¹

O valor de P no equilíbrio térmico é dado pela minimização de F em função de P :

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial P} = 0 \quad (43)$$

Logo:

$$E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 \quad (44)$$

Para se obter um estado ferroelétrico o coeficiente de P^2 na equação (42) tem que passar por zero e uma dada temperatura T_0 (temperatura de Curie-Weiss):

$$\alpha = \frac{(T - T_0)}{C} \quad (45)$$

onde a Equação (45) é o inverso da lei de Curie-Weiss. Valor positivo de α implica em uma rede cristalina mais próxima da estabilidade, enquanto valor negativo implica em uma rede não polarizada e instável.

A transição de fase pode ser considerada de primeira ou de segunda ordem. As principais características que permite distinguir os dois tipos de transição são descritas a seguir:

4.1.1. Transição de Segunda Ordem

Quando β é positivo o termo com γ pode ser desprezado, pois nenhuma informação substancial será adicionada por este termo. A polarização para um campo elétrico igual a zero pode ser obtido da equação (44):

$$\frac{(T - T_0)}{C} P + \beta P^3 = 0 \quad (46)$$

De modo que ou $P=0$ ou $P^2 = (T_0 - T)/\beta C$. Para $T \geq T_0$, a única solução da Equação (46) ocorre para $P=0$. Para $T < T_0$ o mínimo da energia livre de Landau na ausência de campo externo ocorre para;

$$P_s = \sqrt{\frac{(T_0 - T)}{\beta C}} \quad (47)$$

A polarização decresce continuamente para zero a medida que a temperatura se aproxima de T_c , o fenômeno crítico ocorre no ponto de Curie, isto é, a temperatura de Curie-Weiss é a mesma que a temperatura de transição ($T_0=T_C$).

O recíproco da permissividade relativa pode ser calculada como:

$$\frac{\partial E}{\partial P} = \frac{1}{\varepsilon} \quad (48)$$

Logo:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{T - T_c}{C} + 3\beta P^2 \quad (49)$$

Substituindo a Equação (47) na Equação (49) temos:

$$\frac{1}{\varepsilon} = 2 \frac{(T_0 - T)}{C}, \quad T < T_0 \quad (50)$$

A Figura 6 ilustra os parâmetros físicos para uma transição de segunda ordem.

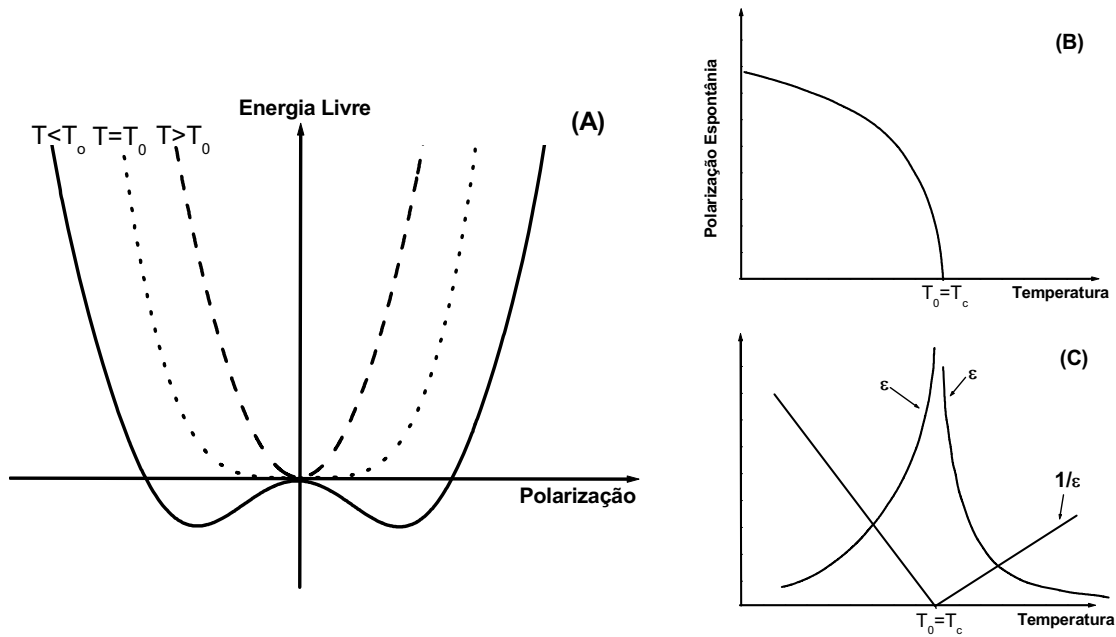


Figura 6- Parâmetros físicos para transição de segunda ordem de um ferroelétrico. (A) Gráfico da energia livre de Landau a várias temperaturas. (B) Polarização espontânea em função da temperatura. (C) Permissividade e o recíproco da permissividade em função da temperatura.

Em uma transição de segunda ordem a polarização decresce a zero continuamente Figura 6B. Além disso, deve-se notar que a permissividade tende a infinito na temperatura de transição como ilustra a Figura 6C.

4.1.2. Transição de primeira ordem

Quando β é negativo na Equação (42) e γ é positivo, dizemos que é uma transição de primeira ordem. E a condição de equilíbrio para campo externo nulo é:

$$\left[\frac{(T - T_0)}{C} \right] P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0 \quad (51)$$

Onde a solução para Equação (51), além da trivial $P=0$, é obtida dividindo a Equação (51) por P , quando esta se reduz a uma equação de ordem quatro que pode ser resolvida substituindo P^2 por P_s levando a Equação (52).

$$\left[\frac{(T - T_0)}{C} \right] + \beta P_s + \gamma P_s^2 = 0 \quad (52)$$

Cuja solução é:

$$P = \sqrt{\left[\left(-\beta + \sqrt{\beta^2 - \frac{4\gamma(T-T_0)}{C}} \right) (2\gamma)^{-1} \right]} \quad (53)$$

Na transição de primeira ordem para determinar a temperatura de Transição T_C deve-se assumir a condição que as energias livres para as fases paraelétricas e ferroelétricas sejam iguais. A partir da minimização da energia livre temos a condição do estado paraelétrico dado por:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0 \quad (54)$$

Até a temperatura de Curie T_C , estado ferroelétrico, a energia livre para uma polarização não nula deve ser igual a zero. Desta forma tem-se a segunda condição:

$$F = \left(\frac{1}{2} \right) \alpha P^2 + \left(\frac{1}{4} \right) \beta P^4 + \left(\frac{1}{6} \right) \gamma P^6 = 0 \quad (55)$$

Quando estas duas condições são satisfeitas é possível determinar T_C . As Equações (54) e (55) se reduzem a:

$$\begin{cases} \alpha + \beta P^2 + \gamma P^4 = 0 \\ \alpha + \left(\frac{1}{2} \right) \beta P^2 + \left(\frac{1}{3} \right) \gamma P^4 = 0 \end{cases} \quad (56)$$

Multiplicando a primeira expressão da Equação (56) por $(-1/3)$ somando ambas expressões e isolando P^2 temos:

$$P^2 = -4 \frac{\alpha}{\beta} \quad (57)$$

Substituindo a Equação (57) na primeira expressão da Equação (56) tem-se:

$$\alpha + \beta \left(-\frac{4\alpha}{\beta} \right) + \gamma \left(-\frac{4\alpha}{\beta} \right)^2 = 0 \quad (58)$$

Agora aplicando a Equação (45) na Equação (58) e assumindo $T=T_C$ encontra-se que a temperatura de transição é dada por:

$$T_C = T_0 + \left(\frac{3}{16} \right) \frac{\beta^2 C}{\gamma} \quad (59)$$

Deve-se salientar que a temperatura de Curie T_C é ligeiramente maior que a temperatura de Curie-Weiss T_0 , e um discreto salto na polarização aparece em T_C .

A permissividade para a transição de primeira ordem pode ser calculada como no caso da transição de segunda ordem, assim derivando a Equação (54) com relação a P temos:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{(T - T_0)}{C} + 3\beta P^3 + 5\gamma P^4 \quad (60)$$

A permissividade em uma transição de primeira ordem exibe um máximo finito na temperatura de Curie, como ilustra a Figura 7B.

O gráfico para energia livre para uma transição de primeira ordem é ilustrado na Figura 7A.

Em resumo pode se dizer que para uma transição de segunda ordem, caso em que $\beta > 0$, a transição não tem associada a ela nenhum calor latente, mas apresenta um salto no calor específico. No entanto para transições de primeira ordem, caso em que $\beta < 0$, a transição exibe um calor latente com um máximo da permissividade em T_C seguida de uma descontinuidade na polarização espontânea.

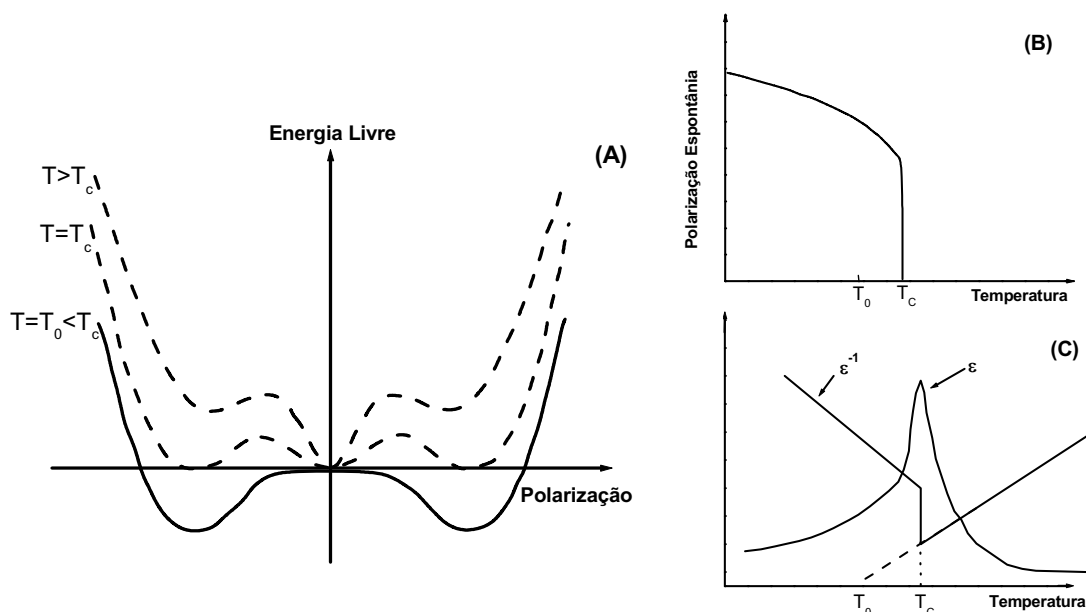


Figura 7 - Parâmetros físicos para transição de primeira ordem. (A) Gráfico da energia livre de Landau para diversas temperaturas. (B) Polarização espontânea em função da temperatura. (C) Permissividade e o recíproco da permissividade em função da temperatura.

4.2. Transições de fase displaciva e ordem-desordem

Os ferroelétricos podem ser classificados, segundo sua transição, como ferroelétricos do tipo ordem-desordem ou displacivos. Estas transições estão relacionadas com diferentes propriedades de deslocamento dos íons fora do centro de simetria.

Em transições de fase do tipo displaciva ou deslocamento, ambas as fases acima e abaixo de T_c são ordenadas, porém com diferentes ordenações dos íons. Um exemplo típico é o BaTiO_3 , em que os deslocamentos fundamentais são deslocamentos de todos os íons. Na fase ferroelétrica pode-se descrever a polarização como sendo proveniente de um deslocamento, em uma direção, dos íons positivos Ba^{+2} e Ti^{+4} , e dos íons negativos O^{-2} , na direção oposta, desta forma esses deslocamentos dos íons levam a uma polarização permanente. Na fase paraelétrica os íons Ba^{+2} e Ti^{+4} encontram-se no centro de simetria do octaedro formado pelos oxigênios não existindo desordenação do cristal conseqüentemente ausência de polarização permanente.

No caso de sistemas ferroelétricos com transição de fase do tipo ordem-desordem o cristal se encontra desordenado acima da temperatura de transição e parcialmente ordenado abaixo de T_c . Como exemplo pode se citar o KH_2PO_4 em que os deslocamentos fundamentais são os átomos de hidrogênio, que formam pontes entre grupos fosfatos vizinhos. Esses deslocamentos formam ângulos retos com a polarização resultante, de tal forma que não

influem diretamente na polarização. Abaixo de T_C os hidrogênios arranjam-se de forma ordenada, perdendo essa ordenação acima de T_C . Esse arranjo ordenado resulta em forças que alteram os demais íons levando a uma distorção no cristal como um todo e finalmente a um momento permanente.

4.3. Transição de Fase Difusa

Como visto anteriormente um ferroelétrico apresenta transições de fase de primeira ou segunda ordem entre as fases ferroelétricas e paraelétricas em temperaturas bem definidas. Assim um ferroelétrico polarizado, exibindo macroscopicamente o fenômeno da piezeletricidade, ao sofrer um acréscimo de temperatura até atingir T_C perde a orientação de seus dipolos. Nesta condição o material deixa de exibir o comportamento ferroelétrico e conseqüentemente o piezelétrico. No entanto para alguns ferroelétricos a transição abrange um largo intervalo de temperatura, não havendo uma transição brusca do estado ferroelétrico para o paraelétrico, esse tipo de comportamento é denominado transição de fase difusa (TFD).

A explicação para esse comportamento ainda é motivo de discussão no meio científico, mas sabe-se que em geral é acarretado por dois tipos de distorção: a distorção de origem eletrostática e de origem mecânica. A distorção de origem eletrostática é gerada devido a um desbalanço de cargas na rede do cristal,³⁵ enquanto a distorção mecânica é consequência das diferenças entre os raios atômicos dos cátions.³⁶

Ambas as distorções provocam a destruição de simetrias do cristal, produzindo dipolos permanentes e aleatórios, frustrando desta forma o crescimento de domínios e causando conseqüentemente uma transição de fase difusa.

4.3.1. Ferroelétricos normais e relaxores

Os ferroelétricos podem ser subdivididos de acordo com o tipo de transição de fase em ferroelétricos normais e relaxores. Ferroelétricos ditos “normais” apresentam uma transição de fase de primeira ou segunda ordem entre as fases paraelétrica e ferroelétrica em uma temperatura bem definida conhecida como temperatura de Curie (T_C). Com o aumento da temperatura da fase ferroelétrica para a paraelétrica a curva da permissividade em função da temperatura apresenta um máximo em T_C , enquanto a curva da polarização espontânea em função da temperatura decai a zero abruptamente para uma transição de primeira ordem ou lentamente em uma transição de segunda ordem. A curva da permissividade imaginária em

função da temperatura, associada à perda de energia com a reorientação da polarização espontânea, também apresenta um máximo em T_c . Em um ferroelétrico normal a permissividade máxima não apresenta dispersão com a frequência do campo elétrico aplicado, desta forma o valor de máxima permissividade para diferentes frequências coincide para a mesma temperatura. Este comportamento é ilustrado na Figura 8.

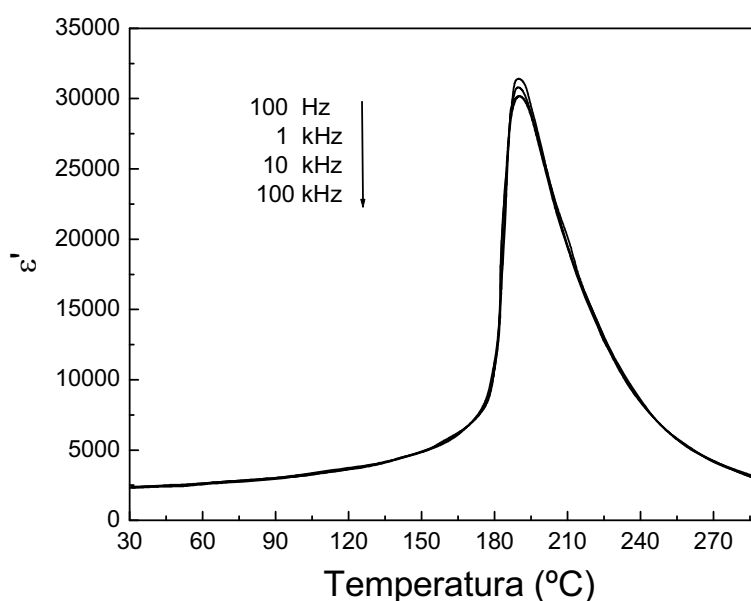


Figura 8 – comportamento da permissividade para um ferroelétrico normal de PMN-PT com 40% de PbTiO_3 (adaptado de Noblanc e colaboradores).³⁷

Os ferroelétricos relaxores com estrutura perovskita[†] apresentam uma formula geral $A(B,B')O_3$ onde o sítio A é ocupado por um átomo de chumbo, B é um cátion de menor valência (como Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}) e B' é um cátion de maior valência (como Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{5+}).¹¹ No entanto o critério estrutural não é a única coisa que separa um ferroelétrico relaxor de um ferroelétrico dito normal. Os relaxores mostram uma forte dependência da constante dielétrica com a frequência apresentando uma TDF ao longo de um intervalo de temperatura, ocorrendo uma dispersão na permissividade real e imaginária em função da frequência e do campo elétrico de prova. Assim para cada frequência a permissividade exibe um máximo em diferentes temperaturas (T_m) e dizemos que um relaxor apresenta um intervalo de transição e não uma temperatura de transição.

A Figura 9 ilustra o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência para uma cerâmica ferroelétrica relaxora de

[†] Além da estrutura perovskita os ferroelétricos relaxores podem apresentar estruturas do tipo tungstênio bronze e Aurivillius.

PMN. Como pode ser observada a parte real (ϵ') e a parte imaginária (ϵ'') apresenta uma dispersão com a frequência.

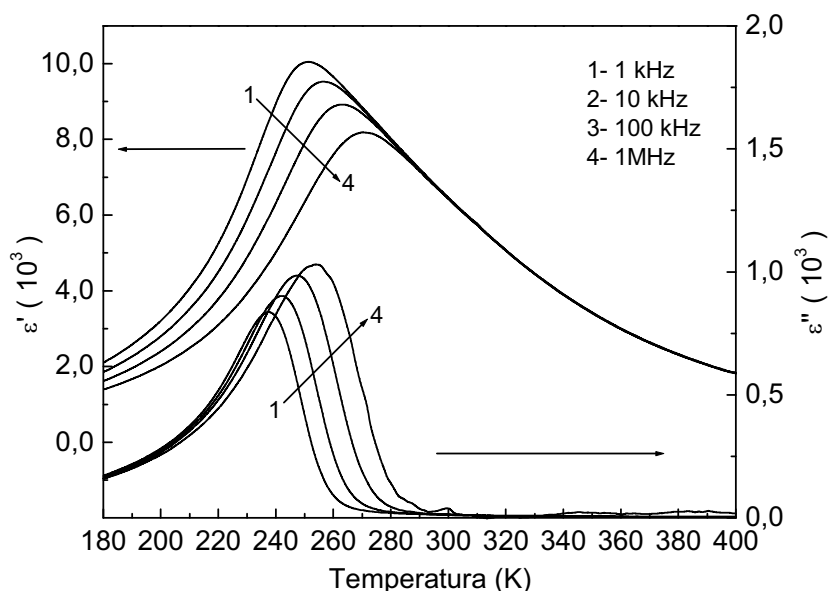


Figura 9 – Componentes reais e imaginárias da permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência para cerâmica de PMN.

Ainda com o aumento da frequência do campo de prova, dentro da região de dispersão dielétrica, os valores de ϵ' sofrem um decréscimo enquanto os valores ϵ'' aumentam.

O comportamento da polarização versus campo elétrico para materiais relaxores é similar a de ferroelétricos normais somente a temperaturas muito inferiores a T_m . Com o aumento da temperatura a curva de polarização em função do campo elétrico vai se estreitando e mesmo após a temperatura de transição é possível verificar uma polarização residual. A Figura 10 ilustra o comportamento da curva de histerese para um relaxor em diferentes temperaturas.

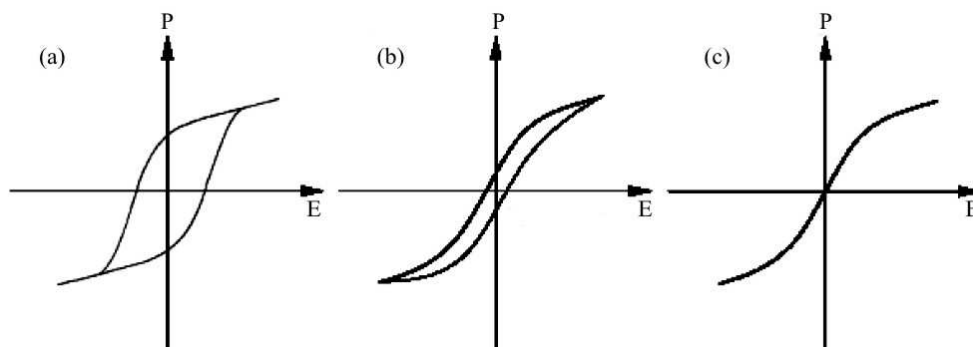


Figura 10 – Curvas de histerese para um relaxor em diferentes temperaturas. (a) Curva de histerese para uma temperatura muito inferior a T_m . (b) Histerese nas proximidades de T_m . (c) Curva de histerese entre T_m e a temperatura de despolarização T_d .

A Tabela 2 resume as principais diferenças entre ferroelétricos normais e relaxores.

Tabela 2- Diferenças entre um ferroelétrico normal e relaxor.³⁸

Propriedade	Ferroelétrico Normal	Ferroelétrico Relaxor
Dependência da temperatura para constante dielétrica	Definido por transição de 1 ^a ou 2 ^a ordem no ponto de Curie.	Ampla faixa de transição de fase com o Máximo no ponto de Curie
Dependência da frequência para constante dielétrica	Fraca dependência da frequência.	Forte dependência da frequência.
Comportamento dielétrico na faixa paraelétrica ($T > T_c$)	Segue a lei de Curie-Weiss.	Não segue a lei de Curie-Weiss.
Polarização remanescente (P_r)	Forte P_r	Fraca P_r

A transição de fase difusa no ferroelétrico relaxor é devido à composição não homogênea vista em escala microscópica.³⁸ Por exemplo, a desordem no sítio *B* do $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. A composição de Mg e Nb não são estequiométricas nas micro-regiões, levando a diferentes temperaturas de transições de fase com um largo pico dielétrico.

5. Simetrias dos Grupos espaciais relacionados ao PZT e PMN-PT

Nesta seção serão discutidos os grupos espaciais verificados experimentalmente e ou teoricamente no sistema PZT e PMN-PT, além de discutir os grupos espaciais que se acreditavam existir nas cerâmicas de PZT. Esta seção é importante para entender as seções que viram a seguir.

A notação para representação dos grupos espaciais pode utilizar a simbologia de Hermann-Mauguin ou a simbologia Schoenfliess. A notação de Hermann-Mauguin para os grupos espaciais é adotada como internacional, no entanto a notação Schoenfliess é muito utilizada em espectroscopia Raman e Infravermelho. Por essa razão, à medida que os grupos espaciais forem apresentados, a notação internacional será acompanhada entre parênteses pela simbologia Schoenfliess.

Em altas temperaturas, na fase paraelétrica, o PZT e PMN-PT apresentam simetria cúbica pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Os subgrupos do grupo espacial cúbico pode ser: romboédrico $R3m$ e $R3c$; tetragonal $P4mm$ e $I4cm$; ortorrômbico $Pmm2$ e $Cmm2$; e monoclinico Cm e Cc . Estes grupos serão apresentados agora com maiores detalhes.

5.1. Grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$

O PZT e PMN-PT apresentam este grupo espacial em altas temperaturas na fase paraelétrica. O grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (O_h^1) esta associada a uma célula unitária cúbica, centro-simétrica, com $a=b=c$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. É o maior dos grupos pontuais e apresenta 48 elementos de simetria.³⁹

5.2. Grupo espacial romboédrico $R3m$ e $R3c$

As duas fases em questão são pertencentes ao grupo espacial $R3m$ (C_{3v}^5) e $R3c$ (C_{3v}^6). O grupo espacial $R3m$ apresenta seis elementos de simetria sendo que $a=b=c$ e $\alpha=\beta=\gamma < 60^\circ \neq 90^\circ$. A diferença entre o grupo espacial $R3m$ e o subgrupo $R3c$ é que a célula primitiva desta ultima é dupla. A dupla célula surge devido à rotação do octaedro de oxigênio com relação aos três eixos, então, o octaedro adjacente é inclinado com respeito ao seu vizinho ao longo do eixo hexagonal c . Desta forma pode-se dizer que os três planos de reflexão σ do grupo

espacial $R3m$ são substituídos por três planos de reflexão diagonal σ_d (com vetor diagonal $\frac{1}{2}c$) no grupo espacial $R3c$.

5.3. Grupo espacial tetragonal $P4mm$ e $I4cm$

A simetria tetragonal $P4mm$ (C_{4v}^1) aparece no PZT e PMN-PT para composições com porcentagens de $\approx 50\%$ e $\approx 35\%$ de PbTiO_3 respectivamente. Este grupo espacial possui os eixos $a=b \neq c$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ com quatro eixos de rotação e um plano de reflexão, totalizando oito elementos de simetria. Nesta fase o íon no centro da célula unitária é deslocado de sua posição central produzindo um momento de dipolo elétrico no material, exibindo então uma fase ferroelétrica.

O grupo espacial $I4cm$ (C_{4v}^{10}) também é uma fase ferroelétrica ocorrendo em baixa temperatura. Envolve a rotação dos octaedros de oxigênio e está associada à simetria tetragonal (não apresenta relação com os grupos espaciais $R3c$ ou Cc).⁴⁰ Uma projeção do grupo espacial $I4cm$ é ilustrada na Figura 11.

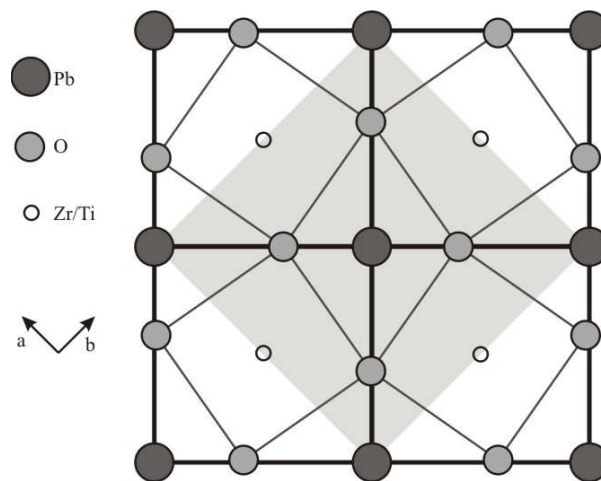


Figura 11 – Projeção estrutural do grupo espacial $I4cm$. A região em cinza representa o plano basal ab .

5.4. Grupo espacial ortorrômbico $Pbam$, $Pmm2$ e $Cmm2$

O grupo espacial $Pbam$ (D_{2h}^9) de simetria ortorrômbica apresenta os eixos $a \neq b \neq c$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Esse grupo espacial é esperado somente para o PZT com baixas concentrações de PbTiO_3 .

Para obter a simetria $Pmm2$ (C_{2v}^1) a partir do grupo $P4mm$, os íons têm que sofrer mudanças no eixo do cristal ($a \neq b \neq c \neq a$), mas não há inclinação desses eixos. Similarmente, o grupo espacial $Cmm2$ (C_{2v}^{11}) é obtido pela mudança dos íons com relação a sua posição na fase tetragonal, então o eixo do cristal torna-se $a \neq b \neq c \neq a$ e os eixos a e b sobrem uma rotação de 45° .

5.5. Grupo espacial monoclinico Cm , Pm e Cc

O grupo espacial Cm (C_s^3) de simetria monoclinica é obtido a partir do grupo espacial $Cmm2$ pela inclinação do eixo c , e temos que $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$. O plano de reflexão que permanece é o σ_d .³⁹

O grupo espacial Cc (C_s^4), ilustrado na Figura 12, é uma super-rede e consiste de duas células monoclinicas Cm , onde uma das células tem os octaedros de oxigênios inclinados no sentido horário e a outra no sentido anti-horário. Desta forma o segundo e quarto eixo de rotação além dos três planos reflexões é perdido, restando somente o plano de simetria σ_v .

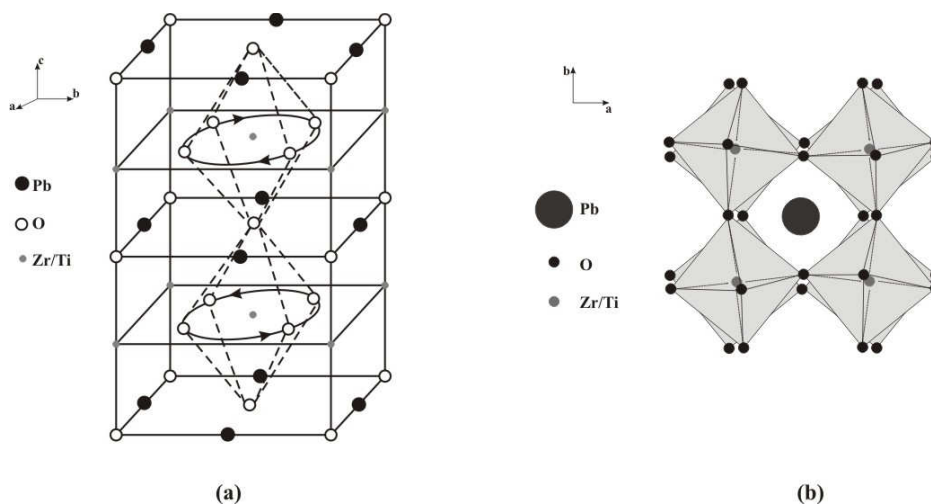


Figura 12 – (a) Diagrama esquemático da dupla célula monoclinica Cc .¹⁹ (b) Projeção dos octaedros rotacionados em sentidos horário e anti-horário na fase monoclinica Cc .

Uma inclinação no eixo c do grupo espacial $Pmm2$ leva ao grupo espacial Pm (C_s^1) que está associado a uma célula com $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ e possui somente o plano de reflexão σ_v , determinado pelos eixos monoclinicos a e c .

6. Revisão Bibliográfica

O sistema ferroelétrico $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) foi pioneiramente estudado por Gen Shirane e colaboradores na década de 1950.^{41,42,43} Os primeiros estudos estabeleciam as propriedades ferroelétricas e piezelétricas deste material, constatando elevados coeficientes piezelétricos para composições com 45 a 52 mol% de PbTiO_3 .¹⁵ O primeiro diagrama de fases para o PZT foi estabelecido originalmente em 1971 por Jaffe e colaboradores como ilustra a Figura 13.⁵ Para altas temperaturas apresenta uma fase cúbica paraelétrica (P_C), grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Na fase ferroelétrica o PZT apresenta uma estrutura tetragonal (F_T) estável, grupo espacial $P4mm$, para composições a direita da linha quase vertical exibida no diagrama de fases. Ao lado esquerdo dessa linha pode se observar que Jaffe e colaboradores⁵ propunham a existência de duas distintas fases romboédricas: romboédrica de baixa temperatura (F_R^{LT}), pertencente ao grupo espacial $R3c$, e romboédrica de alta temperatura (F_R^{HT}), grupo espacial $R3m$. Segundo o diagrama de fases da época o PZT apresentava uma fase antiferroelétrica com estrutura ortorrômbica (A_O), grupo espacial $Pbam$, e uma fase antiferroelétrica com estrutura tetragonal (A_T), ilustrada no detalhe da Figura 13.

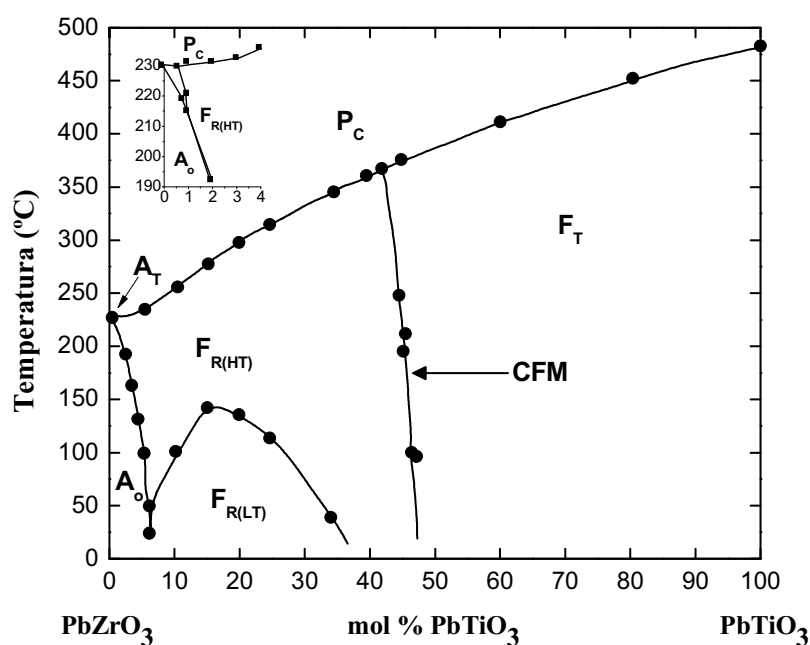


Figura 13 - Diagrama de fases estrutural do PZT, estabelecido por Jaffe em 1971. Figura adaptada do livro *Piezoelectric Ceramics*.⁵

A linha quase vertical que separa a fase tetragonal da romboédrica foi denominada Contorno de Fases Morfotrópico (CFM) e é justamente entorno desta linha que são

observados os maiores valores para os coeficientes dielétricos, piezelétricos e eletromecânicos da solução sólida PZT. Durante aproximadamente 28 anos (1971 – 1999) a explicação para os elevados valores dessas propriedades físicas limitou-se na adoção de uma coexistência de fases romboédrica e tetragonal.⁴⁴ O modelo da coexistência de fases parecia ser coerente, pois permitia ao PZT apresentar simultaneamente dois eixos cristalográficos para o vetor polarização, orientados nas direções cristalográficas [001] e [111] para a fase tetragonal e romboédrica respectivamente. Outro modelo foi proposto para o CFM baseado na instabilidade da rede próxima da temperatura ambiente, porém não foi um modelo aceito pela maioria.⁴⁵

Estudos com outras soluções sólidas também revelaram materiais que apresentavam elevada resposta dielétrica e piezelétrica entorno de determinadas composições. O PMN-PT é outro representante dessa classe de ferroelétricos e em 1989 Choi e colaboradores⁴⁶ reportaram um contorno de fase morfotrópico para o PMN-PT similar ao observado no PZT. O diagrama de fases para o sistema PMN-PT foi proposto originalmente por Choi e colaboradores como ilustra a Figura 14,⁴⁷ onde o CFM está situado em composições próximas a 35% de PbTiO_3 , em torno da qual os máximos valores para a constante dielétrica e coeficientes piezelétricos são observados.

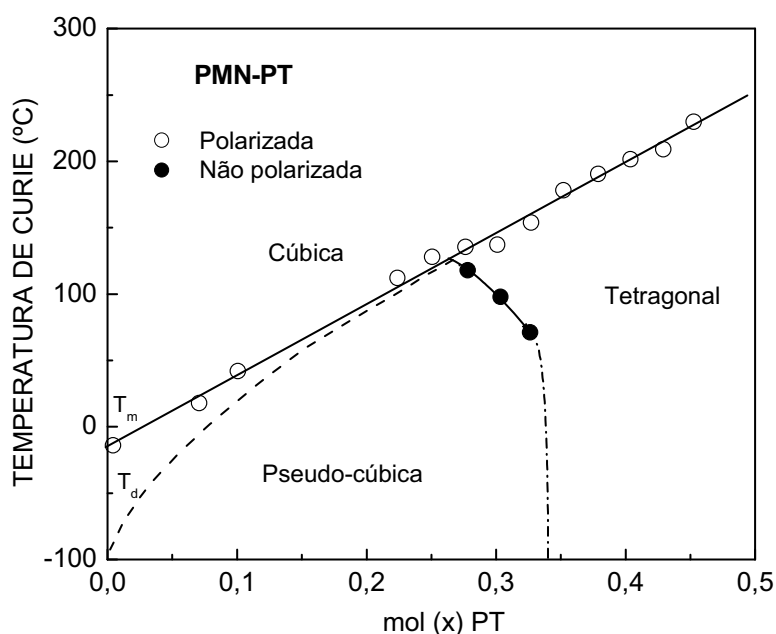


Figura 14 - Diagrama de fases para o PMN-PT próximo da CFM. Adaptado de Choi e colaboradores.⁴⁷

O diagrama de fases do PMN-PT apresentava uma fase paraelétrica cúbica ($Pm\bar{3}m$) e uma fase ferroelétrica tetragonal ($P4mm$) do lado esquerdo do CFM e outra fase ferroelétrica chamada na ocasião de pseudo-cúbica por não se conhecer ao certo sua simetria. O diagrama

da Figura 14 apresentava ainda uma linha contínua (T_m) indicando a temperatura de máximo da permissividade dielétrica e uma linha pontilhada (T_d) que informava a temperatura de despolarização.

Mais tarde, no início de 1990 Shrout e colaboradores⁴⁸ reportaram uma alta resposta piezétrica em monocristais de PMN-PT e PZN-PT com resposta eletromecânica 0,6% maior quando orientado ao longo da direção [001]. Estes monocristais também apresentaram um aumento de 1,7% na resposta eletromecânica na direção [001] com a aplicação de um campo elétrico externo induzindo uma transição romboédrica $\rightarrow$ tetragonal.

