

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDOS DE MATERIAIS FERROELÉTRICOS POR ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO

Cristiano Alves Guarany

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

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

Ilha Solteira – SP
2004

AGRADECIMENTOS

Ao professor Eudes Borges de Araújo pela orientação, oportunidade de evolução profissional e apoio intelectual e moral nos momentos difíceis.

Aos professores J.A. Malmonge, Ednilton, Victor Ciro, Cláudio, Darcy, Haroldo, L.F. Malmonge e Hermes do Departamento de Física e Química pelo apoio e amizade.

Ao professor João Carlos por iniciar-me em espectroscopia no infravermelho, pelas discussões e estímulo ao longo do trabalho.

Ao professor Keiso Yukimitu pelo apoio e discussões que tornaram possível o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Luiz Henrique e Moisés pelo auxílio nas medidas espectroscópicas.

Ao professor José Antônio Eiras, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pelas amostras de cerâmicas de PZT cedidas.

À amiga Silvia e ao amigo Reginaldo Reis pelo auxílio na preparação dos filmes finos de PbTiO_3 .

Aos técnicos Gilberto e Erlon pela amizade e pronto atendimento nas horas de necessidade.

Às secretárias do Departamento de Física e Química Nancy e Rosimary pela presteza no atendimento.

Ao amigo João Josué Barbosa pela ajuda nas pesquisas bibliográficas.

A todos os colegas da Pós-Graduação pela amizade e companheirismo ao longo destes anos.

A Darlete e Osmar pelo apoio nos momentos de maior necessidade.

Aos meus Pais pelo apoio e incentivo.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Ao CNPq, Fapesp e Fundunesp pelo suporte financeiro.

Resumo

Cerâmicas ferroelétricas e filmes finos foram estudados usando como ferramenta a técnica de espectroscopia no infravermelho. Esta técnica foi utilizada para estudar transições de fase estruturais em cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) e a cinética de cristalização de filmes finos de PbTiO_3 , preparados por método químico. Os dois estudos foram centrados no monitoramento do modo ν_1 -*stretching* no intervalo de frequência de 400-1000 cm^{-1} . O estudo de transição de fase foi conduzido pelo monitoramento do modo ν_1 -*stretching* do octaedro BO_6 (B = Ti ou Zr) em função da temperatura para cerâmicas PZT (em composições com 48, 49 e 50 mol% de Ti). A transição de fase *monoclínica* $\rightarrow$ *tetragonal* foi observada em 237 K no PZT com Ti = 49 mol% e em 190 K no PZT com Ti = 50 mol%. Para PZT com Ti = 48 mol% anomalias foram observadas no modo ν_1 -*stretching* entorno de 183 K e 263 K e interpretadas como a seguinte sequência de transição de fase: *monoclínica* (F_M^{LT}) $\rightarrow$ *monoclínica* (F_M^{HT}) $\rightarrow$ *tetragonal* (F_T).

Abstract

Ferroelectric ceramics and thin films were studied using infrared spectroscopy technique as tool. This technique was used to study structural phase transitions in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) ceramics and the crystallization kinetics in PbTiO_3 thin films, prepared by chemical method. Both studies were centered on monitoring the ν_1 -*stretching* modes in the 400-1000 cm^{-1} range. The phase transition studies were conducted by monitoring the ν_1 -*stretching* modes for BO_6 (B = Ti or Zr) octahedron as a function of temperature for PZT ceramics (Ti = 48, 49 and 50 mol % in composition). The *monoclinic* $\rightarrow$ *tetragonal* phase transition was observed at 237 K in PZT with Ti=49 mol% and at 190K in PZT with Ti=50 mol %. For PZT with Ti=48 mol %, anomalies were observed in the ν_1 -*stretching* vibration around 183 K and 263 K and interpreted as *monoclinic* (F_M^{LT}) $\rightarrow$ *monoclinic* (F_M^{HT}) $\rightarrow$ *tetragonal* (F_T).

Sumário

Resumo	II
Abstract.....	III
1. Introdução.....	6
2. Motivações e justificativas	10
3. Princípios de ferroeletricidade.....	16
3.1. Domínios ferroelétricos	17
3.2. O fenômeno da histerese ferroelétrica	18
3.3. A estrutura perovskita.....	21
4. Fundamentos de espectroscopia no infravermelho.....	23
4.1. Absorção de radiação no infravermelho	24
4.2. Determinação dos modos normais de vibração	26
4.3. Espectrofotômetro de infravermelho	29
4.4. O perfil das linhas espectrais	30
4.5. O estudo de transições de fases por espectroscopia no infravermelho.....	33
4.6. Modos normais de vibração para a estrutura perovskita	35
4.7. Influência da temperatura sobre os modos normais de vibração.....	38
5. Procedimentos experimentais	40
5.1. Preparação dos filmes finos de PbTiO_3	41
5.2. Caracterizações dos filmes de PbTiO_3	43
5.3. Preparação das cerâmicas ferroelétricas	44
5.4. Espectroscopia IR em cerâmicas ferroelétricas	45
5.5. Ajustes dos espectros no infravermelho	46
6. Resultados e discussões	49
6.1. Espectroscopia no infravermelho em filmes finos de PbTiO_3	49

6.1.1.	Estudos para diferentes temperaturas de cristalização	49
6.1.2.	Estudos em função da espessura dos filmes	53
6.2.	Transições de fases estudadas por espectroscopia no infravermelho	56
6.2.1.	Resultados para cerâmicas de PZT	57
7.	Conclusões.....	65
	Apêndice.....	68
	Referências	84

1. Introdução

A piezeletricidade foi descoberta pelos irmãos Jacques Curie e Pierre Curie¹ (1880) em decorrência do estudo que examinava a relação entre o fenômeno piroelétrico e a simetria de cristais. Os Curie perceberam a diferença na distribuição de cargas de materiais aquecidos uniformemente e não uniformemente. O aquecimento não uniforme produzia uma tensão interna no material provocando uma distribuição não uniforme de cargas e assim gerando um campo elétrico. Não levou muito tempo para perceberem que uma tensão mecânica também gerava um elevado campo elétrico.¹

Um dos primeiros ferroelétricos identificados foi o tartarato tetrahidratado de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), também chamado de Sal de Rochelle, tendo sido sintetizado pela primeira vez em 1965 na cidade de La Rochelle na França por um farmacêutico, Elie Seignette, razão pela qual é também conhecido como Sal de Seignette. Em 1921 Joseph Valasek iniciou um sistemático estudo que o levou a identificar uma polarização espontânea no Sal de Rochelle que podia ser revertida com a aplicação de campo elétrico externo.^{2, 3, 4} Estes estudos conduziram o surgimento do nome ferroeletricidade uma vez que os experimentos demonstravam que as propriedades dielétricas destes cristais eram, na maioria das vezes, similares em natureza com as propriedades dos materiais ferromagnéticos. Por analogia com os ferromagnéticos, cristais ferroelétricos são aqueles que exibem uma polarização espontânea na ausência de campo elétrico externo, em decorrência da existência de dipolos elétricos que podem orientar-se entre duas ou mais direções.⁵ O fenômeno da ferroeletricidade manifesta-se dentro de um intervalo de temperatura e é limitado por uma temperatura chamada de *temperatura de Curie* (T_c), acima da qual a ordem ferroelétrica é destruída e o cristal assume uma fase paraelétrica.⁵

O Sal de Rochelle exibia a ferroeletricidade em uma estreita faixa de temperatura, o que o inviabilizava sua utilização em uma série de aplicações. Um novo horizonte para os ferroelétricos surgiu com a produção de uma série de novos cristais ferroelétricos em Zurich com Busch e Scherrer em 1935 ⁶ e Busch em 1938.⁷ Os cristais eram os fosfatos e arseniatos de di-hidrogênio e como principal exemplo temos o fosfato di-hidrogênio de potássio KH_2PO_4 também conhecido como KDP. O KDP exibia a ferroeletricidade numa extensa faixa de temperatura, tornando-se o cristal mais empregado como transdutor na época.

Novos ferroelétricos foram descobertos a partir da procura de compostos dielétricos para substituir a mica. Cerâmicas de Óxido de Titânio (TiO_2) com alta constante dielétrica em torno de 100 ¹⁵ foram produzidas em 1925. A partir daí iniciou-se um estudo sistemático com a modificação do óxido de Titânio a fim de obter uma elevada permissividade. Tais estudos levaram a descoberta do Titanato de Bário (BaTiO_3) por Wainer e Salomon por volta de 1940, na American Lead Company.¹⁵

O Titanato de Bário foi um dos maiores avanços na ferroeletricidade primeiro devido a sua elevada constante dielétrica; segundo por ter sido o primeiro material a deixar de ser piezelétrico quando passava para a fase paraelétrica e o primeiro a exibir mais que uma fase ferroelétrica; o terceiro avanço é com relação à estrutura cristalina que é mais simples do que as estrutura do Sal de Rochelle e KDP, possuindo somente cinco átomos por célula unitária e com alta estabilidade térmica. Esta simplicidade auxiliou na compreensão do fenômeno ferroelétrico e foi primeiramente relatado por Megaw.⁸

O Titanato de Bário foi o antecessor do que talvez seja hoje à base de todos os ferroelétricos constituídos de octaedros de oxigênios sob formula básica BO_6 . Sua descoberta provocou uma instigante procura por novos materiais ferroelétricos com estruturas similares como o KNbO_3 e KTaO_3 por Matthias⁹ em 1949, LiNbO_3 e LiTaO_3 por Matthias e Remeika¹⁰ em 1949 e no PbTiO_3 com Shirane, Hoshino e Suzuki¹¹ em 1950.

Mudanças nas composições dos ferroelétricos foram testadas e logo diversos estudos em soluções sólidas ferroelétricas conduziram à descoberta de uma forte resposta piezelétrica no sistema titanato zirconato de chumbo $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, também conhecido como PZT, uma solução sólida formada por $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$.¹⁵ Mais tarde a incessante procura por materiais de alta resposta piezelétrica originou a descoberta de outra importante solução sólida $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$, ou simplesmente PMN-PT, com valores de coeficientes piezelétricos superiores ao do PZT.

O estudo de materiais ferroelétricos representa atualmente uma linha de pesquisa atraente, devido especialmente ao grande interesse de diferentes setores da tecnologia em explorar as propriedades físicas destes na produção de dispositivos de uso prático. As possíveis aplicações incluem a manufatura de capacitores, sensores de infravermelho, sensores de pressão, acelerômetros, transdutores ultra-sônicos, dispositivos de ondas acústicas superficiais (SAW), motores ultra-sônicos, entre outros.^{18, 12} Alguns dos ferroelétricos podem ainda ser aplicados na óptica e as possíveis aplicações incluem moduladores eletro-ópticos, osciladores paramétricos, guias de onda e mostradores de cristal líquido.^{5,13,14} Embora aplicações dielétricas e piezelétricas desempenhem papéis importantes nenhuma delas utiliza diretamente a natureza ferroelétrica, ou seja, a reversibilidade da polarização espontânea.⁵ A polarização biestável destes materiais faz destes potenciais candidatos para construção de dispositivos de memórias ferroelétricas não voláteis, comumente denominadas memórias ferroelétricas de acesso aleatório (FERAM).^{5,14}

Os ferroelétricos são, portanto materiais dielétricos que exibem efeitos piezelétricos e piroelétricos.^{5,15} Nos dielétricos ordinários não há portadores de carga capazes de se deslocarem sob a ação de um campo elétrico externo, ou seja, os dielétricos são isolantes elétricos e só permitem a passagem de carga elétrica sobre a forma de descarga quando superada sua rigidez dielétrica. A constante dielétrica é um importante parâmetro associado

aos dielétricos, que depende da natureza do material e exprime a capacidade do material armazenar energia sob a forma de campo elétrico^{16,17}. Os ferroelétricos geralmente apresentam elevada constante dielétrica, maiores que 1100 no caso do titanato de bário¹⁵, além da vantagem de uma grande rigidez dielétrica, se comparados aos dielétricos ordinários.