Uma elevada resposta piezétrica também foi observada no PZT na fase romboédrica (direção polar [111]) orientada ao longo do eixo polar da fase tetragonal [001], como divulgado por Du e colaboradores.⁴⁹ Supondo-se que a resposta piezétrica deveria estar contida dentro destas orientações polares, a observação de uma elevada resposta piezétrica no eixo polar [001] diferente do eixo polar da fase romboédrica foi algo inesperado. A resposta para este fenômeno surgiu com Noheda e colaboradores¹⁶ ao divulgar resultados, por difração de raios X de alta energia, para o PZT na composição com $x = 0,48$ onde foi observada uma fase monoclinica, grupo espacial Cm , numa extensa faixa de temperatura (20 a 300 K). Subseqüentemente também foi observada para outras composições $45 \leq x \leq 52$ mol% de $PbTiO_3$.^{50,51,52,18} Então, a linha quase vertical do CFM do sistema PZT, que antes se acreditava conter uma coexistência das fases $R3m$ e $P4mm$, na verdade consistia de uma região com fase monoclinica delimitado por um pequeno triângulo com ilustra a Figura 15.

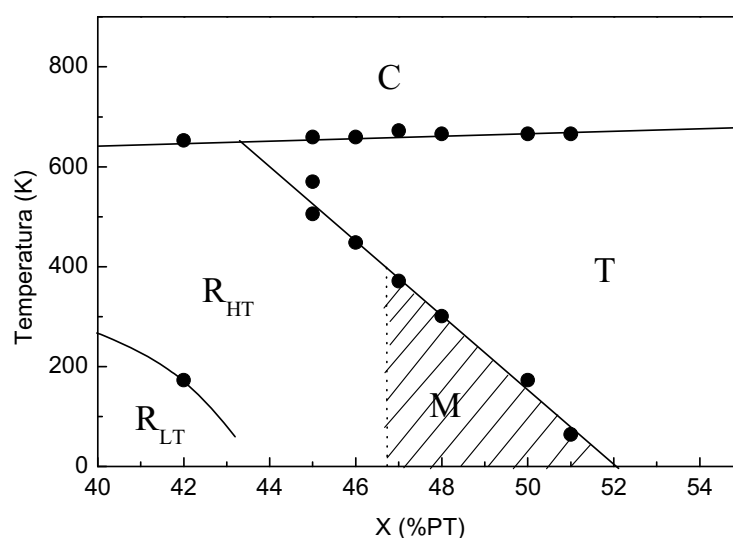


Figura 15 – Diagrama de Fases do PZT proposto por Noheda e colaboradores em 1999.¹⁶

De fato a compreensão da alta resposta piezelétrica do PZT vem do fato que o vetor polarização na fase monoclinica se encontra em um plano e tem liberdade para se movimentar ao longo desse plano, diferente das fases romboédrica e tetragonal que possui o vetor polarização contido em um eixo. Como a fase Cm apresenta como elemento de simetria somente um plano espelho e este elemento de simetria também são encontrados nas fases $R3m$ e $P4mm$, a fase Cm foi considerada como uma ponte entre estas duas fases.⁵³

A observação da fase monoclinica no PZT levou a comunidade científica a encarar a alta resposta piezelétrica e dielétrica no CFM sob uma nova perspectiva. Assim, diversos estudos, utilizando técnicas como: espectroscopia Raman,⁵¹ difração de raios X e medidas dielétricas,⁵² difração de nêutrons⁵⁴ e espectroscopia no infravermelho^{55,56,57} foram utilizadas para elucidar essa nova fase no sistema PZT.

Com a consolidação da fase monoclinica no sistema PZT, soluções sólidas que apresentavam CFM passaram a ser alvo de investigações. Como consequência foi descoberta no ferroelétrico PMN-PT uma fase monoclinica em 2002 por Noheda e colaboradores¹⁷. Neste mesmo trabalho Noheda redefine o CFM para o PMN-PT, conforme ilustra a Figura 16.

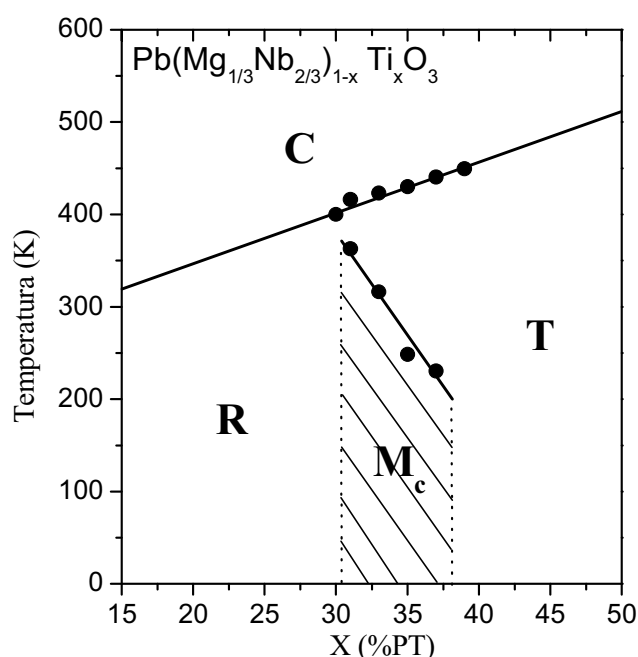


Figura 16 - Novo diagrama de fases para o $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_xO_3$ (PMN-PT) evidenciando a fase monoclinica na região MPB.¹⁷

A explicação para os elevados coeficientes piezelétricos e dielétricos encontrados no PZT e PMN-PT dentro do CFM é satisfeita de momento com a aparição da fase monoclinica, uma vez que agora o vetor polarização se encontra orientado ao longo de um plano e não

preso a um eixo, exibindo desta forma um momento de dipolo muito maior. No entanto, os primeiros cálculos que viessem a corroborar com os dados observados surgiram com Bellaiche et. al.⁵⁸ reproduzindo a estabilidade da fase monoclinica no CFM. Souza filho et. al.⁵¹ também comprovava a fase monoclinica no PZT através de cálculos da expansão da energia livre de Landau. Mais tarde Vanderbilt e Cohen⁵⁹ também utilizando a expansão de Landau-Devonshire de ordem oito previam a existência da fase monoclinica grupo espacial Cm (também chamada M_A) entre as fases $R3c$ e $P4mm$ do PZT, bem como predizia duas outras fases (M_B e M_C) em estruturas perovskitas servindo como ponte entre as fases romboédrica $\rightarrow$ ortorrômbica e ortorrômbica $\rightarrow$ tetragonal respectivamente. A Figura 17 ilustra as fases monoclinicas M_A e M_C e os respectivos vetores de polarização. A fase M_A observada no PZT possui um plano espelho $(1\bar{1}0)$ e com eixo $c > a$ e b enquanto a fase M_B é similar a M_A , porém com $c < a$ e b observada no PSN-PT.^{60,61} Por fim a fase M_C com um plano espelho (010) foi comprovada no PZN-PT (sob campo elétrico aplicado) e PMN-PT.^{62,63}

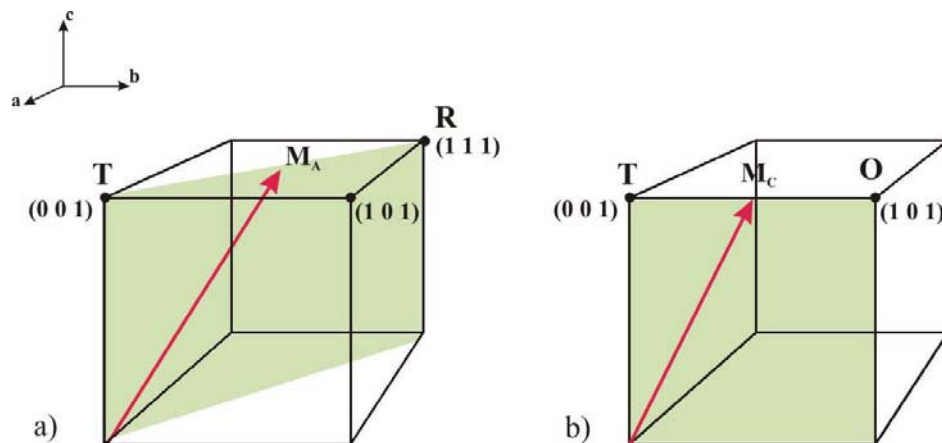


Figura 17 – (a) Esboço de uma célula unitária perovskita com o vetor polarização na fase monoclinica M_A rotacionando entre a fase romboédrica e tetragonal. (b) Esboço de uma célula unitária perovskita com o vetor polarização na fase monoclinica M_C rotacionando entre a fase ortorrômbica e tetragonal.

As investigações conduzidas até então apresentavam problemas para explicar algumas instabilidades estruturais observadas. Cálculos realizados por Fornari e Singh⁶⁴ mostravam que em ferroelétricos com estrutura perovskita uma deformação poderia induzir uma transição anti-ferrodistoção. Uma transição anti-ferrodistoção ocorre quando os octaedros de oxigênio rotacionam ao redor de um eixo cartesiano,⁶⁵ um caso clássico deste tipo de transição ocorre no $SrTiO_3$ para baixas temperaturas.⁶⁶ Tais rotações no octaedro conduzem a uma super-rede

onde temos uma célula unitária formada por octaedros rotacionados em direções opostas com relação ao seu vizinho ou também chamadas rotações em fase e anti-fase.⁶⁵ A expectativa de uma transição anti-ferrodistorção de baixa simetria era de ocorrer em baixas temperaturas, o que foi posteriormente comprovado para o PZT com $x=0,48$ através das técnicas de difração de elétrons⁵² e difração de nêutrons.¹⁸

Ranjan et. al.¹⁹ propuseram inicialmente que a super-rede observada pertencia ao grupo espacial Pc porém posteriormente foi corrigida para o grupo espacial Cc (ver Figura 12) como comprova análises de refinamento Rietveld realizados por Hatch et. al.⁶⁷

Com a descoberta de uma nova fase monoclinica de baixa temperatura (grupo espacial Cc) muitos trabalhos passaram a especular sobre a coexistência de fases no sistema PZT a baixas temperaturas. A partir dos resultados de difração de nêutrons Frantti e colaboradores⁶⁸ propunham uma coexistência da fase monoclinica Cm com uma fase minoritária romboédrica $R3c$. No entanto esta conclusão não era suportada por dados da difração de elétrons obtidos por Noheda e colaboradores,⁶⁹ que não evidenciava qualquer fase romboédrica, mas em vez disso indicava a coexistência da fase monoclinica Cm com uma fase minoritária monoclinica Cc . Similar coexistência também foi suportada por análise de Rietveld dos dados de difração de nêutrons obtidos por Noheda e colaboradores.¹⁸ Estimando uma proporção entre as fases Cm e Cc de 4:1. Simultaneamente Ranjan e colaboradores²¹ também com estudos de nêutrons confirmaram a coexistência de fases Cm e Cc mas na razão de 1:2. Os dois estudos não indicavam a existência da fase $R3c$ defendida por Frantti e colaboradores.⁶⁸ Posteriormente em 2005 Woodward e colaboradores⁷⁰ apresentaram detalhes da análise de microscopia de tunelamento propondo a existência de uma simples fase Cc para temperaturas muito baixas. Considerando a fase Cc como sendo uma ponte entre as fases $R3c$ e Cm .⁷⁰

Paralelamente a discussão da coexistência de fases no sistema PZT, Singh e Pandey⁶² encontram evidências da fase monoclinica M_B no sistema PMN-PT dentro do CFM proposto inicialmente por Vanderbilt e Cohen.⁵⁹ Análises de Rietveld realizadas em dados de difração de raios-X por Singh e Pandey⁶² revelaram também uma extensa região de coexistência de fases dentro do CFM para o sistema PMN-PT. O estudo confirmou três contornos de fases ocorrendo entorno de $0,26 < x < 0,27$, $0,30 < x < 0,31$ e $0,34 < 0,35$ separando uma estável fase romboédrica ($R3m$) de uma fase Cm (M_B), Cm (M_B) e Pm (M_C) e Pm para tetragonal ($P4mm$) respectivamente. Um diagrama dos contornos de fases do PMN-PT foi proposto por Singh e colaboradores como ilustra a Figura 18,⁶² neste diagrama é definido as regiões de coexistência de fases, onde uma coexistência entre as fases Cm e Pm ocorre no intervalo de $0,28 < x < 0,30$ e a seguir outra coexistência entre as fases Pm e $P4mm$ valida no intervalo de

$0,32 < x < 0,39$. Um modelo teórico de coexistência de fase no sistema PMN-PT a partir do ponto de vista cristalográfico foi elaborado por Topolov e Ye⁷¹ concordando com os resultados experimentais observados por Singh e Pandey.

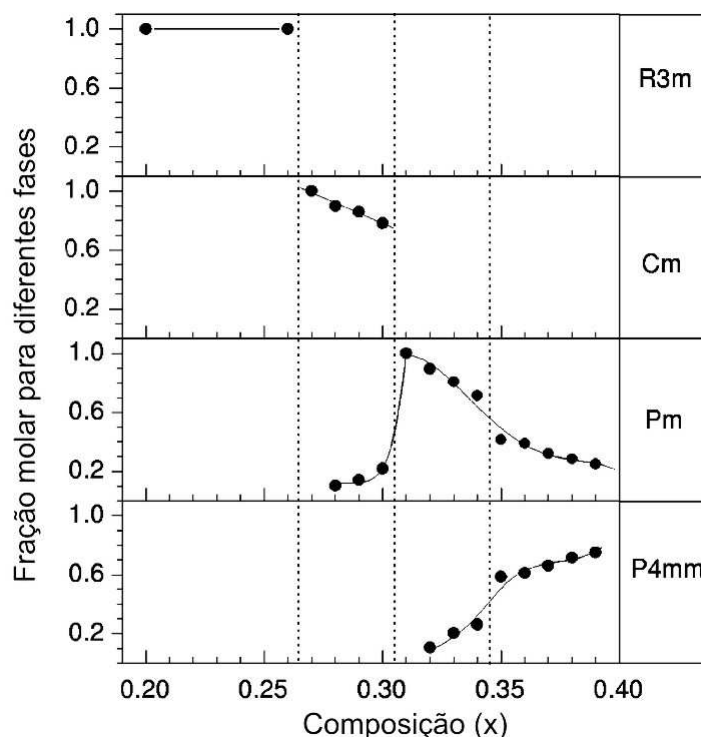


Figura 18 – Diagrama da variação da fração molar de diferentes fases com a composição. Adaptado da referência ⁶².

A controvérsia sobre a coexistência de fases no PZT em torno da composição $x = 0,48$ para baixas temperaturas levou Kornev et. al.⁷² a desenvolver um método numérico que levava em consideração tanto transformações ferroelétricas como de anti-ferrodistoção. O trabalho de Kornev et. al.⁷² revelou três pontos onde múltiplas fases se encontravam, além de prever uma nova fase tetragonal de grupo espacial $I4cm$. O primeiro ponto de encontro de fases estava situado em 610K para composição $x = 0,463$ onde ocorre o encontro da fase paraelétrica $Pm\bar{3}m$ com as fases ferroelétricas $R3m$, $P4mm$ e Cm . Para $x = 0,474$ a 150K um segundo ponto de encontro de fases ocorre entre as fases $R3m$, Cm , $R3c$ e Cc . O terceiro ponto de encontro se dá em $x = 0,495$ a uma temperatura de 100K entre as fases Cm , $P4mm$, Cc e $I4cm$. Além destes pontos de múltiplas fases preditos teoricamente, Kornev et. al.⁷² conduziu um estudo de análise Rietveld dos dados de difração de neutros concluindo que havia uma coexistência de fases $I4cm$ e Cc .

Recentes publicações vêm discutindo a ausência de fase romboédrica para o PZT com composições ricas em Zr.^{25,40,73} O estudo conduzido por Singh et. al.²⁵ utilizando difração de

composições com $0,49 \leq x \leq 0,56$, onde até o presente foi prevista somente teoricamente.

Investigações de transição de fase nos sistemas PZT e PMN-PT revelaram que um campo elétrico externo poderia provocar alterações nas propriedades estruturais para composições dentro do CFM. O efeito do campo elétrico no PZT resultou em uma distorção irreversível na fase M_A revelada por difração de raios-X.⁷⁵ Para monocristais de PMN-PT e PZN-PT uma mudança da simetria monoclínica para romboédrica foi observada quando um campo elétrico d.c. era aplicado.^{27,28} A indução, pela aplicação de um campo elétrico, de uma fase romboédrica a partir de uma fase monoclínica revela uma conexão da fase monoclínica na transformação romboédrico-tetragonal⁷⁶

Como se pode comprovar, os ferroelétricos PZT e PMN-PT passaram por muitas mudanças em seus diagramas de fases e muitas propostas foram elaboradas para tentar explicar os fenômenos observados. Essa continua descoberta para esses compostos é excitante e mostra-se digno para o estudo em uma Tese de Doutorado.

7. Espectroscopia no infravermelho

Para que ocorra absorção ou emissão da radiação de um sistema no infravermelho é necessário que haja variação periódica do momento de dipolo elétrico ($\vec{\mu}$). Durante o movimento vibracional de uma molécula pode ocorrer uma mudança periódica no momento de dipolo elétrico e essa mudança pode ocorrer somente na direção com respeito a um eixo de coordenadas fixo no espaço. Quando a frequência desta oscilação entra em ressonância com a frequência da radiação incidente ocorre a absorção no infravermelho. A absorção da radiação envolve transições entre estados vibracionais e a probabilidade com que estas transições aconteçam depende do estado vibracional inicial, do estado vibracional final e do momento de dipolo elétrico da molécula ($\vec{\mu}$).^{77,39,78}

Tratando uma dada vibração como um oscilador harmônico simples, as frequências nas quais as moléculas vibram são denominadas *frequências normais de vibração* e correspondem às frequências que as moléculas absorvem. Classifica-se uma absorção no infravermelho como *ativa*, se as frequências normais de vibração estiverem associadas à mudança do momento de dipolo, ou *inativa*, se as frequências normais de vibração provocar mudança somente na distribuição de carga.

As frequências normais de vibração estão associadas intimamente com o movimento dos átomos nas moléculas. Os átomos na molécula podem mover-se em relação aos demais variando o comprimento da ligação ou movendo-se em relação ao presente plano. Esta é a descrição dos modos *stretching* (altas frequências) e *bending* (baixas frequências) da molécula, respectivamente, e esses modos de vibração são coletivamente referidos como *vibração*. Uma melhor descrição sobre as vibrações existentes no infravermelho pode ser encontrada no Apêndice A.

7.1. Instrumentação

Nesta seção será tratado do equipamento necessário para obter o espectro de infravermelho, porém primeiramente será feita uma abordagem das características básicas do espectro de infravermelho.

Os equipamentos de infravermelho registram a porcentagem de radiação eletromagnética que atravessou uma amostra em função do comprimento de onda. No entanto, na espectroscopia no infravermelho não é usual se expressar em comprimento de ondas e sim

o inverso do comprimento de onda, para se ter uma relação direta com a frequência. O inverso do comprimento de onda é denominado número de onda e sua unidade é o cm^{-1} . O resultado obtido a partir do instrumento é referido comumente como espectro. Frequentemente muitos equipamentos comerciais expressam o espectro com o número de onda decrescendo da esquerda para a direita. Os espectros de infravermelho são divididos em três regiões: infravermelho distante ou longínquo ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$), infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e infravermelho próximo ($14285 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).

O equipamento usado nas medidas das vibrações moleculares é o espectrofotômetro de infravermelho. Os primeiros equipamentos comerciais foram desenvolvidos em 1913.⁷⁹ Os primeiros espectrofotômetros eram conhecidos como espectrofotômetros dispersivos, que utilizavam um prisma para fazer a separação dos comprimentos de onda da radiação eletromagnética que seria incidida na amostra. Posteriormente os prismas foram substituídos por grades de difração, porém o processo de medição era essencialmente o mesmo. Os espectrofotômetros dispersivos começaram a ser substituídos pelos espectrofotômetros de transformada de Fourier no início da década de 1980.⁷⁹ Os equipamentos atuais têm seu funcionamento baseado na interferometria para produzir o espectro, e esta técnica é chamada de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier ou do inglês *Fourier-transform infrared* (FT-IR).

O componente óptico básico para instrumentos de FT-IR é o interferômetro de Michelson, que embora tivesse sido desenvolvido há quase um século somente com recentes avanços computacionais foi possível empregar a técnica com sucesso. A Figura 20 ilustra um típico espectrofotômetro FT-IR. O arranjo consiste em uma fonte de radiação no infravermelho, cuja radiação fornecida é dividida em dois feixes por um separador de feixes, também conhecido como *beam splitter*. O *beam splitter* é posicionado em um ângulo de 45° desviando parte do feixe para um espelho móvel e o outro é guiado para um espelho fixo. Quando os dois feixes se reencontram eles se recombinaem. O espelho móvel cria uma diferença de caminho entre os dois feixes e quando ambos se encontram ocorrem interferências construtivas e destrutivas. Este feixe recombinaado atravessa a amostra interagindo com a mesma, a radiação que atravessa a amostra é coletada por um detector. O sinal registrado no detector é então conduzido a um computador que será responsável de realizar a transformada de Fourier e converter o interferograma registrado em um espectro de infravermelho. Uma fonte laser é utilizada para calibração do espectrofotômetro.

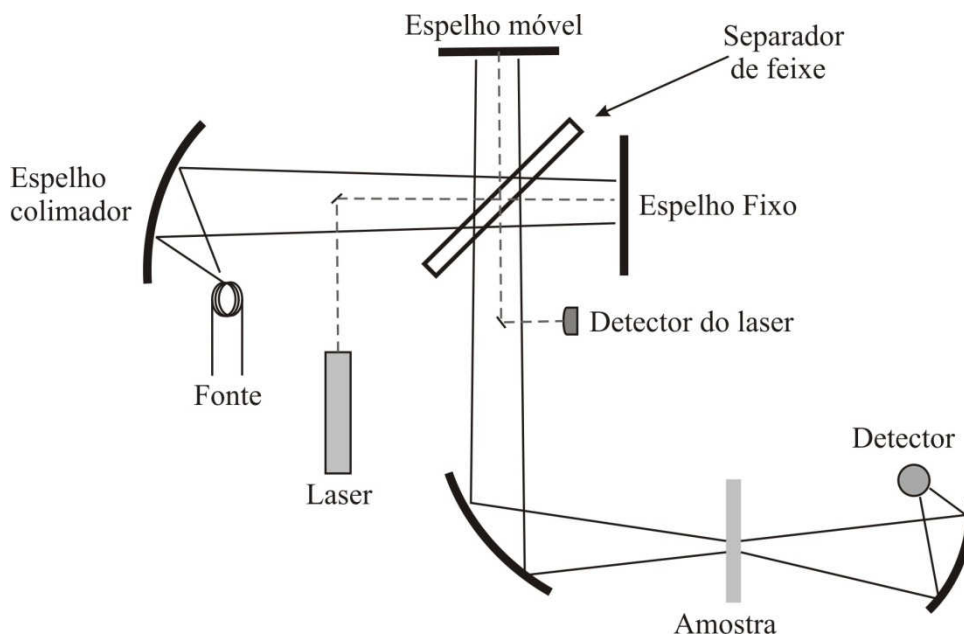


Figura 20 – Arranjo típico de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

A fonte de emissão de infravermelho utilizada no espectrômetro pode ser a Global, que é fabricada com carbeto de silício, e o filamento Nernst, que consiste de uma mistura de óxidos de zircônio, ítrio e érbio.⁷⁸ Os detectores utilizados dependem da região do espectro que será analisada, para o infravermelho médio e longínquo os mais indicados são detectores de sulfato de triglicina deutério (DTGS), um dispositivo piroelétrico, e para uma maior sensibilidade o detector de telureto de cádmio e mercúrio (MCT).⁷⁸ O separador de feixes utilizado também depende da região do espectro que será estudada; na região de infravermelho médio é comum utilizar um dispositivo construído com uma parte reflexiva composta por um espelho de silício e uma parte transparente ao infravermelho feita de brometo de potássio (KBr).

Os equipamentos de FT-IR, ao contrário dos espectrofotômetros dispersivos, trabalham com um único feixe. Assim, para se realizar um espectro de uma amostra é necessário coletar dois espectros, o primeiro para levantar um perfil do instrumento levando em consideração todas as condições ambientais e o segundo espectro realiza a medida da amostra mais o ambiente do sistema. A razão entre estes dois espectros fornecerá informações somente sobre a transmitância da amostra estudada.

O espectrofotômetro FT-IR apresenta muitas vantagens com relação aos equipamentos dispersivos. Entre estas vantagens pode-se destacar: o tempo de aquisição do espectro é muito mais rápido, uma vez que todas as frequências são “lidas” de uma só vez, permitindo realizar várias medidas e com a média dessas medidas é possível obter uma melhora na razão

sinal/ruído; apresenta um número reduzido de componentes ópticos, significando uma menor perda da intensidade do sinal, dando assim um substancial ganho de energia no detector.

7.2. Perfil das linhas espectrais

As linhas espectrais de emissão ou absorção do espectro nunca são rigorosamente monocromáticas. Uma função distribuição espectral de absorção $I(\nu)$ pode ser atribuída nas proximidades da transição molecular $\nu_0 = \Delta E/h$, e a função $I(\nu)$ nas vizinhanças de ν_0 é chamada de perfil de linha.⁸⁰

A freqüência interna entre duas freqüências ν_1 e ν_2 para que $I(\nu_1) = I(\nu_2) = I(\nu_0)/2$ é chamada de meia largura da linha espectral. Frequentemente a meia largura é escrita em termos da freqüência angular $\omega = 2\pi\nu$.

A distribuição espectral na transição molecular $E_0 \rightarrow E_1$, considerando um modelo de oscilador amortecido clássico, com uma freqüência ω , massa m e uma constante de força restauradora k , pode ser descrita a partir da seguinte equação:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (61)$$

onde γ é a constante de amortecimento.

A amplitude $x(t)$ pode ser obtida resolvendo a Equação (61) que fica como:

$$x(t) = x_0 e^{-\left(\frac{\gamma}{2}\right)t} \cos(\omega_0 t) \quad (62)$$

Devido à amplitude da oscilação $x(t)$ decrescer gradualmente com a freqüência a amplitude não é mais monocromática, como seria para uma amplitude de oscilação constante, mas exibe uma distribuição relacionada com $x(t)$ na Equação (62).

A oscilação $x(t)$ pode então ser descrita como uma superposição de oscilações monocromáticas com amplitudes $A(\omega)$ e aplicando a transformada de Fourier tem-se que:

$$x(t) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty A(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (63)$$

As amplitudes $A(\omega)$ são calculadas a partir da Equação (63) pela transformada inversa de Fourier:

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} x_0 e^{-\left(\frac{\gamma}{2}\right)t} \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t} dt \quad (64)$$

Podemos integrar a Equação (64) usando a relação $\exp(-ia) = \cos(a) - i \sin(a)$ e a amplitude fica:

$$A(\omega) = \frac{x_0}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \gamma/2} + \frac{1}{i(\omega + \omega_0) + \gamma/2} \right) \quad (65)$$

A real intensidade $I(\omega) \propto A(\omega) A^*(\omega)$ contém termos com $(\omega - \omega_0)$ e $(\omega + \omega_0)$ no denominador. Nas proximidades da frequência central ω_0 de uma transição vibracional onde $(\omega - \omega_0)^2 \ll \omega_0^2$, os termos com $(\omega + \omega_0)$ podem ser desprezados e a intensidade das linhas espectrais torna-se:

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (66)$$

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} L(\omega - \omega_0) d(\omega - \omega_0) = 1 \quad (67)$$

Com a normalização da Equação (67) encontramos:

$$C = \frac{I_0}{2\pi} \quad (68)$$

Logo substituindo a Equação (68) em (66) e rearranjando os termos, obtém-se:

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \frac{2}{\pi} \frac{\gamma}{4(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma)^2} \quad (69)$$

A Equação (69) é chamada de *perfil de Lorentz* por ser igual a esta função. A Figura 21 é um esboço gráfico da Equação (69) e descreve o perfil de linha para espectroscopia no infravermelho.⁸⁰ Os parâmetros na Equação (69) podem fisicamente serem interpretados de

tal modo que I_0 é a área sob a curva, ω é a frequência próxima da frequência central ω_0 e γ é largura a meia altura.

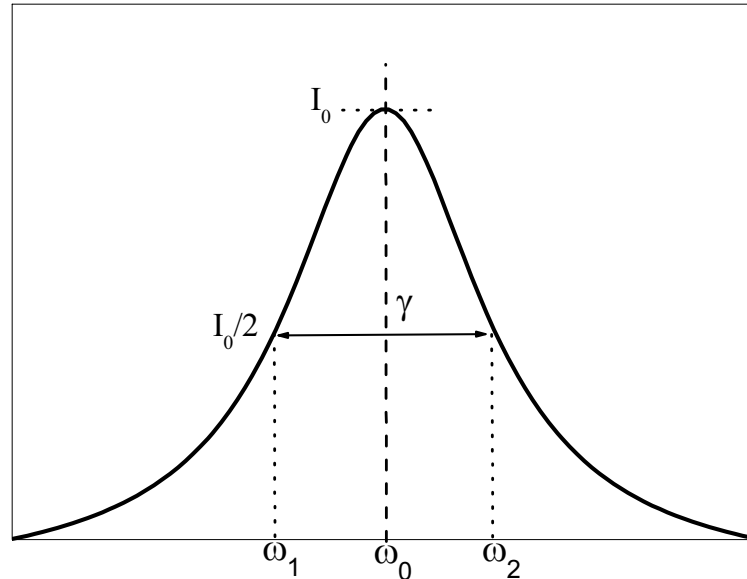


Figura 21 – Perfil de linha espectral no infravermelho.

A definição do perfil espectral é importante quando necessitamos fazer a decomposição de duas ou mais vibrações sobrepostas.

7.3. Comportamento dos modos vibracionais com a temperatura

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 é 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:

$$F(x) = -kx + \epsilon(x) \quad (70)$$

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:

$$\epsilon(x) = \epsilon_2 x^2 + \epsilon_3 x^3 \dots \quad (71)$$

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

$$m\ddot{x} + kx = \epsilon(x) = \epsilon_2 x^2 + \epsilon_3 x^3 \dots \quad (72)$$

A solução da Equação (72) pode ser obtida através do método de aproximação e, para isto, admite-se que somente o termo cúbico de $\epsilon(x)$ seja importante. A Equação (72) reduz a:

$$m\ddot{x} + kx = \epsilon_3 x^3 \quad (73)$$

Dividindo a Equação (73) por m e introduzindo a simplificação $\lambda = \epsilon_3/m$ chega-se a:

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = \lambda x^3 \quad (74)$$

A solução da Equação diferencial (74) é obtida pelo método de sucessivas aproximações. Sabe-se que para $\lambda = 0$ a solução é do tipo:

$$x(t) = A \cos(\omega t) \quad (75)$$

Substituindo a solução (75) na Equação (74) tem-se:

$$-A\omega^2 \cos(\omega t) + A\frac{k}{m} \cos(\omega t) = \lambda A^3 \cos^3(\omega t) \quad (76)$$

O passo seguinte é usar a identidade trigonométrica $\cos^3(u) = \frac{3}{4}\cos(u) + \frac{1}{4}\cos(3u)$ e reescrever a Equação (76) obtendo:

$$\left(-\omega^2 + \frac{k}{m} - \frac{3}{4}\lambda A^2\right)A \cos(\omega t) - \frac{1}{4}\lambda A^3 \cos(3\omega t) = 0 \quad (77)$$

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 e, neste caso, chega-se a:

$$\begin{aligned}
 -\omega^2 + \frac{k}{m} - \frac{3}{4}\lambda A^2 &= 0 \\
 \omega &= \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{3}{4}\lambda A^2}
 \end{aligned}
 \tag{78}$$

Finalmente, considerando $\omega=(2\pi\nu)$, chega-se à frequência de oscilação para um oscilador não harmônico em função da amplitude de tal forma que:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{3}{4}\lambda A^2}
 \tag{79}$$

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, 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 fornecer 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 podemos dizer que a frequência de oscilação da molécula assume uma forma similar a da Equação (79). Portanto, vê-se que a frequência decresce com o aumento da temperatura, obedecendo à forma funcional da Equação (79) ilustrada na Figura 22.

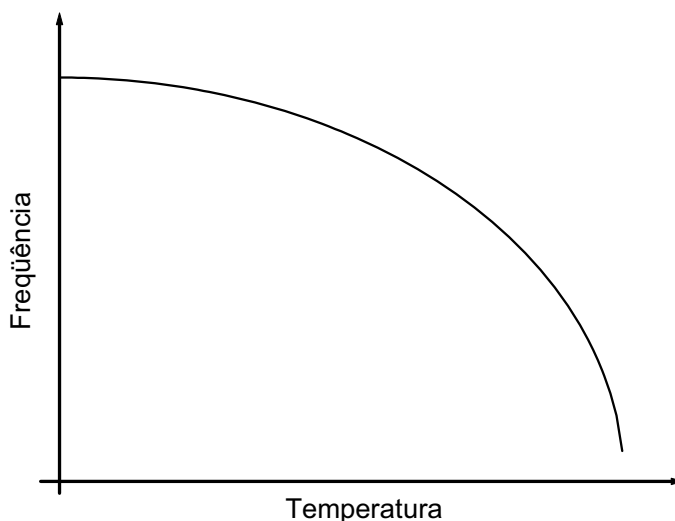


Figura 22 – Comportamento da freqüência de vibração de uma molécula em função da temperatura.

7.4. Estudo de transições de fase por espectroscopia no infravermelho

Estudo por espectroscopia no infravermelho para estruturas perovskitas do tipo ABO_3 pode relacionar a estrutura do material com os modos vibracionais observados. Desta forma, uma transição de fase em uma estrutura perovskita pode ser observada a partir do monitoramento da freqüência do modo vibracional em função da temperatura. A mudança no comportamento do modo pode ser um indicativo de transição de fase estrutural. Contudo, para que tal estudo seja possível, é necessário conhecer os modos ativos no infravermelho para uma estrutura ABO_3 em diferentes fases estruturais.

Um cristal com estrutura perovskita contém N células e cada uma possuem cinco átomos, o que dá à molécula $15N$ graus de liberdade. Destes $15N$ modos, $3N$ graus de liberdade são associados ao movimento de translação e $3N$ graus de liberdade para o movimento torcional. Os $9N$ modos restantes estão associados com o grau de liberdade vibracional.⁸¹ Estes nove modos vibracionais por célula unitária podem subdividir-se em três vibrações para o *cátion*-(BO_3) e seis vibrações internas BO_3 .⁸² Na fase cúbica a perovskita apresenta grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (O_h^1) onde para cada célula unitária há cinco átomos, cada um possui um ponto de simetria de inversão. A Tabela 3 de caracteres do grupo O_h^1 indica os modos ativos em infravermelho ou Raman (as demais Tabelas de caracteres pertinentes a este trabalho podem ser encontradas no Apêndice B).

Tabela 3 – Tabela de caracteres do Grupo O_h^1

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	Atividades Raman (R) e infravermelho (I.V.)
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$ (R)
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2$ (R)
F_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
F_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	xz,yz,xy (R)
A_{1u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	0	0	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	-1	1	2	-2	0	1	-2	0	
F_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	x,y,z (I.V.)
F_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	Modo silencioso

Para uma perovskita ABO_3 com estrutura cúbica tem-se uma zona de tripla degenerescência com modos ativos de mesma simetria $3F_{1u}$, além de um modo “silencioso” opticamente inativo com simetria F_{2u} ; no entanto, este ultimo pode se tornar ativo se ocorrer distorções na estrutura do cristal com relação à estrutura cúbica ideal.⁸³ O modo F_{1u} apresenta todos os seus momentos de dipolo vibrando ao longo do mesmo eixo de coordenadas cartesianas, eixo-z. O completo conjunto de coordenadas normais formadas basicamente por estes três modos pode ser descritos como a seguir: O primeiro modo chamado de modo Last⁸¹ representa às oscilações do cátion A sobre o octaedro BO_6 (ver Figura 23a). O modo Last⁸¹ é esperado para muita baixa frequência em perovskitas;⁸⁴ As vibrações dos oxigênios do octaedro BO_6 com relação ao íon do sitio B, ilustrado na Figura 23b, é conhecido como modo Slater,⁸⁵ correspondendo ao *stretching* do Octaedro O_6 ; No terceiro modo os íons pertencentes ao mesmo eixo polar se desloca em sentido contrario dos demais oxigênios; este modo é chamado de modo Axe⁸⁶ e corresponde à vibração *bending* (ver Figura 23c).

A aparição de uma polarização espontânea na estrutura perovskita, ou seja, um estado ferroelétrico, faz com que cada um dos três modos F_{1u} seja subdividido em outros dois modos. Assim, por exemplo, se uma fase cúbica sofre uma transição para uma fase tetragonal o modo F_{1u} se transforma em um par de modos A_1 -E. Desta maneira, para cada modo vibracional é esperado uma divisão da banda em duas partes ou, em outras palavras há uma quebra parcial da degenerescência do modo F_{1u} . A Tabela 4 indica o número de bandas esperadas para um cristal de estrutura perovskita para diferentes fases.