A piezeletricidade e piroeletricidade são fenômenos tipicamente associados a materiais ferroelétricos. O primeiro, diz respeito a materiais com a habilidade de responder com uma carga elétrica proporcional à tensão mecânica a que foi submetido enquanto o segundo refere-se aos materiais que exibem uma carga elétrica proporcional à temperatura que são submetidos^{15,18}.

A importância de se estudar os ferroelétricos está centrada no interesse científico e tecnológico, cujo uso se baseia na sua polarização interna que pode ser modificada pela aplicação de uma deformação mecânica, pela temperatura ou por um campo elétrico externo. Porém, essa polarização é afetada conforme o material sofre uma transição de fase estrutural. O estudo de transições de fases estruturais é de grande importância para conhecermos os materiais sob o ponto de vista científico e conseqüentemente fornecer informações que potencializam as aplicações tecnológicas.

No atual estágio de desenvolvimento tecnológico é desejável a obtenção de dispositivos de dimensões (miniaturização) cada vez menores e que possam desempenhar com eficiência a função para as quais foram destinados. Portanto, aplicar os ferroelétricos na forma de filmes finos passou a ser um desafio e uma solução aos anseios tecnológicos de tal forma que as propriedades a serem exploradas devem também ser compreendidas nesta configuração.

O presente trabalho de pesquisa teve como propósito o estudo em filmes finos, cerâmicas e cristais ferroelétricos utilizando-se a espectroscopia no infravermelho (IR) como ferramenta de investigação. O escopo do trabalho inclui estudos sobre a estrutura de filmes

finos de titanato de chumbo (PbTiO_3), e o estudo de transições de fases estruturais em cerâmicas de PZT e em cristais de PMN-PT, cujos detalhes serão pormenorizados adiante.

2. Motivações e justificativas

A demanda de setores da tecnologia por materiais com alto desempenho piezelétrico requer pesquisas científicas e tecnológicas visando o desenvolvimento de novos materiais. Entre os materiais pesquisados, os cristais e as soluções sólidas ferroelétricas de PZT e PMN-PT estão entre aqueles de maior potencial. Durante a década de 1950, vários estudos sobre soluções sólidas foram realizados e especial atenção foi devotada ao sistema PZT, que teve sua natureza ferroelétrica estabelecida no Japão.^{19, 20, 21} Em 1954, verificou-se um grande avanço no estudo do sistema PZT com a constatação de elevados coeficientes piezelétricos para as composições 45% e 52% de PbTiO_3 .²² Como consequência, o diagrama de fases estruturais composição versus temperatura para o PZT foi estabelecido em 1971,¹⁵ conforme ilustra a Figura 1.

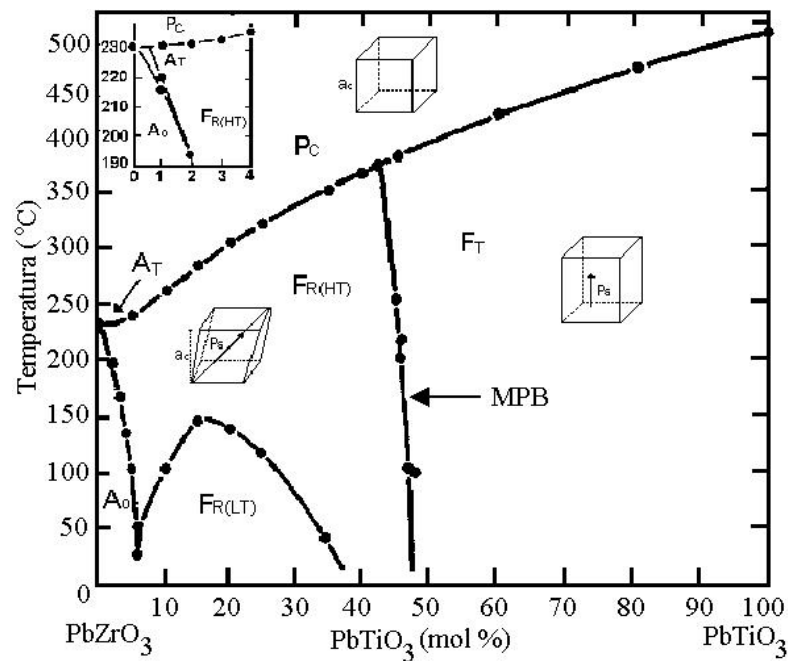


Figura 1 - Diagrama de fases estruturais do PZT, estabelecido por Jaffe¹⁵ em 1971.

A fronteira entre as fases romboédrica e tetragonal do PZT, em torno de $x = 0,53$ mol% de PbZrO_3 , onde os coeficientes dielétricos e piezelétricos exibem seus máximos valores, foi originalmente denominada *Contorno de Fases Morfotrópico* (MPB), caracterizada por apresentar uma região de coexistência entre as fases romboédrica e tetragonal do PZT. Desde então, várias teorias surgiram tentando explicar os altos coeficientes dentro da região MPB, porém a teoria de coexistência das fases romboédrica-tetragonal dentro da MPB foi durante algum tempo a mais convincente.^{23, 24}

Conforme pode ser visto no diagrama de fases da Figura 1, o PZT é um material rico em fases cristalinas para diferentes composições. Apresenta em altas temperaturas uma fase cúbica (P_c) paraelétrica e a baixas temperaturas pode apresentar uma fase ortorrômbica (A_o), tetragonal (A_T) ambas antiferroelétricas, além das fases ferroelétricas romboédrica de baixa temperatura (F_R^{LT}), romboédrica de alta temperatura (F_R^{HT}) e tetragonal (F_T). O PZT, como outros importantes ferroelétricos, possui uma estrutura do tipo *perovskita* (ABO_3), cujos detalhes serão discutidos adiante. A distorção desta estrutura no PZT depende da composição considerada. Para composições ricas de titânio (Ti), a célula unitária assume uma estrutura tetragonal com os cátions ($\text{Ti}^{+4}/\text{Zr}^{+4}$) se posicionando ao longo da direção [001], enquanto que para composições ricas em zircônio (Zr), na fase romboédrica os cátions são orientados ao longo da direção [111].²⁵

Os diagramas de fases estruturais de soluções sólidas como o $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -PT (PMN-PT) também foram estudados em 1988 por Choi *et al.*²⁶ verificando-se também uma possível região de coexistência entre fases romboédrica e tetragonal neste sistema, similar ao observado no PZT (veja a Figura 2). Entretanto, somente em 1996, a partir de estudos dielétricos e estruturais realizados por Noblac *et al.*²⁷, o diagrama de fases do PMN-PT pode ser construído em detalhes, esboçando também uma região MPB para composições próximas

a 35% de PbTiO_3 , em torno da qual os máximos valores para a constante dielétrica e coeficientes piezelétricos são observados. A argumentação da coexistência de fases em soluções sólidas como o PZT e o PMN-PT não explicavam satisfatoriamente a alta resposta piezelétrica nestes sistemas para composições na região MPB em termos de uma teoria fechada e convincente.

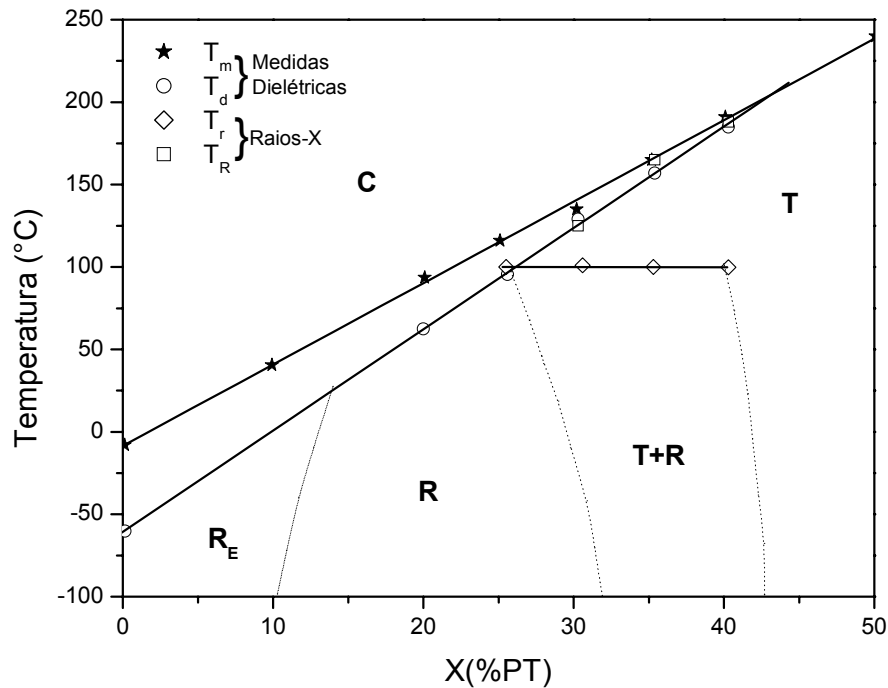


Figura 2 - Diagrama de fases para o PMN-PT próximo da MPB. Noblac et al.²⁷

Em 1998 Du. et. al.²⁸ reportou uma elevada resposta piezelétrica da fase romboédrica do PZT orientada ao longo da direção polar tetragonal [001]. Isto não era previsto uma vez que era suposto que a maior deformação piezelétrica deveria ocorrer ao longo da direção polar que é determinada pela simetria dos eixos, [001] para amostras tetragonais e [111] para amostras romboédricas, o que implicaria que o campo elétrico ou a pressão aplicada deveria estar ao longo destas direções para se obter uma maior eficiência. Um comportamento similar também foi observado no PMN-PT por Shout et. al.²⁹

As contradições e incoerências observadas em cerâmicas de PZT estimularam os pesquisadores a retomarem os estudos sobre transições de fases estruturais no PZT para

composições na região MPB. No início de 1999, Noheda et. al.³⁰ observaram pela primeira vez uma fase monoclinica, utilizando difração de raios-X de alta resolução, em cerâmicas de PZT com composição de $x = 0,48$ mol% (48% de PbTiO_3), no diagrama de fases definido inicialmente por Jaffe et. al.¹⁵ A partir desta observação, outras composições também foram estudadas, para $0,45 \leq x \leq 0,52$ mol% de PbTiO_3 ,^{31,32,33,34} de tal forma que um novo diagrama de fases para o PZT foi necessariamente definindo, como ilustrado na Figura 3. Neste novo diagrama de fases do PZT a região delimitada compreende a região para a qual a fase monoclinica foi observada.

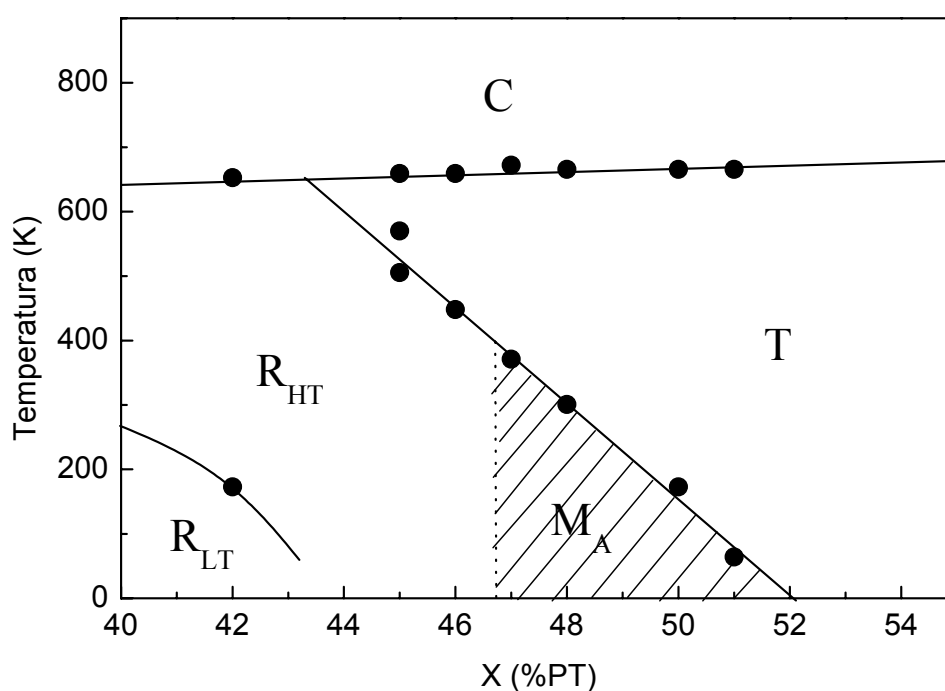


Figura 3 - Novo diagrama de fases estruturais do PZT em torno da região MPB proposto por Noheda et. al.³⁰

A partir da observação inicial da fase monoclinica no PZT, a explicação para a alta resposta piezelétrica neste sistema passou a ser encarada sob novos pontos de vista e desde então esta fase monoclinica passou a ser investigada utilizando-se diferentes técnicas, tais como espectroscopia Raman,³³ difração de raios-X e medidas dielétricas,³⁴ difração de nêutrons³⁵ e mais recentemente por espectroscopia no infravermelho.³⁶

Com a observação e confirmação de uma nova fase monoclinica no sistema PZT, outras soluções sólidas tornaram-se alvo de investigações similares. Como consequência, outra fase monoclinica também foi observada no sistema PMN-PT, tendo como resultado o seu diagrama de fases reformulado por Noheda et. al.³⁷ em 2002, conforme ilustra a Figura 4.

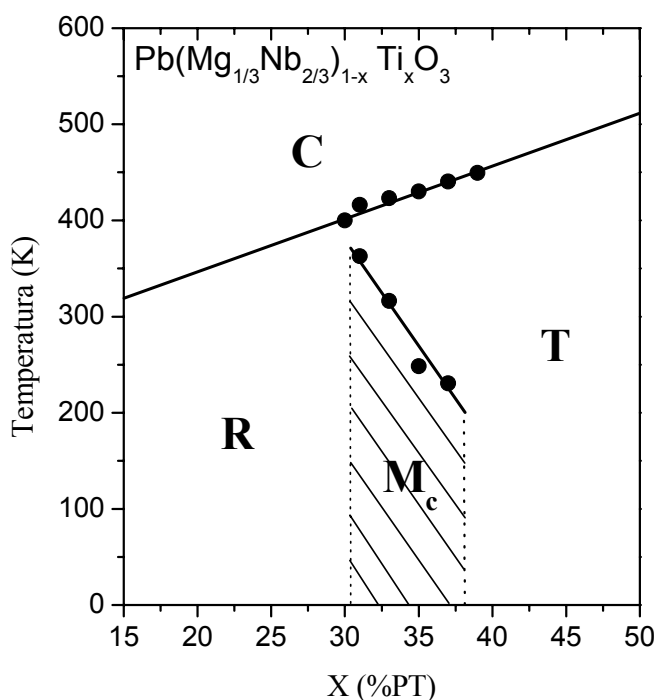


Figura 4 - Novo diagrama de fases para o $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PMN-PT) proposto por Noheda et. al.³⁷, evidenciando a fase monoclinica na região MPB.

A observação de uma nova fase monoclinica explicava satisfatoriamente a alta resposta piezelétrica para composições de PZT e PMN-PT dentro da MPB, mas evidenciou alguma dificuldade quanto a explicação teórica desta fase. Estudos fenomenológicos e experimentais baseados em espectroscopia Raman, reportados em 2000 por Souza Filho *et al.*³³ estabeleceram de forma pioneira a estabilidade termodinâmica da fase monoclinica no PZT, baseada na consideração e influência de termos de alta ordem na expansão da energia livre de Landau.³³ Posteriormente, Vanderbilt e Cohen³⁸ generalizaram a proposta inicial e demonstraram que ao considerar uma expansão de Devonshire até a oitava ordem foi possível

prever fases monoclinicas em perovskitas. Este trabalho previa ainda que para uma expansão de décima segunda ordem existissem fases triclinicas.

As fases monoclinicas observadas possuem características distintas, razão pela qual foram chamadas de M_A e M_C nos sistemas no PZT e PMN-PT, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 3 e Figura 4. A Figura 5(a) ilustra a predominância da polarização para a estrutura monoclinica M_A , orientada ao longo do plano $(1\bar{1}0)$ e com o eixo $c > a$ e b enquanto a Figura 5(b) ilustra a orientação da polarização ao longo do plano (010) para a fase monoclinica M_C .

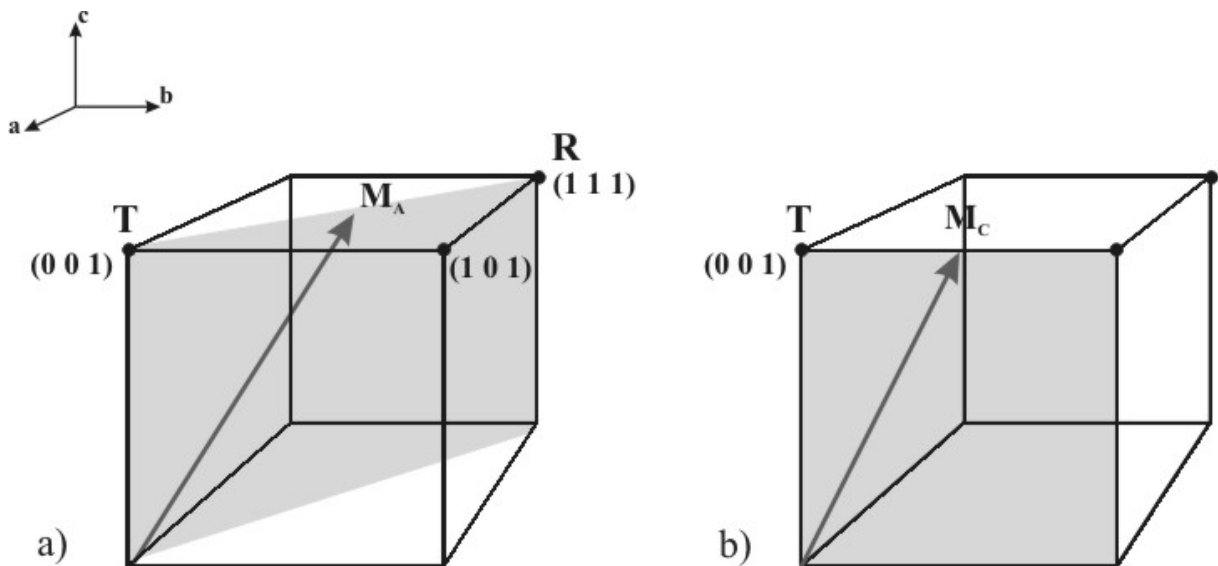


Figura 5 - (a) Esboço de uma célula unitária perovskita durante a transição de fase T- M_A -R, com o vetor polarização orientado no plano $(1\bar{1}0)$. (b) Esboço de uma célula unitária perovskita durante a transição de fase T- M_C , com o vetor polarização orientando no plano (010) .^{25,39}

Analogamente ao problema estudado no PZT os limites de validade para a fase monoclinica no sistema PMN-PT está sob intensa investigação e ainda se discute a possível coexistência entre as fases *romboédrica-monoclinica* ou *tetragonal-monoclinica*⁴⁰ neste sistema. Portanto, a proposta da investigação científica desenvolvida no presente trabalho justifica-se principalmente por atacar um problema atual e de grande interesse estratégico sob o ponto de vista do domínio científico e tecnológico. Do ponto de vista científico, a correta

compreensão do papel desta nova fase monoclinica no sistema PZT permitirá avançar no sentido de melhor compreender as propriedades piezelétricas deste material sob um contexto mais amplo e generalizado, permitindo com isso delinear corretamente os novo diagrama de fase estrutural proposto para este material. Em contrapartida, a correta compreensão das transições de fases estruturais neste sistema, sob o ponto de vista tecnológico, permitirá o desenvolvimento de dispositivos eletromecânicos baseados e composições específicas que permitirão a exploração dos máximos valores dos coeficientes piezelétricos nestes materiais.

A implementação de um sistema para estudos de transições de fases estruturais baseada na técnica de espectroscopia no infravermelho, utilizada recentemente no estudo de soluções sólidas tais como o PZT,³⁶ completa a justificativa e motivação para o desenvolvimento deste trabalho.