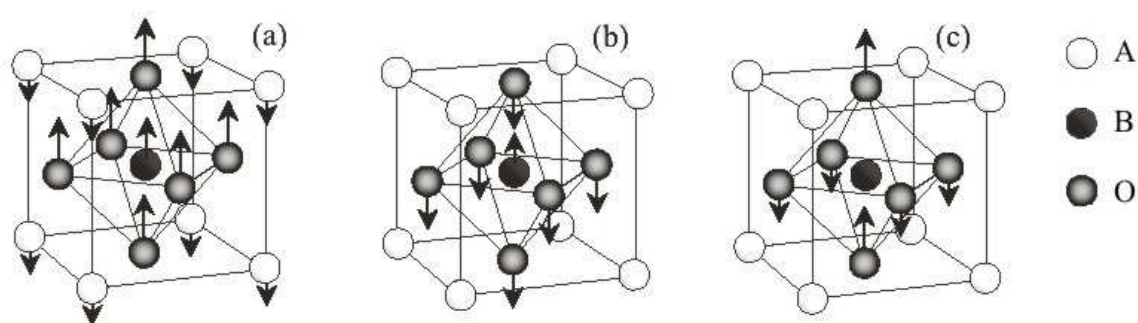


Figura 23 – Modos Vibracionais em (a) Last,⁸¹ (b) Slater⁸⁵ e em (c) Axe.⁸⁶

Tabela 4 - Representação dos possíveis grupos pontuais da estrutura perovskita.⁸⁷

Grupo pontual	Espécimes	Bandas esperadas
$Pm\bar{3}m$	F_{1u}	Única
$P4mm$	$E - A_1$	Dupla
Cm	$2A' - A''$	Dupla
Cc	$2A' - A''$	Dupla
Pm	$2A' - A''$	Dupla
$R3m$	$E - A_1$	Dupla
$R3c$	$E - A_1$	Dupla
$I4cm$	$E - A_1$	Dupla

A Figura 24 ilustra espectros de infravermelho a temperatura ambiente para o $PbZrO_3$,⁸⁸ $PbTiO_3$ ⁸⁸ e a solução sólida $PbZr_{0,50}Ti_{0,50}O_3$,⁵⁶ onde as bandas observadas correspondem à quebra parcial de degenerescência do modo *stretching*. Duas bandas de absorção podem ser observadas no $PbZrO_3$ Figura 24A. Para alta frequência há uma banda com centro em 738 cm^{-1} e a 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 24B) apresenta uma banda larga com centro em 562 cm^{-1} e um ombro em 700 cm^{-1} . Para o PZT que é uma solução sólida formada por $PbZrO_3+PbTiO_3$ o espectro observado pode ser interpretado como uma combinação dos espectros dos dois compostos. O espectro para o $PbZr_{0,50}Ti_{0,50}O_3$ apresentado na Figura 24C tem uma larga banda entre 870 e 452 cm^{-1} . A banda assimétrica da Figura 24C sugere, em princípio, que as frequências relativas ao $PbTiO_3$ são 604 e 657 cm^{-1} , enquanto as frequências 547 e 774 cm^{-1} pertence ao $PbZrO_3$, ambas associadas ao modo *stretching* (Ti-O) e (Zr-O), respectivamente.

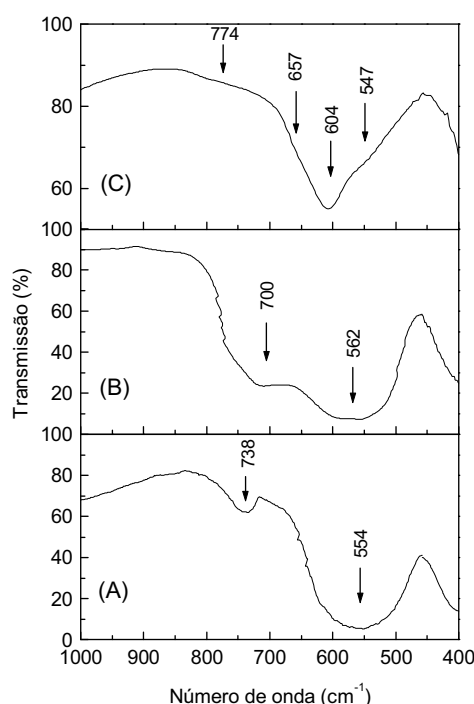


Figura 24 - Espectro de infravermelho à temperatura ambiente para o PbZrO_3 (A),⁸⁸ PbTiO_3 (B)⁸⁸ e $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ (C).⁵⁶

Em conclusão ao descrito nos parágrafos anteriores pode se dizer que para uma solução sólida o número de bandas observadas depende da fase estrutural bem como do número de componentes substituídos no sítio B do octaedro BO_6 . Na solução sólida de PZT, é aguardado duas bandas triplamente degeneradas na fase cúbica e para as demais fases são esperadas quatro bandas parcialmente degeneradas. Contudo, para o PMN-PT que contém no sítio B três átomos distintos (Nb, Ti e Mg) é esperado três bandas triplamente degeneradas na fase cúbica e uma quebra parcial da degenerescência a medida que a simetria do cristal é reduzida.

7.5. Modos normais de vibração para estrutura perovskita

Os modos normais de vibração na estrutura perovskita podem ser determinados tratando o grupo BO_3 separado do cátion A. Tomando como referência a Figura 25 esta aproximação é válida desde que a interação de rede entre o cátion e o grupo BO_3 seja pequena. Sob esta consideração, as energias potenciais e cinéticas para o sistema serão tratadas como se fossem osciladores acoplados.

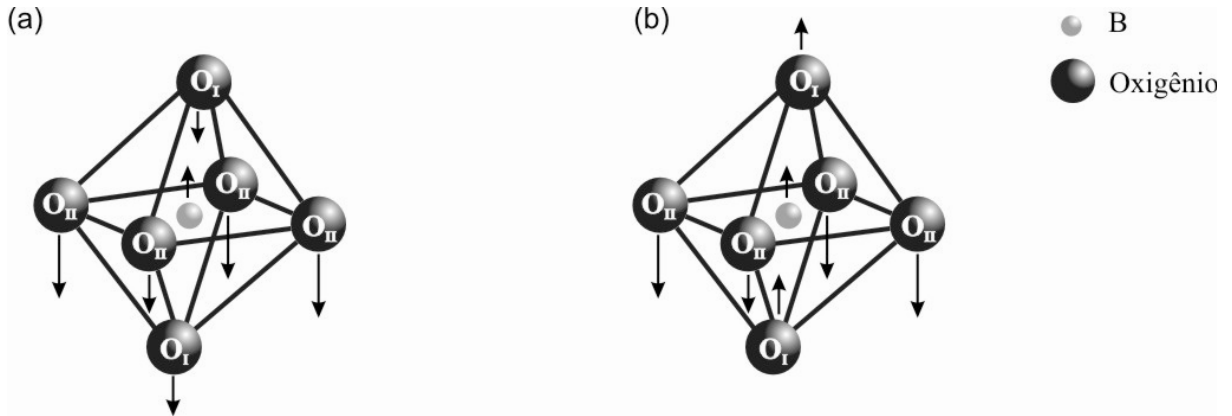


Figura 25 - Modos vibracionais do octaedro BO_6 da estrutura ABO_3 . Em (a) o modo vibracional *stretching* com os átomos de oxigênio deslocando-se em direção oposta ao íon B da estrutura, em (b) o modo vibracional *bending* onde os átomos O_I deslocam-se junto com o íon B e os átomos O_{II} deslocam-se em sentido oposto.

Visando resolver o problema de osciladores acoplados, associados à Figura 25, algumas simplificações podem ser úteis. Inicialmente, as massas das partículas podem ser escritas em termos das massas recíprocas e a seguinte mudança de coordenadas:

$$q_s = \sqrt{(\mu_0 + \mu_1)}(\Delta z_{Ti} - \Delta z_{O_I}) \quad (80)$$

$$q_b = \sqrt{(\mu_0 + \mu_2)}(\Delta z_{Ti} - \Delta z_{O_{II}}) \quad (81)$$

onde μ_0 , μ_1 e μ_2 são as massas recíprocas dos átomos nos sítios B, O_I e O_{II} respectivamente; $(\Delta z_{Ti} - \Delta z_{O_I})$ e $(\Delta z_{Ti} - \Delta z_{O_{II}})$ são as coordenadas atômicas no eixo z, onde está contida a vibração equivalente do sistema.

A enérgica cinética para cada partícula pode ser escrita separadamente tal que:

$$2T_s = \dot{q}_s^2 \quad (82)$$

$$2T_b = \dot{q}_b^2 \quad (83)$$

Para energia potencial admite-se que as constantes de força da interação entre os átomos, equivalentes às coordenadas correspondentes, podem ser somadas. Desta forma, temos para a coordenada q_s a constante de força equivale a $2k_s$, enquanto para q_b a constante de força é equivalente a $4k_b$. Assim, a energia potencial pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
2V_s &= (\mu_0 + \mu_1)2k_s q_s^2 - 2[(\mu_0 + \mu_1)(\mu_0 + \mu_2)]^{1/2} 4k_b q_s q_b + (\mu_0 + \mu_2)4k_b q_b^2 \\
2V_s &= (\mu_0 + \mu_1)2k_s q_s^2 - 2[\mu_0^2 + \mu_0\mu_1 + \mu_0\mu_2 + \mu_1\mu_2]^{1/2} 4k_b q_s q_b + (\mu_0 + \mu_2)4k_b q_b^2 \\
2V_s &= (\mu_0 + \mu_1)2k_s q_s^2 - 2\mu_0 \left[1 + \frac{\mu_1 + \mu_2 + \mu_1\mu_2}{\mu_0^2} \right]^{1/2} 4k_b q_s q_b + (\mu_0 + \mu_2)4k_b q_b^2
\end{aligned}$$

onde o termo entre colchetes tende a um, pois o denominador da direita é muito maior que o numerador. Desta forma:

$$2V_s = (\mu_0 + \mu_1)2k_s q_s^2 - 2\mu_0 4k_b q_s q_b + (\mu_0 + \mu_2)4k_b q_b^2 \quad (84)$$

Analogamente para a coordenada b tem-se:

$$2V_b = (\mu_0 + \mu_1)2k_s q_s^2 - 2\mu_0 2k_s q_s q_b + (\mu_0 + \mu_2)4k_b q_b^2 \quad (85)$$

A equação do movimento pode ser obtida para cada partícula fazendo:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T_s}{\partial \dot{q}_s} \right) + \frac{\partial V_s}{\partial q_s} = 0 \quad (86)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T_b}{\partial \dot{q}_b} \right) + \frac{\partial V_b}{\partial q_b} = 0 \quad (87)$$

As Equações (86) e (87) admitem as seguintes soluções:

$$q_s = A_1 \cos(\lambda^{1/2} t + \phi) \quad (88)$$

$$q_b = A_2 \cos(\lambda^{1/2} t + \phi) \quad (89)$$

onde A_1 e A_2 são amplitudes e $\lambda^{1/2} = (2\pi\nu)^2$, sendo ν a frequência vibracional do sistema.

Substituindo (88) em (82) e (84) e derivando (86) obtém-se:

$$\begin{aligned}
&-A_1 \lambda \cos(\lambda^{1/2} t + \phi) + (\mu_0 + \mu_1)2k_s A_1 \cos(\lambda^{1/2} t + \phi) - \mu_0 4k_b A_2 \lambda \cos(\lambda^{1/2} t + \phi) = 0 \\
&-A_1 \lambda + (\mu_0 + \mu_1)2k_s A_1 - \mu_0 4k_b A_2 = 0
\end{aligned}$$

$$[(\mu_0 + \mu_1)2k_s - \lambda]A_1 - \mu_0 4k_b A_2 = 0 \quad (90)$$

Substituindo (89) em (83) e (85) e derivando (87) chega-se a:

$$\begin{aligned} -A_2\lambda \cos(\lambda^{1/2}t + \phi) - \mu_0 2k_s A_1 \lambda \cos(\lambda^{1/2}t + \phi) + (\mu_0 + \mu_2) 4k_b A_2 \cos(\lambda^{1/2}t + \phi) &= 0 \\ -A_2\lambda - \mu_0 2k_s A_1 + (\mu_0 + \mu_2) 4k_b A_2 &= 0 \end{aligned}$$

$$-\mu_0 2k_s A_1 + [(\mu_0 + \mu_2) 4k_b - \lambda] A_2 = 0 \quad (91)$$

As Equações (90) e (91) correspondem ao sistema de equações que podem ser escritos na forma:

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

e a equação secular deste sistema é:

$$\begin{vmatrix} (\mu_0 + \mu_1) \cdot (2k_s) - \lambda & -\mu_0(4k_b) \\ -\mu_0(2k_s) & (\mu_0 + \mu_2) \cdot (4k_b) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (92)$$

Resolvendo o determinante da Equação (92) temos:

$$\begin{aligned} [(\mu_0 + \mu_1) \cdot (2k_s) - \lambda] \cdot [(\mu_0 + \mu_2) \cdot (4k_b) - \lambda] - \mu_0^2 8k_b k_s &= 0 \\ \lambda^2 - 2k_s \lambda (\mu_0 + \mu_1) - 4k_b \lambda (\mu_0 + \mu_2) + 8k_s k_b (\mu_0^2 + \mu_0 \mu_1 + \mu_0 \mu_2 + \mu_1 \mu_2) - \mu_0^2 8k_b k_s & \\ \lambda^2 - 2k_s \lambda (\mu_0 + \mu_1) - 4k_b \lambda (\mu_0 + \mu_2) + 8k_s k_b (\mu_0 \mu_1 + \mu_0 \mu_2 + \mu_1 \mu_2) &= 0 \end{aligned}$$

As massas podem ser agrupadas e escritas como $(\mu_0 + \mu_1) = \mu_A$, $(\mu_0 + \mu_2) = \mu_B$ e $(\mu_0 \mu_1 + \mu_0 \mu_2 + \mu_1 \mu_2) = \mu_C$ de tal modo a se chegar a uma forma mais compacta:

$$\lambda^2 - \lambda(2k_s \mu_A + 4k_b \mu_B) + 8k_s k_b \mu_C = 0 \quad (93)$$

Finalmente, resolvendo-se a equação (93) obtêm-se os modos normais de vibração para estrutura perovskita:

$$\lambda = \frac{(2k_s\mu_A + 4k_b\mu_B) \pm \sqrt{(2k_s\mu_A + 4k_b\mu_B)^2 - 32k_s k_b \mu_C}}{2} \quad (94)$$

As constantes k_s e k_b podem ser determinadas se conhecermos os valores das frequências *bending* e *stretching* do sistema. Tais constantes foram determinadas para alguns ferroelétricos importantes, entre eles o BaTiO₃, PbTiO₃, SrTiO₃ entre outros.⁸¹

8. Procedimento experimental

8.1. Preparação das amostras

Os métodos de preparação das amostras serão descritas de maneira sucinta, uma vez que a preparação das amostras não é o principal escopo dessa Tese.

Para o presente estudo cerâmicas de PZT foram preparadas pelo método de reação de estado sólido nas composições $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ ($x=0,50$), $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ($x=0,48$), $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ ($x=0,47$) e $\text{PbZr}_{0,86}\text{Ti}_{0,14}\text{O}_3$ ($x=0,14$). Como precursores foram utilizados óxido de chumbo (PbO), óxido de titânio (TiO_2) e óxido de zircônio (ZrO_2) com grau de pureza de 99,9%. Os pós precursores foram misturados na proporção adequada para obter a estequiometria desejada. A mistura dos óxidos foi adicionada água e em seguida conduzida a um moinho de bolas por 3,5h. A mistura foi calcinada a 850 °C por 2,5 h e prensada a 400 MPa, produzindo um disco cerâmico de 10 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Finalmente os discos foram sinterizados a 1250 °C por 4 h. Para compensar a volatilização de chumbo foi criada uma atmosfera de Pb adicionando pós de PbZrO_3 ao redor da amostra. Este conjunto foi então selado em um cadinho de alumina e levado para sinterização. Maiores detalhes sobre o processo de obtenção pode ser obtido na referência 89. A Figura 26 ilustra um fluxograma do processo de obtenção das cerâmicas de PZT.

Para facilitar a referência às composições das amostras de PZT foi adotado um código mnemônico ilustrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Nomenclatura adotada para as diferentes composições de PZT.

Composição	Nomenclatura
$\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$	PZT50
$\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$	PZT48
$\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$	PZT47
$\text{PbZr}_{0,86}\text{Ti}_{0,14}\text{O}_3$	PZT14

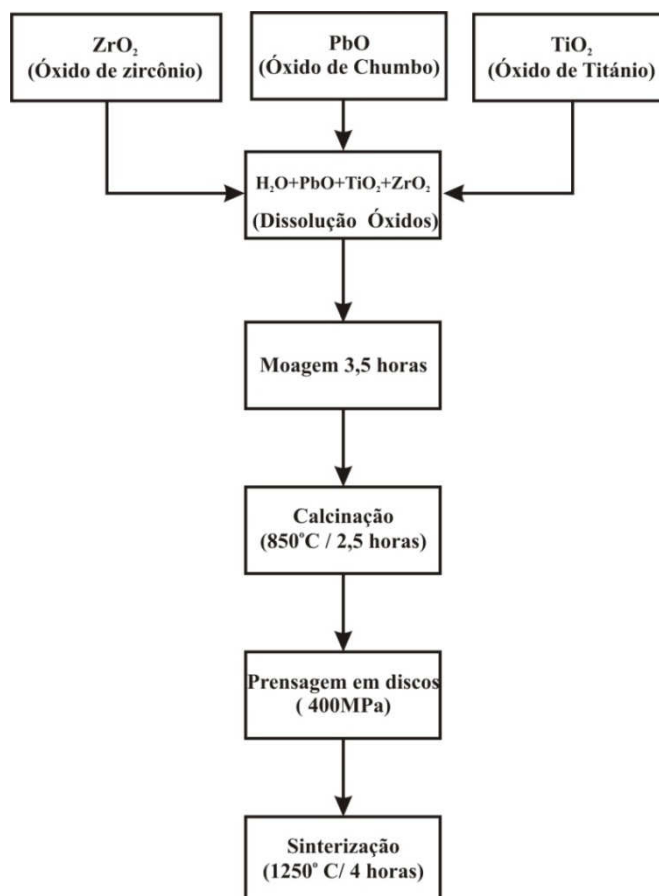


Figura 26 – Fluxograma da preparação de cerâmicas de PZT.

Cerâmicas de $0,65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0,35\text{PbTiO}_3$ foram preparadas segundo o fluxograma da Figura 27 e descrito a seguir. Inicialmente Óxido de magnésio (MgO) e oxalato de nióbio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbOC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foram utilizados como materiais precursores e a razão molar destes materiais foram calculados para obter uma fase final de MgNb_2O_6 (MN) (com 25 mol% de Mg em excesso). A seguir, estes precursores foram misturados em 20 mL de solução aquosa com 10% de HNO_3 , sob aquecimento de 40°C por 30 minutos até a completa dissolução. Em seguida, adiciona-se ácido cítrico ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) em uma razão de 50/50 em peso, aquecendo-se a mistura a 90°C por 30 minutos. Nesta etapa há a formação de quelatos entre os cátions metálicos e o ácido cítrico seguido pela polimerização da reação com o etileno glicol. Ao final, uma resina polimérica transparente foi obtida. A resina obtida foi submetida ao aquecimento de 400°C por 12 horas para remoção de água e matéria orgânica e em seguida aquecida novamente até 900°C por 3 horas para obtenção de finos pós de MN. Para a obtenção do PMN foram utilizados como precursores os pós do MN obtidos e o óxido de chumbo (PbO) (10 mol% em excesso) na razão molar para obtenção de pós de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Após homogeneização de 1 hora, a mistura foi calcinada a 700°C por 3 horas, obtendo finos pós de PMN.

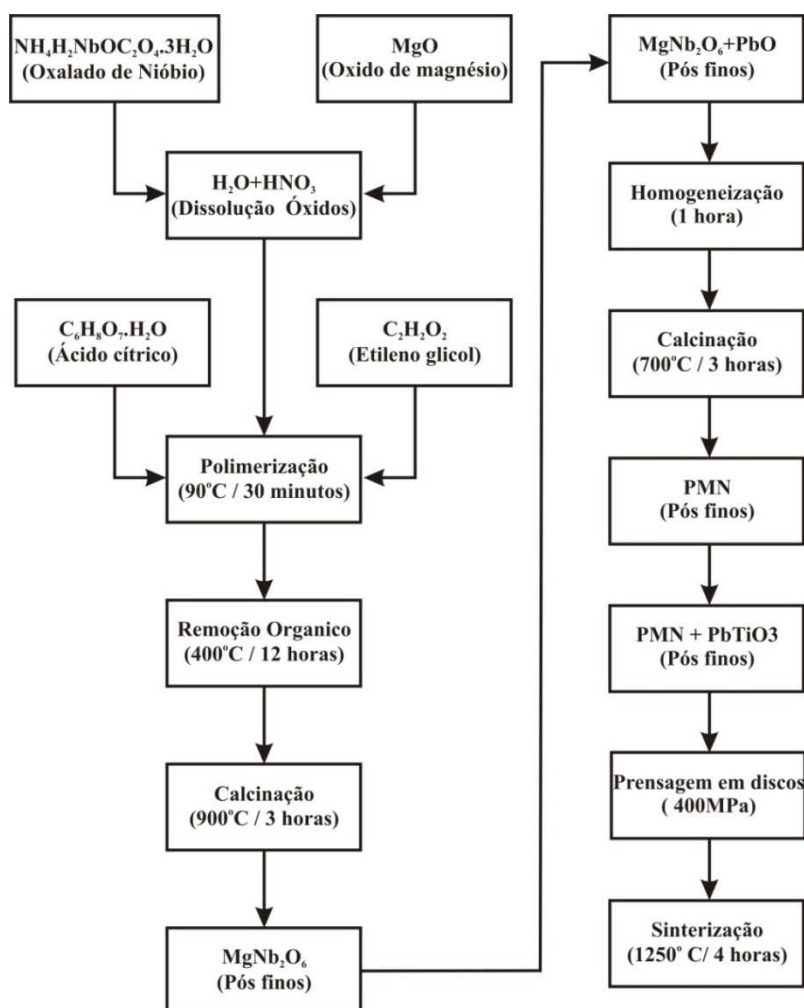


Figura 27 – Fluxograma da preparação da cerâmica de PMN-PT pelo método dos precursores óxidos.

Finalmente pós de PMN e PbTiO_3 foram misturados para formação de PMN-PT. Os pós de PbTiO_3 utilizados foram obtidos por processo semelhante descrito para o MN (ver Ignácio e colaboradores⁹⁰). Os pós de PMN-PT foram homogeneizados por 1 hora e prensados em forma de disco com 3 mm de espessura e 20 mm de diâmetro. A seguir foram sinterizados a 1250° C por 4 horas em cadinho de alumina fechado enriquecido com atmosfera de chumbo para compensar perdas por volatilização. Maiores detalhes sobre o processo de fabricação de cerâmicas de PMN-PT pode ser obtido nas referências 91 e 92. As cerâmicas de $0,65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0,35\text{PbTiO}_3$ foram denominadas A35.

Além das cerâmicas ferroelétricas, neste trabalho também foram utilizados monocristais de PMN-PT na composição $x = 35$ mol% PbTiO_3 , e serão citados utilizando a nomenclatura PMN-35PT. Os monocristais foram crescidos utilizando o método Bridgman e foram obtidos com o Laboratory for Advanced Materials da Universidade de Stanford USA. Detalhes sobre o processo de fabricação dos monocristais são encontrados na referência 93.

8.2. Caracterização elétrica

Para medidas dielétricas e ferroelétricas, a cerâmica de PMN-PT (A35) passou inicialmente por um processo de polimento até atingir uma espessura $250\mu\text{m}$. Em seguida foi tratada termicamente a 600 K por 30 min para eliminar tensões mecânicas induzidas pelo processo de polimento. Por fim, foram depositados eletrodos de ouro nas superfícies da cerâmica utilizando um sputtering d.c. da Boc Edwards modelo Scancoat six, o tempo de sputtering foi de 5 minutos em cada lado da cerâmica obtendo assim um capacitor de placas planas e paralelas.

8.2.1. Caracterização ferroelétrica

Para a caracterização ferroelétrica foi utilizado um circuito Sawyer-Tower modificado como ilustra a Figura 28. Nesta figura C_F representa a amostra ferroelétrica a ser caracterizada e C_r é o capacitor de referência, o valor de C_r é uma ordem de grandeza superior do que a capacitância da amostra (C_F) para que a maior parte do sinal aplicado permaneça na amostra. Os resistores em série formam um divisor de tensão para reduzir a amplitude do sinal de prova para valores adequados ao limite de leitura do osciloscópio.

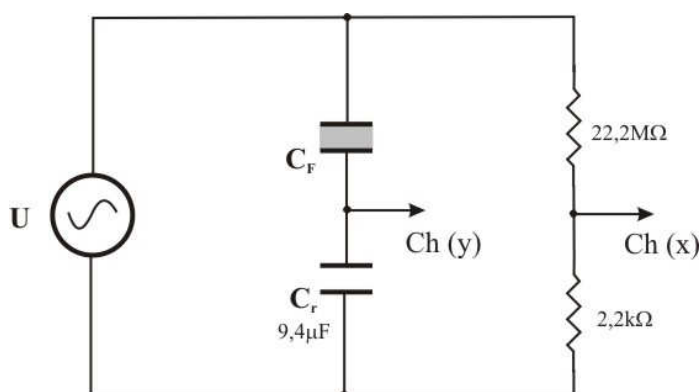


Figura 28 – Circuito Sawyer-Tower utilizado para gerar os ciclos de histerese ferroelétrica.

A medida de tensão no circuito foi realizada utilizando um osciloscópio digital Agilent modelo 54622A, conectando os canais x e y do equipamento nos pontos indicados na Figura 28, o sinal medido no osciloscópio foi registrado por um computador. Como fonte de excitação (U) foi utilizada um gerador de funções Agilent 33220A. O sinal do gerador foi amplificado por um amplificador de alta tensão Trek 610E, antes de ser ligado ao circuito. O sinal aplicado a amostra foi um sinal senoidal com frequência de 1 Hz e um campo elétrico com amplitude máxima de $\pm 25\text{ kV/cm}$. A amostra foi imersa em óleo de rícino para evitar faíscas, devido à alta tensão, e aquecida com uma chapa quente, a temperatura foi monitorada

por um termopar acoplado a um multímetro. A Figura 29 ilustra esquematicamente a montagem utilizada para caracterização ferroelétrica, as curvas de histerese (polarização versus campo elétrico) foi registrada em um intervalo de temperatura de 308 a 358 K.

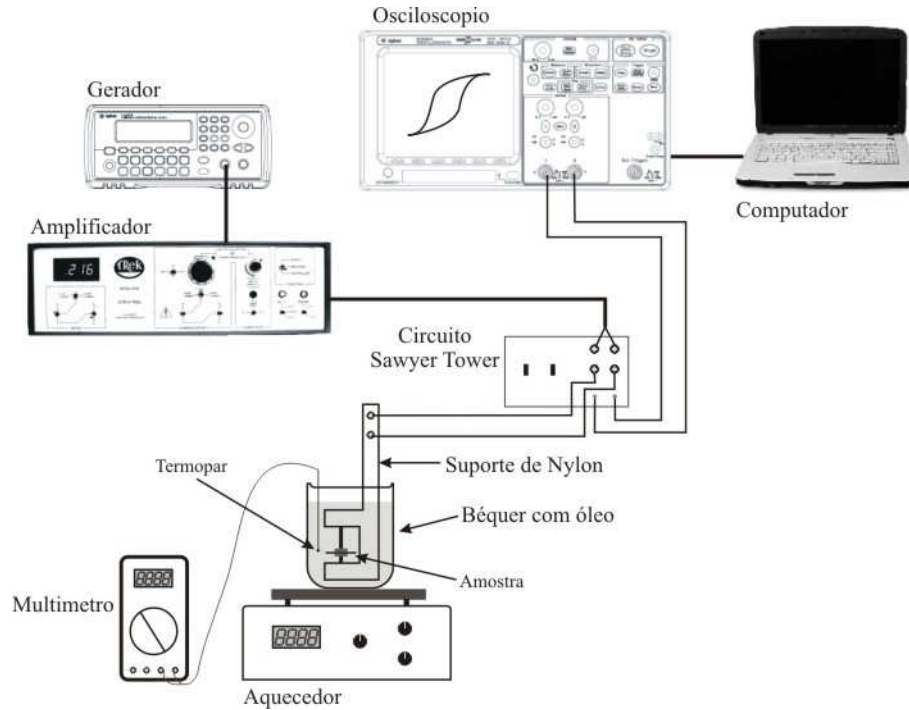


Figura 29 – Diagrama esquemático do sistema para caracterização ferroelétrica.

Com base no circuito da Figura 28 a polarização e o campo elétrico podem ser escrito como:

$$P = \frac{C_r \cdot U_y}{A} \quad (95)$$

$$E = \frac{10^3 \cdot U_x}{d} \quad (96)$$

Onde U_x e U_y são as tensões medidas nos respectivos canais do osciloscópio, d é a espessura da amostra e A é a área da mesma.

8.2.2. Caracterização dielétrica com campo A.C.

Medidas dielétricas, caracterizada pela componente real e imaginária da permissividade dielétrica, foram realizadas utilizando uma ponte LCR Agilent 4284A em um intervalo de frequência de 100 Hz a 1 MHz. O estudo da permissividade em função da

temperatura foi realizado em um forno acoplado a um controlador de temperatura da Flyever modelo FE50RP em um intervalo de temperatura de 300 a 600 K. Os dados de temperatura e permissividade foram registrados por um computador. O diagrama esquemático do sistema utilizado para caracterização é ilustrado na Figura 30.

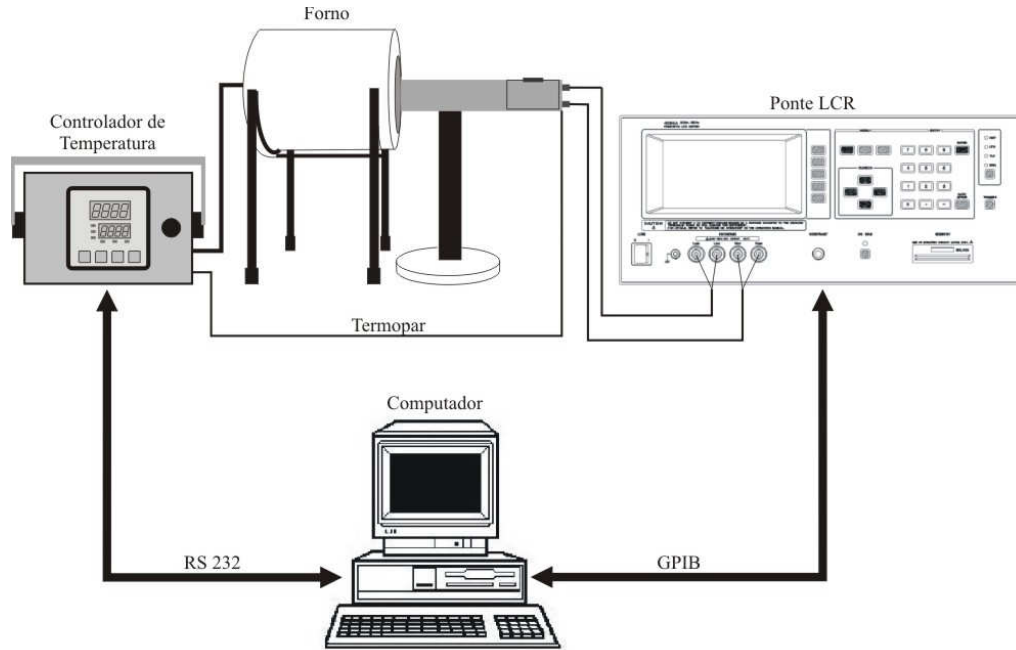


Figura 30 – Diagrama esquemático utilizado para o experimento de caracterização dielétrica em função de temperatura e campo elétrico de prova.

Com o intuito de verificar a influência do campo elétrico de prova (campo a.c.) nas propriedades dielétricas, a permissividade foi medida com campos de prova de 0,008, 0,08, 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 kV/cm. As medidas de permissividade em função da temperatura foram realizadas individualmente para cada campo de prova e antes de cada medida a amostra foi aquecida acima da temperatura de Curie (600 K) para assegurar que nenhum efeito relativo à polarização da amostra influencia as medidas. O campo de prova máximo utilizado para caracterização foi limitado pela máxima tensão de prova (20 V) fornecida pela ponte LCR e pela espessura da cerâmica (250 μm).

As medidas realizadas pela ponte LCR foi de admitância, dada por:

$$Y = G + iB \quad (97)$$

onde, G é a condutância e B a susceptância. Desta forma a permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') foi calculada pelas relações:⁹⁴

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{2\pi f A \varepsilon_0} \quad (98)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{2\pi f A \varepsilon_0} \quad (99)$$

onde A é a área da amostra e f a frequência em que o equipamento está medindo.

8.2.3. Caracterização dielétrica com campo D.C.

A dependência da permissividade dielétrica com a frequência e temperatura para diferentes campos elétricos d.c. foi investigada utilizando uma ponte LCR Agilent 4284A e um controlador de temperatura Lakeshore 340 acoplado a um criostato de hélio líquido ARS Cryo, Inc. O campo de prova utilizado para caracterização foi de 0,008 kV/cm superposto a um campo d.c. fornecido por uma fonte contínua de alta tensão Keithley 237. Para proteger a ponte LCR contra a alta tensão foi utilizado um circuito de proteção. Na Figura 31 é possível visualizar o diagrama esquemático utilizado para realização do experimento e na Figura 32 se pode conferir o circuito utilizado para proteger a ponte LCR. O circuito de proteção da ponte LCR é formado por capacitores que bloqueiam a passagem de correntes contínuas para a ponte, mas permite a passagem do sinal de prova alternado para a amostra. No entanto, este circuito produz uma limitação para medidas de baixa frequência, por essa razão as caracterizações com campo d.c. foram realizadas somente nas frequências de 1, 10, 100 e 1000 kHz.

A influência do campo elétrico d.c. na transição de fase paraelétrica para ferroelétrica foi estudado com o auxílio do experimento ilustrado na Figura 31. O estudo de transição de fase foi realizado no intervalo de temperatura de 300 a 600 K. Os campos d.c. utilizados foram de 0, 4, 8, 12 e 16 kV/cm. Antes da realização de cada medida a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 600 K, sem nenhum campo elétrico, onde permanecia por um período de 10 min. Vencido esse período o campo elétrico d.c. foi aplicado e a amostra foi resfriada a uma taxa de 1 K/min até 300 K (durante todo o processo de arrefecimento o campo elétrico foi mantido). A medida de permissividade dielétrica foi realizada durante o resfriamento. Um computador foi utilizado para registrar a permissividade dielétrica real e imaginária em função da temperatura.

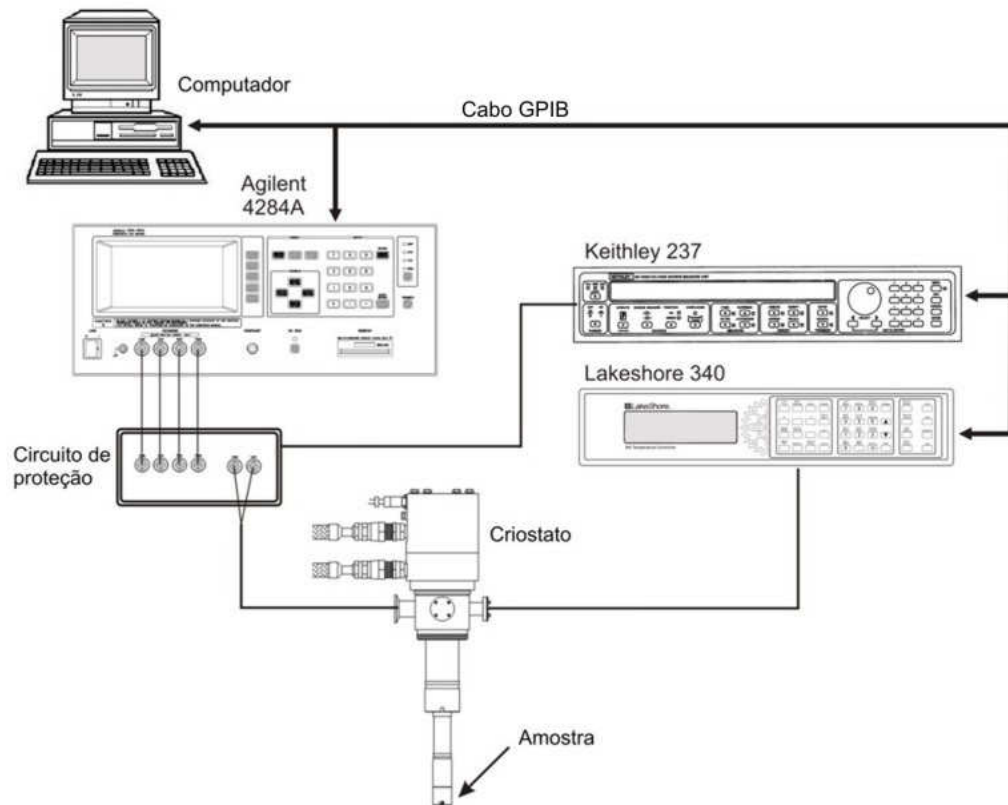
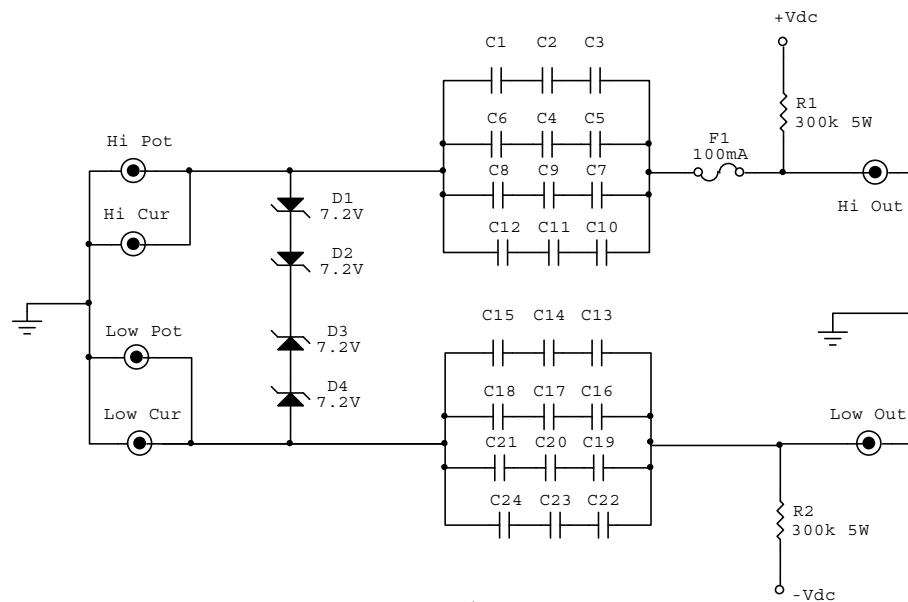


Figura 31 – Diagrama esquemático do sistema utilizado para caracterização dielétrica em função da temperatura para um campo elétrico d.c. superposto a um campo de prova a.c.