3. Princípios de ferroeletricidade

Genericamente, os cristais são classificados de acordo com a sua geometria de tal forma que podem assumir uma estrutura triclinica, monoclinica, ortorrômbica, tetragonal, trigonal, hexagonal ou cúbicos. Estes grupos compõem 32 classes de cristais simétricos e pode ainda ser subdividido em grupos pontuais⁵, dos quais 11 possuem centro de simetria simétrico (centrossimétrico) e 21 com centro não simétrico. Entre os cristais com centro de simetria não simétrico, 20 classes exibem a piezeletricidade, ou seja, exibem uma polarização ao ser aplicada uma tensão mecânica induzindo um campo elétrico, e 10 classes são piroelétricos, possuindo uma polarização espontânea que depende da temperatura. Compõe os piroelétricos um subgrupo denominado ferroelétrico.¹³

Um cristal é dito ferroelétrico quando além de apresentar uma polarização espontânea, dependente da temperatura, que esta possa ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo.⁴¹ Assim, o que diferencia um piroelétrico de um ferroelétrico é justamente a

capacidade que o ferroelétrico tem de poder ter sua orientação alterada por um campo elétrico externo e como resultado temos que todo ferroelétrico é um piroelétrico mas a recíproca não é sempre verdadeira.¹⁸

3.1. Domínios ferroelétricos

A compreensão do fenômeno da ferroeletricidade em cristais está associada com o desequilíbrio de cargas elétricas. Seja inicialmente um cristal com centro de inversão, conforme ilustrado na Figura 6(a). Nesta situação há um equilíbrio de cargas e por esta razão nenhum dipolo elétrico pode ser associado. O deslocamento do centro de simetria, como pode ser visto na Figura 6(b), faz com que surja um desequilíbrio entre as cargas elétricas dando origem a um dipolo elétrico com uma dada orientação. Em uma rede cristalina, a orientação destes dipolos podem se estender por vários parâmetros de rede dando origem a um cristal com uma polarização espontânea. A polarização destes cristais é comumente medida em termos do momento de dipolo por unidade de volume.⁵

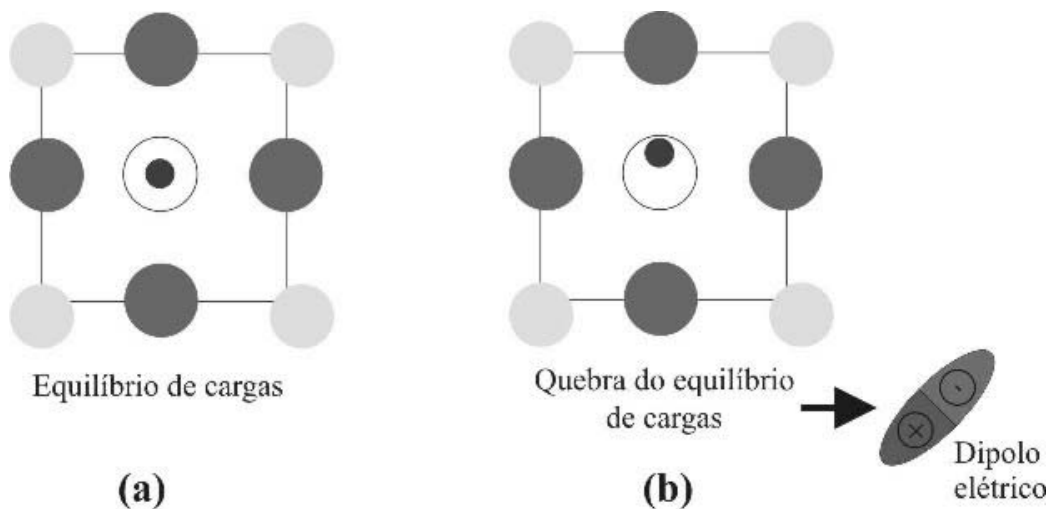


Figura 6 – Representação hipotética de um cristal centrossimétrico (a) e outro com não centro simétrico (b).

Em um cristal ferroelétrico todos os dipolos deveriam possuir a mesma orientação abaixo da temperatura de Curie. Mas este enunciado parece ser contrário ao que se observa na realidade. O aparente paradoxo pode ser explicado admitindo que o ferroelétrico divide-se em domínios; e que cada domínio apresenta dipolos elétricos orientados numa mesma direção. Em um cristal ferroelétrico não polarizado os domínios ferroelétricos apresentam orientações aleatórias, como indicado na Figura 7(a), exibindo uma polarização total nula do ponto de vista macroscópico. A aplicação de um campo elétrico externo faz com que todos os domínios tendam a assumir a mesma orientação em relação ao campo elétrico aplicado, Figura 7(b), levando a uma máxima orientação dos dipolos elétricos. Com a remoção do campo elétrico externo, grande parte dos domínios ferroelétricos tende a permanecer orientados, ilustrado na Figura 7(c), produzindo assim um efeito de memória.

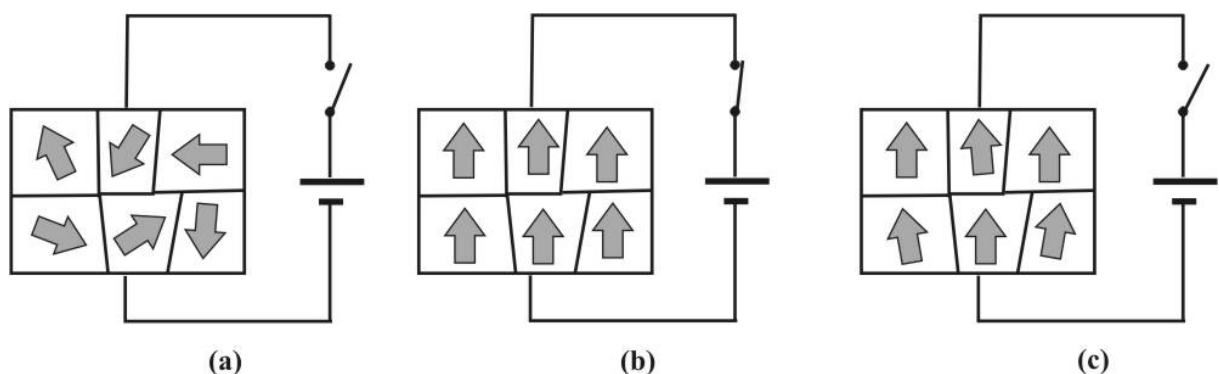


Figura 7 – Representação dos domínios ferroelétricos para uma amostra hipotética. Em (a) há orientação espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo, em (b) com a aplicação de um campo elétrico externo os domínios tendem a se alinhar com o campo elétrico, em (c) mesmo com a remoção do campo elétrico os dipolos permanecem orientados.

3.2. O fenômeno da histerese ferroelétrica

A resposta dos domínios ferroelétricos frente a um campo elétrico aplicado pode ser descrita através de uma curva denominada ciclo de histerese ferroelétrica (Figura 8). Esta resposta é a assinatura de um ferroelétrico.

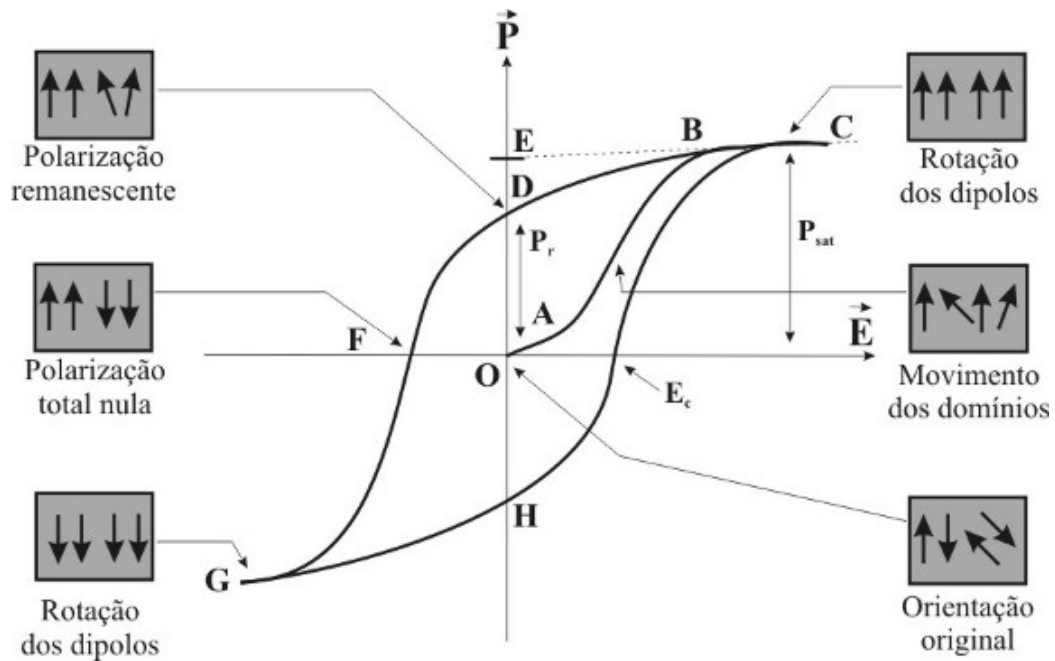


Figura 8 – Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal.

A curva CDFGHC para a polarização versus campo elétrico ($P \times E$), ilustrado na Figura 8, representa um ciclo de histerese ferroelétrica ideal para um dado cristal. Inicialmente o cristal apresenta domínios ferroelétricos orientados aleatoriamente (ponto O). Com a aplicação de um campo elétrico externo os domínios se orientam na direção do campo, representado na Figura 8 pelo segmento AB, gerando uma polarização total não nula que aumenta rapidamente e tende a uma saturação em C, representado na Figura 8 pela *polarização de saturação* (P_{Sat}). A remoção do campo elétrico não elimina completamente a polarização adquirida, de forma que uma *polarização remanescente* (P_r) é retida no cristal, na figura representada pelo segmento OD. A extrapolação do segmento BC até o eixo de polarização (ponto E) nos dá a *polarização espontânea* (P_s)¹⁵ para campos nulos. Aplicando-se um campo elétrico com polaridade oposta provoca-se uma nova reorientação dos dipolos elétricos até uma situação em que a polarização resultante se anule em F. O campo elétrico necessário para que isso ocorra é denominado de *campo coercitivo* ou *coercivo* (E_c). Se o campo elétrico aumenta na direção negativa até G, uma nova rotação dos dipolos ocorrerá

alinhando-se nesta direção conduzindo a uma nova situação de saturação.^{42,15} Os domínios podem experimentar uma nova reorientação se revertermos o campo pelo segmento GHC, e o ciclo se repete.

A aplicação de campos elétricos alternados dá origem ao ciclo de histerese, como ilustrado na Figura 8, que é uma característica fundamental dos ferroelétricos. É preciso ser dito que o que caracteriza um material ferroelétrico não é o fato de ele ter uma polarização espontânea, mas sim desta polarização poder ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo.⁴³ Em suma, a histerese ferroelétrica reflete o fato que a polarização atrasa em relação ao campo elétrico aplicado.

Além da classificação de cristais como ferroelétricos, nos quais os dipolos espontâneos são orientados paralelamente, resultando no termo cristal polar, existem casos nos quais os dipolos se orientam antiparalelamente. Tais cristais são denominados cristais antipolar. A Figura 9 ilustra a orientação dos dipolos elétricos espontâneos em cristais não polares, polares e antipolares. Em um cristal antipolar, em que a energia livre de um estado antipolar não difere apreciavelmente de um estado polar, a aplicação de um campo elétrico ou uma tensão mecânica pode causar uma transição do dipolo elétrico para um estado paralelo. Tais cristais são denominados *antiferroelétricos*.¹⁸

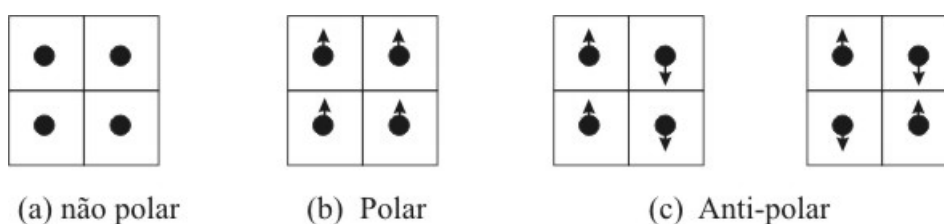


Figura 9 – Representação bidimensional hipotética da polarização espontânea dos dipolos em cristais não polar, polar e antipolar.