Obs:-
 C1 a C24 = 0,47uFx630V
 Tensão de isolamento 1800V
 D1 a D4 = 7,2V x 1W

Figura 32 – Circuito para medidas dielétricas com campo D.C. As entradas *Hi Pot*, *Hi Cur*, *Low Pot* e *Low Cur* foram ligadas na ponte LCR e as saídas *Hi Out* e *Low Out* são levadas até a amostra a ser medida. As entradas *+Vdc* e *-Vdc* são ligadas a fonte de alta tensão com as respectivas polaridades.

A permissividade dielétrica real e imaginária em função do campo elétrico d.c. (ϵ -E) foi estudada utilizando o sistema ilustrado na Figura 31 nas frequências de 1 e 10 kHz. A amplitude do campo elétrico d.c. foi de ± 20 kV/cm. O Campo elétrico d.c. aplicado partiu de 0 V/cm com incrementos de 110 V/cm sendo que para cada incremento foi aguardado 5 minutos antes de se realizar a medida dielétrica. As medidas dielétricas na cerâmica foram realizadas em vácuo no criostato em regime isotérmico nas temperaturas de 300, 370 e 400 K. A amostra foi tratada termicamente em 600 K por 10 min antes de cada medida para eliminar qualquer efeito da polarização. Todos os dados foram coletados por um sistema automatizado por computador.

8.3. Caracterização por espectroscopia no infravermelho

Os espectros de infravermelho em função da temperatura foram coletados utilizando um espectrofotômetro Nicolet Nexus 670 FT-IR com fonte Ever-glo, Beam splinter de KBr e detector de DTGS. Os espectros foram registrados por um computador. Para variar a temperatura foi acoplado ao espectrofotômetro um criostato de nitrogênio líquido, com janelas de KBr, como ilustrado na Figura 33.

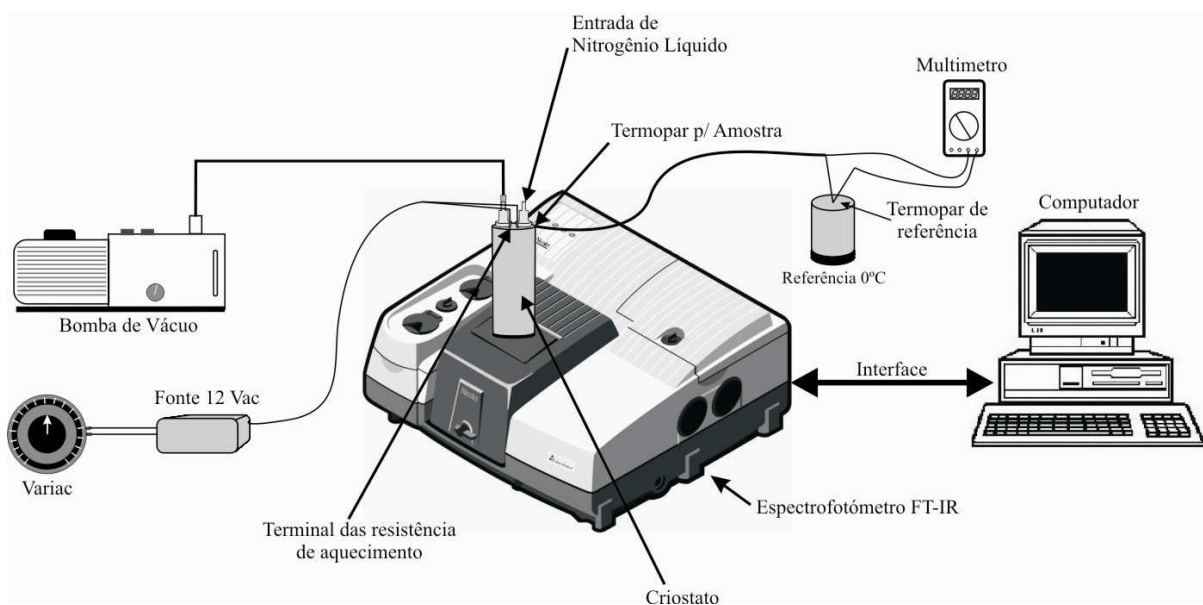


Figura 33 – Montagem experimental utilizada para caracterização por espectroscopia de infravermelho em função da temperatura.

O controle de temperatura no criostato foi realizado manualmente. Para abaixar a temperatura foi utilizado nitrogênio líquido e o aquecimento foi feito por resistências elétricas

onde o controle de potência aplicada à resistência foi feita com um Variac ligado em série a uma fonte de alimentação de 12 Vac. Um termopar tipo E, instalado próximo a amostra com junção de referência a 0 °C em conjunto com um multímetro digital Promax PD-697, foi responsável pela monitoração da temperatura. Para evitar condensação de água na amostra, foi realizado vácuo na câmara do criostato utilizando uma bomba de vácuo da Edward, modelo RV3. A pressão no interior do criostato foi $\leq 10^{-1}$ Torr. Detalhes do conjunto espectrofotômetro/criostato são ilustrados na Figura 34.

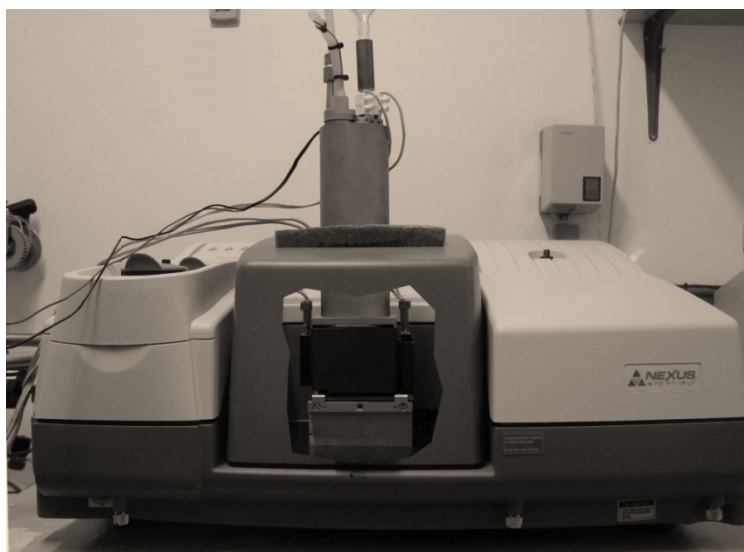


Figura 34 – Montagem do criostato no espectrofotômetro de infravermelho.

Para a caracterização no infravermelho, cada composição de PZT e ou PMN-PT foi triturada em almofariz de ágata e o pó obtido levado ao forno a 673 K por 30 min. para aliviar possíveis tensões induzidas por esse procedimento. Depois de retirada do forno e resfriadas até a temperatura ambiente 10 mg da amostra foi adicionada a 500 mg de KBr em pó. A mistura foi homogeneizada por 40 min. em almofariz e depois prensadas em forma de disco com 20 mm de diâmetro. O disco obtido foi inserido no criostato e os espectros de infravermelhos foram coletados no intervalo de 1000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} , em uma faixa de temperatura entre 100 e 470 K com uma precisão no controle de temperatura de ± 2 K. Os espectros foram registrados após isoterma de 1 hora, para garantir temperatura homogenia por toda a amostra.

8.3.1. Interpretação dos espectros no infravermelho

Os espectros de infravermelho podem ser interpretados como a convolução dos modos individuais de cada componente da solução sólida. Desta forma, de acordo com o número de

bandas esperadas para cada componente (considerando os modos degenerados) é possível determinar o número total de modos na solução sólida.

A análise dos modos vibracionais individuais em função da temperatura foi feita a partir da deconvolução de cada espectro obtido. Para exemplificar o procedimento utilizado, um espectro da cerâmica de $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ será utilizado para ilustrar como foi realizada a análise do modos vibracionais.

Os espectros de infravermelho da solução sólida $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ pode ser considerada como a soma dos espectros de PbTiO_3 e PbZrO_3 . Na Figura 35B e Figura 35C temos ilustrado os espectros de infravermelho para o PbTiO_3 e PbZrO_3 , respectivamente e, como pode ser observado, para cada um existe duas bandas vibracionais. Portanto, para solução sólida de $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, ilustrada na Figura 35A, é esperado quatro modos vibracionais. A contribuição individual de cada modo para a formação do espectro do $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ pode ser obtida a partir do ajuste dos dados experimentais utilizando a somatória de funções que descrevam cada modo. Como descrito na seção 7.2 o perfil de linha esperado em materiais sólidos no infravermelho é de uma função lorentziana, assim o espectro do $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ pode ser interpretado como a somatória de quatro curvas lorentzianas dada pela equação:

$$y = y_0 + \sum_n \frac{2A_n}{\pi} \frac{W_n}{4(\nu_n - \nu_{0n})^2 + W_n^2} \quad (100)$$

onde y_0 é o parâmetro de linha de base, A é a área da curva, W é a largura na metade da altura, ν é a posição central, ν_0 é a posição inicial e o índice n é o número de modos *stretching* do sistema que em nosso exemplo é quatro.

O ajuste da curva experimental por mínimos quadrados utilizando a equação (100) fornece as contribuições individuais de cada modo, como ilustrado na Figura 35A. Como pode ser observado a curva teórica se ajusta satisfatoriamente aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos para cada modo vibracional calculado são ilustrados na Figura 36 e a indicação dos parâmetros calculados é ilustrada na Figura 36C.

Finalmente, informações provenientes dos ajustes dos espectros experimentais, como a posição do pico e a meia largura de cada função lorentziana, são dispostas em um gráfico em função da temperatura e a transição de fase pode ser identificada de acordo com o comportamento do modo vibracional frente à variação de temperatura. Para um intervalo de temperatura onde não ocorra transição de fase é esperado, como descrito na seção 7.3, que o modo vibracional sofra um decréscimo com o acréscimo da temperatura. Se em uma dada

temperatura o modo vibracional exibir uma singularidade na frequência de vibração, esta singularidade é associada a uma transição de fase estrutural.

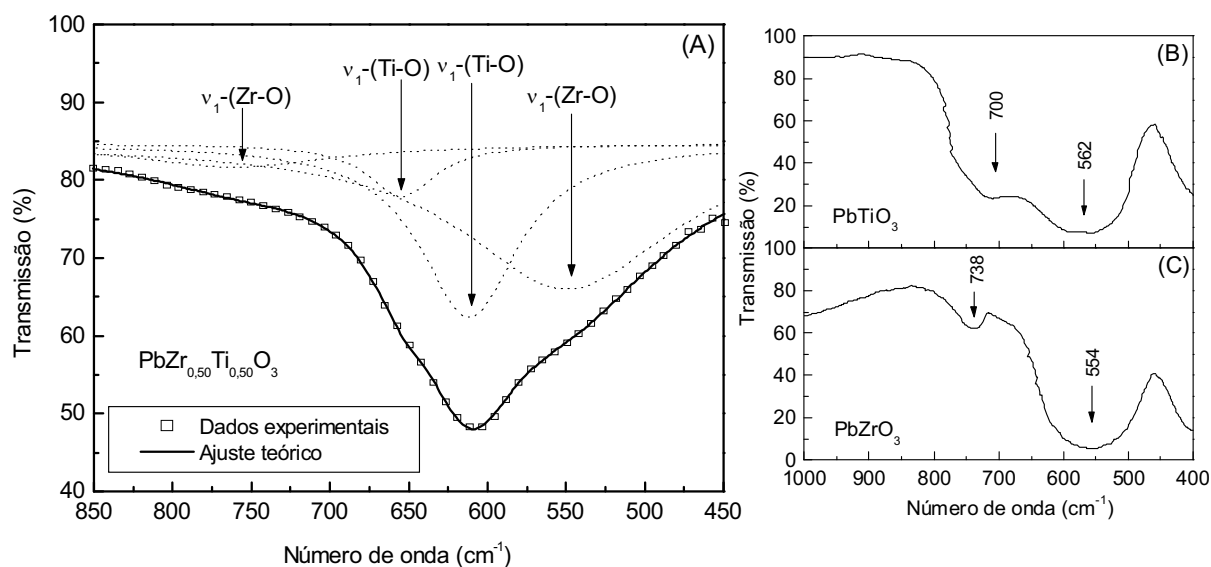


Figura 35 - Espectro de infravermelho à temperatura ambiente para o PbZrO_3 (A),⁸⁸ PbTiO_3 (B)⁸⁸ e $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ (C).⁵⁶

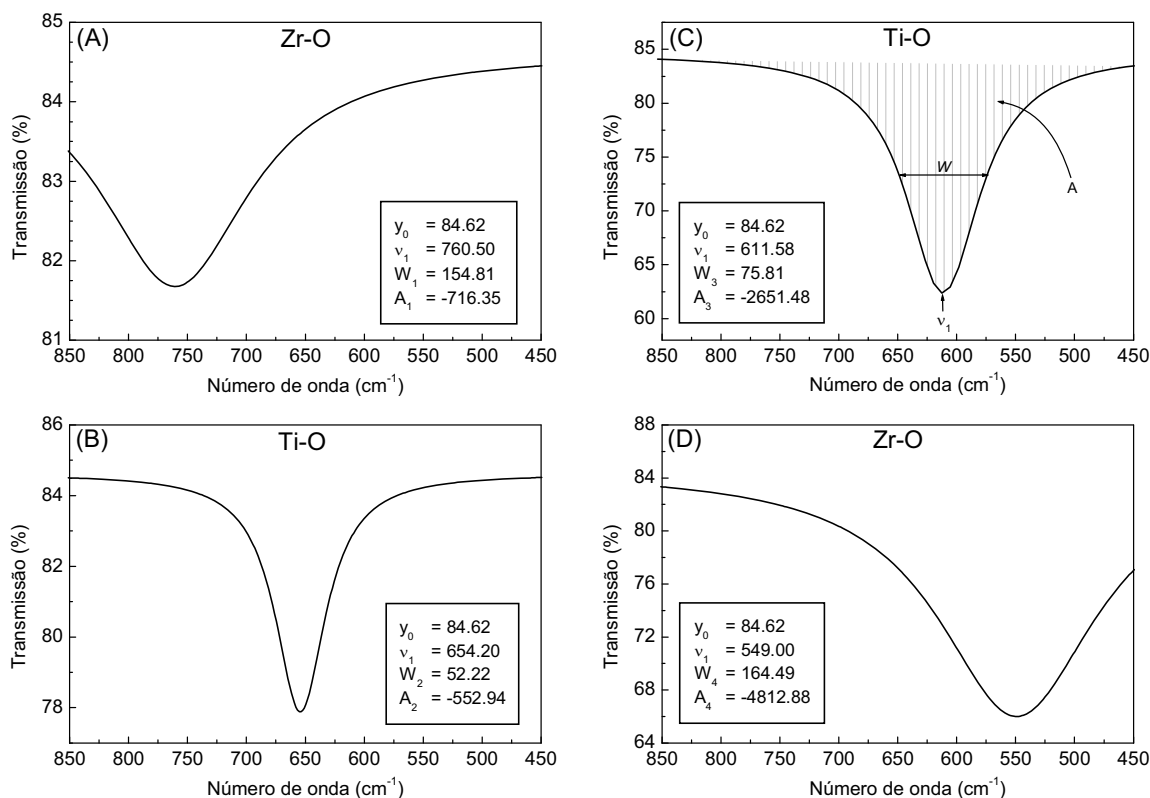


Figura 36 – Modos do $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ obtidos por meio de ajuste por mínimos quadrados. (A) modo de mais alta frequência relativo a vibração Zr-O, (B) modo de alta frequência relativo a vibração Ti-O, (C) modo vibracional de baixa frequência Ti-O e (D) modo de baixa frequência Zr-O.

Uma singularidade em um modo vibracional pode ser associada a uma transição de fase estrutural porque os modos *stretching* são descritos por osciladores não-harmônicos. Quando ocorre uma transição de fase, a rede cristalina sofre alterações em seus parâmetros de rede e conseqüentemente há alterações nas distâncias interatômicas fazendo com que a força restauradora de ligação entre os átomos sofra uma alteração. Como os átomos do sólido não sofrem mudança em sua massa, a única alternativa possível para compensação da força restauradora é a alteração da constante de mola do oscilador. Desta forma a mudança da constante de mola em uma dada temperatura produz súbita alteração na frequência de vibração do modo *stretching*, razão pela quais singularidades nos modos vibracionais estão associadas a uma transição de fase estrutural.

É preciso ressaltar que o número de lorentzianas atribuídas para o ajuste da curva teórica depende da fase estrutural estudada e também do número de átomos que são substituídos no sítio B do octaedro BO_6 . Assim, para o PZT, que tem no sítio B átomos de Zr e Ti, é esperado no mínimo dois modos triplamente degenerados em uma fase cúbica, enquanto para o PMN-PT, que possui no sítio B átomos de Nb, Ti e Mg, é aguardado três modos triplamente degenerados na fase cúbica. À medida que há uma redução na simetria da rede cristalina é aguardada uma quebra da degenerescência.

9. Resultados e Discussão

Os resultados apresentados serão divididos em resultados da caracterização por espectroscopia no infravermelho e caracterizações ferroelétricas e dielétricas.

9.1. Transição de Fase por espectroscopia no infravermelho

9.1.1. Sistema PZT

Neste trabalho foram estudadas as composições de PZT dentro do CFM (PZT50, PZT48 e PZT47) e uma composição fora do contorno de fases (PZT14). Espectros de infravermelho na temperatura ambiente para essas composições são ilustrado na Figura 37. Como pode ser observada para as composições dentro do CFM, a frequência central de vibração quase não sofre alteração, ocorrendo nas frequências de 607, 612 e 610 cm^{-1} para as composições do PZT50, PZT48 e PZT47, respectivamente. Para o PZT14, a frequência central de vibração sofre um deslocamento para frequências mais baixas situando-se entorno de 579 cm^{-1} .

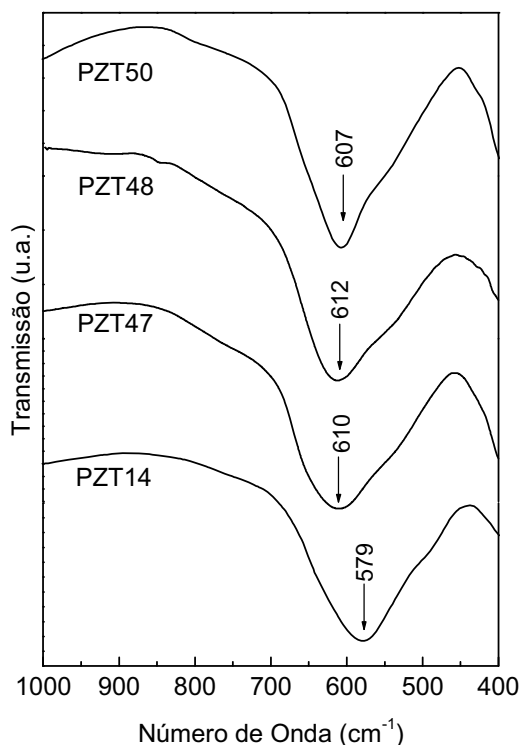


Figura 37 – Comparação dos espectros de infravermelhos para diferentes composições de PZT em temperatura ambiente.

A explicação para o deslocamento para mais baixa frequência da banda vibracional do PZT14 pode ser compreendida considerando a vibração do octaedro BO_6 como sendo um oscilador não-harmônico. Em um oscilador não-harmônico a frequência de vibração apresenta uma dependência com o inverso da massa reduzida do sistema. Como a composição com $x = 0,14$ apresenta uma maior quantidade de átomos de Zr, que possui massa atômica maior que o átomo de Ti, é aguardado um deslocamento para frequências mais baixas. Contudo, este comportamento não se repete para as composições dentro do CFM como era de se esperar. De fato o deslocamento da frequência de vibração para baixas frequências com o acréscimo da porcentagem de Zr deveria ocorrer para estas composições também, porém a pequena variação na porcentagem de Zr dentro do CFM faz com que as vibrações sejam muito próximas e, portanto, de difícil observação do deslocamento da frequência central de vibração.

A Figura 38 ilustra diversos espectros de infravermelho no intervalo de 900 a 400 cm^{-1} para as composições de PZT estudadas neste trabalho, em temperaturas escolhidas dentro do intervalo de temperatura utilizado para o estudo de transição de fase referente a cada composição. Uma forte banda de absorção é observada para o PZT, entre 870 e 450 cm^{-1} , mudando ligeiramente com o acréscimo da temperatura. Nota-se também que a forma dos espectros para as composições dentro do CFM são muito parecidas, exibindo um acentuado decaimento na intensidade de transmissão no intervalo de 900 até 690 cm^{-1} . Para o PZT14 o decréscimo da intensidade de transmissão até 690 cm^{-1} é mais suave.

As bandas observadas na Figura 38 são associadas aos modos vibracionais stretching $\nu_1-(\text{Ti-O})$ e $\nu_1-(\text{Zr-O})$ na estrutura do PZT, e apresentam uma mudança quase imperceptível com o acréscimo da temperatura. Estas discretas mudanças no formato da curva podem ser resolvidas com um ajuste por mínimos quadrados, e as mudanças no formato do espectro são então interpretadas como uma transição de fase estrutural. Os ajustes foram realizados para todas as composições de PZT atribuindo quatro modos vibracionais ao longo de todo o intervalo de temperatura estudado. A sequência de absorção dos modos foi determinada a partir da observação individual das absorções nos modos do PbTiO_3 e PbZrO_3 .⁸⁸

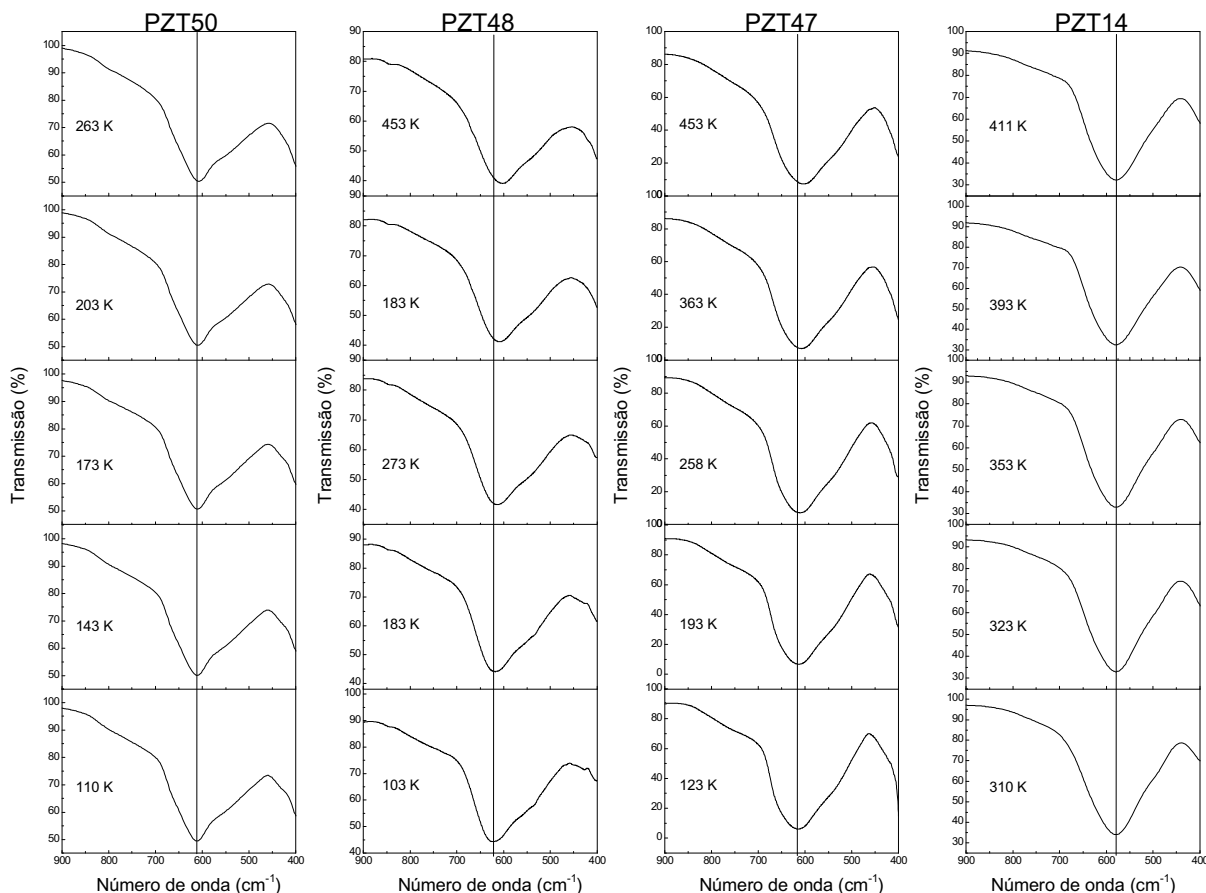


Figura 38 – Espectro de infravermelho em diferentes temperaturas para o PZT50, PZT48, PZT47 e PZT14.

Sob essas considerações diversos, ajustes utilizando os espectros de infravermelho do PZT50 foram realizados no intervalo de temperatura de 89 a 263 K. O resultado dos ajustes dos dados experimentais é ilustrado na Figura 39, onde o comportamento dos modos vibracionais em função da temperatura é exibido na Figura 39A e a barra de erro foi determinada com base nos valores de χ^2 . Na Figura 39B se tem o comportamento da largura a meia altura em função da temperatura. Como observado na Figura 39A o modo ν_1 -(Zr-O), inicialmente em 546 cm^{-1} , permanece praticamente inalterado com o acréscimo da temperatura, enquanto ambos os modos ν_1 -(Ti-O), iniciando em 617 e 660 cm^{-1} sofre um decréscimo. O decréscimo dos modos ν_1 -(Ti-O) com o acréscimo da temperatura é explicado associando as vibrações observadas com o modelo do oscilador não harmônico. Ao aquecermos o PZT50 o mesmo experimenta um aumento no seu volume o que implica numa maior separação entre os átomos o que é análogo ao aumento da amplitude do oscilador não-harmônico (seção 7.3). Desta forma, o modo experimenta um decréscimo de sua frequência de vibração com o acréscimo da temperatura no intervalo onde não ocorre uma transição de fase estrutural. Estes modos são insensíveis a transição de fase monoclinica $\rightarrow$ tetragonal

esperada para o PZT50. Na verdade essa afirmação pode ser comprovada se as curvas para o modo ν_1 -(Ti-O) se ajustar a equação do oscilador não-harmônico ao longo de todo o intervalo de temperatura. Assim considerando a equação (79) o número de onda $\bar{\nu}(T)$ pode ser expresso por:

$$\bar{\nu}(T) = \sqrt{C_1 - C_2 T^2} \quad (101)$$

onde C_1 e C_2 são constantes e T é a temperatura que está associada à amplitude no oscilador não-harmônico.

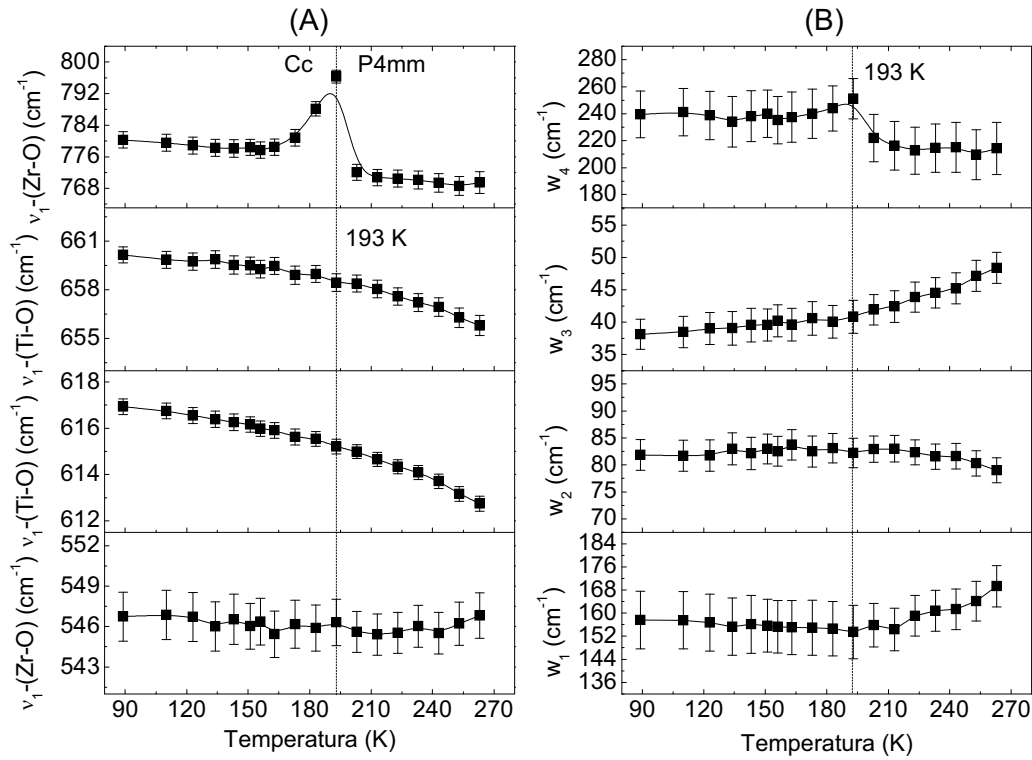


Figura 39 – (A) comportamentos dos modos de infravermelho ν_1 -stretching para o PZT50 em função da temperatura. (B) comportamento da largura a meia altura w_1, w_2, w_3 e w_4 em função da temperatura para o PZT50.

Os modos ν_1 -(Ti-O) ajustados com a equação (101) por mínimos quadrados são ilustrados na Figura 40. Os valores calculados para C_1 e C_2 para os modos ν_1 -(Ti-O) iniciando em 617 e 660 cm^{-1} são $\bar{\nu}(T) = \sqrt{381471.89 - 0.08292T^2}$ e $\bar{\nu}(T) = \sqrt{436920.83 - 0.09218T^2}$, respectivamente. O ajuste satisfatório das curvas ao longo de todo o intervalo de temperatura demonstra que os modos são insensíveis a transição de fase monoclinica $\rightarrow$ tetragonal.

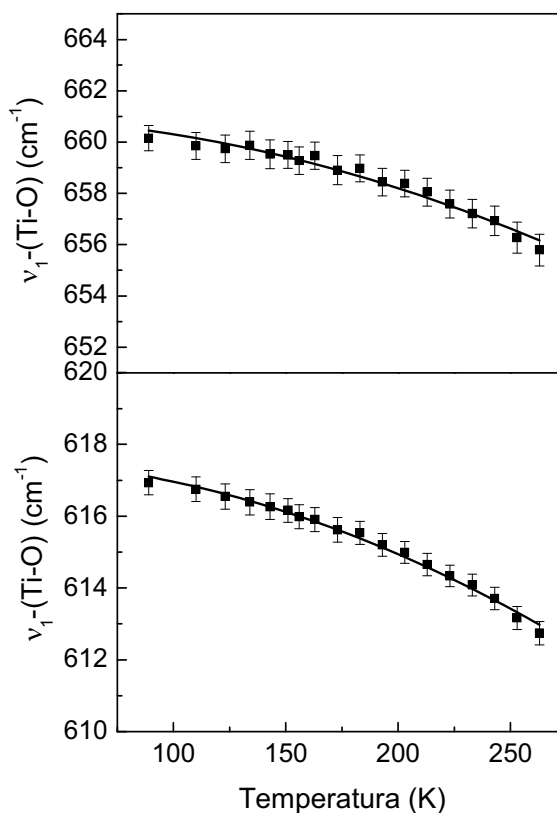


Figura 40 – Ajuste dos modos stretching ν_1 -(Ti-O) considerando um oscilador não-harmônico.

O modo de mais alta frequência ν_1 -(Zr-O) no PZT50 sofre um decréscimo de 780 cm^{-1} para 778 cm^{-1} quando a amostra é aquecida de 89 K para 156 K. Após a temperatura de 156 K este modo apresenta um comportamento anômalo com um máximo em 796 cm^{-1} para 193 K, e volta a apresentar um decréscimo da frequência no intervalo de temperatura de 203 e 263 K. A singularidade observada neste modo pode ser associada a uma transição de fase estrutural, isto porque quando o material sofre uma transição de fase ocorrem distorções na célula unitária e conseqüentemente alterações na distância entre os átomos, fazendo com que os modos vibracionais sofram uma significativa alteração na sua frequência de vibração. A anomalia observada pode ser associada a uma transição de fase, e com suporte nos resultados da literatura^{50,51,52,18} pode se dizer que a anomalia observada em 193 K para o modo ν_1 -(Zr-O) de mais alta frequência é uma transição da fase monoclinica (*Cc*) para a fase tetragonal (*P4mm*).

O comportamento da largura a meia altura em função da temperatura, ilustrado na Figura 39B, mostra que para W_4 uma singularidade é também observada em 193 K evidenciando desta forma a transição de fase monoclinica (*Cc*) $\rightarrow$ tetragonal (*P4mm*). A

largura a meia altura W_4 está associado ao modo ν_1 -(Zr-O) de mais alta frequência e reflete o comportamento observado para este modo. Para W_1 , W_2 e W_3 não é observado claramente qualquer indício de transição de fase, embora essas larguras exibam uma inflexão no seu comportamento próximo a 193 K. As barras de erros associadas não permitem inferir que uma transição de fase é evidenciada por essas larguras.

Para o PZT50 a transição de fase só é observada no modo ν_1 -(Zr-O) de alta frequência, enquanto os modos ν_1 -(Ti-O) sofrem um decréscimo na frequência de vibração com o acréscimo da temperatura, mas não evidencia nenhuma transição de fase. Esta diferença é possivelmente devido à estabilidade da sub-rede do PbTiO_3 na fase monoclinica do sistema PZT, como pode ser observado na Figura 40. Para compreendermos a transição de fase no sistema PZT é necessário considerar o comportamento de cada constituinte da solução sólida (PbTiO_3 e PbZrO_3) em função da temperatura. Na temperatura ambiente o PbZrO_3 apresenta uma estrutura ortorrômbica, enquanto o PbTiO_3 possui uma estrutura tetragonal. Como a estrutura ortorrômbica possui menor simetria do que a tetragonal, as bandas observadas no PbZrO_3 estão mais separadas (ver Figura 35C) do que as bandas do PbTiO_3 (ver Figura 35B). Em uma transição de uma estrutura de baixa simetria para uma de alta simetria, a banda de mais alta frequência do PbZrO_3 sofre uma mudança para baixas frequências, enquanto as bandas do PbTiO_3 apenas se superpõem. Este comportamento também é aguardado na solução sólida de PZT e por essa razão a transição de fase no PZT50 é evidenciada no modo de mais alta frequência referente à vibração do octaedro ZrO_6 . É esperado também que com o aumento da porcentagem de Zr a estabilidade da sub-rede do PbTiO_3 na estrutura do PZT seja afetada e, conseqüentemente, as transições de fase de baixa simetria para alta simetria passam a ser mais evidentes nos modos do ν_1 -(Ti-O).

Para o PZT48 diversos ajustes por mínimo quadrado foram realizados no intervalo de temperaturas de 103 a 393 K. A Figura 41 ilustra o comportamento dos quatro modos *stretching* (ν_1) (Figura 41A) e as larguras a meia altura W_i (Figura 41B) em função da temperatura. Estes parâmetros são apresentados com suas barras de erros associadas, que foram determinadas com base nos valores de χ^2 . Na Figura 41A os três modos de mais baixa frequência inicialmente localizados em 558, 618 e 647 cm^{-1} em 103 K, apresentam um decréscimo com o acréscimo da temperatura exibindo uma diferente taxa de decréscimo após 263 K. O modo ν_1 -(Zr-O) iniciando em 761 cm^{-1} em 103 K apresenta um comportamento complexo com o acréscimo da temperatura durante todo o intervalo de temperatura estudado. Para este modo é observada uma anomalia em 203 K que coincide com um pico de máximo

na mesma temperatura para o modo de mais baixa frequência ν_1 -(Zr-O). Com o acréscimo da temperatura, outra anomalia é observada em 263 K coincidindo com a inflexão dos três modos de menor frequência.