A relação entre campo elétrico aplicado (E) e a polarização (P) para fase paraelétrica (não polar), ferroelétrica (polar) e antiferroelétrica (anti-polar) pode ser vista na Figura 10. Em uma fase paraelétrica a relação E - P são lineares; em uma fase ferroelétrica aparece uma

histerese causada pelo atraso da polarização em relação ao campo elétrico, enquanto na fase antiferroelétrica, para baixos campos elétricos, a polarização é proporcional ao campo aplicado e ao exceder certo valor de campo elétrico, chamado campo crítico, o cristal torna-se ferroelétrico e a polarização exhibe um ciclo de histerese com respeito ao campo elétrico. Após remover o campo elétrico, o cristal retorna ao estado antipolar e em consequência a polarização total é nula.

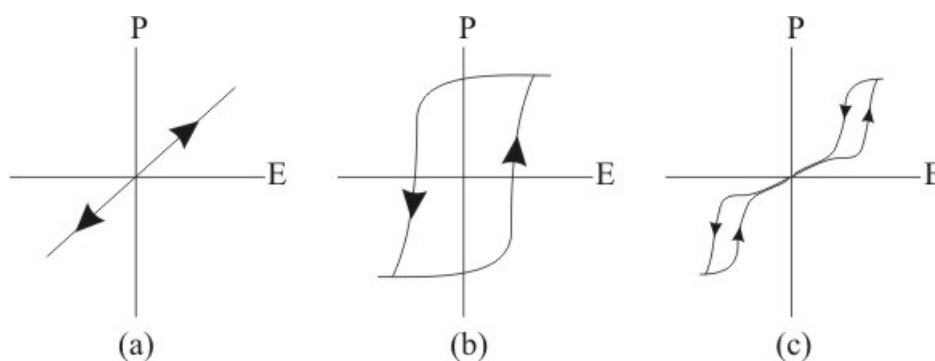


Figura 10 - Curvas de polarização versus campo elétrico para materiais paraelétricos (a), ferroelétricos (b) e antiferroelétricos (c).¹⁸

3.3. A estrutura perovskita

Alguns dos cristais ferroelétricos mais importantes apresentam uma estrutura cristalina simples denominada perovskita, cujo nome é derivado do mineral titanato de cálcio (CaTiO_3)⁵ conhecido como perovskita. Entre algumas propriedades físicas interessantes que as estruturas perovskitas apresentam, pode-se destacar a ferroeletricidade, o ferromagnetismo, a supercondutividade entre outras.⁴⁴

A estrutura perovskita ideal pertence ao grupo espacial cúbico e possui fórmula química ABO_3 , onde os átomos A e B são cátions metálicos. O átomo A pode ser monovalente, divalente e trivalente e o átomo B trivalente, tetravalente e pentavalente¹⁵. A célula unitária típica da perovskita pode ser visualizada na Figura 11(a).

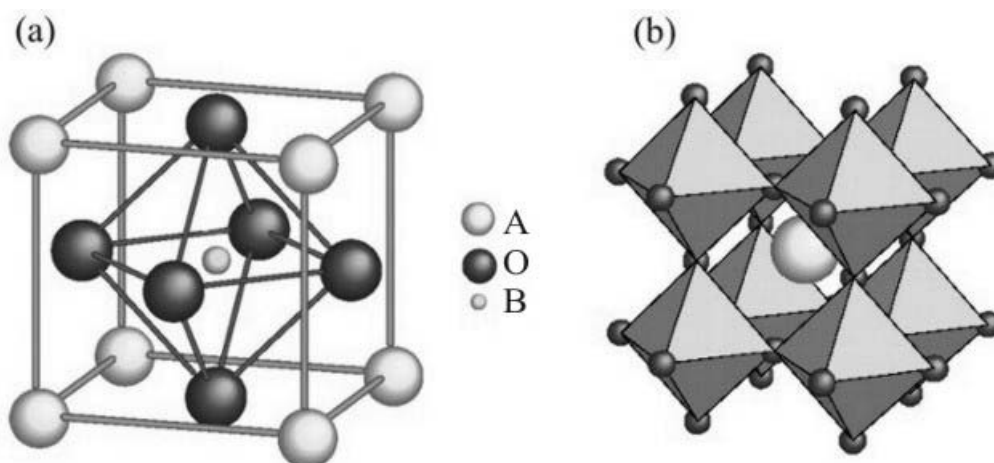


Figura 11 - Célula unitária de uma estrutura perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b).

Na Figura 11(a), os sítios A são tipicamente ocupados por átomos de Pb, Ba, Ca e Sr enquanto o sítio B pode ser ocupado por átomos de Ti, Nb, Mg e Ta. Estes átomos são exemplos de alguns átomos encontrados em compostos ferroelétricos e sua combinação deve satisfazer a estabilidade da estrutura. Às vezes é conveniente visualizar a estrutura do ponto de vista do cátion A , como ilustra a Figura 11(b), na qual pode ser visualizada em termos dos octaedros BO_6 compartilhando os vértices. Os octaedros têm seus eixos orientados ao das arestas da célula 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, rodeados por 12 oxigênios numa coordenação dodecaédrica, enquanto cada átomo B esta rodeado por 6 oxigênios e quatro cátions A . As posições equivalentes na estrutura perovskita cúbica são dados na Tabela 1.

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

Tabela 1- Posições dos íons em uma estrutura perovskita cúbica ideal.

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 célula unitária é de extrema importância para ferroeletricidade, já que justamente estas distorções provocam um desequilíbrio de cargas que proporcionam o fenômeno da ferroeletricidade. Neste trabalho, transições de fases estruturais de baixa simetria foram estudadas e a sequência de baixa para alta simetria obedece ao esquema apresentado na Figura 12.

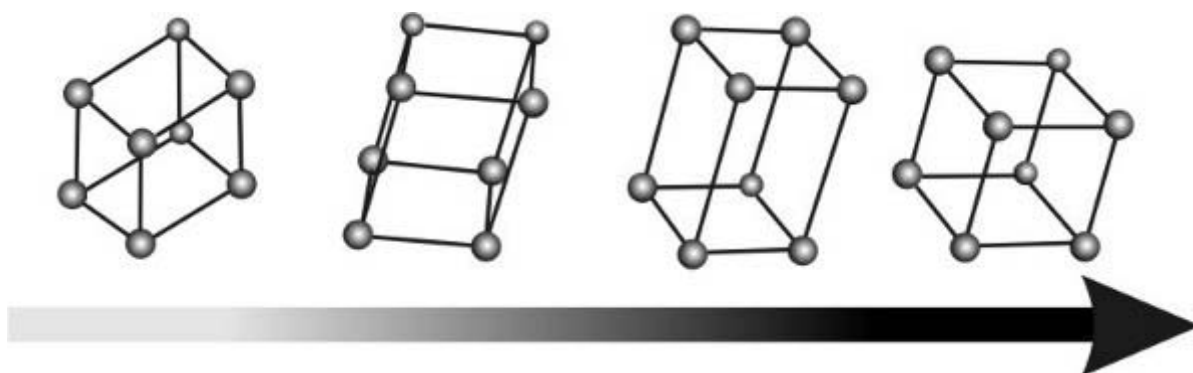


Figura 12 – Esboço das transições estruturais que ocorrem com a estrutura perovskita com o aumento da temperatura. Da esquerda para direita temos as estruturas; romboédrica, monoclinica, tetragonal e cúbica.

4. Fundamentos de espectroscopia no infravermelho

Isaac Newton foi o primeiro a demonstrar que a luz branca que enxergamos na verdade é composta pela soma de sete cores diferentes⁴⁵. Posteriormente, Frederic William Herschel descobriu que a luz branca não era somente composta por cores visíveis, mas possuía uma componente abaixo do vermelho que ele detectou utilizando um termômetro. Esta “cor” Herschel chamou de infravermelho. Em 1900, iniciaram as investigações de absorção no infravermelho para moléculas. Hoje, sabe-se que a luz branca é composta por uma infinidade de cores e a parte visível é somente uma parte muito pequena do espectro

eletromagnético. A Figura 13 ilustra o espectro eletromagnético conhecido, dando especial atenção à região do infravermelho.

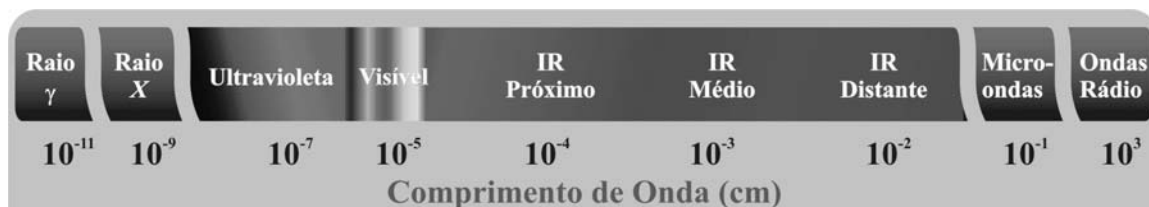


Figura 13 – Conceção artística do espectro eletromagnético. A parte correspondente à radiação de infravermelho é dividida em três; infravermelho próximo compreendido de 12500 e 4000 cm^{-1} , infravermelho médio ente 4000 e 200 cm^{-1} , e infravermelho distante de 200 a 10 cm^{-1} .

4.1. Absorção de radiação no infravermelho

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

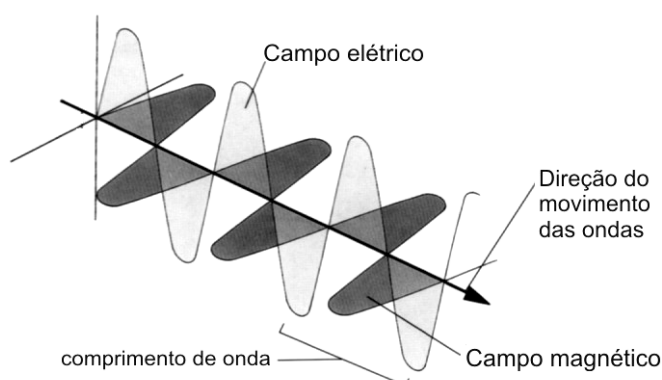


Figura 14 - Oscilação eletromagnética. Campo elétrico é perpendicular ao campo magnético.

Quando uma radiação incide sobre um material os campos elétricos e magnéticos da radiação interagem com os elétrons dos átomos ou com as moléculas do sistema produzindo uma perturbação em função do tempo. A espectroscopia no infravermelho estuda a interação

da radiação eletromagnética com a matéria, baseando-se na absorção da radiação incidente por átomos e moléculas. Obtêm-se os espectros de infravermelho incidindo uma radiação através de uma amostra e determinando a fração de radiação incidente que é absorvida com uma particular energia,⁴⁶ energia esta que é dada pelo postulado de Planck⁴⁷ e pode ser escrita pela equação:

$$\Delta E = h\nu \quad (4-1)$$

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

Para que ocorra absorção ou emissão da radiação de um sistema no infravermelho é necessário que haja variação periódica do momento de dipolo elétrico ($\vec{\mu}$). 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 esta oscilação entra em ressonância com a radiação incidente ocorre a absorção (ou emissão) no infravermelho. Desta forma, desde que o momento de dipolo, ou uma de suas três componentes, entre em ressonância com a radiação incidente haverá absorção. 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 ($\vec{\mu}$).^{48, 49, 46}

Tratando uma dada vibração com 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 na distribuição de carga.