Para elucidar o comportamento dos modos ν_1 em função da temperatura, as larguras na metade da altura, W_i , foram estudadas e a Figura 41B apresenta sua evolução com o acréscimo da temperatura. Como pode se observar nesta figura W_2 e W_3 , associadas ao modo ν_1 -(Ti-O), exibem um ligeiro acréscimo em todo o intervalo de temperatura investigado. W_2 apresenta duas discretas anomalias em 193 e 263 K, enquanto para W_3 estas anomalias são quase imperceptíveis. Para as larguras a meia altura W_1 e W_4 , referentes aos modos ν_1 -(Zr-O), a anomalia em 193 e 263 K é claramente evidenciada.

O complexo comportamento do modo ν_1 -(Zr-O) de mais alta frequência pode ser explicado se considerarmos que para esta composição ocorre uma coexistência de fase onde a competição entre as duas fases induz o comportamento observado. De fato, muitos trabalhos identificaram uma extensa região de coexistência para o $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$, onde tanto há coexistência de fases tetragonal ($P4mm$) com monoclinica (Cm) quanto a coexistência das duas fases monoclinicas ($Cc+Cm$) persistindo até 10 K.^{69,20,21}

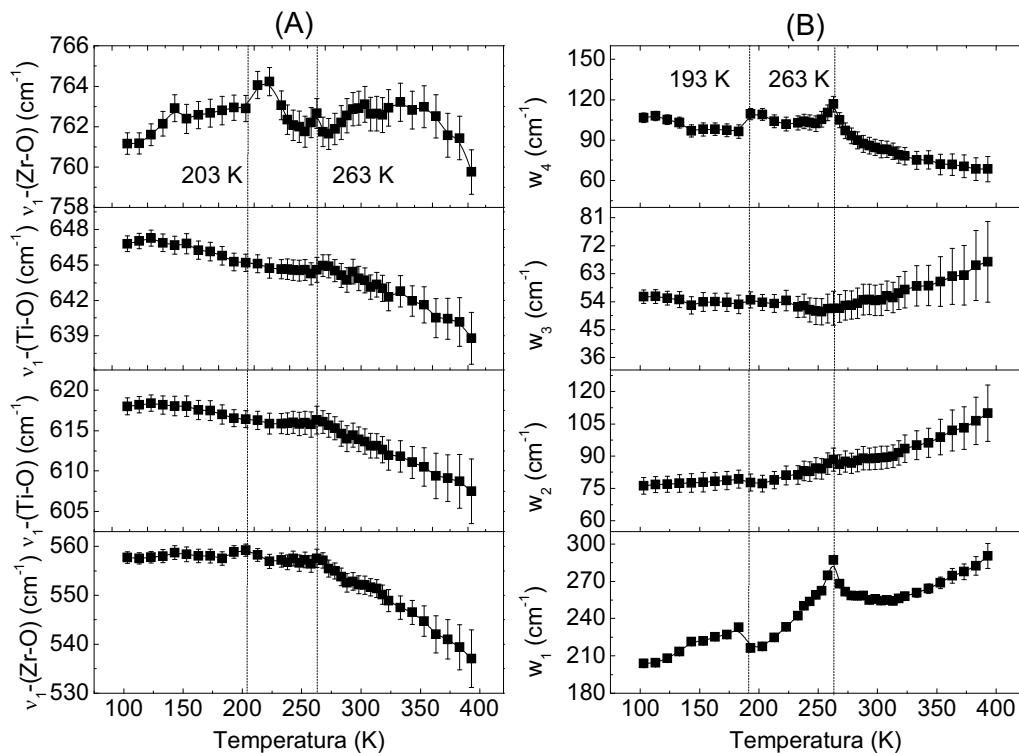


Figura 41 - (A) comportamentos dos modos de infravermelho ν_1 -stretching para o PZT48 em função da temperatura. (B) comportamento da largura a meia altura W_1 , W_2 , W_3 e W_4 em função da temperatura para o PZT48.

Desta forma os resultados dos modos ν_1 -*stretching* e das larguras a meia altura W_i sugere uma transição de fase monoclinica (Cc) + monoclinica (Cm) $\rightarrow$ monoclinica (Cm) + tetragonal ($P4mm$) $\rightarrow$ tetragonal ($P4mm$) nas temperaturas de 193 e 263 K, respectivamente. O resultado obtido no PZT48 concorda com os resultados obtidos por outros autores,^{19,95} a não ser no fato das temperaturas de transição observada ser diferentes: $Cc + Cm \rightarrow Cm + P4mm$ (observada em 193 K) e $Cm + P4mm \rightarrow P4mm$ (observada em 263 K), enquanto em outros trabalhos, a temperatura de transição foi 210 e 305 K respectivamente.^{19,95} As divergências observadas nas temperaturas de transição de fases também podem ser atribuídas ao fato da extensa região de coexistência de fases encontradas para o PZT48 sendo também um indicativo de uma transição de primeira ordem, onde tanto uma descontinuidade nos parâmetros de rede quanto uma histerese térmica é exibida.^{96,97}

Diferentemente do que ocorre no PZT50 onde somente o modo ν_1 -(Zr-O) de alta frequência é sensível a transição de fase, no PZT48 a transição da fase $Cm + P4mm \rightarrow P4mm$ é evidenciada pelos modos ν_1 -(Zr-O) e ν_1 -(Ti-O), enquanto as larguras a meia altura evidenciam todas as transições existentes no PZT48.

A caracterização da cerâmica PZT47 foi realizada no intervalo de temperatura de 98 a 250 K. Ajustes por mínimos quadrados foram realizados individualmente para cada espectro de infravermelho dentro do intervalo de temperatura estudado. Os resultados obtidos por meio dos ajustes são ilustrados na Figura 42, onde temos na Figura 42A o comportamento dos modos ν_1 -(Zr-O) e ν_1 -(Ti-O) em função da temperatura e, na Figura 42B, a evolução das larguras a meia altura W_i em função da temperatura.

Na Figura 42A os modos vibracionais referentes ao Zr-O e Ti-O no octaedro BO_6 exibem um comportamento decrescente com o acréscimo da temperatura, como previsto pela teoria, em todo o intervalo de temperatura estudado. Entretanto, pode se observar distintas mudanças na taxa de decréscimo dos modos em torno de 250, 331 e 389 K.

As larguras a meia altura W_i apresentaram um comportamento crescente com o acréscimo da temperatura como pode ser visto na Figura 42B. No entanto, na temperatura de 331 K é possível notar uma pequena singularidade ocorrendo para as larguras W_1 , W_2 e W_3 . Para a largura W_3 observa-se ainda uma anomalia em 389 K. Diferentemente do que ocorre para o PZT48 e PZT50 as larguras a meia altura para o PZT47 não apresentam grandes variações de seus valores. A explicação pode ser associada às condições de simetria e proporção de fases na região de coexistência.

As anomalias observadas no comportamento dos modos ν_1 -*stretching* e nas larguras a meia altura W_i são associadas a transições de fase no PZT47. Embora essas anomalias no comportamento dos modos com a temperatura sejam muito sutis elas ficam evidenciadas a partir da derivada $d\nu/dT$ ilustrada na Figura 43.

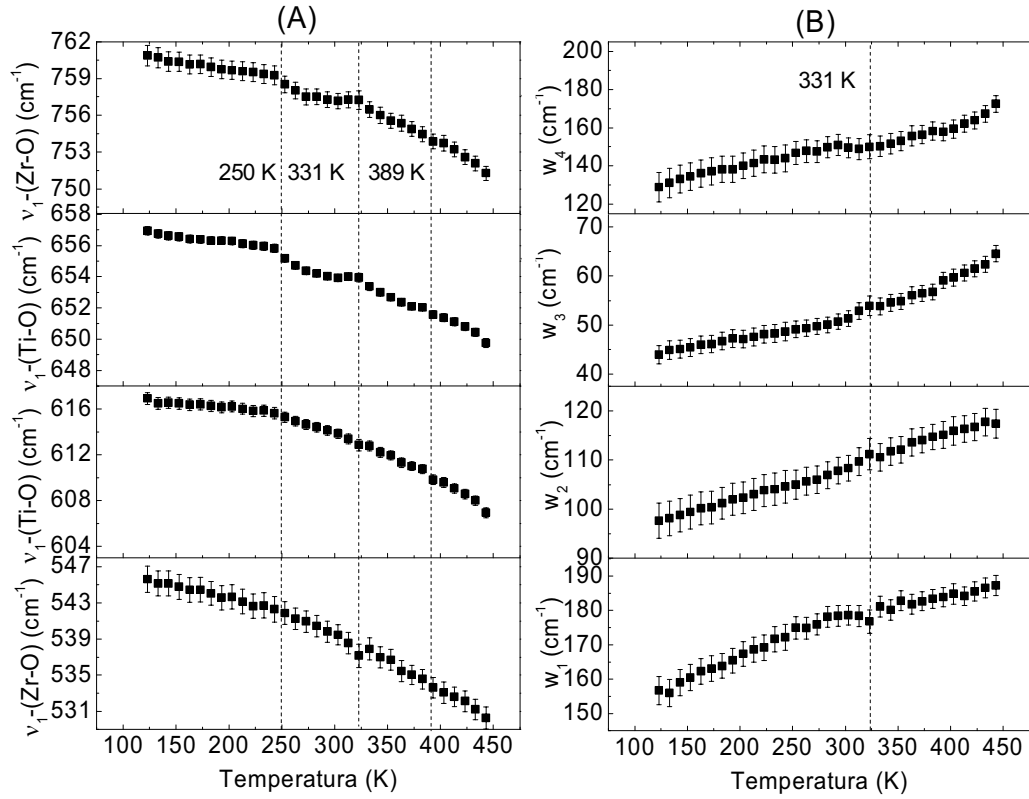


Figura 42 - (A) comportamentos dos modos de infravermelho ν_1 -*stretching* para o PZT47 em função da temperatura. (B) comportamento da largura a meia altura W_1 , W_2 , W_3 e W_4 em função da temperatura para o PZT47.

Com o auxílio dos resultados obtidos da Figura 43 e com suporte na literatura^{50,51,52,18} pode se dizer que a primeira descontinuidade em 250 K é referente a uma transição de fase *monoclínica* (Cc) $\rightarrow$ *monoclínica* (Cm); a segunda descontinuidade em 331 K representa uma transição de fases *monoclínica* (Cm) $\rightarrow$ *monoclínica* (Cm) + *Tetragonal* ($P4mm$); e em 389 K têm-se uma transição de fases *monoclínica* (Cm) + *tetragonal* ($P4mm$) $\rightarrow$ *tetragonal* ($P4mm$).

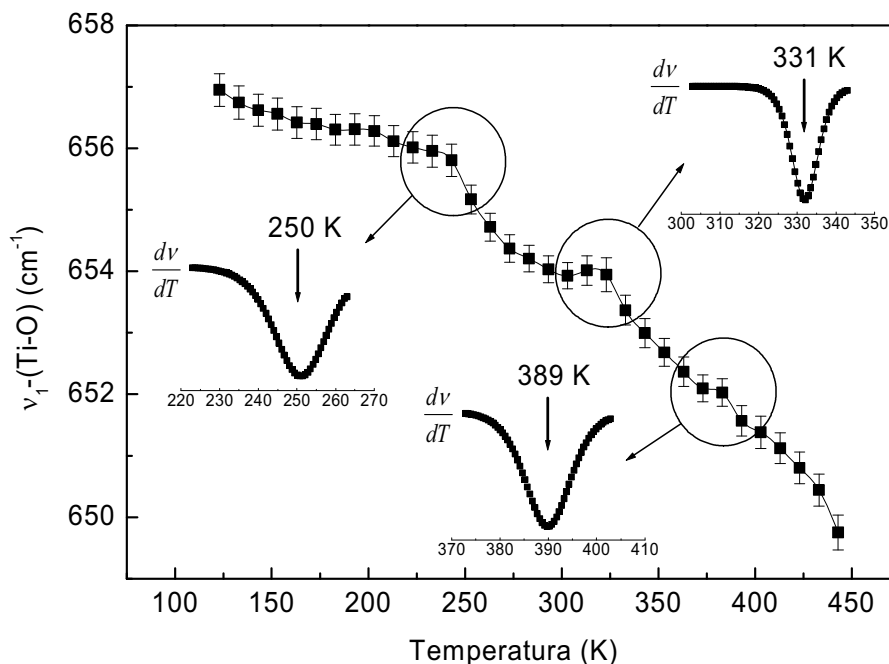


Figura 43 - Detalhe sobre o comportamento do modo vibracional ν_1 -(Ti-O) para o PZT47, em função da temperatura.

As propostas de transições de fase para o PZT dentro do CFM podem ser atestadas compreendendo as possíveis simetrias para o octaedro BO_6 . Para altas temperaturas o PZT apresenta uma fase cúbica $Pm\bar{3}m$ (O_h) com espécimes F_{1u} onde uma banda vibracional triplamente degenerada é esperada, uma vez que há três eixos equivalentes na rede cúbica ($a=b=c$). Quando a fase cúbica se transforma em uma fase tetragonal com grupo espacial $P4mm$, aparece as espécies $E-A_1$ e a tripla degenerescência é removida. Conseqüentemente, uma dupla banda é esperada. A transição da fase tetragonal para monoclinica, com grupo espacial Cm , faz com que as espécies $E-A_1$ se transformem em $2A'-A''$ e novamente é aguardado uma dupla banda na fase monoclinica. Ao se baixar ainda mais a temperatura uma transição para fase monoclinica Cc ocorre, e analogamente a fase monoclinica Cm as espécies $2A'-A''$ são exibidas e uma dupla banda parcialmente degenerada é esperada. No entanto para o PZT48 e PZT47 há regiões onde duas fases diferentes coexistem. Assim para uma coexistência de fases monoclinica (Cm) com tetragonal ($P4mm$) se tem que as bandas apresentam frequências muito próximas, desta forma se supõem uma dupla degenerescência ocorrendo na estrutura das bandas. Para uma coexistência das fases monoclinica (Cm) com monoclinica (Cc) se tem que ambas as fases apresentam espécies $2A'-A''$ portanto, teoricamente deveria haver quatro modos vibracionais para cada fase (totalizando oito lorentzianas). Contudo, as vibrações referentes a essas espécies são indistinguíveis do ponto

de vista no infravermelho e novamente uma dupla degenerescência ocorre. Sob estas considerações o uso de quatro lorentzianas para o estudo do PZT dentro do CFM é satisfatório.

Com base no comportamento dos modos ν_1 -*stretching* frente a uma transição de fase estrutural, podem-se fazer algumas considerações sobre o comportamento do fator tetragonalidade c/a dentro do contorno de fase morfotrópico do PZT. Utilizando a espectroscopia no infravermelho não é possível determinar os valores de parâmetro de rede, contudo, pode-se inferir se um dado parâmetro de rede está aumentando ou diminuindo seu valor quando ocorre uma transição de fase estrutural. No PZT o modo ν_1 -*stretching* se refere às vibrações contidas ao longo do eixo c . Os modos *stretching* podem ser considerados como osciladores, onde sua frequência de vibração depende do inverso da separação atômica. Quando a frequência de um modo do infravermelho apresenta um decréscimo é um indicio de que a distância interatômica aumentou. No caso do PZT a redução da frequência de vibração dos modos ν_1 -*stretching* indica um aumento no parâmetro de rede c . As amostras PZT50, PZT48 e PZT47 ao sofrerem uma transição, de uma fase de baixa simetria para uma fase de alta simetria, exibiram uma redução no valor da frequência vibracional nos modos em que a transição de fase foi evidenciada. Isto implica que o parâmetro de rede c está aumentando com o acréscimo de temperatura. Como dentro do CFM o PZT apresenta uma fase monoclinica do tipo MA com $c > a$ e b , ou tetragonal com $a = b < c$ pode se afirmar que o fator tetragonalidade c/a dentro do CFM está aumentando com o acréscimo da temperatura. Esta análise esta em acordo com os resultados de difração de raios X obtidos por outros autores.^{18,25}

Além das composições de PZT dentro do CFM, neste trabalho também foi estudada uma composição de PZT fora do contorno de fases morfotrópico. A amostra PZT14 foi estudada por espectroscopia no infravermelho no intervalo de temperatura de 310 a 437 K. Ajuste por mínimos quadrados, supondo quatro lorentzianas, foi realizado para cada espectro no infravermelho para determinar as contribuições individuais de cada modo. O comportamento em função da temperatura para os modos ν_1 -(Zr-O) e ν_1 -(Ti-O) são ilustrados na Figura 44A e, na Figura 44B, é exibido a evolução das larguras a meia altura W_i .

Na Figura 44A, o modo vibracional ν_1 -(Zr-O) inicialmente em 488 cm^{-1} e o modo ν_1 -(Ti-O) iniciando a 585 cm^{-1} em 310 K não apresentam alteração significativa em sua frequência com o aumento da temperatura até 383 K. Entretanto, o modo ν_1 -(Zr-O) começando em 634 cm^{-1} e o modo ν_1 -(Ti-O) iniciando a 555 cm^{-1} em 310 K sofrem um

decréscimo na frequência de vibração com o acréscimo da temperatura até 383 K. Após esta temperatura todos os modos experimentam um súbito acréscimo em suas frequências.

Para as larguras a meias alturas ilustradas na Figura 44B também é possível notar descontinuidades em seu comportamento na temperatura de 383 K. As larguras W_2 , W_3 e W_4 apresentaram um decréscimo, enquanto para W_1 foi observado um acréscimo na largura a meia altura.

As singularidades observadas em 383 K para todos os modos e larguras a meia altura do PZT14 pode ser associada a uma transição de fase estrutural. Com os recentes trabalhos publicados defendendo a substituição das fases $R3m$ e $R3c$ pelas fases Cm e Cc respectivamente, a questão é definir que transição de fase esta sendo observada na amostra PZT14.

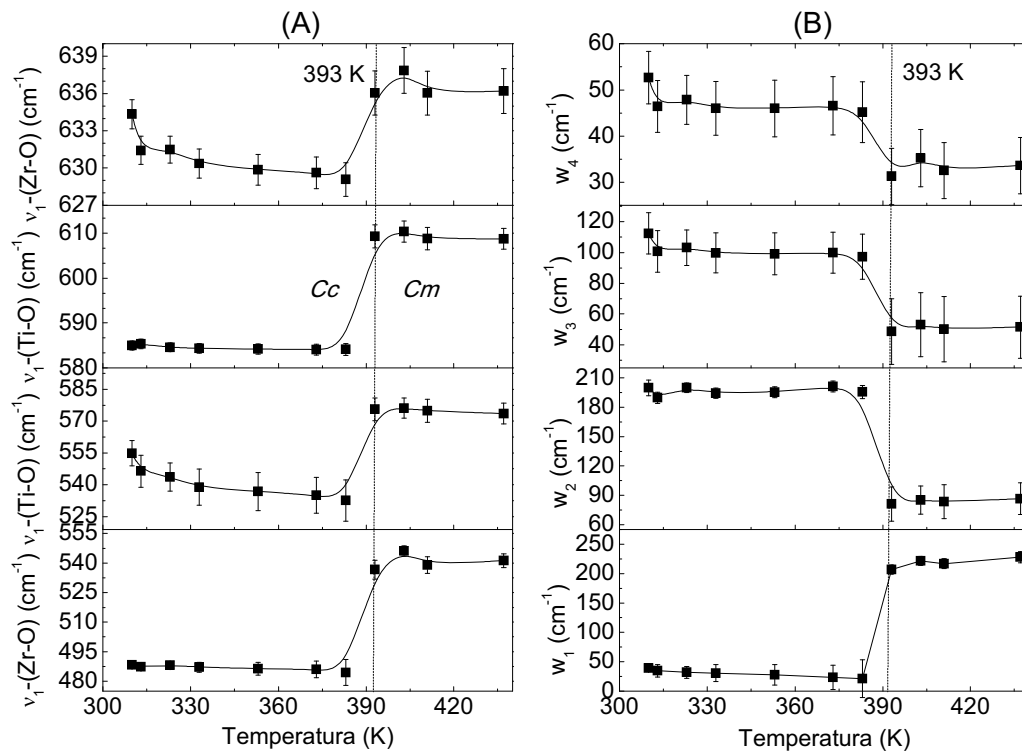


Figura 44- (A) comportamentos dos modos de infravermelho ν_1 -stretching para o PZT14 em função da temperatura. (B) comportamento da largura a meia altura W_1 , W_2 , W_3 e W_4 em função da temperatura.

Para esclarecermos que tipo fases existem no intervalo de temperatura estudado para o $\text{PbZr}_{0,86}\text{Ti}_{0,14}\text{O}_3$ uma abordagem sobre a representação de grupo se faz necessária. Tanto a fase $R3m$ quanto a $R3c$ apresentam espécimes $E-A_1$ duplamente degeneradas, enquanto as fases monoclinicas Cm e Cc possuem espécimes $2A'-A''$, apresentando também uma dupla degenerescência. Portanto, para ambas as suposições de existências de fase tornam válido o ajuste realizado supondo quatro lorentzianas na amostra em questão. Para a técnica de

espectroscopia no infravermelho é impossível separar as vibrações de cada octaedro dentro de uma super-célula na fase antiferrodistorção, isto porque se isolarmos metade de uma super-célula e aplicarmos uma operação de inversão as meias células passam a ser idênticas. Desta maneira o fato dos octaedros em uma fase antiferrodistorção serem rotacionados em direções horárias e anti-horárias não afetará como serão observado no infravermelho. No entanto o fato descrito anteriormente não implica que uma transição de fase antiferrodistorção para uma fase ferroelétrica não possa ser observada pela técnica de espectroscopia no infravermelho, já que ao ocorrer uma transição de fase os parâmetros de rede sofrem uma abrupta alteração afetando a ligação dos átomos e conseqüentemente a frequência do modo vibracional.

Agora para se conhecer quais as fases envolvidas na transição observada para o PZT14 em 383 K, as vibrações *stretching* relativas ao octaedro BO_6 na estrutura ABO_3 serão tratadas como osciladores vibrando ao longo do eixo c . Como a frequência de vibração depende inversamente das distâncias dos átomos ao longo do eixo c , um acréscimo ou decréscimo na frequência dos modos indicará uma redução ou aumento das distâncias entre os átomos. Agora passemos a analisar o comportamento da frequência na transição de fase supondo as duas seqüências de transição sugeridas:

Transição $R3c \rightarrow R3m$

Em uma transição de fase de baixa simetria para uma de mais alta simetria é esperado um aumento no volume do material. Para uma fase romboédrica temos que os comprimentos dos eixos e os ângulos entre eles são todos iguais $a=b=c$ e $\alpha=\beta=\gamma < 60^\circ \neq 90^\circ$. Desta maneira, em uma transição de fase $R3c$ para $R3m$ implica que os parâmetros a , b e c sofreram aumentos idênticos. O aumento do eixo c , que é o que interessa no caso, implica em uma redução da frequência vibracional após a transição de fase. Contudo, os resultados ilustrados na Figura 44A não concordam com esta suposição de transição.

Transição $Cc \rightarrow Cm$

Supondo uma transição entre as fases monoclinicas também é aguardado um aumento no volume da célula unitária após a transição de fase estrutural. Porém as fases monoclinicas apresentam todos os comprimentos de seus eixos diferentes $a \neq b \neq c$ apresentando ângulos $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$. Assim, durante uma transição de fase Cc para Cm o parâmetro de rede c pode apresentar um decréscimo em seu valor e os parâmetros de rede a e b podem sofrer um acréscimo para que o volume da célula unitária continue aumentando. A possibilidade de um decréscimo no parâmetro de rede c implica em um aumento da frequência dos modos. Esta

situação concorda com os resultados observados em todos os modos vibracionais do PZT14 (Figura 44A).

De fato, a proposta de uma transição de fase $Cc \rightarrow Cm$ é a mais coerente e a hipótese de um decréscimo no parâmetro de rede c é concordante com os resultados de difração de raios X de Singh.²⁵ Assim a transição de fase observada no PZT14 em 383 K deve ser uma transição de fase monoclinica (Cc) $\rightarrow$ para monoclinica (Cm).

Finalmente os resultados obtidos para o PZT nesta Tese pode ser adicionado ao diagrama de fases. Na Figura 45 é apresentado o diagrama de fases para o sistema PZT, comparando os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho com o de outros autores, a linha em cinza indica a região de contorno de fase morfotrópico e a região em hachurado indica o intervalo de temperatura em que a fase Cc é estável. Na Figura 46 é apresentado o diagrama de fase proposto do sistema PZT com destaque para a região de contorno de fase morfotrópico.

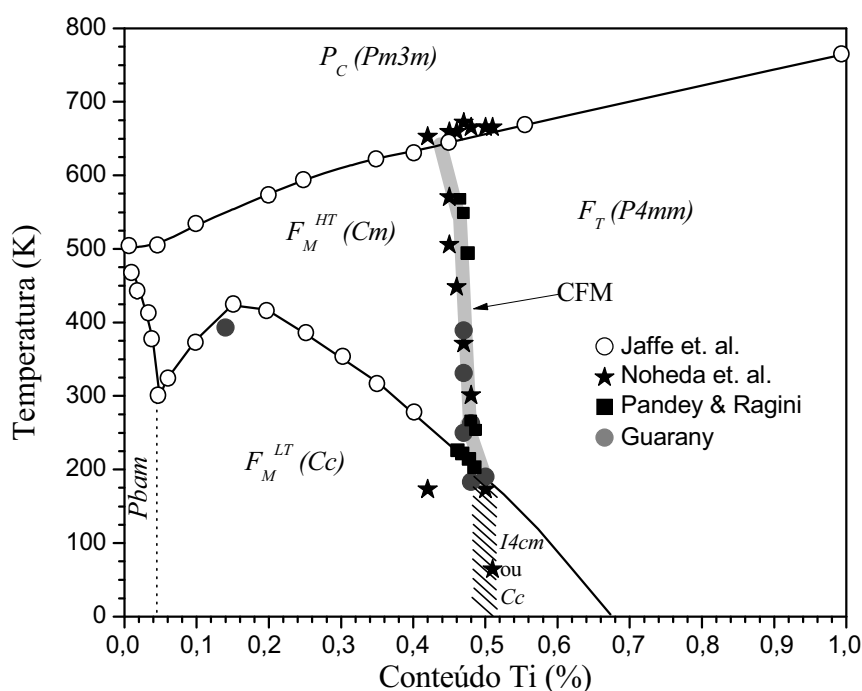


Figura 45 – Diagrama de fases completo para o PZT comparando os resultados obtidos da literatura^{5,53,40} com os resultados obtidos no presente trabalho. O círculo fechado cinza representa os dados obtidos por espectroscopia no infravermelho.

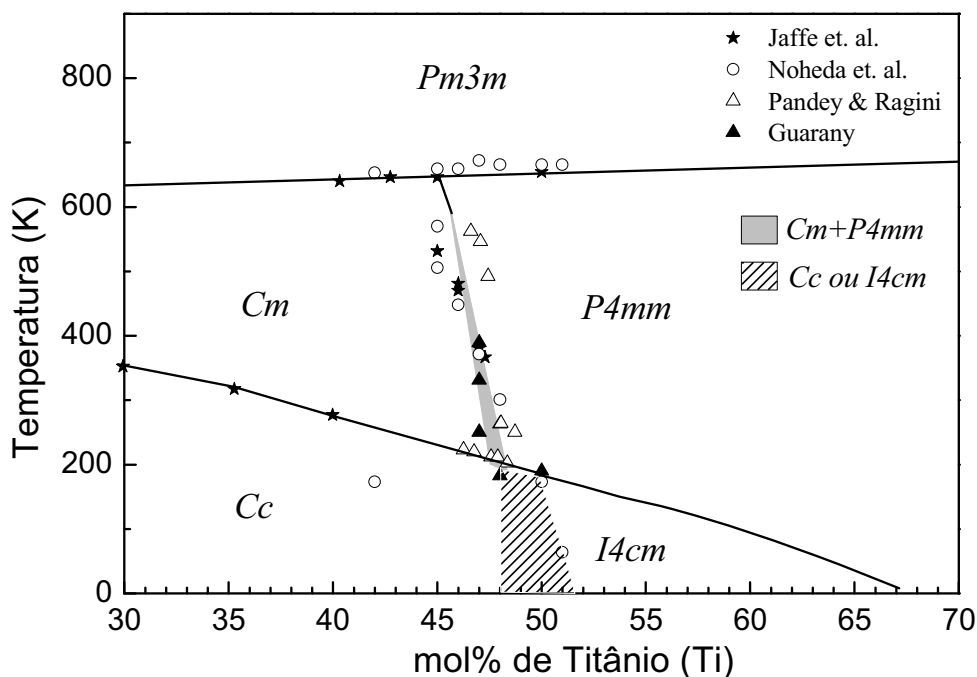


Figura 46 – Proposta de diagrama de fases do PZT com destaque para a região de contorno de fase morfotrópico.

Nos diagramas de fases das Figura 45 e Figura 46 a região com $0,52 < x < 0,67$ apresentam um novo grupo espacial que não foi confirmado experimentalmente e foi previsto por meio de cálculos sobre a aproximação de um cristal virtual por Kornev.⁷²

9.1.2. Sistema PMN-PT

No presente estudo um monocristal de $0,65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$ (PMN-35PT) crescido pelo método *Bridgman*⁹³ foi utilizado para investigação de transição de fase estrutural utilizando espectroscopia no infravermelho. Espectros de infravermelho foram registrados na região de 400 a 1000 cm^{-1} em um intervalo de temperatura de 100 a 470 K.

Diversos espectros de absorbância para temperaturas selecionadas são ilustrados na Figura 47 para o intervalo de frequência de 400 a 900 cm^{-1} . Neste intervalo de frequência, uma banda larga é observada para cada espectro de 472 a 870 cm^{-1} . Esta banda está associada aos modos vibracionais *stretching* $\nu_1(\text{Nb-O})$, $\nu_1(\text{Ti-O})$ e $\nu_1(\text{Mg-O})$ na estrutura do PMN-35PT. Como podem ser observadas essas curvas apresentam uma ligeira mudança em seu perfil com o acréscimo da temperatura. Estas discretas mudanças em função da temperatura podem ser atribuídas as transições de fases envolvidas neste sistema, associadas a distorções no octaedro BO_6 . Comportamento similar também foi observado na composição com $x = 0,29$ por outros autores.⁹⁸

As sutis mudanças no perfil dos espectros de infravermelho foram resolvidas em detalhes a partir do ajuste de mínimos quadrados, similar ao realizado nas amostras de PZT. No entanto, a solução sólida de PMN-PT apresenta um componente a mais do que a solução sólida de PZT. Por essa razão algumas considerações e estudos a respeito da quantidade de modos esperados devem ser feitas.

Sob o ponto de vista da representação de grupo, as possíveis transições de fase propostas podem ser atestadas entendendo as possíveis simetrias envolvendo o octaedro BO_6 na estrutura ABO_3 . Em uma fase cúbica, com grupo espacial $Pm3m$ (O_h) e espécies F_{1u} , uma banda triplamente degenerada é aguardada, uma vez que na fase cúbica os eixos a, b e c são idênticos. Quando o PMN-PT passa para uma fase tetragonal, com grupo espacial $P4mm$ (C_{4v}) e espécies $E - A_1$, a tripla degenerescência é parcialmente removida, conseqüentemente uma dupla banda é esperada na fase tetragonal. Quando uma transição de fase ocorre da fase tetragonal para fase monoclinica, grupo espacial Pm (C_2), as espécies se transformam de $E - A_1$ para $2A' - A''$. Desta forma, duas bandas parcialmente degeneradas são esperadas na fase monoclinica. Contudo há de se considerar uma possível coexistência de fase monoclinica e tetragonal no sistema PMN-PT. Em uma situação de coexistência as espécies $E - A_1$ e $2A' - A''$ estariam coexistindo dentro do mesmo intervalo de temperatura. Contudo, a ocorrência destas bandas são em frequências muito próximas levando a um estado não degenerado incipiente. Assim, em uma região de coexistência também é esperado uma dupla banda. No PMN-PT existe os octaedros de NbO_6 , TiO_6 , e MgO_6 , cada qual com uma expectativa de uma dupla banda para as fases monoclinica e tetragonal. Como temos três octaedros distintos cada qual com uma estrutura de duas bandas são aguardadas teoricamente seis modos vibracionais para o PMN-PT. Porém é conhecido que em espectroscopia em infravermelho nem sempre o número de vibrações teóricas prevista é observado (ver Apêndice A), por essa razão os ajustes dos espectros foram conduzidos levando em consideração possíveis degenerescências dos modos.

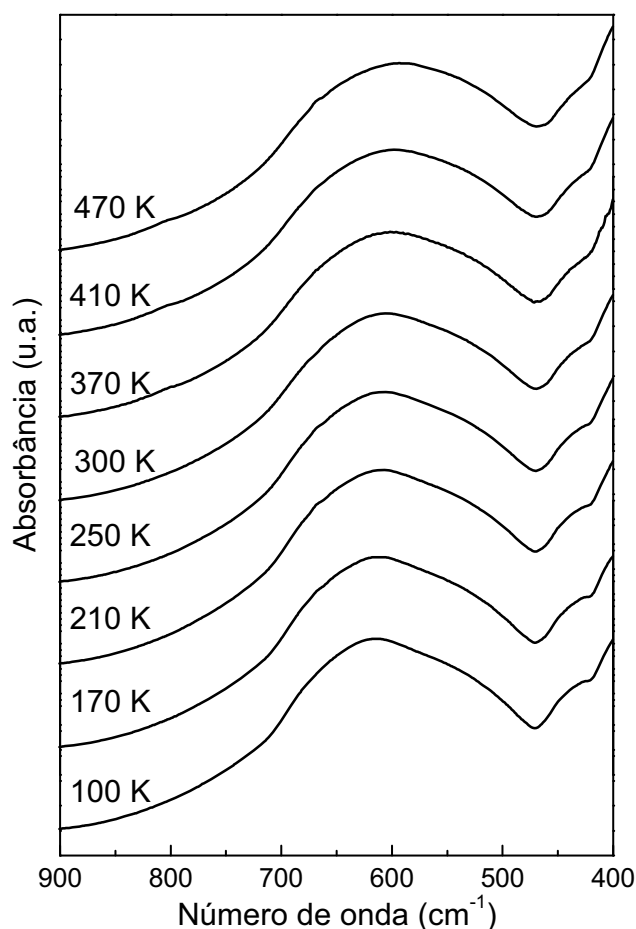


Figura 47 - Espectros de absorção no infravermelho para o cristal PMN-35PT realizados no intervalo de temperatura de 100 a 470 K.

Ajustes iniciais nos espectros de infravermelho foram realizados atribuindo seis e cinco lorentzianas. Estes ajustes preliminares revelaram que alguns modos se superpunham e apresentavam áreas muito pequenas, indicativos da ocorrência de estruturas de bandas degeneradas. Sob estas considerações as bandas de absorção no infravermelho do PMN-PT foram representadas por quatro lorentzianas, como ilustra a Figura 48 para diferentes temperaturas. A Figura 48A ilustra quatro modos vibracionais ν_1 -*stretching* distintos a 100 K, que sofrem alterações à medida que a temperatura aumenta. O modo localizado inicialmente em 749 cm^{-1} na temperatura de 100 K apresenta uma redução em sua intensidade na temperatura de 420 K e sofre um deslocamento para a frequência de 804 cm^{-1} .

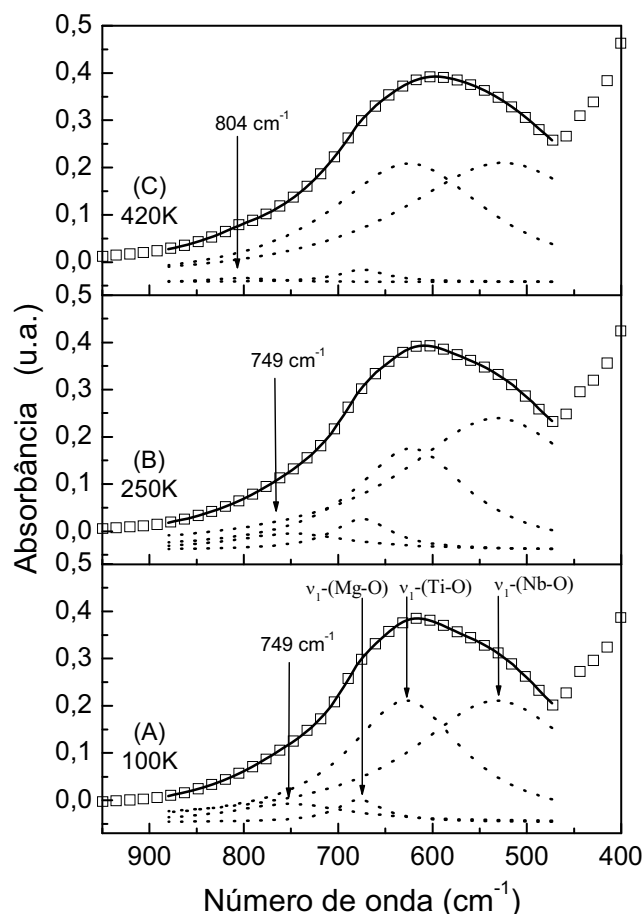


Figura 48 – Espectros de absorvância no infravermelho para o cristal PMN-35PT registrados a diferentes temperaturas mostrando os dados experimentais e as curvas de Lorentz ajustadas. Em (A) existem quatro modos distintos, em (B) todos os modos deslocaram em relação à posição inicial exceto o modo situado em 749 cm^{-1} e em (C) o modo situado em 804 cm^{-1} tende a desaparecer.

O comportamento dos modos vibracionais ν_1 -stretching em função da temperatura para um ajuste com quatro lorentzianas é exibido na Figura 49A. Nesta figura as barras de erros associadas foram determinadas com base nos valores de χ^2 . Como podem ser observados todos os modos são sensíveis as mudanças de temperatura. O modo ν_1 -(Nb-O) quase não sofre variações no comportamento até a temperatura de 380 K quando passa a exibir um acréscimo na frequência com um máximo de 542 cm^{-1} em 410 K e em seguida sofre um rápido decréscimo na frequência de vibração. Os modos ν_1 -(Ti-O) e ν_1 -(Mg-O) experimentam um decréscimo na frequência até a temperatura de 230 K, quando passam a exibir uma anomalia com um máximo na temperatura de 300 K. Após 300 K estes modos voltam a exibir um decréscimo com a temperatura até ser observada uma anomalia em 410 K. O modo de mais alta frequência inicialmente em 750 cm^{-1} na temperatura de 100 K não sofre variação de seu comportamento até 230 K quando passa a exibir um contínuo acréscimo e em 410 K apresenta uma descontinuidade. Para todas as frequências é possível notar uma

anomalia ocorrendo em 410 K. Esta anomalia pode ser associada a uma transição de fase tetragonal para cúbica.

O comportamento das áreas em função da temperatura ilustrado na Figura 49B também indica a transição de fase tetragonal $\rightarrow$ cúbica para todas as áreas. Para a área A_4 é possível notar ainda que com a transição para a fase cúbica, esta área tem seu valor reduzido à zero. Este comportamento era de se esperar uma vez que em uma estrutura de alta simetria todos os modos são degenerados.

Analisando as áreas A_3 e A_4 da Figura 49B, pode se notar que os valores destas áreas são muitos pequenos, quando comparados as áreas A_1 e A_2 . O comportamento do modo de mais alta frequência ν_1 na Figura 49B apresenta um acréscimo da frequência com o acréscimo da temperatura indo contra a previsão teórica que todos os modos devem apresentar um decréscimo com a temperatura. Além disso, o modo vibracional ν_1 -(Mg-O) está contido dentro do modo ν_1 -(Ti-O) como pode ser observado na Figura 48. As constatações desses fatos levam a crer na possibilidade que apenas três lorentzianas sejam suficientes para descrever os espectros de infravermelho.

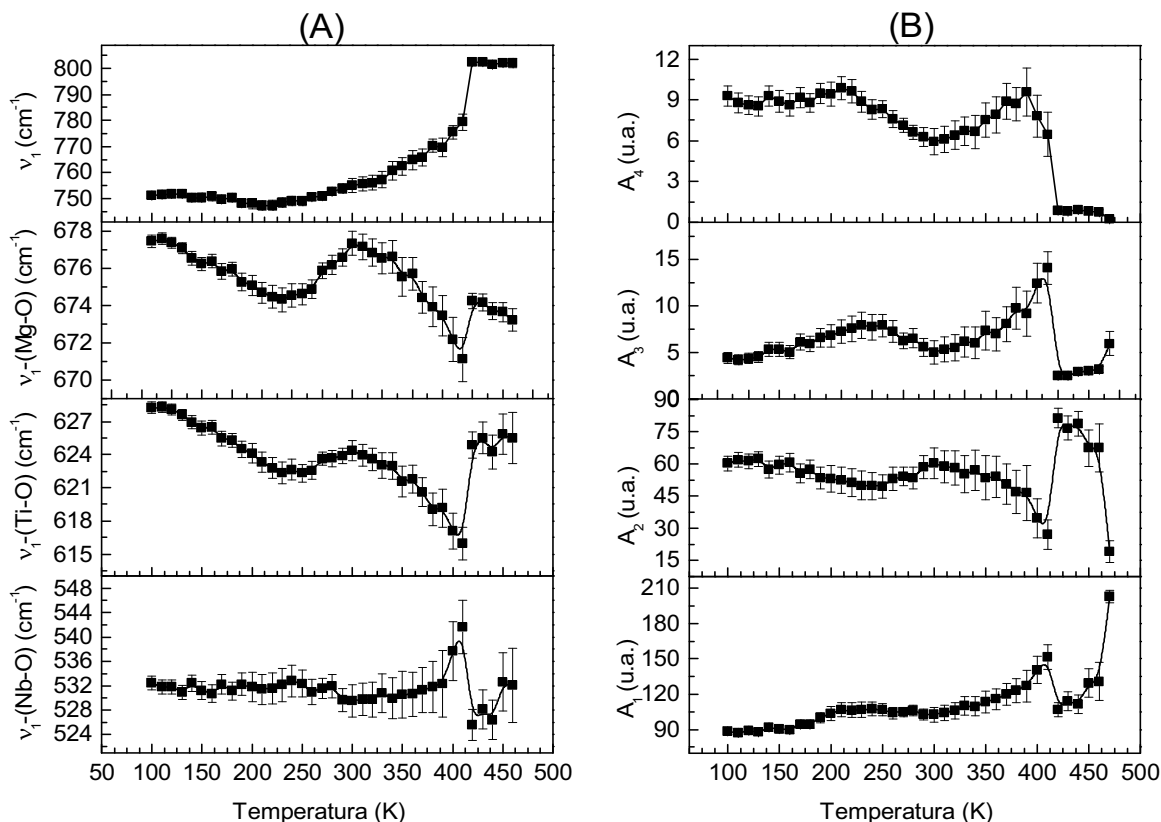


Figura 49–(A) Comportamento dos modos *stretching* ν_1 (Nb-O), ν_1 (Ti-O), ν_1 (Mg-O) e ν_1 para o PMN-35PT em função da temperatura. (B) Comportamento das áreas A_1 , A_2 , A_3 e A_4 das curvas ajustadas aos dados experimentais.

Sob estas considerações diversos ajustes por mínimos quadrados considerando três lorentzianas foram realizados nos espectros de infravermelho. Os comportamentos dos parâmetros, obtidos pelo ajuste dos espectros de infravermelho, em função da temperatura são ilustrados na Figura 50. Na Figura 50C é ilustrado os valores de χ^2 para os ajustes em cada temperatura, e como pode se notar pelos valores demonstrados o ajuste realizado com somente três lorentzianas descreve muito bem as curvas experimentais.

O comportamento dos modos vibracionais em função da temperatura é ilustrado na Figura 50A e pode se notar que todos os modos são sensíveis a mudanças com a temperatura. O modo ν_1 -(Mg-O) decresce de 677 cm^{-1} para 672 cm^{-1} no intervalo de temperatura de 100 a 470 K, mostrando duas distintas singularidades por volta de 250 K e 410 K. No mesmo intervalo de temperatura o modo ν_1 -(Ti-O) decresce de 628 cm^{-1} para 622 cm^{-1} , exibindo também duas anomalias por volta de 250 K e 410 K. No entanto, o modo ν_1 -(Nb-O) permanece praticamente inalterado por volta de 532 cm^{-1} no intervalo de temperatura de 100K até 280 K, quando uma ligeira mudança no modo ocorre. Neste modo é evidente também uma anomalia em 410 K. A análise das larguras a meia altura ilustradas na Figura 50B também evidenciam uma transição de fase por volta de 410 K. Assim, baseada nas discussões anteriores e com suporte de recentes trabalhos da literatura,^{17,63,99} é possível inferir que a seguinte transição de fase ocorre: monoclinica (*Pm*) $\rightarrow$ tetragonal (*P4mm*) $\rightarrow$ cúbica (*Pm3m*) para as temperaturas de 300 K e 410 K respectivamente.

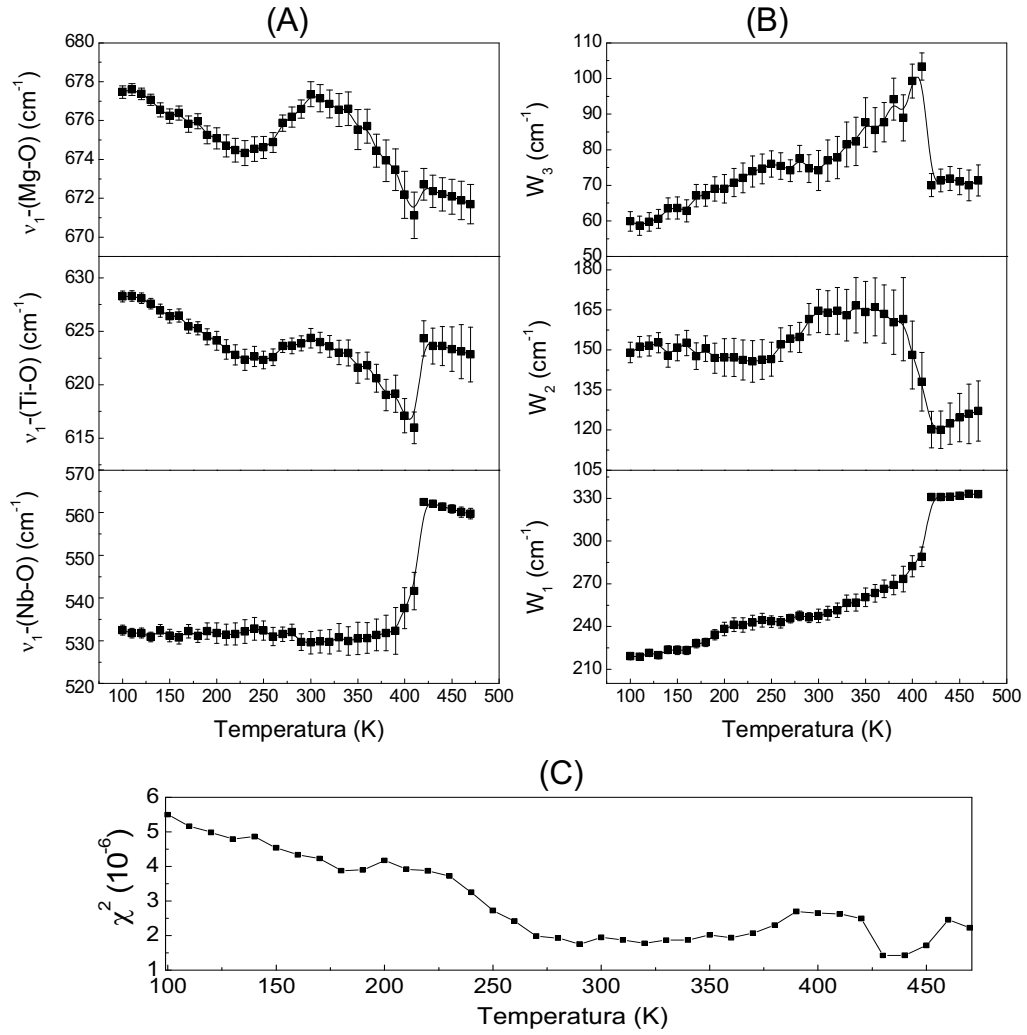


Figura 50 - (A) Comportamento dos modos vibracionais *stretching* $\nu_l(\text{Nb-O})$, $\nu_l(\text{Ti-O})$, $\nu_l(\text{Nb-O})$ para o cristal PMN-35PT em função da temperatura. (B) Comportamento das larguras a meia altura W_1 , W_2 , W_3 e W_4 em função da temperatura. (C) Evolução do χ^2 com a temperatura para o ajuste com somente três lorentzianas.

No entanto, a explicação para o comportamento anômalo que foi observado nos modos $\nu_l(\text{Ti-O})$, $\nu_l(\text{Nb-O})$ entre 230 K e 300 K pode ser encontrada se admitirmos que neste intervalo de temperatura uma coexistência entre as fases monoclinica e tetragonal está ocorrendo. O estudo descrito a seguir pode ajudar a esclarecer a suposição de coexistência de fase para o PMN-35PT.

Na Figura 51 é ilustrado em detalhes o comportamento dos modos $\nu_l(\text{Ti-O})$ e $\nu_l(\text{Mg-O})$ em função da temperatura. Nesta figura, os pontos representam os dados experimentais enquanto as linhas no intervalo de temperatura de 100 a 230 K e 300 a 400 K são ajustes realizados por mínimos quadrados considerando a equação (101). As constantes C_1 e C_2 foram calculadas obtendo: para o modo $\nu_l(\text{Mg-O})$ $\bar{\nu}_{Mg}^M(T) = \sqrt{460221,67 - 0,113T^2}$ e

$\bar{\nu}_{Mg}^T(T) = \sqrt{467876,74 - 0,0957T^2}$, para as fases monoclinica e tetragonal respectivamente.

Enquanto para o modo $\nu_l(\text{Ti-O})$ os valores obtidos foram $\bar{\nu}_{Ti}^M(T) = \sqrt{396894,90 - 0,188T^2}$

e $\bar{\nu}_{Ti}^T(T) = \sqrt{401436,87 - 0,122T^2}$ para as fases monoclinica e tetragonal respectivamente.

A seguir, considerando que a anomalia observada nestes modos vibracionais é resultado da coexistência das fases monoclinica e tetragonal, cada função teórica obtida acima foi extrapolada para o intervalo de temperatura onde é proposta uma região de coexistência, tal como é indicado pelas linhas pontilhadas da Figura 51. A diferença entre os modos das fases monoclinica e tetragonal ($\bar{\nu}_{Mg}^T - \bar{\nu}_{Mg}^M$, $\bar{\nu}_{Ti}^T - \bar{\nu}_{Ti}^M$) no intervalo de temperatura de interesse, fornece as linhas continuas no intervalo de temperatura de 230 a 300 K.

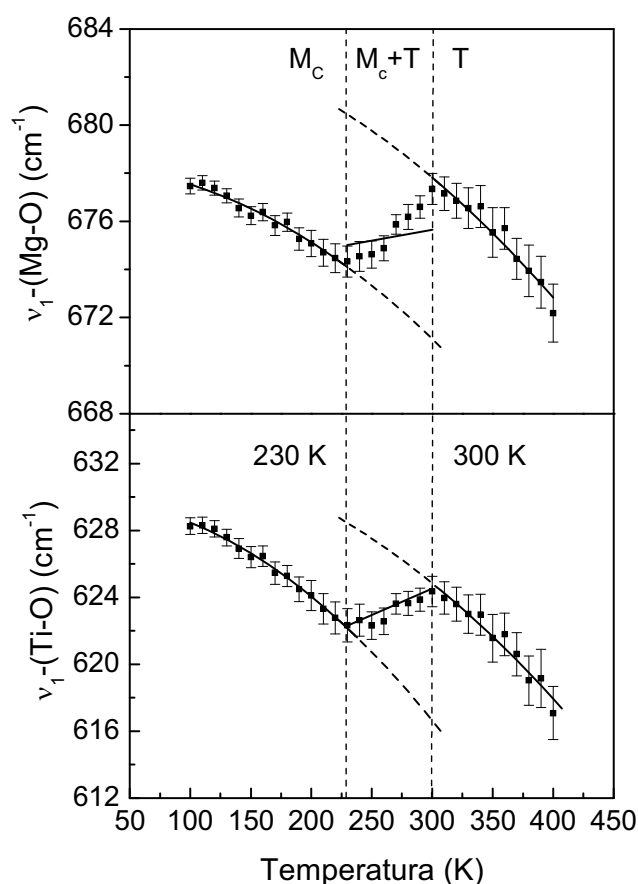


Figura 51 – Ajuste dos modos stretching $\nu_l(\text{Ti-O})$ e $\nu_l(\text{Mg-O})$ considerando o comportamento não linear com a temperatura.

Como pode ser visto na Figura 51, estes resultados estão em perfeito acordo com o modo $\nu_l(\text{Ti-O})$ e representam uma boa aproximação para o modo $\nu_l(\text{Mg-O})$. Desta forma o acréscimo da frequência de vibração com o acréscimo da temperatura pode ser adequadamente explicado com a consideração da coexistência de fases monoclinica (Pm) mais tetragonal ($P4mm$) no intervalo de temperatura de 230 K a 300 K. Desta forma, a

seguinte seqüência de transição de fase é exibida na Figura 51: monoclinica (Pm) $\rightarrow$ monoclinica (Pm) + tetragonal ($P4mm$) $\rightarrow$ tetragonal ($P4mm$).

A coexistência de fase observada neste trabalho concorda com a coexistência relatada por outros pesquisadores.^{17,62,63,71} Esta coexistência de fase pode ser compreendida com base na distorção da célula unitária monoclinica e tetragonal durante a transição de fase. Se a mudança no sistema for de uma fase de baixa simetria para uma fase de alta simetria, é aguardada uma ligeira mudança no modo *stretching*. Se a transição de fase se apresenta bem evidente, pode-se esperar uma descontinuidade bem definida, como a observada na Figura 50A para uma transição da fase tetragonal para a cúbica. No entanto, se a transição de fase ocorre progressivamente, como é observado em algumas composições da solução sólida de PZT, um acréscimo no modo vibracional é observado como resultado da superposição dos modos de alta e baixa frequência, resultando no comportamento ilustrado na Figura 51.

A proporção das fases monoclinica e tetragonal para o PMN-35PT na temperatura ambiente foi determinado por Singh e Pandey⁶³ na razão de 2:3 das fases Pm e $P4mm$ respectivamente. No entanto a técnica de espectroscopia no infravermelho é limitada para estimar as proporções de coexistência das fases, por essa razão essa discussão deste trabalho não entrara no mérito da questão.

Finalmente os resultados obtidos para o monocristal PMN-35PT são adicionados ao diagrama de fase do PMN-PT, definindo a seguinte seqüência de transições de fases *monoclinica* (Pm) $\rightarrow$ *monoclinica* (Pm) + *tetragonal* ($P4mm$) $\rightarrow$ *tetragonal* ($P4mm$) $\rightarrow$ *cúbica* ($Pm3m$) como ilustra a Figura 52.

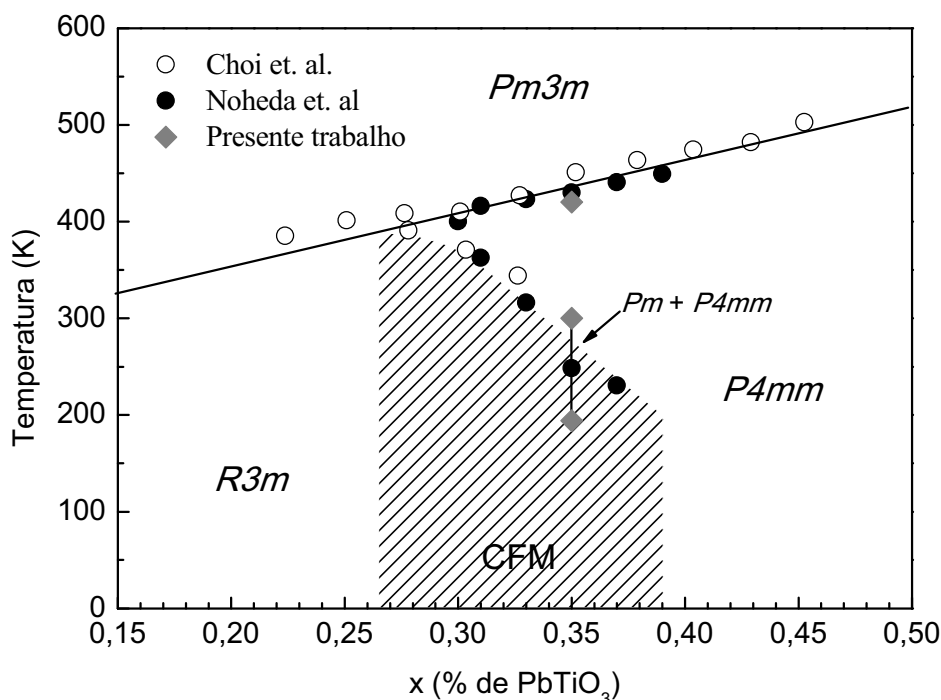


Figura 52 – Mudanças propostas neste trabalho para o diagrama de fase do PMN-PT, delimitando a região de coexistência das fases *Pm* e *P4mm* para a composição $x = 0,35$.

9.2. Caracterização ferroelétrica e dielétrica

9.2.1. Caracterização ferroelétrica

As curvas de histerese ferroelétrica para a cerâmica A35 na frequência de 1 Hz e em diferentes temperaturas é ilustrada na Figura 53a. Para a temperatura de 308 K, a amostra A35 apresentou um campo coercivo de 6,08 kV/cm e uma polarização remanescente de 35,16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Na Figura 53b pode se observar que com o acréscimo da temperatura tanto o campo coercivo, quanto a polarização remanescente sofre um decréscimo de seus valores. Este comportamento é um indicativo que a amostra A35 tende para uma transição de fase ferroelétrica para paraelétrica.

Os valores de polarização apresentados pela cerâmica A35 são superiores aos valores comumente relatados na literatura.^{6,100} Isto se deve ao fato de que o ciclo de histerese exibido neste trabalho foi realizado a baixa frequência, que permitiu medir as contribuições de dipolos lentos. Resultados concordantes com outros autores^{6,100} para esta mesma amostra pode ser encontrados na referência 101, onde a curva de histerese foi medida na frequência de 60 Hz.

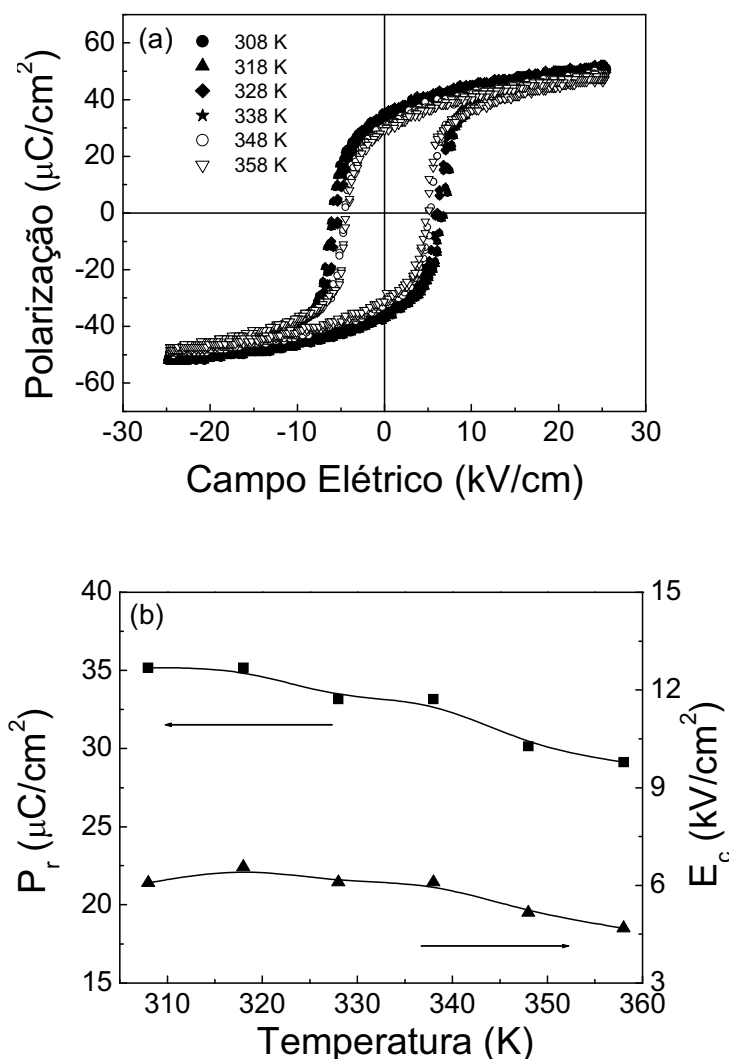


Figura 53 - Caracterização ferroelétrica para a cerâmica A35. (a) Curvas de histereses para diferentes temperaturas. (b) comportamento da polarização remanescente e campo coercivo com a temperatura.

9.2.2. Caracterização dielétrica – Campo D.C.

A resposta da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') para diferentes frequências em função da temperatura para cerâmica de PMN-35PT (A35) é ilustrada na Figura 54. Como podem ser observadas as medidas de ϵ' e ϵ'' , em diferentes frequências, exibem uma transição da fase ferroelétrica (FE) para fase paraelétrica (PE) não relaxora. De fato, a temperatura de máxima permissividade real (T_m) permanece inalterada com o acréscimo da frequência, enquanto a temperatura do máximo da permissividade imaginária coincide com a do máximo da permissividade real (ϵ'_m). Estes resultados estão de acordo com resultados encontrados na literatura para a mesma composição de PMN-PT,³⁷ e a temperatura

de transição de fase encontrada esta de acordo com o diagrama de fases divulgado por Choi e colaboradores (ver Figura 14).^{47,46}

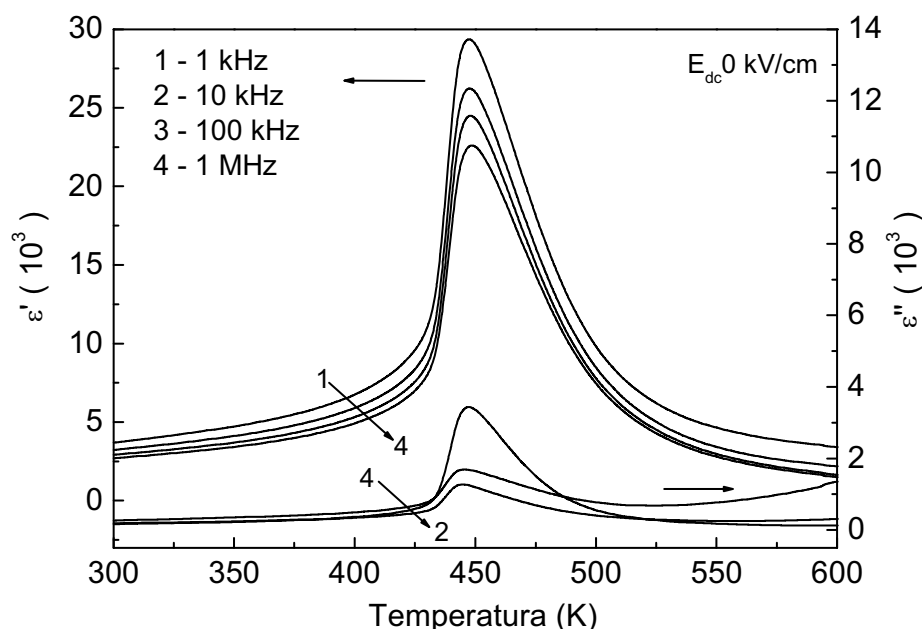


Figura 54 – Dependência da permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura e frequência para cerâmica A35 com um campo D.C. nulo.

A influência nas propriedades dielétricas de um campo elétrico de polarização d.c. (E_{dc}) superposto a um campo elétrico a.c., foi investigado em um intervalo de temperatura de 300 K a 600 K em diferentes frequências. A Figura 55 ilustra a dependência da permissividade dielétrica para frequência de 1 kHz em função da temperatura e campo elétrico d.c. aplicado. Como se pode ver, para uma frequência fixa, a permissividade real decresce com o acréscimo do campo aplicado ao longo de todo o intervalo de temperatura estudado.

O comportamento da permissividade ϵ'_m em função do campo elétrico d.c. aplicado para diferentes frequências é ilustrado na Figura 56, onde a permissividade ϵ'_m apresenta um decaimento com o acréscimo da amplitude do campo elétrico em todas as frequências.

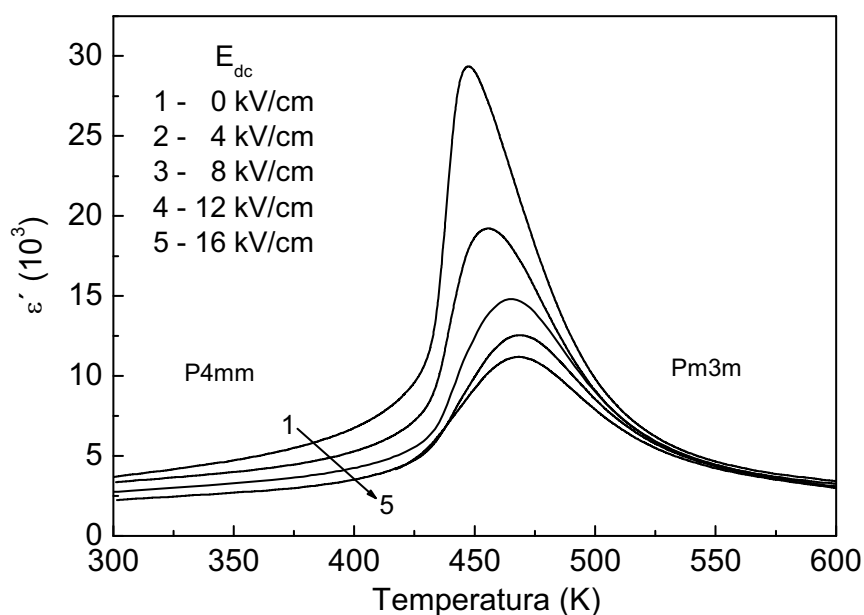


Figura 55 - Comparação da permissividade real (ϵ') em função da temperatura em diversos campos D.C. para frequência de 1 kHz na cerâmica A35.

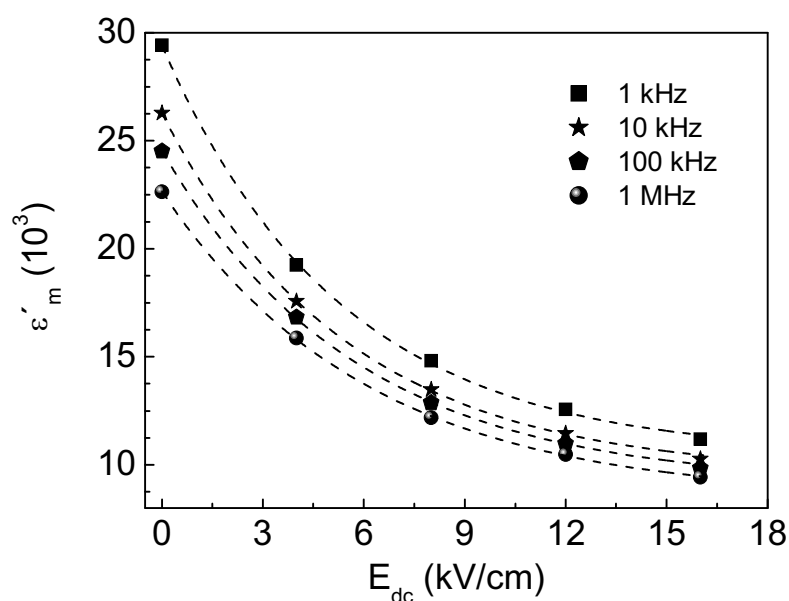


Figura 56 – Comportamento da permissividade real máxima (ϵ'_m) em função do campo D.C. para diferentes frequências na cerâmica A35.

Na Figura 57 é ilustrado o comportamento da temperatura de máxima permissividade (T_m) em função do campo elétrico d.c. no intervalo de frequência analisado. Como pode ser observado T_m sofre um acréscimo até aproximadamente 12 kV/cm, acima deste valor T_m tende a permanecer constante. No entanto, o estudo de Han e Cao¹⁰² para cristais de PMN-PT com composições relaxoras mostra um comportamento diferente da dependência de T_m com o

campo elétrico. De fato, para cristais de PMN-33PT a T_m sofre um decréscimo com o acréscimo do campo E_{dc} até certo campo elétrico limite (E_L), quando então passa a exibir um acréscimo, em contraste com os usuais ferroelétricos.

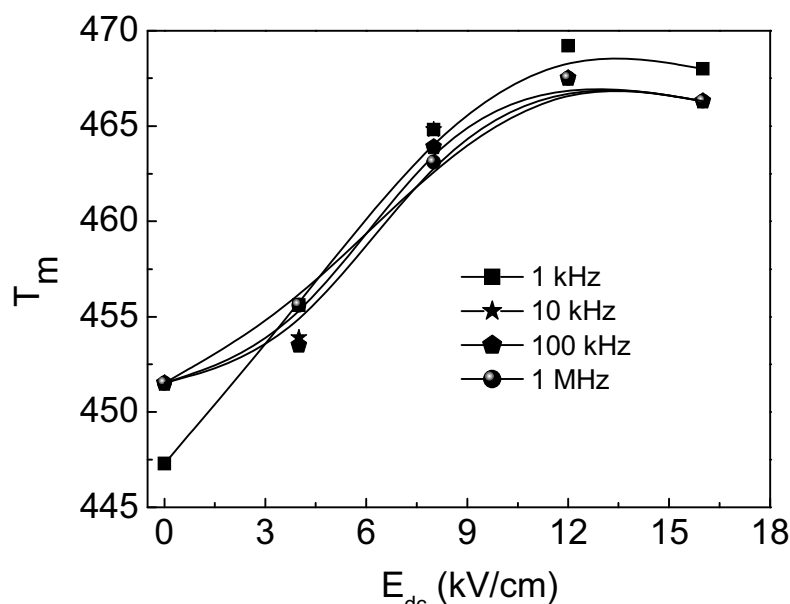


Figura 57 – Dependência da temperatura de transição (T_m) com o campo elétrico para cerâmica A35.

A dependência de T_m com baixos campos elétricos não foi discutida até agora e raramente é mencionada na literatura. Considerando a teoria dos ferroelétricos relaxores,¹⁰³ o campo elétrico limite é considerado o valor de campo elétrico necessário para superar a ação de campos aleatórios.¹⁰⁴ Estes campos elétricos aleatórios são induzidos no material pela desordem de cargas e uma não homogeneidade química.¹⁰⁴

Com base nos resultados ilustrados nas Figura 56 e Figura 57 é possível notar que em todo o intervalo de campo elétrico d.c. estudado não é observado nenhuma dispersão com a frequência para T_m . Portanto, considerando o comportamento relatado para composições de PMN-PT relaxoras próximas ao CFM, é possível dizer que a cerâmica A35 apresenta um comportamento de um ferroelétrico normal, mesmo quando um campo elétrico d.c. externo é aplicado. Uma descrição da natureza da transição de fase PE $\rightarrow$ FE pode ser conduzida com base na investigação da resposta dielétrica sob um campo elétrico d.c. superposto a um campo elétrico a.c. . Se considerarmos somente a aplicação de um campo elétrico a.c. a resposta dielétrica pode ser isotrópica, devido a regiões polares orientadas aleatoriamente nos cristalitos. Mesmo a aplicação de altos campos elétricos a.c. conduzira a uma resposta dielétrica isotrópica, uma vez que o campo elétrico a.c. não altera a orientação do vetor

polarização local. Quando é aplicado um campo elétrico d.c., este campo externo força as regiões polares a se orientar paralelamente ao campo aplicado, promovendo uma coalescência das regiões vizinhas que resulta em um decréscimo da mobilidade dos dipolos. Desta forma quando um campo elétrico d.c. e um campo elétrico a.c. é aplicado simultaneamente na amostra, a permissividade dielétrica pode ser suprimida pelo campo elétrico d.c..

O incremento da temperatura de transição T_m com o aumento do campo elétrico d.c. é resultado de uma alta estabilidade da fase FE, desta forma é necessário uma maior energia térmica para se observar uma transição para fase PE. O deslocamento de T_m para mais altas temperaturas também é observado em monocristais estudados por difração de raios-X.^{26,27,105}

Na Figura 58 é ilustrada a variação da permissividade complexa (ϵ' e ϵ'') sob um campo elétrico d.c. (curvas de ϵ -E), para três temperaturas abaixo da temperatura de transição paraelétrica $\rightarrow$ ferroelétrica, T_m . A permissividade dielétrica apresenta dois máximos exibindo uma curva de histerese com o formato de uma borboleta. Com o acréscimo da temperatura até as proximidades de T_m estes picos tende a desaparecer. Cada pico evidencia o chaveamento dos dipolos elétricos. Assim a máxima permissividade dielétrica corresponde aos pontos em que os dipolos possuem alta mobilidade, contribuindo na medida da permissividade dielétrica macroscópica. Com o acréscimo do campo elétrico os dipolos tende a se alinhar com o campo e conseqüentemente a mobilidade dos dipolos decresce resultando em um decréscimo da permissividade dielétrica. Contudo, ao se examinar em detalhes as Figura 58a - c, é possível notar a presença de um segundo pico na permissividade dielétrica; estes picos apresentam máximos próximos ao campo coercivo exibido pelas curvas de histerese ferroelétrica obtidas na Figura 53. Com o acréscimo da temperatura este segundo pico de máximo da permissividade se desloca para campos elétricos inferiores, como também é observado para o campo coercivo em função da temperatura na Figura 53b. Como pode se observar que estes picos apresentam um comportamento simétrico com o campo elétrico d.c.. Não há relatos de tal comportamento para o PMN-PT na literatura, mas comportamento similar foi observado para outros materiais ferroelétricos, exibindo dois picos distintos para a permissividade dielétrica.^{106,107}

Para explicar o comportamento observado na cerâmica A35 podemos adotar um modelo com base nos domínios de 180° e 90° , proposto inicialmente por Uchida e Ikeda.^{108,106} Com base neste modelo as contribuições de 180° e 90° são tratadas separadamente.