4.2. Determinação dos modos normais de vibração⁵⁰

Uma maneira instrutiva de tratar as vibrações moleculares consiste em assumir a molécula como sendo um sistema de massas ligadas por meio de molas^{46,48,50} (na realidade essa mola é uma representação da interação coulombiana entre os átomos da molécula). Do ponto de vista da mecânica clássica, a energia cinética em um sistema de coordenadas de 3 dimensões pode ser escrita como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} (\Delta \dot{x}_{\alpha}^2 + \Delta \dot{y}_{\alpha}^2 + \Delta \dot{z}_{\alpha}^2). \quad (4-2)$$

Por conveniência, as coordenadas $\Delta x_1, \dots, \Delta z_N$ podem ser substituídas por um novo conjunto de coordenadas $q_1, \dots, q_{3N}$ definidas a seguir:

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, \quad q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, \quad q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2 \dots \quad (4-3)$$

Desta forma a equação (5-2) pode ser reescrita como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (4-4)$$

Para pequenos deslocamentos vibracionais a energia potencial pode ser expressa em séries de potência q_i :

$$\begin{aligned} V &= V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \\ V &= V_0 + \sum_{i=1}^{3N} f_i q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j + \dots \end{aligned} \quad (4-5)$$

Para um dado ponto de equilíbrio V_0 deve ser zero, além disso, q_i deve ser zero para $i=1,2,\dots, 3N$. Portanto:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 = f_i = 0 \quad i=1,2, \dots, 3N \quad (4-6)$$

Para pequenas vibrações, os termos de alta ordem pouco contribuem para energia potencial, desta forma a energia potencial toma a forma harmônica:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (4-7)$$

onde f_{ij} são constantes dadas por:

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 \quad (4-8)$$

sendo $f_{ij}=f_{ji}$.

As equações de Newton para o movimento tornam-se:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 \quad j=1,2, \dots, 3N \quad (4-9)$$

Substituindo as equações (5-4) e (5-7) em (5-9) tem-se:

$$\ddot{q}_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0 \quad j=1,2, \dots, 3N \quad (4-10)$$

Este é um conjunto de $3N$ equações diferenciais de segunda ordem simultâneas, cuja solução possível é dada por:

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{\frac{1}{2}} t + \varepsilon) \quad (4-11)$$

onde A_i , λ e ε são constantes devidamente escolhidas. Substituindo a solução (5-11) em (5-10) resulta em no conjunto de equações algébricas:

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \lambda) A_i = 0 \quad (4-12)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker. No conjunto de equações algébricas (5-12) somente haverá soluções não nulas para valores especiais de λ ; para os outros valores de λ implicarão em soluções triviais, onde $A_i = 0$, $i = 1, 2, \dots, 3N$, correspondentes a nenhuma vibração.

Os valores especiais de λ são aqueles que satisfazem o seguinte determinante, também conhecido como equação secular:

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & f_{13} & \dots & f_{1,3N} \\ f_{21} & f_{21} - \lambda & f_{23} & \dots & f_{2,3N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{3N,1} & f_{3N,2} & f_{3N,3} & \dots & f_{3N,3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (4-13)$$

Com valores de λ que satisfaçam a equação (5-13), torna-se possível encontrar as *freqüências normais de vibração* da molécula no sistema estudado.

As freqüências 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 freqüências) e *bending* (baixas freqüências) da molécula, respectivamente, e esses modos de vibração são coletivamente referidos como *vibração*. A Figura 15 ilustra esses dois modos vibracionais para uma molécula não linear com três átomos.

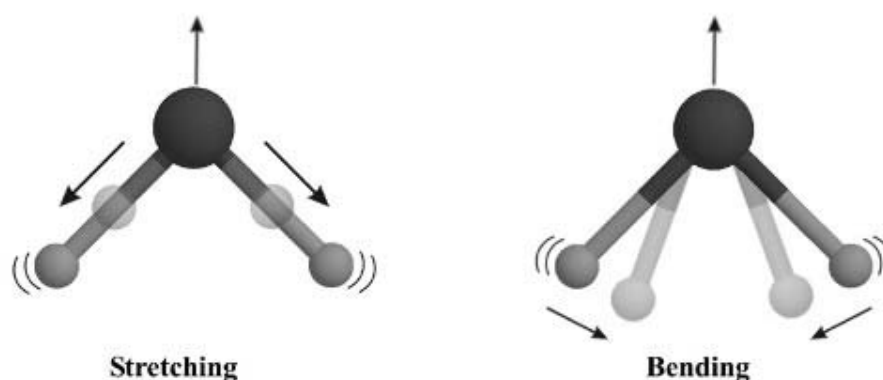


Figura 15 - Principais modos vibracionais no infravermelho. Deformação axial (stretching) e deformação angular (bending).

4.3. Espectrofotômetro de infravermelho

Os instrumentos usados nas medidas das vibrações moleculares (espectros) são chamados de espectrofotômetros de infravermelho. Os equipamentos mais atuais têm seu funcionamento baseado na interferometria para produzir o espectro, e esta técnica é chamada de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).^{46, 51}

O componente óptico básico para instrumentos de FTIR é o interferômetro de Michelson, que embora seja conhecido há quase um século somente com recentes avanços computacionais foi possível empregar a técnica com sucesso. A Figura 16 ilustra um típico espectrofotômetro de infravermelho. O arranjo baseia-se em uma fonte de radiação no infravermelho que pode ser, por exemplo, um filamento de Nicromo em um suporte de cerâmica. A radiação proveniente da fonte é dividida em dois feixes por um separador de feixes, com base em um espelho plano metade transparente e outra metade reflexiva posicionado em um ângulo de 45°, sendo um desviado para um espelho móvel e o outro diretamente para a amostra. O espelho móvel cria uma diferença de caminho entre os dois feixes e quando ambos se encontram na amostra ocorrem interferências construtivas e destrutivas. Após atravessar a amostra o feixe resultante é coletado por um detector que pode ser: um termopar, um semicondutor ou um detector piroelétrico. O sinal registrado é então convertido em um espectro de infravermelho através de uma transformada de Fourier. Uma fonte laser é utilizada como referência interna do espectrofotômetro.

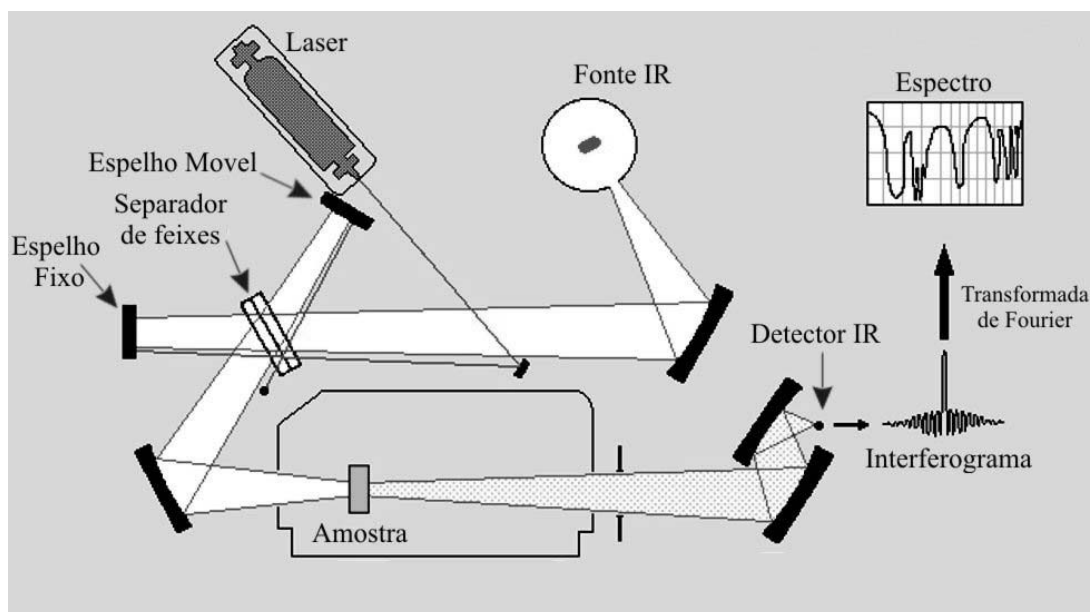


Figura 16 - Arranjo típico de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

Os equipamentos de FTIR apresentam muitas vantagens em relação aos anteriores, baseados em grades de difração. Entre as vantagens pode-se destacar; o tempo de aquisição do espectro que é muito mais rápido, com o tempo de aquisição tão baixo é possível realizar várias medidas melhorando assim a razão sinal ruído; e o número reduzido de componentes ópticos do equipamento, responsável por baixa perda na intensidade da radiação, dando assim um substancial ganho de energia no detector.⁴⁶

4.4. O 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.⁵¹

A frequência interna entre duas frequências 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 frequência 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 frequência ω , massa m e uma constante de força restauradora k , pode ser descrita a partir da seguinte equação:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (4-14)$$

onde γ é a constante de amortecimento.

A amplitude $x(t)$ pode ser obtida resolvendo (4-14) que fica como:

$$x(t) = x_0 e^{-\left(\frac{\gamma}{2}\right)t} \cos(\omega_0 t) \quad (4-15)$$

Devido à amplitude da oscilação $x(t)$ decrescer gradualmente com a frequência a amplitude não é mais monocromática, como seria para uma amplitude de oscilação constante, mas exibe uma distribuição relacionada com $x(t)$ na (4-15).

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:

$$x(t) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty A(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (4-16)$$

As amplitudes $A(\omega)$ são calculadas a partir da (4-16) pela transformada inversa de Fourier:

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^\infty x(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty x_0 e^{-\left(\frac{\gamma}{2}\right)t} \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t} dt \quad (4-17)$$

O limite de integração inferior é levado à zero porque para $t < 0$ não existe. Podemos integrar (4-17) usando a relação $\exp(-ia) = \cos(a) - i \sin(a)$; a amplitude fica:

$$A(\omega) = \frac{x_0}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \gamma/2} + \frac{1}{i(\omega + \omega_0) + \gamma/2} \right) \quad (4-18)$$

A real intensidade $I(\omega) \propto A(\omega) A^*(\omega)$ contem 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:

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\gamma/2\right)^2} \quad (4-19)$$

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;

$$\int_{-\infty}^{\infty} L(\omega - \omega_0) d(\omega - \omega_0) = 1 \quad (4-20)$$

Com a normalização de (4-20) encontramos:

$$C = \frac{I_0}{2\pi} \quad (4-21)$$

Logo substituindo a equação (4-21) em (4-19) e rearranjando os termos fica:

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \frac{2}{\pi} \frac{\gamma}{4(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma)^2} \quad (4-22)$$

A equação (4-22) é chamada de *perfil de Lorentz* por ser igual a esta função. A Figura 17 é um esboço gráfico da equação (4-22) e descreve o perfil de linha para espectroscopia no infravermelho.⁵¹ Os parâmetros na equação (4-22) 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 a meia largura.