Em uma cerâmica não polarizada, não existe um eixo de polarização e nestas condições dizemos que a cerâmica se encontra no seu estado virgem. Contudo esta condição pode ser alterada pela aplicação de um forte campo elétrico d.c. na cerâmica, levando a um

processo de polarização. Na cerâmica A35 a polarização foi realizada pela aplicação de um forte campo elétrico d.c. em temperaturas próximas a T_m e também na temperatura ambiente. Devido ao processo de polarização os eixos ferroelétricos de um grande número de cristalitos apresentam-se quase paralelos ao campo elétrico de polarização. Existe assim uma distribuição espacial para estas direções em torno do campo elétrico de polarização. Tais distribuições dependem da fase ferroelétrica do material estudado.¹⁰⁸

Na fase tetragonal os materiais exibem dois tipos de domínios, 180° e 90° . Cada tipo de domínio contribui para a constante dielétrica da cerâmica, e a interação entre os domínios 180° e 90° deve ser levada em conta. Em uma fase monoclínica aparecem diferentes tipos de domínios que contribuem para a constante dielétrica, e os domínios que não são de 180° podem ser considerados na média como domínios de 90° .

A interpretação das características observadas na resposta dielétrica da cerâmica A35 pode ser conduzida de acordo com o cenário descrito a seguir.

Considerações sobre o domínio de 180°

Quando um campo elétrico é aplicado ao longo do eixo de polarização de um cristal ferroelétrico pode ocorrer a inversão dos domínios. Os domínios de 180° podem se alinhar paralelamente ou antiparalelamente a direção do campo elétrico aplicado. A transição de um estado antiparalelo para um estado paralelo é seguido por uma mudança da polarização. Uma típica curva de histerese para tais domínios é descrita esquematicamente na Figura 59a. O seguimento AB está associado ao fenômeno piezelétrico inverso e neste seguimento a amostra se encontra sobre uma tensão mecânica.³² No seguimento BC não ocorre uma descontinuidade na polarização e sim uma inversão do eixo de polarização, com o movimento das paredes de domínio ocorrendo. Os domínios apresentam diferentes orientações somente no campo coercivo E_1 (Figura 59a). O segmento BC na curva de histerese da Figura 59 possui a mesma quantidade de domínios de 180° orientados na direção do campo elétrico, portanto o valor de ΔE também é o mesmo. O seguimento AB, também apresenta a mesma quantidade de domínios orientados na direção do campo elétrico. Como resultado o campo coercivo dos domínios são distribuídos em torno de um valor médio de E_c . Desta forma quando um campo elétrico aplicado for superior ao campo coercivo, será induzido um estado de saturação em que todos os domínios estão alinhados na direção do campo aplicado. Mesmo com o decréscimo do campo elétrico para zero, muitos domínios permanecem alinhados.

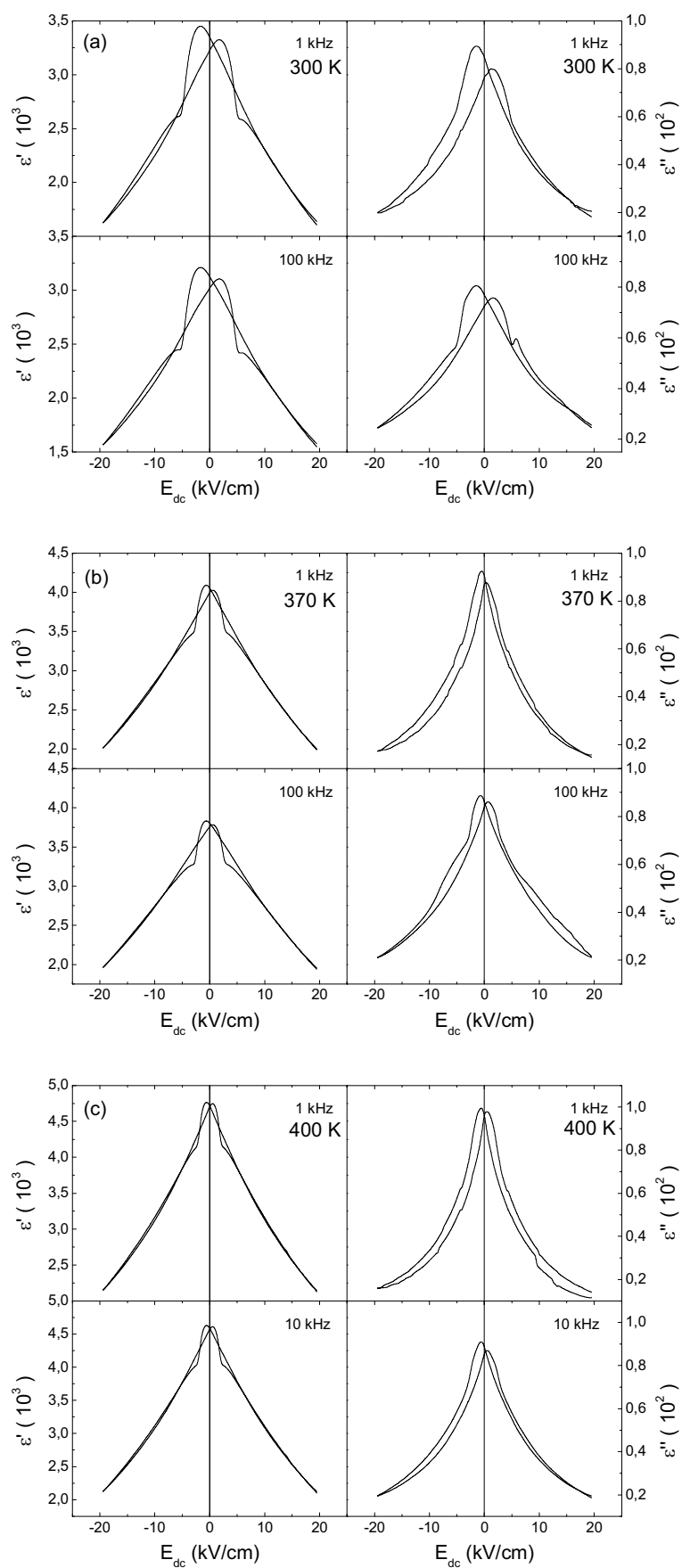


Figura 58 - Curvas de ϵ - E para cerâmica A35 em três diferentes temperaturas. (a) 300 K. (b) 370 K. (c) 400 K.

A fração de domínios que sofre uma inversão com a ausência do campo elétrico é insuficiente para levar a zero a polarização. Este fenômeno de retorno de um estado chaveado é causado por campos internos.³² Como resultado uma curva de histerese com formato de borboleta pode ser observado na dependência da permissividade dielétrica com o campo elétrico devido a contribuições do domínio de 180° , como esquematizado na Figura 59b.

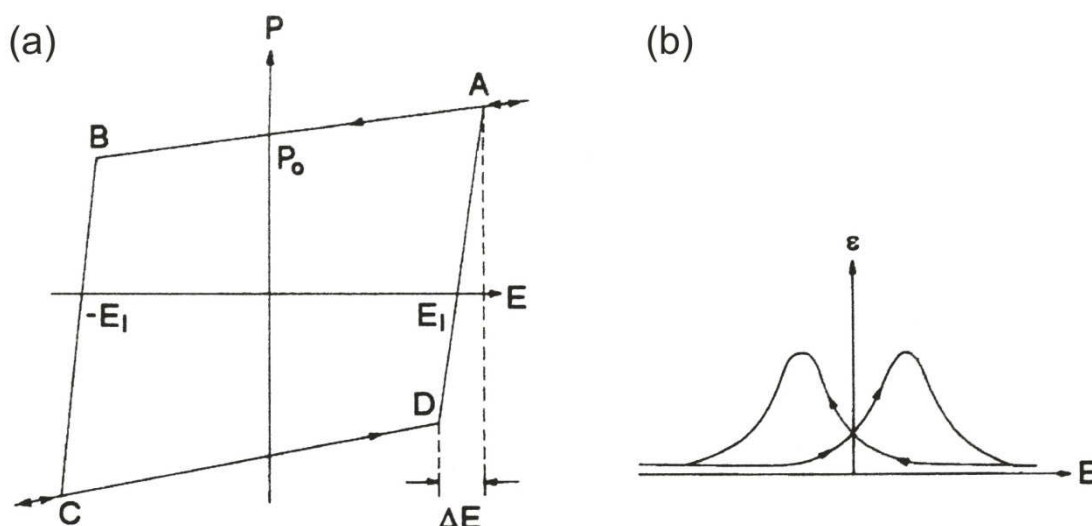


Figura 59 - (a) Representação esquemática da curva de histerese para domínios de 180° . (b) comportamento da permissividade dielétrica versus campo elétrico aplicado para domínios de 180° .

Considerações sobre o domínio de 90°

Os domínios de 90° apresentam uma orientação perpendicular ao eixo polar do cristal na ausência de um campo elétrico externo. Ao se aplicar um campo elétrico E_m , os domínios de 90° sofrem uma rotação se alinhando paralelamente ao campo aplicado. A variação do campo aplicado de E_m para $-E_m$ faz com que os domínios de 90° passem por duas rotações. A primeira rotação ocorre quando o domínio retorna ao seu estado original e a segunda quando o domínio se alinha antiparalelamente ao eixo polar original. A nomenclatura “domínios de 90° ” inclui domínios que não são exatamente de 90° , mas que possuem, mesmo temporariamente, o eixo perpendicular ao eixo polar. Os “domínios de 90° ” que sofrem rotação para uma direção preferencial estão sob forte stress mecânico, desta maneira retêm as características de domínios de 90° . O número de domínios de 90° permanecem aproximadamente constante através de inúmeros ciclos de chaveamento. Seguindo a mesma linha de raciocínio realizada para os domínios de 180° , as contribuições dos domínios de 90° na permissividade com a aplicação de um campo elétrico deverá exibir dois máximos como ilustra a Figura 60a.

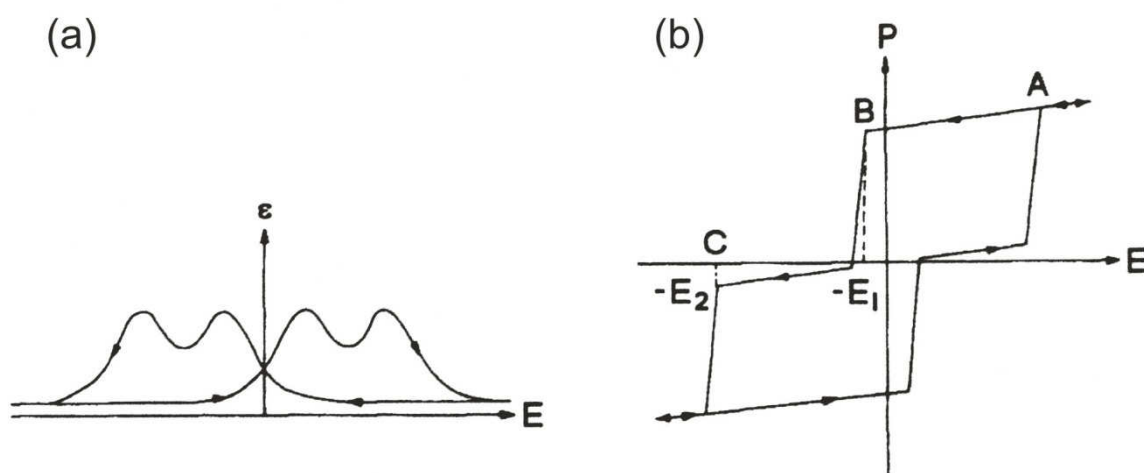


Figura 60 - (a) Representação esquemática da permissividade versus o campo elétrico. (b) Curva de histerese para os domínios de 90° .

O esquema da curva de histerese para os domínios de 90° é ilustrado na Figura 60b. A partir do ponto A os domínios são paralelos ao campo elétrico na direção positiva. No ponto B ($E=-E_1$) os domínios giram e sofrem uma rotação de 90° e em seguida no ponto C ($E=-E_2$) ocorre a segunda rotação dos domínios, levando-os a se alinharem na direção negativa do campo. Os dois picos observados na Figura 60a é resultado do comportamento de histerese.

No entanto uma cerâmica é composta tanto de domínios de 180° quanto de 90° , e as contribuições dos dois tipos de domínios deve ser levada em consideração. Para explicar o resultado observado na cerâmica A35 a discussão será baseada na representação esquemática da Figura 61. Na Figura 61A-G temos retângulos que representam a configuração de domínios do material, os domínios de 90° são representados por triângulos com uma flecha dentro indicando a orientação dos dipolos. Na parte central do retângulo, estão representado os domínios de 180° , onde a flecha interna também representa a orientação dos dipolos. A representação esquemática no canto inferior direito da Figura 61 (com símbolos alfabéticos) descreve o comportamento da permissividade dielétrica com o campo elétrico. Nesta representação o ponto A indica o estado virgem do material e nenhuma orientação preferencial é observada como ilustra a Figura 61A. Com o acréscimo do campo elétrico a permissividade experimenta um acréscimo até o ponto B. Este acréscimo na permissividade dielétrica esta relacionada com a inversão dos domínios de 180° e a primeira rotação dos domínios de 90° pode ser observada na Figura 61B. A coincidência desses dois processos culmina em um grande pico como ilustra o ponto B da representação esquemática da Figura 61. Continuando com o acréscimo do campo elétrico na direção positiva uma segunda rotação dos domínios de 90° ocorre (ponto C) fazendo com que todos os dipolos do material se

orientem na direção do campo aplicado como ilustra a Figura 61C, e um pico adicional ocorre na permissividade dielétrica. Este pico adicional coincide exatamente com o campo coercivo da histerese ferroelétrica realizada na amostra A35 nas respectivas temperaturas. Aumentando ainda mais o campo elétrico a permissividade volta a decrescer. Isto ocorre porque todos os dipolos estão orientados na direção do eixo de polarização paralelo ao campo aplicado, desta forma o acréscimo do campo elétrico provoca um aumento no momento de dipolo elétrico, ilustrado na Figura 61D, provocando uma “ancoragem” desses dipolos e reduzindo significativamente a permissividade dielétrica. Mesmo com a redução do campo aplicado muitos dipolos permanecem orientados na direção positiva do campo, fazendo com que desta forma a permissividade sofra um efeito de histerese. Analogamente ao que ocorreu com a aplicação do campo elétrico no sentido positivo a aplicação do campo na direção contrária produz uma curva simétrica ao lado positiva com a orientação dos domínios na direção do campo elétrico negativo como ilustram as seqüências E, F e G da Figura 61.

A partir dos resultados experimentais, é possível deduzir que existe uma interação de domínios de 180° com domínios de 90° , então a dependência da permissividade dielétrica com um campo elétrico d.c., para a cerâmica A35, reflete claramente a contribuição dos domínios ferroelétricos na permissividade dielétrica total. Assim considerando a dependência da permissividade dielétrica com um campo elétrico de polarização o primeiro pico referente aos domínios de 90° coincide com o pico relativo aos domínios de 180° , dando um grande pico observado na Figura 58, com o acréscimo do campo elétrico ocorre a segunda rotação dos domínios de 90° e conseqüentemente é observado um discreto pico na Figura 58, ocorrendo em torno de ± 6 kV/cm para a temperatura de 300 K.

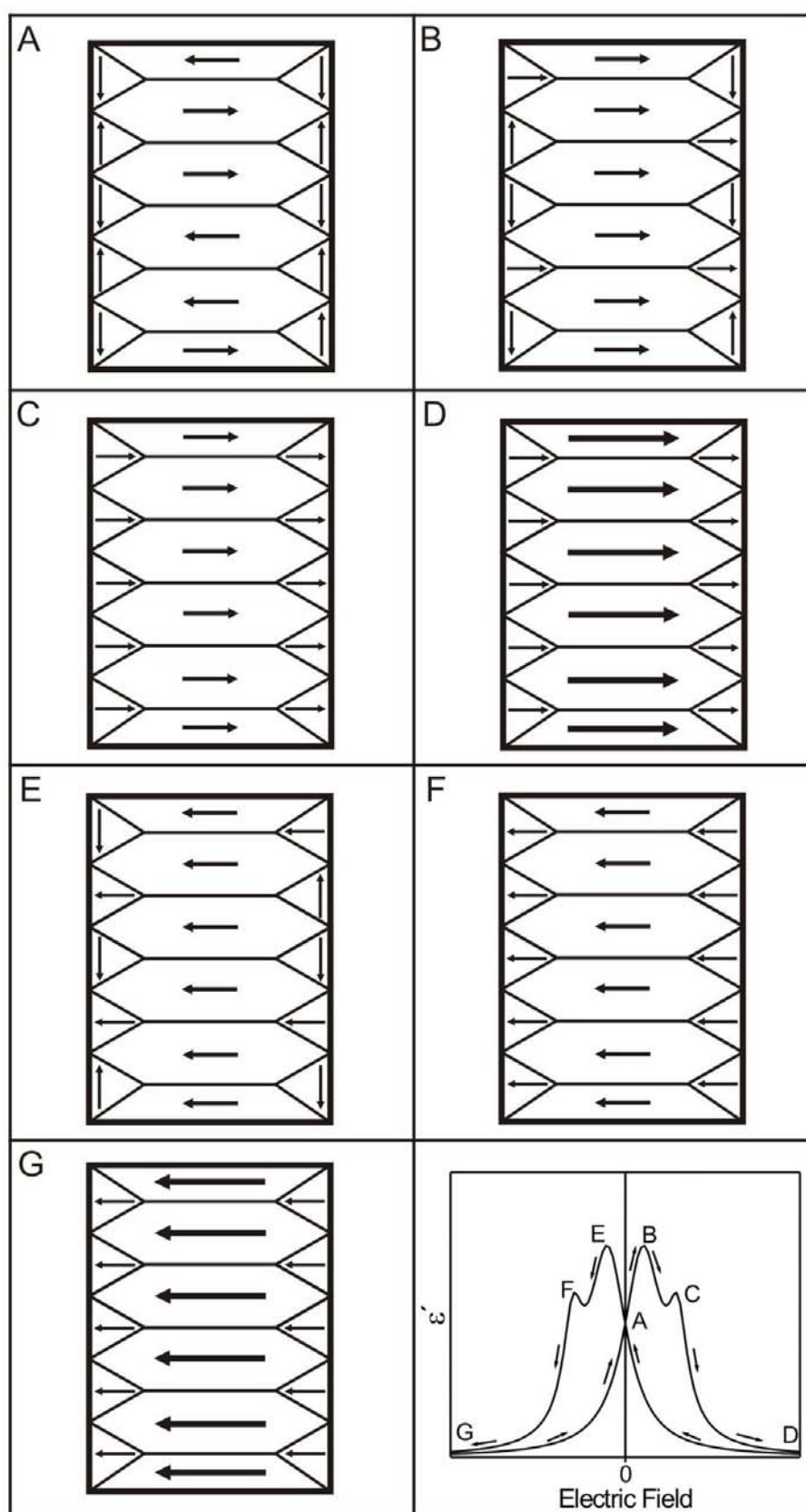


Figura 61 - Representação esquemática do modelo proposto para a dinâmica de domínios durante a aplicação de um campo elétrico em um material ferroelétrico.

9.2.3. Caracterização dielétrica – Campo A.C.

O comportamento da permissividade dielétrica da amostra A35 em função da temperatura e frequência para baixos campos de prova a.c. pode ser verificado na Figura 62. Como pode ser observada a temperatura de máxima permissividade dielétrica não sofre alterações com o acréscimo da frequência.

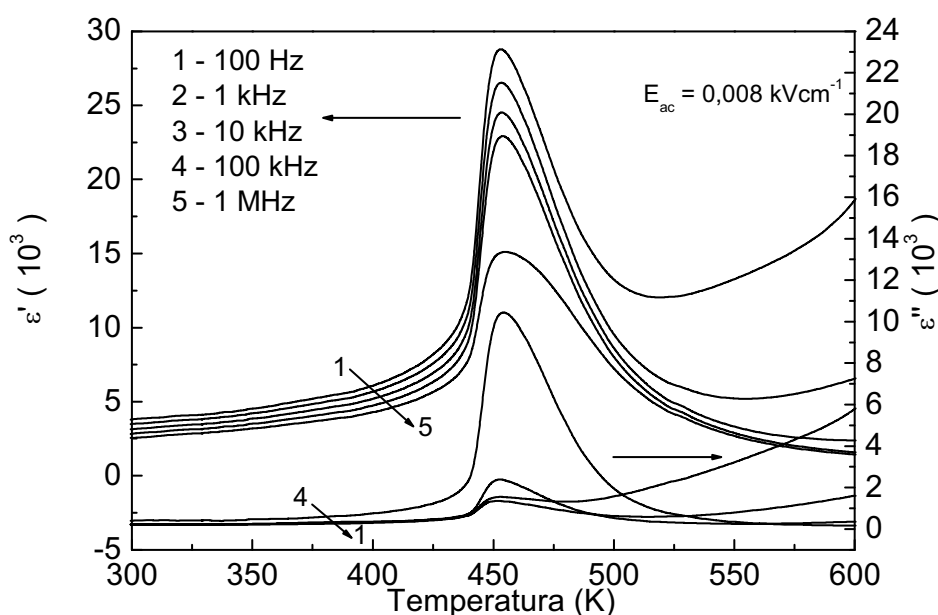


Figura 62 - Dependência da permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura e frequência para cerâmica A35 com campo $E_{ac} = 0,008 \text{ kV/cm}$.

A influência da amplitude do campo de prova a.c. no comportamento da permissividade dielétrica em função da temperatura é ilustrado na Figura 63, onde para uma frequência fixa (1 kHz) é possível observar que a medida que o campo a.c. aumenta a permissividade ϵ'_m também experimenta um acréscimo. No entanto, a temperatura T_m sofre um decréscimo com o acréscimo da amplitude do campo de prova a.c.

A permissividade dielétrica ϵ'_m experimenta um acréscimo contínuo com o acréscimo da amplitude do campo de prova em diferentes frequências estudadas, como é ilustrado pela Figura 64. Enquanto isso, a temperatura T_m desloca-se para temperaturas inferiores com o aumento da amplitude do campo de prova, como ilustrado na Figura 65, exibindo também uma dependência da temperatura T_m com a frequência.

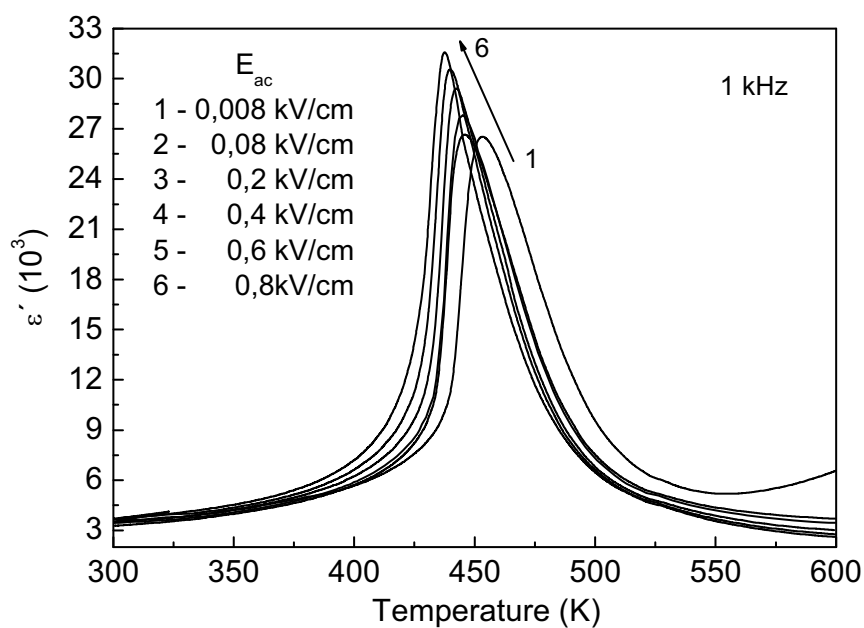


Figura 63 - Comparação da permissividade real (ϵ') em função da temperatura em diversos campos a.c. para frequência de 1 kHz na cerâmica A35.

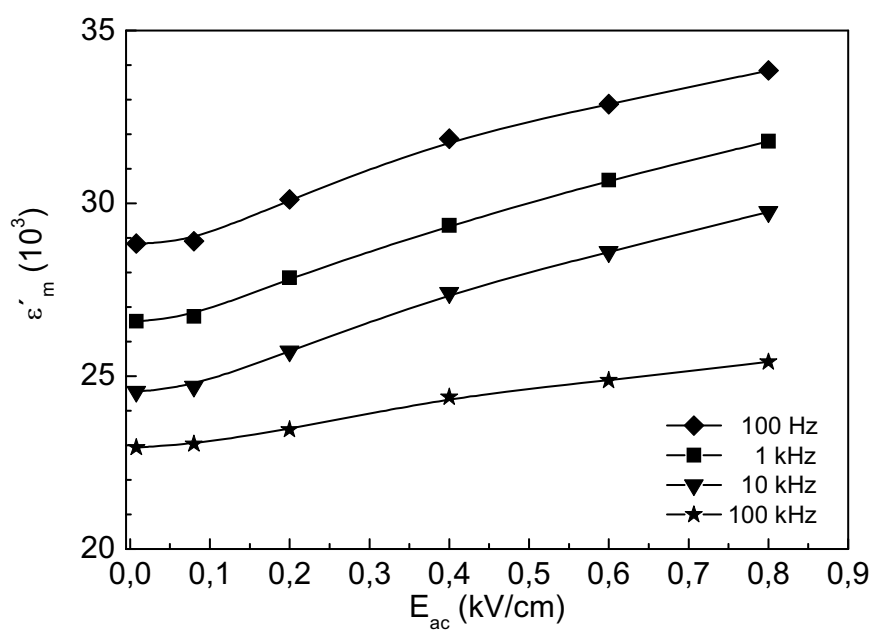


Figura 64 - Comportamento da permissividade real máxima (ϵ'_m) em função do campo de prova a.c. para diferentes frequências na cerâmica A35.

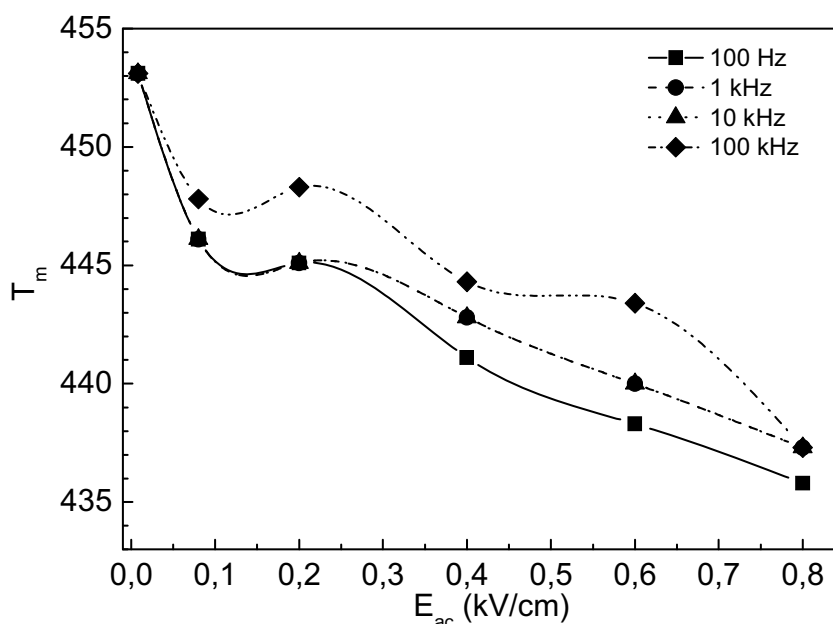


Figura 65 – Influência do campo de prova A.C. na temperatura de transição (T_m) para diferentes frequências.

O aumento da constante dielétrica sob a ação de diferentes campos elétricos a.c., indica que esta contribuição extrínseca tem um papel importante na fenomenologia de cerâmicas ferroelétricas. Tal comportamento nos ferroelétricos é devido à presença de paredes de domínios.¹⁰⁹ Para tais domínios existem uma barreira de potencial que deve ser superada para ocorrer um movimento das paredes de domínio, e o movimento das paredes provoca uma coalescência dos domínios implicando em uma redução dos limites de fronteira.¹⁰⁹ Desta forma, um número maior de dipolos respondem ao campo elétrico a.c. aplicado, refletindo em uma permissividade dielétrica maior.

Contudo pode-se observar na Figura 65 que o aumento do campo de prova faz com que T_m exiba uma dependência com a frequência, deslocando-se para temperaturas superiores com o acréscimo da frequência. A dispersão com a frequência das propriedades dielétricas em função da temperatura pode ser considerada como uma característica de um ferroelétrico relaxor. Tal comportamento nos ferroelétricos relaxores é devido à presença de um número de *clusters* polar cada qual possuindo uma rede de momento de dipolo. Os momentos de dipolos de cada *cluster* têm um tempo característico de resposta determinado pela configuração do campo local.¹¹⁰ Os momentos de dipolos apresentam diferentes níveis de energia mínimo, separado de outros níveis por uma barreira de energia térmica de ordem superior. Na presença de qualquer campo a.c. as propriedades dielétricas observadas são correspondente a resposta acumulada de *clusters* polar. O número de *clusters* polar respondendo ao um campo externo depende de diversos fatores, tais como, temperatura, amplitude do sinal a.c e do campo de

polarização d.c.. Com o acréscimo da temperatura a diferença entre o nível de energia mínimo e a barreira de energia térmica é reduzida, facilitando a rotação de um maior número de entidades polar. Similar fenômeno pode ser observado com o acréscimo da amplitude do campo a.c. As entidades polar individuais são denominadas “relaxator”.¹⁰⁹ Os relaxators podem ser divididos em duas categorias: os relaxators que respondem a um sinal externo são chamados “relaxators rápidos” e os que não respondem são denominados “relaxators lentos”. A razão entre estes dois tipos se mantém em constante mudança durante a medida. Os relaxators lentos são ativados pelo acréscimo do campo a.c., transformando-se em relaxators rápidos. No entanto, estes relaxators transformados passam a exibir uma diferença menor entre o seu nível de energia e a barreira de energia térmica, o que implica que a temperatura necessária para rotação dos dipolos é menor.¹¹¹ Desta forma há um acréscimo na permissividade dielétrica e a temperatura de máxima permissividade se desloca para valores inferiores.

10. Conclusões

Neste trabalho de Tese, a técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada como ferramenta investigativa no estudo de transição de fase estrutural nos ferroelétricos PZT e PMN-PT. A técnica de espectroscopia no infravermelho se revelou uma ferramenta poderosa na identificação de transições de fases e também na comprovação de coexistência de fases nos sistemas PZT e PMN-PT. Além disso, foi utilizada com sucesso a técnica de espectroscopia de impedância para investigar a influência de elevados campos, a.c e d.c, na transição de fase ferroelétrico-paraelétrica e na permissividade dielétrica da cerâmica de PMN-35PT.

Através dos espectros de infravermelho foi possível monitorar o comportamento dos modos vibracionais individuais do sistema PZT em função da temperatura. Anomalias nos modos vibracionais foram associadas a transições de fase estrutural. Para a amostra PZT50 foi identificada uma transição de fase monoclinica (Cc) $\rightarrow$ tetragonal ($P4mm$) em 193 K através de uma singularidade observada no modo ν_1 -(Zr-O) de mais alta frequência, os demais modos se revelaram insensíveis a transição de fase estrutural. O estudo dos modos vibracionais ν_1 -(Zr-O) e ν_1 -(Ti-O) da amostra PZT48 evidenciou para diferentes temperaturas duas anomalias que foram associadas à sequência de transição de fase monoclinica (Cc) + monoclinica (Cm) $\rightarrow$ monoclinica (Cm) + tetragonal ($P4mm$) $\rightarrow$ tetragonal ($P4mm$) em 193 e 263 K respectivamente. Uma coexistência de fases também foi observada na amostra PZT47 e a sequência de transições de fases observada no intervalo de temperatura estudado foi monoclinica (Cc) $\rightarrow$ monoclinica (Cm) $\rightarrow$ monoclinica (Cm) + tetragonal ($P4mm$) $\rightarrow$ tetragonal ($P4mm$) para as temperaturas de 250, 331 e 389 K respectivamente. Na amostra de PZT47 as transições de fases foram evidenciadas por discretas singularidades nos modos ν_1 -(Zr-O) e ν_1 -(Ti-O). Por fim, o estudo da amostra PZT14, que se apresenta fora do CFM, revelou uma transição de fase monoclinica (Cc) $\rightarrow$ monoclinica (Cm) em 383 K, evidenciada por todos os modos vibracionais. Considerando as transições de fase observadas para as diferentes composições de PZT e o comportamento dos modos vibracionais durante as transições de fases chega-se as seguintes conclusões:

- i. A evidência de uma transição de fase estrutural ferroelétrica-ferroelétrica pelo modo ν_1 -(Ti-O) depende da concentração de $PbTiO_3$ na solução sólida do PZT.

Para composições com $x \geq 0,50$ os modos ν_1 -(Ti-O) não deverão evidenciar nenhuma transição de fase, no entanto à medida que a concentração de PbZrO_3 aumenta os modos deixam evidente a transição de fase.

- ii. Considerando as vibrações no octaedro BO_6 como osciladores, pode se afirmar que, dentro do CFM após uma transição de fase o comprimento do eixo c da estrutura do PZT experimenta um aumento, enquanto para composições fora do CFM e ricas em PbZrO_3 há uma redução no comprimento do eixo c . Em resumo pode se dizer que o fator tetragonalidade c/a sofre uma redução de seu valor com o acréscimo de PbZrO_3 .
- iii. Para o PZT14 o comportamento dos modos vibracionais ν_1 -(Zr-O) e ν_1 -(Ti-O) após a transição de fase deixa evidente a ausência das fases $R3c$ e $R3m$ previstas originalmente no diagrama de fases de Jaffe.

Para o cristal do PMN-35PT crescido pelo método Bridgman, o estudo de transição de fase utilizando a espectroscopia no infravermelho deixou evidente a transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica em todos os modos vibracionais na temperatura de 410K. Esta descontinuidade pronunciada no comportamento dos modos vibracionais é típica de uma transição de primeira ordem. Visando interpretar a anomalia observada nos resultados de infravermelho no intervalo de temperatura de 230 a 300 K, uma análise foi conduzida considerando os efeitos não lineares em função da temperatura para os modos ν_1 -(Ti-O) e ν_1 -(Mg-O) nas fases monoclinica e tetragonal. Pode se concluir que o acréscimo observado nos modos ν_1 -(Ti-O) e ν_1 -(Mg-O) no intervalo de temperatura em questão é referente a uma coexistência de fase monoclinica (Pm) + tetragonal ($P4mm$). Desta forma, as transições de fases observadas para o cristal de PMN-35PT foram: monoclinica (Pm) $\rightarrow$ monoclinica (Pm) + tetragonal ($P4mm$) $\rightarrow$ tetragonal ($P4mm$) $\rightarrow$ cúbica ($Pm3m$) nas temperaturas de 230, 300 e 410 K respectivamente.

A técnica de espectroscopia no infravermelho apresenta algumas vantagens quando comparadas, por exemplo, a técnica de difração de raios-X. A espectroscopia no infravermelho é uma técnica pontual e permite fazer uma análise individual dos modos vibracionais correspondentes aos TiO_6 e ZrO_6 para o sistema PZT ou NbO_6 , TiO_6 e MgO_6 no sistema PMN-PT. Além disso, o custo operacional da técnica de infravermelho é muito inferior ao custo das técnicas de difração de raios-X de alta resolução e de difração de

nêutrons, ambas as técnicas empregadas para o estudo de transição de fase no PZT e PMN-PT.

O estudo das propriedades dielétricas em função da temperatura para a cerâmica A35 revelou um caráter de ferroelétrico normal para a transição ferroelétrico-paraelétrica. A influência de campos elétricos alternados e contínuos nas propriedades dielétricas e na temperatura de transição de fase nos leva a concluir que:

- i. A aplicação de um campo elétrico d.c. superposto a um campo elétrico de prova a.c. conduz a uma redução da permissividade máxima, enquanto a transição de fase ferroelétrico-paraelétrica se desloca para mais altas temperaturas com o acréscimo do campo elétrico d.c.. A redução da permissividade dielétrica é consequência da redução da mobilidade dos dipolos elétricos frente à aplicação de um campo d.c. Porém, o deslocamento de T_m para altas temperaturas é resultado da estabilidade da fase ferroelétrica frente a um campo d.c.
- ii. As curvas de ε -E apresentaram dois picos e dois ombros simétricos. Este comportamento observado é uma clara evidência da contribuição do chaveamento das paredes de domínios de 180° e 90° na cerâmica A35.
- iii. A aplicação de um elevado campo de prova a.c. provoca um aumento da permissividade dielétrica máxima e um decréscimo na temperatura de transição. Este fato se deve a uma ativação de entidades polares e a uma redução da barreira de energia térmica.
- iv. A temperatura de transição de fase (T_m) não apresenta mudanças com o acréscimo da frequência, quando um campo d.c. é aplicado. Em contraposição a aplicação de um campo a.c. faz com que T_m apresente uma dependência com a frequência. Assim, a amplitude do campo a.c. pode alterar os efeitos do campo local, que é considerado uma das mais populares teorias sobre a origem da natureza dos relaxores.