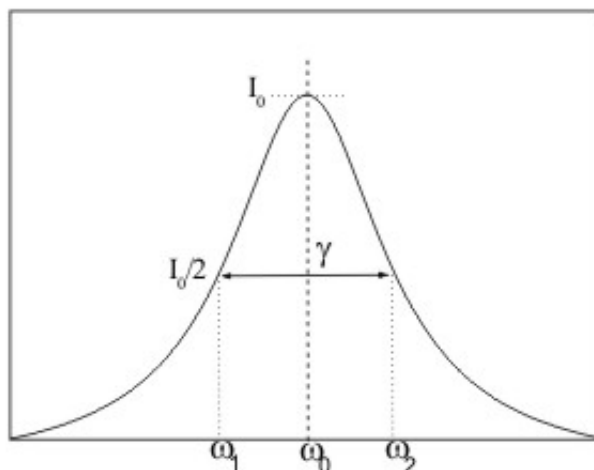


Figura 17- Perfil de linha em espectroscopia no infravermelho.

4.5. O estudo de transições de fases por espectroscopia no infravermelho

Transições de fases estruturais em cerâmicas de PZT, foram estudadas no presente trabalho utilizando a espectroscopia no infravermelho como técnica de investigação e monitoramento, com base no estudo da evolução dos modos normais de vibração destes materiais em função da temperatura.

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.⁵² Estes nove modos vibracionais por célula unitária podem subdividir-se em três vibrações para o cátion-(BO_3) e seis vibrações internas BO_3 .⁵³ As $6N$ vibrações do BO_3 podem sofrer uma tripla degenerescência na fase cúbica na estrutura perovskita, desde que os

três eixos sejam equivalentes, levando a duas vibrações distintas *stretching* e *bending* no octaedro BO_6 , conforme ilustrado respectivamente na Figura 18(a) e Figura 18(b).

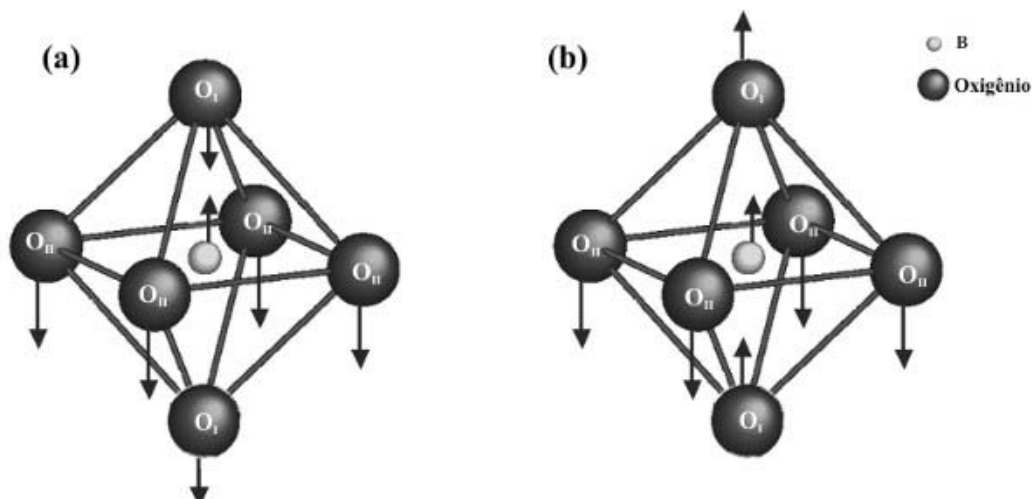


Figura 18– Modos vibracionais do octaedro BO_6 da estrutura ABO_3 . Em (a) o modo vibracional *stretching* com os átomos de oxigênio deslocando-se em direção oposta ao átomo do centro da estrutura, em (b) o modo vibracional *bending* onde os átomos O_I deslocam-se junto com o átomo central e os átomos O_{II} deslocam-se em sentido oposto.

As considerações teóricas feitas até o momento foram baseadas em cristais com estrutura perovskita como o BaTiO_3 e o PbTiO_3 . Entretanto, considerando soluções sólidas como o PZT, objeto de estudo neste trabalho, o número de modos vibracionais no octaedro BO_6 é alterado de acordo com o número de átomos substituídos no sítio B, fato que reflete diretamente na forma do espectro de absorção no infravermelho.

Nas soluções sólidas de PZT, o sítio B é ocupado por (Ti,Zr). Neste material, o número de átomos no sítio B será o indicador da quantidade de modos *stretching* que podem ocorrer para o octaedro BO_6 . Considerando a fase cúbica (paraelétrica) para as soluções sólidas, são esperados dois modos vibracionais para o PZT. Na fase tetragonal (fase ferroelétrica abaixo de T_c), a estrutura é menos simétrica e desta forma há uma quebra parcial da degenerescência, que será maior em estruturas com mais baixas simetrias. Estudos realizados anteriormente para o BaTiO_3 e PbTiO_3 revelam que a estrutura perovskita exibe uma dupla degenerescência para a fase tetragonal e romboédrica e uma tripla degenerescência

para fase ortorrômbica.⁵² Estes argumentos serão utilizados adiante na justificativa das transições de fases estudadas neste trabalho para o PZT, que apresentam na região MPB a transição entre as fases monoclinica e tetragonal, conforme estudos recentes.^{30,33,34,35} Para a fase monoclinica espera-se também uma dupla degenerescência.

4.6. Modos normais de vibração para a estrutura perovskita^{50,52}

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 18. 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 potencial e cinética para o sistema serão tratadas como se fossem osciladores acoplados.

Visando resolver o problema de osciladores acoplados, associados à Figura 18, algumas simplificações podem ser úteis. Inicialmente, as massas das partículas podem ser escritas em termos das massas recíprocas e a seguinte mudança de coordenadas:

$$q_s = \sqrt{(\mu_0 + \mu_1)}(\Delta z_{Ti} - \Delta z_{O_I}) \quad (4-23)$$

$$q_b = \sqrt{(\mu_0 + \mu_2)}(\Delta z_{Ti} - \Delta z_{O_{II}}) \quad (4-24)$$

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 (Figura 18).

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

$$2T_s = \dot{q}_s^2 \quad (4-25)$$

$$2T_b = \dot{q}_b^2 \quad (4-26)$$

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 q_s , $2k_s$ e para q_b , $4k_b$ referentes a soma das constantes de forças para O_I e O_{II} respectivamente. Daí a energia potencial resulta em:

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

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

$$2V_s = (\mu_0 + \mu_1)2k_s q_s^2 - 2\mu_0 4k_b q_s q_b + (\mu_0 + \mu_2)4k_b q_b^2 \quad (4-27)$$

Analogamente para a coordenada b tem-se:

$$2V_b = (\mu_0 + \mu_1)2k_s q_s^2 - 2\mu_0 2k_s q_s q_b + (\mu_0 + \mu_2)4k_b q_b^2 \quad (4-28)$$

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

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T_s}{\partial \dot{q}_s} \right) + \frac{\partial V_s}{\partial q_s} = 0 \quad (4-29)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T_b}{\partial \dot{q}_b} \right) + \frac{\partial V_b}{\partial q_b} = 0 \quad (4-30)$$

As equações (4-29) e (4-30) admitem as seguintes soluções:

$$q_s = A_1 \cos(\lambda^{1/2}t + \phi) \quad (4-31)$$

$$q_b = A_2 \cos(\lambda^{1/2}t + \phi) \quad (4-32)$$

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

Substituindo (4-31) em (4-25) e (4-27) e efetuando (4-29) obtém-se:

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

$$[(\mu_0 + \mu_1)2k_s - \lambda]A_1 - \mu_0 4k_b A_2 = 0 \quad (4-33)$$

Substituindo (4-32) em (4-26) e (4-28) e efetuando (4-30) chega-se a:

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

$$-\mu_0 2k_s A_1 + [(\mu_0 + \mu_2)4k_b - \lambda]A_2 = 0 \quad (4-34)$$

As equações (4-33) e (4-34) 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:

$$\begin{vmatrix} (\mu_0 + \mu_1) \cdot (2k_s) - \lambda & -\mu_0(4k_b) \\ -\mu_0(2k_s) & (\mu_0 + \mu_2) \cdot (4k_b) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (4-35)$$

Resolvendo o determinante da equação (4-35) temos:

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

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

$$\lambda^2 - \lambda(2k_s A + 4k_b B) + 8k_s k_b C = 0 \quad (4-36)$$

Finalmente, resolvendo-se a equação (4-36) obtém-se os modos normais de vibração para estrutura perovskita:

$$\lambda = \frac{(2k_s A + 4k_b B) \pm \sqrt{(2k_s A + 4k_b B)^2 - 32k_s k_b C}}{2} \quad (4-37)$$

As constantes k_s e k_b podem ser determinadas experimentalmente e desta forma se estabelecer as frequências de absorção no infravermelho. Tais constantes foram determinadas para alguns ferroelétricos importantes, entre eles o BaTiO₃, o PbTiO₃, o SrTiO₃ entre outros.⁵²

4.7. Influência da temperatura sobre os modos normais de vibração⁵⁴

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:

$$F(x) = -kx + \epsilon(x), \quad (4-38)$$

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:

$$\epsilon(x) = \epsilon_2 x^2 + \epsilon_3 x^3 \dots \quad (4-39)$$

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

$$m\ddot{x} + kx = \epsilon(x) = \epsilon_2 x^2 + \epsilon_3 x^3 \dots \quad (4-40)$$

A solução de (4-40) 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 (5-40) reduz a:

$$m\ddot{x} + kx = \epsilon_3 x^3 \quad (4-41)$$

Dividindo a equação (4-41) por m e introduzindo a simplificação $\lambda = \epsilon_3/m$ chega-se a:

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = \lambda x^3. \quad (4-42)$$

A solução da equação diferencial (4-42) é obtida pelo método de sucessivas aproximações. Sabe-se que para $\lambda = 0$ a solução é do tipo:

$$x(t) = A \cos(\omega t). \quad (4-43)$$

Substituindo a solução (4-43) na equação (4-42) tem-se:

$$-A\omega^2 \cos(\omega t) + A\frac{k}{m}\cos(\omega t) = \lambda A^3 \cos^3(\omega t). \quad (4-44)$$

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 (4-44) obtendo:

$$\left(-\omega^2 + \frac{k}{m} - \frac{3}{4}\lambda A^2\right)A \cos(\omega t) - \frac{1}{4}A^3\lambda \cos(3\omega t) = 0. \quad (4-45)$$

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

$$\begin{aligned} -\omega^2 + \frac{k}{m} - \frac{3}{4}\lambda A^2 &= 0 \\ \omega &= \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{3}{4}\lambda A^2} \end{aligned} \quad (4-46)$$

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:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{3}{4} \lambda A^2} \quad (4-47)$$

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 “dar” energia ao sistema. Isto implica em aumentar a amplitude de vibração dos átomos, situação que faz com que o oscilador considerado passe do regime harmônico para não-harmônico. Com esta analogia podemos dizer que a frequência de oscilação da molécula assume uma forma similar a da equação (4-47). Portanto, vê-se que a frequência decresce com o aumento da temperatura, obedecendo a forma funcional da equação (4-47).