Apêndice A

Vibrações moleculares

As vibrações moleculares no infravermelho costumam ser apresentadas como bandas e as posições das bandas são representadas em comprimento de onda (λ) ou número de onda ($\bar{\nu}$) que é o recíproco do comprimento de onda. É usual em espectroscopia no infravermelho utilizar número de onda por esse apresentar uma relação direta com a energia e frequência. Por essa relação direta com a frequência o número de onda é usualmente chamado de frequência, no entanto não é rigorosamente correto, uma vez que a frequência é $\nu = c/\lambda$. No entanto, essa terminologia é bastante difundida e não corresponde a um erro desde que se tenha em mente que o termo relativo à velocidade da luz foi omitido.

A intensidade das bandas são expressas em transmitância (T), também chamada de transmissão, ou absorbância (A) as vezes referida como absorção. A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base dez, do recíproco da transmitância, isto é, $A = \log_{10}(1/T)$.

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento oscilatório ao longo do eixo de ligação dos átomos, onde a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente. É comum utilizar a nome em inglês, *stretching*, para designar a deformação axial. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos com relação a molécula como um todo. Assim, por exemplo, a deformação angular assimétrica no plano, a deformação angular assimétrica fora do plano e as vibrações torcionais pertence a essa última categoria e envolvem uma mudança nos ângulos de ligação com referencia a um conjunto de coordenadas colocadas de modo arbitrário na molécula. A deformação angular também é denominada de *bending* em referência as sua designação em inglês.

Somente as vibrações que resultam de uma alteração na oscilação do momento de dipolar da molécula são observadas no infravermelho. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é absorção da energia radiante.

As moléculas têm tantos graus de liberdade quanto o total de graus de liberdade de seus átomos considerados individualmente. Como cada átomo tem três graus de liberdade,

correspondente as coordenadas do sistema cartesiano, necessárias para descrever suas posições relativas aos demais átomos da molécula, uma molécula contendo n átomos terá $3n$ graus de liberdade. Para uma molécula não linear, três dos graus de liberdade descrevem a rotação da molécula e os outros três a translação. Os demais $3n - 6$ graus de liberdade correspondem aos graus de liberdade de vibração, ou vibrações fundamentais. As moléculas lineares têm $3n - 5$ graus de liberdade vibracionais, uma vez que apenas dois graus de liberdade são suficientes para descrever a rotação molecular.

As vibrações fundamentais não envolvem nenhuma alteração na posição do centro de gravidade da molécula.

Para exemplificar as vibrações, vamos assumir uma molécula linear do tipo AX_2 que contém três átomos, logo possui quatro vibrações fundamentais ilustradas na Figura 66.

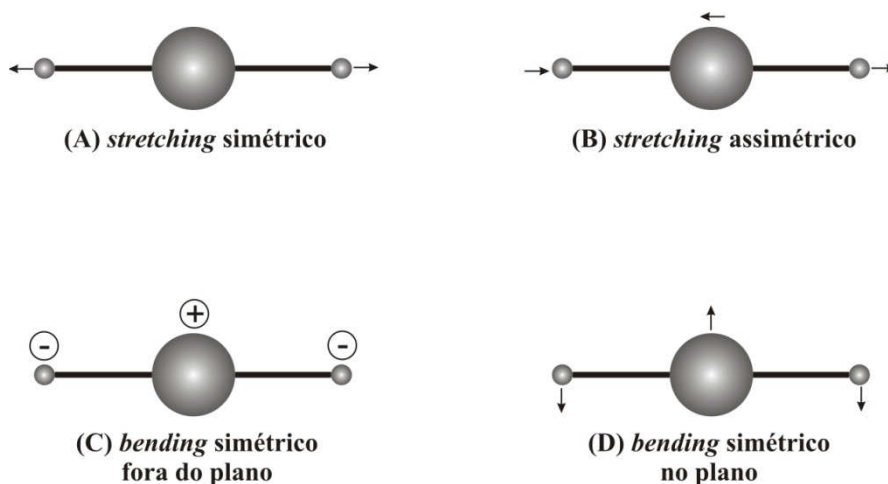


Figura 66 – Vibrações de uma molécula linear. Os símbolos (+) e (-) indicam que o movimento é perpendicular ao plano da página.

O *stretching* simétrico da Figura 66A não é ativo no infravermelho, pois não produz alteração no momento dipolar da molécula. As deformações angulares simétricas Figura 66C e Figura 66D são equivalentes, e são as componentes cartesianas dos movimentos de deformação angular simétrica em qualquer dos planos que contêm o eixo internuclear. Estas deformações têm a mesma frequência e são ditas duplamente degeneradas.

Os possíveis modos de *stretching* e *bending* para um grupo AX_2 não linear de uma molécula são exibidos na Figura 67. A regra $3n - 6$ não se aplica, já que o radical AX_2 é apenas uma porção da molécula.

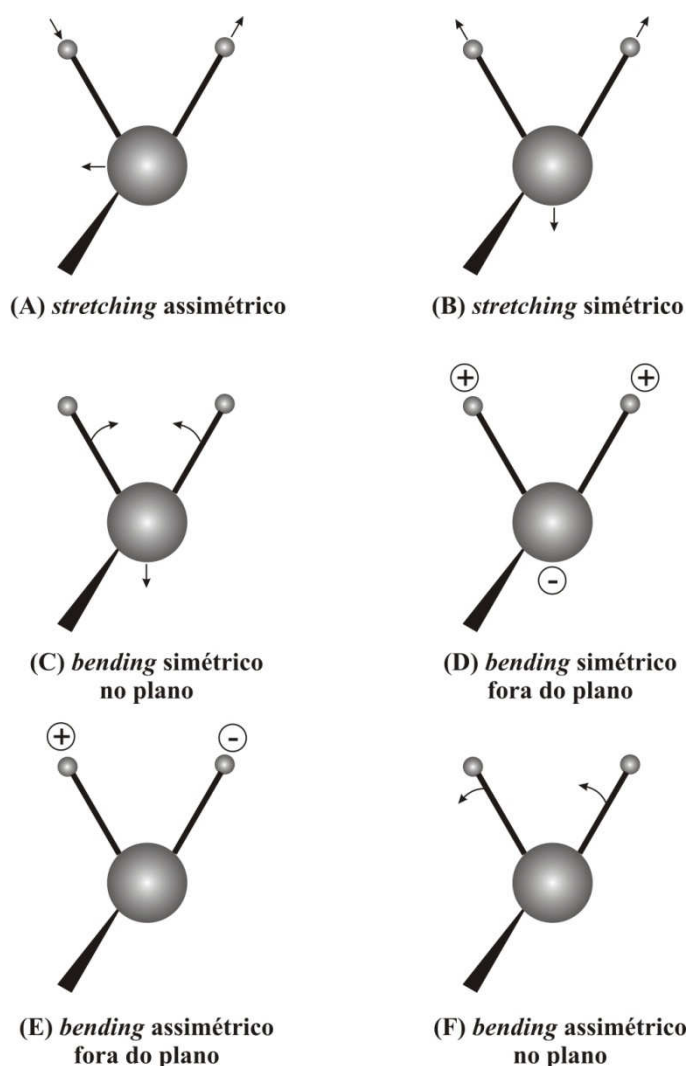


Figura 67 – Modos vibracionais para uma molécula não linear. Os símbolos (+) e (-) indicam que o movimento é perpendicular ao plano da página.

O número teórico de vibrações fundamentais (frequências de absorção) raramente é observado porque as bandas correspondentes são acompanhadas por vibrações harmônicas e vibrações de combinação (somas e diferenças de bandas fundamentais). Outros fenômenos reduzem seu número, como, por exemplo:

1. Vibrações fundamentais muito fracas para serem observadas.
2. Vibrações fundamentais tão próximas que sua separação é difícil.
3. Ocorrência de bandas degeneradas provenientes de várias absorções de mesma frequência em moléculas de alta simetria.
4. O não aparecimento de certas vibrações fundamentais no infravermelho não provocarem alteração no momento de dipolo da molécula.

Apêndice B

Simetria do estado cristalino

O conceito matemático que exprime a regularidade de um objeto é o de simetria. As estruturas cristalográficas conhecidas na natureza são classificadas de acordo com as suas propriedades de simetrias. A simetria de uma rede cristalina afeta as propriedades físicas dos materiais, como exemplo o aparecimento de uma polarização espontânea em um material ferroelétrico.

A forma de distinguir se uma molécula ou sólido é mais simétrico que outro depende de alguns critérios. Assim, é importante estabelecer uma distinção entre operação de simetria e elemento de simetria.

Operação de simetria – Se realizarmos uma operação em um cristal, tal como rotação em torno de um eixo, uma inversão em relação a um ponto, ou reflexão em torno de um plano, e após a operação o cristal tiver a exata aparência que tinha antes, dizemos que a operação realizada foi uma operação de simetria.

Elemento de simetria – Um elemento de simetria é uma entidade geométrica que pode ser um ponto, uma reta ou um plano com relação a qual se efetua uma ou mais operações de simetria.

As operações de simetria que podem ocorrer em um sólido cristalino com relação a um ponto fixo no espaço são:

- E Identidade. Todos os objetos possuem essa simetria. Ela leva todas as coordenadas nelas mesmas: $E(x, y, z) = (x, y, z)$.
- I Inversão. Todas as coordenadas são invertidas em relação a um ponto: $I(x, y, z) = (-x, -y, -z)$.
- C_n Rotação. Rotação de um ângulo igual a $360^\circ/n$ em torno de um eixo. Para os sólidos os valores de n só podem ser 1, 2, 3, 4 e 6.
- σ_h Reflexão em um plano horizontal. Reflete as coordenadas em relação a um plano horizontal que contém o eixo principal de simetria.
- σ_v Reflexão em um plano vertical. Reflete as coordenadas em relação a um plano vertical que contém o eixo principal de simetria.

- σ_d Reflexão em um plano diagonal. Reflete as coordenadas em relação a um plano diagonal que contém o eixo principal de simetria.
- S_n Rotação imprópria. Esta operação de simetria consiste de uma rotação de $360^\circ/n$, seguida de uma reflexão em um plano horizontal.

As relações entre elementos de simetria e operações de simetria são dados na Tabela 6.

Tabela 6 – Relação entre elementos de simetria e operações de simetria.³⁹

Elementos	Operações
Plano de simetria	Reflexão no plano
Centro de simetria (ou centro de inversão)	Inversão de todos os átomos através do centro.
Eixo Próprio	Uma ou mais rotações ao redor do eixo.
Eixo Impróprio	Seqüência de rotação seguida de reflexão em um plano perpendicular ao eixo de rotação.

O conjunto das operações de simetria de um cristal forma o que se chama de um grupo de simetria ou grupo espacial. No caso de simetrias pontuais, o grupo é denominado grupo pontual de simetria e deve satisfazer certas condições. Para explicitar essas condições vamos assumir um conjunto de simetrias representado por E,A,B,C,X.

- O grupo deve possuir um elemento unitário, o qual denominamos de E, que comuta com todos os outros elementos do grupo, isto é, $XE = EX$, onde X representa qualquer outra operação do grupo.
- Todo elemento X do grupo possui um inverso, X^{-1} , que também pertence ao grupo. Obviamente $XX^{-1} = E$.
- Qualquer combinação de dois elementos do grupo gera um terceiro elemento, também pertencente ao grupo.
- As operações do grupo são associativas, isto é, $A(BC) = (AB)C$.

Com exceção do elemento unitário, E, os demais elementos de um grupo não comutam entre si, isto é, $AB \neq BA$. O único grupo onde a comutação entre todos os elementos ocorrem é o abeliano.

Os grupos espaciais são representados por símbolos e existem duas simbologias diferentes para representá-los a Schoenflies e a de Hermann-Mauguin. A Tabela 7 apresenta os grupos espaciais pertencentes aos ferroelétricos estudados neste trabalho.

Tabela 7 – Representação dos grupos espaciais.¹¹²

Sistema	Número	Schoenflies	Hermann-Mauguin
Monoclínico	6	C_s^1	Pm
	7	C_s^2	Pc
	8	C_s^3	Cm
	9	C_s^4	Cc
Ortorrômbico	25	C_{2v}^1	$Pmm2$
	35	C_{2v}^{11}	$Cmm2$
	55	D_{2h}^9	$Pbam$
Tetragonal	99	C_{4v}^1	$P4mm$
	108	C_{4v}^{10}	$I4cm$
Romboédrico	160	C_{3v}^5	$R3m$
	161	C_{3v}^6	$R3c$
Cúbico	221	O_h^1	$Pm\bar{3}m$

Representação matricial de um Grupo

Operações de simetria de um grupo podem ser representadas por matrizes, cada uma relacionada a uma operação. Tal conjunto de matrizes forma o que se chama uma representação do grupo.

Ao invés de determinar explicitamente estas matrizes podem-se reunir os caracteres pertencentes a essas matrizes na forma de uma tabela padronizada, chamada tabela de caracteres. Uma tabela de caracteres está organizada de forma que cada linha corresponda a uma das representações irredutíveis do grupo. Da mesma forma, cada coluna correspondente a uma das classes do grupo. A primeira coluna é reservada para dar os rótulos das diferentes representações irredutíveis do grupo. No topo da tabela se encontra os rótulos que identificam as diversas classes do grupo. Geralmente, um dos elementos da classe é designado como rótulo. Este é precedido de um número que informa quantos elementos possui esta classe.

Como regra o número de representações irredutíveis é igual a número de classe dos elementos do grupo, ou seja, a tabela de caracteres é essencialmente uma matriz quadrada.

A seguir são dadas as tabelas de Caracteres para principais grupos espaciais utilizados neste trabalho.

Tabela 8 - Tabela de caracteres para o grupo C_{2v} ¹¹²

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	xx, yy, zz
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	$T_x; R_y$	zx
B_2	1	-1	-1	1	$T_x; R_x$	yz
①		②			③	④

Tabela 9 - Tabela de caracteres para o grupo C_{3v} ¹¹²

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	T_z	xx + yy, zz
A_2	1	1	-1	R_x	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$	$(zz - yy, xy); (yz, zx)$

Tabela 10 - Tabela de caracteres para o grupo C_{4v} ¹¹²

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	T_z	xx + yy, zz
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		xx - yy
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$	(yz, zx)

Tabela 11 - Tabela de caracteres para o grupo D_{2h} ¹¹²

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(zx)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		xx, yy, zz
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	zx
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{2u}	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3u}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	T_x	

Tabela 12 - Tabela de caracteres para o grupo O_h ⁸⁷

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2$
F_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
F_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	0	0	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	-1	1	2	-2	0	1	-2	0		
F_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
F_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

Como podem ser observadas, essas tabelas podem ser divididas em quatro regiões, como indicado na Tabela 8.

Na Região 1, estão os símbolos que designam as diversas representações irredutíveis e os seus significados são:

- Todas as representações unidimensionais são designadas como A ou B, as bidimensionais como E e as tridimensionais como F.
- As representações unidimensionais que são simétricas com relação à rotação de $360^\circ/n$ ao redor do eixo principal C_n , designam-se como A, enquanto aquelas que são antissimétricas como B.
- Os índices 1 e 2 em A e B designam aquelas que são respectivamente simétricas e antissimétricas com relação a um eixo C_2 perpendicular ao eixo principal C_n . Caso não exista o tal eixo C_2 , considera-se em relação a um plano vertical de simetria.
- Os índices g ou u são utilizados para indicar quando um grupo possui centro de inversão simétrico ou antissimétrico respectivamente.

Na região 2, estão representados os caracteres irredutíveis do grupo, como descrito anteriormente são traços das matrizes das representações irredutíveis.

Na região 3, pode se encontrar os símbolos: x, y, z ; T_x , T_y , T_z e R_x , R_y , R_z . Os três primeiros estabelecem as coordenadas, os três seguintes indicam translações com relação ao eixo especificado e os três últimos, rotações em torno dos eixos especificados pelos índices.

Por fim na região 4, colocam-se todas as combinações dos quadrados e dos produtos cruzados de coordenadas, de acordo com as suas propriedades de transformações.

11. Referencias Bibliográficas

- 1 - Vonhippel, A. Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate. Reviews of Modern Physics, v.22, n.3, p.221-237. 1950.
- 2 - Roberts, S. Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate. Physical Review, v.71, n.12, p.890-895. 1947.
- 3 - Shirane, G., S. Hoshino, *et al.* Crystal Structures of Lead Titanate and of Lead-Barium Titanate. Journal of the Physical Society of Japan, v.5, n.6, p.453-455. 1950.
- 4 - Shirane, G., S. Hoshino, *et al.* X-Ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate. Physical Review, v.80, n.6, p.1105-1106. 1950.
- 5 - Jaffe, B., W. R. Cook, *et al.* Piezoelectric Ceramics. London: Academic Press. 1971. vii, 317 p. p.
- 6 - Kong, L. B., W. Zhu, *et al.* PbTiO₃ ceramics derived from high-energy ball milled nano-sized powders. Journal of Materials Science Letters, v.19, n.21, Nov, p.1963-1966. 2000.
- 7 - Forrester, J. S., J. S. Zobec, *et al.* Synthesis of PbTiO₃ ceramics using mechanical alloying and solid state sintering. Journal of Solid State Chemistry, v.177, n.10, Oct, p.3553-3559. 2004.
- 8 - Shirane, G. e S. Hoshino. On the Phase Transition in Lead Titanate. Journal of the Physical Society of Japan, v.6, n.4, p.265-270. 1951.
- 9 - Segadães, A. M. Diagramas de Fases - Teoria e aplicação em cerâmica. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1987. 184 p.
- 10 - Smith, W. F. Princípios de ciência e engenharia de materiais. Lisboa: McGraw-Hill. 1998. xx, 892 p.
- 11 - Uchino, K. Ferroelectric devices. New York: Marcel Dekker. 2000. x, 308 p. p.
- 12 - Gallegojuarez, J. A. Piezoelectric Ceramics and Ultrasonic Transducers. Journal of Physics E-Scientific Instruments, v.22, n.10, Oct, p.804-816. 1989.

- 13 - Buchanam, R. C. Ceramics Materials for Electronics. New York: Marcel Dekker. 1991. 560 p.
- 14 - Blinc, R. Ferrcelectrics 1966-2001: An overview. Ferroelectrics, v.267, p.3-22. 2002.
- 15 - Jaffe, B., R. S. Roth, *et al.* Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics. Journal of Applied Physics, v.25, n.6, p.809-810. 1954.
- 16 - Noheda, B., D. E. Cox, *et al.* A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. Applied Physics Letters, v.74, n.14, Apr 5, p.2059-2061. 1999.
- 17 - Noheda, B., D. E. Cox, *et al.* Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. Physical Review B, v.66, n.5, Aug 1, p.-. 2002.
- 18 - Noheda, B., D. E. Cox, *et al.* Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Physical Review B, v.63, Jan 1. 2001.
- 19 - Ranjan, R., R. S. K. Mishra, *et al.* Antiferrodistortive phase transition in $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$: A powder neutron diffraction study. Physical Review B, v.65, n.6, Feb 1, p.-. 2002.
- 20 - Cox, D. E., B. Noheda, *et al.* Low-temperature phases in $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$: A neutron powder diffraction study. Physical Review B, v.71, n.13, Apr, p.-. 2005.
- 21 - Ranjan, R., A. K. Singh, *et al.* Comparison of the Cc and R3c space groups for the superlattice phase of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$. Physical Review B, v.71, n.9, Mar, p.-. 2005.
- 22 - Frantti, J., S. Ivanov, *et al.* Local and average structure of lead titanate based ceramics. Ferroelectrics, v.266, p.73-90. 2002.
- 23 - Frantti, J., S. Eriksson, *et al.* Composition variation and the monoclinic phase within $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. Journal of Physics-Condensed Matter, v.15, n.35, Sep 10, p.6031-6041. 2003.
- 24 - Frantti, J. Comment on “Comparison of the Cc and R3c space groups for the superlattice phase of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ”. arXiv:cond-mat/0504432v2 [cond-mat.mtrl-sci], Jul, p.1-4. 2005.

- 25 - Singh, A. K., D. Pandey, *et al.* High-resolution synchrotron x-ray diffraction study of Zr-rich compositions of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0.525 \leq x \leq 0.60$): Evidence for the absence of the rhombohedral phase. Applied Physics Letters, v.91, n.19, Nov 5, p.-. 2007.
- 26 - Noheda, B., D. E. Cox, *et al.* Polarization rotation via a monoclinic phase in the piezoelectric 92% $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -8% PbTiO_3 . Physical Review Letters, v.86, n.17, Apr 23, p.3891-3894. 2001.
- 27 - Noheda, B., Z. Zhong, *et al.* Electric-field-induced phase transitions in rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})(1-x)\text{Ti}_x\text{O}_3$. Physical Review B, v.65, n.22, Jun 1, p.-. 2002.
- 28 - Cao, H., F. M. Bai, *et al.* Structural phase transformation and phase boundary/stability studies of field-cooled $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ -32% PbTiO_3 crystals. Journal of Applied Physics, v.97, n.9, May 1, p.-. 2005.
- 29 - Kittel, C. Introdução à Física do Estado Sólido. Rio de Janeiro: Guanabara Dois. 1978. 572 p.
- 30 - Tareev, B. ФИЗИКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. (Física dos materiais dielétricos). Moscow: Mir Publishers. 1979. 279 p.
- 31 - Bartnikas, R. Engineering Dielectrics – Electrical properties of solid Insulating materials: Molecular structure and electrical behavior. New Jersey: ASTM Special technical Publication. Volume IIA: 721 p. 1983.
- 32 - Jona, F. e G. Shirane. Ferroelectric Crystal. New York: Dover Publications, INC. 1962. x, 402 p. p. (International series of monographs on solid state physics.)
- 33 - Lines, M. E. e A. M. Glass. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford: OUP. 2001. xiii, 680 p. p. (Oxford classic texts in the physical sciences)
- 34 - Strukov, B. A. e A. P. Levanyuk. Ferroelectric Phenomena in Crystals: Springer. 303 p. (Physical Foundations)

- 35 - Takesue, N., Y. Fujii, *et al.* Experimental determination of instantaneous ionic-pair displacement-correlation functions of relaxor PMN. Ferroelectrics, v.270, p.1335-1340. 2002.
- 36 - You, H. e Q. M. Zhang. Diffuse x-ray scattering study of lead magnesium niobate single crystals. Physical Review Letters, v.79, n.20, Nov 17, p.3950-3953. 1997.
- 37 - Noblanc, O., P. Gaucher, *et al.* Structural and dielectric studies of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}-3\text{-PbTiO}_3$ ferroelectric solid solutions around the morphotropic boundary. Journal of Applied Physics, v.79, n.8, Apr 15, p.4291-4297. 1996.
- 38 - Cross, L. E. Relaxor Ferroelectrics. Ferroelectrics, v.76, n.3-4, p.241-267. 1987.
- 39 - Fazzio, A. e K. Watari. Introdução à teoria de grupos. Santa Maria: Editora UFSM. 1998. 240 p. p.
- 40 - Pandey, D., A. K. Singh, *et al.* Stability of ferroic phases in the highly piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}-3$ ceramics. Acta Crystallographica Section A, v.64, Jan, p.192-203. 2008.
- 41 - Shirane, G. e K. Suzuki. Crystal Structure of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$. Journal of the Physical Society of Japan, v.7, n.3, p.333-333. 1952.
- 42 - Shirane, G., K. Suzuki, *et al.* Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 .2. X-Ray Study. Journal of the Physical Society of Japan, v.7, n.1, p.12-18. 1952.
- 43 - Shirane, G. e A. Takeda. Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 .1. Small Concentrations of PbTiO_3 . Journal of the Physical Society of Japan, v.7, n.1, p.5-11. 1952.
- 44 - Isupov, V. A. Properties of $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ Piezoelectric Ceramics and Nature of Their Orientational Dielectric Polarization. Soviet Physics Solid State,Ussr, v.10, n.4, p.989-&. 1968.
- 45 - Mishra, S. K., D. Pandey, *et al.* 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, v.69, n.12, Sep 16, p.1707-1709. 1996.

- 46 - Choi, S. W., T. R. Shrout, *et al.* Morphotropic Phase-Boundary in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System. Materials Letters, v.8, n.6-7, Jul, p.253-255. 1989.
- 47 - Choi, S. W., T. R. Shrout, *et al.* Dielectric and Pyroelectric Properties in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System. Ferroelectrics, v.100, p.29-38. 1989.
- 48 - Shrout, T. R., Z. P. Chang, *et al.* Dielectric Behavior of Single-Crystals near the (1-X) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-(X) PbTiO}_3$ Morphotropic Phase-Boundary. Ferroelectrics Letters Section, v.12, n.3, p.63-69. 1990.
- 49 - Du, X. H., J. H. Zheng, *et al.* Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary. Applied Physics Letters, v.72, n.19, May 11, p.2421-2423. 1998.
- 50 - Noheda, B., J. A. Gonzalo, *et al.* New features of the morphotropic phase boundary in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ system. Ferroelectrics, v.237, n.1-4, p.541-548. 2000.
- 51 - Souza, A. G., K. C. V. Lima, *et al.* Monoclinic phase of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ceramics: Raman and phenomenological thermodynamic studies. Physical Review B, v.61, n.21, Jun 1, p.14283-14286. 2000.
- 52 - Mishra, R. S. K., D. Pandey, *et al.* Evidence for another low-temperature phase transition in tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x=0.515, 0.520$) - art. no. 054101. Physical Review B, v.6405, n.5, Aug 1, p.-. 2001.
- 53 - Noheda, B., J. A. Gonzalo, *et al.* Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. Physical Review B, v.61, n.13, Apr 1, p.8687-8695. 2000.
- 54 - Dmowski, W., T. Egami, *et al.* Structure of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ near the morphotropic phase boundary. The 11th williamsburg workshop on fundamental physics of ferroelectrics. New York: AIP Conference Proceedings, 2001. 33-34 p.
- 55 - Araujo, E. B., K. Yukimitu, *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, v.14, n.20, May 27, p.5195-5199. 2002.

- 56 - Guarany, C. A., L. H. Z. Pelaio, *et al.* Infrared studies of the monoclinic-tetragonal phase transition in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics. Journal of Physics-Condensed Matter, v.15, n.27, Jul 16, p.4851-4857. 2003.
- 57 - Araujo, E. B., C. A. Guarany, *et al.* Structural phase transitions of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ceramic: An infrared spectroscopy study. Ferroelectrics, v.337, p.1317-1323. 2006.
- 58 - Bellaiche, L., A. Garcia, *et al.* Finite-temperature properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ alloys from first principles. Physical Review Letters, v.84, n.23, Jun 5, p.5427-5430. 2000.
- 59 - Vanderbilt, D. e M. H. Cohen. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory. Physical Review B, v.6309, n.9, Mar 1, p.-. 2001.
- 60 - Haumont, R., B. Dkhil, *et al.* Cationic-competition-induced monoclinic phase in high piezoelectric $(\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)_{(1-x)}(\text{PbTiO}_3)_x$ compounds. Physical Review B, v.68, n.1, Jul 1, p.-. 2003.
- 61 - Haumont, R., A. Al-Barakaty, *et al.* Morphotropic phase boundary of heterovalent perovskite solid solutions: Experimental and theoretical investigation of $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$. Physical Review B, v.71, n.10, Mar, p.-. 2005.
- 62 - Singh, A. K. e D. Pandey. Evidence for M-B and M-C phases in the morphotropic phase boundary region of $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]\text{-xPbTiO}_3$: A Rietveld study. Physical Review B, v.67, n.6, Feb 1, p.-. 2003.
- 63 - Singh, A. K., D. Pandey, *et al.* Confirmation of M-B-type monoclinic phase in $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})(0.71)\text{Ti}_{0.29}]\text{O}_3$: A powder neutron diffraction study. Physical Review B, v.68, n.17, Nov, p.-. 2003.
- 64 - Fornari, M. e D. J. Singh. Possible coexistence of rotational and ferroelectric lattice distortions in rhombohedral $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Physical Review B, v.6309, n.9, Mar 1, p.-. 2001.
- 65 - Karin, R. M., A. H. Charles, *et al.*, Eds. Physics of ferroelectrics a modern perspective. Topics in applied physics: Springer, v.105, p.387 p., Topics in applied physicsed. 2007.

- 66 - Smimova, E. P., A. V. Sotnikova, *et al.* Interrelation of antiferrodistortive and ferroelectric phase transitions in $\text{Sr}(1-x)\text{A}(x)\text{TiO}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Pb}$). Solid State Communications, v.133, n.7, Feb, p.421-425. 2005.
- 67 - Hatch, D. M., H. T. Stokes, *et al.* Antiferrodistortive phase transition in $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$: Space group of the lowest temperature monoclinic phase. Physical Review B, v.65, n.21, Jun 1, p.-. 2002.
- 68 - Frantti, J., S. Ivanov, *et al.* Phase transitions of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. Physical Review B, v.66, n.6, Aug 1, p.-. 2002.
- 69 - Noheda, B., L. Wu, *et al.* Low-temperature superlattice in monoclinic $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. Physical Review B, v.66, n.6, Aug 1, p.-. 2002.
- 70 - Woodward, D. I., J. Knudsen, *et al.* Review of crystal and domain structures in the $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solution. Physical Review B, v.72, n.10, Sep, p.-. 2005.
- 71 - Topolov, V. Y. e Z. G. Ye. Coexistence of morphotropic phases in $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ solid solutions. Physical Review B, v.70, n.9, Sep, p.-. 2004.
- 72 - Kornev, I. A., L. Bellaiche, *et al.* Phase diagram of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ solid solutions from first principles. Physical Review Letters, v.97, n.15, Oct 13, p.-. 2006.
- 73 - Singh, A. K., S. K. Mishra, *et al.* Origin of high piezoelectric response of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ at the morphotropic phase boundary: Role of elastic instability. Applied Physics Letters, v.92, n.2, Jan 14, p.-. 2008.
- 74 - Smith, J. M., H. C. Van Ness, *et al.* Introduction to chemical engineering thermodynamics. New York: McGraw-Hill. 1996. xviii, 763 p. (McGraw-Hill chemical engineering series)
- 75 - Guo, R., L. E. Cross, *et al.* Origin of the high piezoelectric response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Physical Review Letters, v.84, n.23, Jun 5, p.5423-5426. 2000.
- 76 - Uesu, Y., M. Matsuda, *et al.* Symmetry of high-piezoelectric Pb-based complex perovskites at the morphotropic phase boundary: I. Neutron diffraction study on

- Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O-3-9%PbTiO₃. Journal of the Physical Society of Japan, v.71, n.3, Mar, p.960-965. 2002.
- 77 - Sala, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. São Paulo: Universidade Estadual Paulista. 1996. 224 p.
- 78 - Stuart, B., B. George, *et al.* Modern Infrared Spectroscopy. New York: John Wiley & Sons. 1998. 180 p.
- 79 - Gauglitz, G. e T. Vo-Din. Handbook of Spectroscopy. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003. 2 volumes, 1156 p.
- 80 - Demtröder, W. Laser spectroscopy. Berlin: Springer. 1995. 924 p.
- 81 - Last, J. T. Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials. Physical Review, v.105, n.6, p.1740-1750. 1957.
- 82 - Spitzer, W. G., R. C. Miller, *et al.* Far Infrared Dielectric Dispersion in BaTiO₃, SrTiO₃, and TiO₂. Physical Review, v.126, n.5, p.1710-&. 1962.
- 83 - Perry, C. H., D. J. McCarthy, *et al.* Dielectric Dispersion of Some Perovskite Zirconates. Physical Review, v.138, n.5A, p.1537-&. 1965.
- 84 - Hlinka, J., J. Petzelt, *et al.* Infrared dielectric response of relaxor ferroelectrics. Phase Transitions, v.79, n.1-2, Jan-Feb, p.41-78. 2006.
- 85 - Slater, J. C. The Lorentz Correction in Barium Titanate. Physical Review, v.78, n.6, p.748-761. 1950.
- 86 - Axe, J. D. Apparent Ionic Charges and Vibrational Eigenmodes of BaTiO₃ and Other Perovskites. Physical Review, v.157, n.2, p.429-&. 1967.
- 87 - Rousseau, D. L., R. P. Bauman, *et al.* Normal Mode Determination in Crystals. Journal of Raman Spectroscopy, v.10, n.1, p.253-290. 1981.
- 88 - Nyquist, R. A. e R. O. Kagel. Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45cm⁻¹). New York,: Academic Press. 1971. ix, 495 p.

- 89 - Guarany, C. A. Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho. (Mestrado). Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004. 89 p.
- 90 - Ignacio, C., A. R. Soares, *et al.* Structure and microstructure of PbTiO₃ thin films obtained from hybrid chemical method. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v.346, n.1-2, Apr 15, p.223-227. 2003.
- 91 - Araujo, E. B., R. N. Reis, *et al.* Synthesis of slightly < 111 >-oriented 0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃ ceramic prepared from fine powders. Materials Chemistry and Physics, v.104, n.1, Jul 15, p.40-43. 2007.
- 92 - Reis, R. N. Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PMN e PMN-PT livres de fases pirocloro. (Mestrado). Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005. 80 p.
- 93 - Zawilski, K. T., M. Claudia, *et al.* Vibroconvective mixing applied to vertical Bridgman growth. Journal of Crystal Growth, v.258, n.1-2, Oct, p.211-222. 2003.
- 94 - Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy - Emphasizing solid materials and system. New York: John Wiley & Sons. 1987. 595 p.
- 95 - Rouquette, J., J. Haines, *et al.* P-T phase diagram of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ (PZT). Solid State Sciences, v.5, n.3, Mar, p.451-457. 2003.
- 96 - Mishra, S. K. e D. Pandey. Thermodynamic nature of phase transitions in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics near the morphotropic phase boundary .2. Dielectric and piezoelectric studies. Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties, v.76, n.2, Aug, p.227-240. 1997.
- 97 - Mishra, S. K., A. P. Singh, *et al.* Thermodynamic nature of phase transitions in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics near the morphotropic phase boundary .1. Structural studies. Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties, v.76, n.2, Aug, p.213-226. 1997.

- 98 - Kamba, S., E. Buixaderas, *et al.* Infrared and Raman spectroscopy of $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3](0.92)-[\text{PbTiO}_3](0.08)$ and $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3](0.71)-[\text{PbTiO}_3](0.29)$ single crystals. Journal of Applied Physics, v.93, n.2, Jan 15, p.933-939. 2003.
- 99 - Singh, A. K., D. Pandey, *et al.* Powder neutron diffraction study of phase transitions in and a phase diagram of $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$. Physical Review B, v.74, n.2, Jul, p.-. 2006.
- 100 - Kong, L. B., J. Ma, *et al.* Preparation of PMN-PT ceramics via a high-energy ball milling process. Journal of Alloys and Compounds, v.336, n.1-2, Apr 18, p.242-246. 2002.
- 101 - Guerra, J. D. S., E. B. Araujo, *et al.* Features of dielectric response in PMN-PT ferroelectric ceramics. Journal of Physics D-Applied Physics, v.41, n.22, Nov 21, p.-. 2008.
- 102 - Han, J. P. e W. W. Cao. Electric field effects on the phase transitions in $[001]$ -oriented $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ single crystals with compositions near the morphotropic phase boundary. Physical Review B, v.68, n.13, Oct 1, p.-. 2003.
- 103 - Gui, H., B. L. Gu, *et al.* Dynamics of the Freezing Process in Relaxor Ferroelectrics. Physical Review B, v.52, n.5, Aug 1, p.3135-3142. 1995.
- 104 - Westphal, V., W. Kleemann, *et al.* Diffuse Phase-Transitions and Random-Field-Induced Domain States of the Relaxor Ferroelectric $\text{Pbmg}_{1/3}\text{nb}_{2/3}\text{o}_3$. Physical Review Letters, v.68, n.6, Feb 10, p.847-850. 1992.
- 105 - Cao, H., F. M. Bai, *et al.* Intermediate ferroelectric orthorhombic and monoclinic M-B phases in $[110]$ electric-field-cooled $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -30% PbTiO_3 crystals. Physical Review B, v.72, n.6, Aug, p.-. 2005.
- 106 - Uchida, N. e T. Ikeda. Electrostriction in Perovskite-Type Ferroelectric Ceramics. Japanese Journal of Applied Physics, v.6, n.9, p.1079-&. 1967.
- 107 - Barchaim, N., Brunstei.M, *et al.* Electric-Field Dependence of Dielectric-Constant of Pzt Ferroelectric Ceramics. Journal of Applied Physics, v.45, n.6, p.2398-2405. 1974.

- 108 - Uchida, N. e T. Ikeda. Temperature and Bias Characteristics of Pb(Zr-Ti)O₃ Families Ceramics. Japanese Journal of Applied Physics, v.4, n.11, p.867-&. 1965.
- 109 - Glazounov, A. E., A. K. Tagantsev, *et al.* Evidence for domain-type dynamics in the ergodic phase of the PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ relaxor ferroelectric. Physical Review B, v.53, n.17, May 1, p.11281-11284. 1996.
- 110 - Laha, A. e S. B. Krupanidhi. Effect of electric field on dielectric response of PMN-PT thin films. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, v.113, n.3, Nov 15, p.190-197. 2004.
- 111 - Zhang, Y., J. M. Tian, *et al.* Influences of d.c. and a.c. fields on the dielectric properties of relaxor ferroelectric ceramics. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, v.11, n.4, Jun, p.347-350. 2000.
- 112 - Wilson, E. B., J. C. Decius, *et al.* Molecular Vibrations: The theory of infrared and raman vibrational spectra. New York: Dover Publications, Inc. 1980. 388 p.