5. Procedimentos experimentais

No presente trabalho, a técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada como ferramenta de investigação de filmes finos, cerâmicas e cristais ferroelétricos. A técnica foi utilizada com o objetivo de viabilizar o estudo da cinética de cristalização em filmes finos de PbTiO_3 a partir de estudos espectroscópicos por reflexão difusa. Para as cerâmicas e cristais ferroelétricos, a técnica foi utilizada no estudo de transições de fases estruturais de composições de PZT e PMN-PT na região MPB.

As caracterizações por espectroscopia no infravermelho (IR) foram realizadas em um espectrofotômetro Nicolet Nexus 670 FT-IR, por transformada de Fourier. Os espectros foram

coletados no infravermelho médio ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) com uma resolução de 2 cm^{-1} . Para os estudos em cerâmicas e cristais foram utilizadas pastilhas de KBr com uma dissolução de 1/500 (razão amostra/KBr), enquanto para os estudos por reflexão especular foram utilizados os próprios filmes finos.

5.1. Preparação dos filmes finos de PbTiO_3

Ao contrário dos diferentes métodos físicos e químicos usados na preparação de filmes finos, como o *RF-sputtering*⁵⁵, deposição de laser pulsado⁵⁶ e o sol-gel⁵⁷, neste trabalho foi empregado um método químico desenvolvido recentemente denominado Método dos Precursores Óxidos (MPO).^{58,59} Os filmes produzidos pelo método MPO têm qualidade comparada aos filmes produzidos pelo método sol-gel, com a vantagem do controle estequiométrico, baixo custo de produção e alta reprodutibilidade.

O MPO trata-se de um método químico de baixo custo, desenvolvido recentemente e devidamente adaptado para a produção de filmes finos, que envolve em uma das etapas a modificação do método *Pechini*⁶⁰ para produção de resinas poliméricas. A Figura 19 apresenta um fluxograma detalhando o método MPO, citando as etapas para a síntese dos filmes finos de PbTiO_3 estudados neste trabalho. A essência do MPO está na incorporação de íons metálicos ao longo de uma cadeia polimérica (uma resina), utilizada como portadora dos íons no processo de deposição dos filmes.

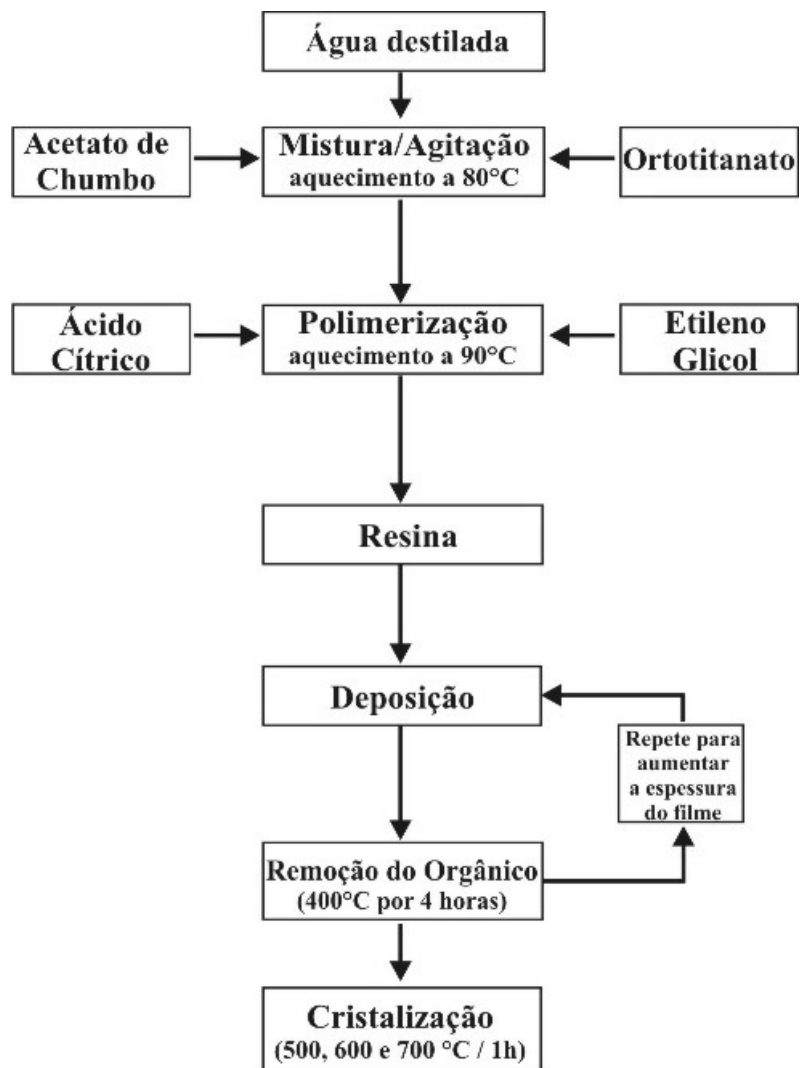


Figura 19 - Fluxograma do método MPO utilizado para a síntese dos filmes finos de PbTiO_3 estudados neste trabalho.

Os precursores utilizados na preparação dos filmes foram o acetato de chumbo $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ (Synth, pureza de 99,99%) e o tetra isopropil ortotitanato $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (Fluka, pureza de 99,99%). Inicialmente estes precursores são misturados com água destilada para obter uma proporção de 10% de metais Pb e Ti na resina precursora (incluindo um excesso de 10 mol% de chumbo, Pb) e a seguir aquecida a 80°C sob constante agitação para homogeneização. Vencida esta etapa, é adicionado ácido cítrico $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt Baker, pureza de 91,43%), enquanto um controle do pH em torno de 7 é feito utilizando-se hidróxido de amônio. Em seguida é adicionado etilenoglicol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$

(Mallinckrodt Baker, $\rho = 1,11\text{g/ml}$) ao passo que a temperatura aumenta para 90°C , sob constante agitação (razão ácido cítrico/etilenoglicol=50/50). Nesta fase ocorre a polimerização obtendo-se uma resina levemente amarelada, porém transparente, indicando a incorporação dos íons à cadeia polimérica.

Após a preparação da resina polimérica, filmes de resina foram depositados sobre substratos de Si(100) por rotação (*spinner*) a uma velocidade de 4000 rpm durante 40 segundos. A seguir os filmes foram aquecidos a 400°C por 4 horas, para remoção do material orgânicos, e finalmente cristalizados a 400°C por 4 horas, 500°C , 600°C e 700°C por 1 hora. Estes filmes foram preparados com cinco camadas, sendo que entre a deposição de cada camada um novo tratamento térmico foi realizado para a remoção de orgânicos. Em outro conjunto de filmes, a temperatura de cristalização foi fixada em 700°C por 1 hora e foram depositados filmes com 2, 3, 4 e 7 camadas.

5.2. Caracterizações dos filmes de PbTiO_3

As espessuras dos filmes foram medidas utilizando um perfilômetro Mytutoyo 178-896D com 15 nm de precisão (facilidade do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas - UFSCar, sob coordenação do Prof. José Antonio Eiras, em São Carlos - SP).

A estrutura cristalina dos filmes foi caracterizada por difração de raios-X, cujos difratogramas foram obtidos a partir de um difratômetro Rigaku com radiação $\text{CuK}\alpha$, anodo rotatório e ângulo de incidência rasante de 2° (serviço prestado pelo Grupo de Cristalografia da USP, São Carlos - SP). Todas as caracterizações foram realizadas à temperatura ambiente.

Os filmes finos de PbTiO_3 foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho no intervalo de frequência de 800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . O método de reflexão especular utilizado consiste em medir a quantidade de radiação infravermelha que é

refletida pela superfície dos filmes. Para assegurar que os espectros medidos são referentes à reflexão da superfície do filme e não devido à reflexão pela penetração de uma ou mais partículas da amostra, um acessório especial foi utilizado para se coletar os espectros. O acessório que foi utilizado para as medidas apresenta uma incidência quase normal a superfície do filme. Um esboço deste acessório é ilustrado na Figura 20.

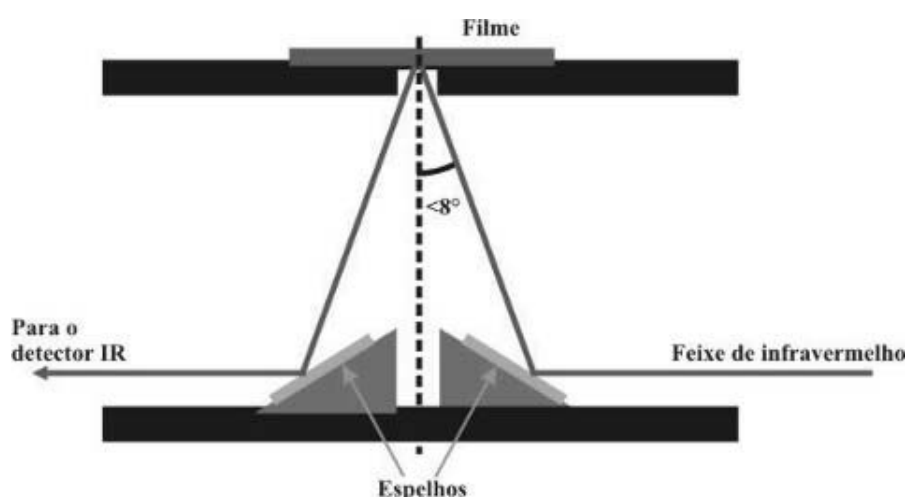


Figura 20 - Detalhes do acessório utilizado para medidas de refletância especular. Os espelhos utilizados são construídos metalizando a superfície do vidro com alumínio para evitar a absorção da radiação infravermelha pelo vidro, o ângulo de incidência na amostra é menor que 8° .

5.3. Preparação das cerâmicas ferroelétricas

O estudo de transições de fases para composições de PZT na região MPB, requer amostras de alta qualidade em termos de homogeneidade química. Neste trabalho, foram estudadas as seguintes composições de cerâmicas de PZT: $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0,51}\text{Ti}_{0,49}\text{O}_3$ e $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$, preparadas junto ao *Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas* (São Carlos – SP) e cedidas pelo Prof. José Antonio Eiras.

As cerâmicas de PZT foram preparadas por meio de reação do estado sólido a partir dos seguintes reagentes: PbO (Aldrich, 99,99%), ZrO_2 (Tam, 99,98%) e TiO_2 (Aldrich, 99,99%). Inicialmente, os óxidos precursores são misturados e moídos em moinho de bolas

por 3,5 horas para homogeneização. A seguir, a mistura foi calcinada a 850°C por 2,5 horas e então o pó resultante prensado isostaticamente a 400 MPa, na forma de discos com 10 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Finalmente, os discos foram selados em cadinho de alumina e sinterizados a 1250°C por 4 horas, em atmosfera enriquecida com vapor de PbO usando $\text{PbZrO}_3 + 5 \text{ mol\% de ZrO}_2$ em torno dos discos, para compensar a volatilização de PbO. A provável perda de PbO foi estimada em $\approx 0,1\%$, e a densidade das cerâmicas sinterizadas estiveram em torno de 97% do valor da densidade teórica. Finalmente, cerâmicas de PZT com alto controle estequiométrico e homogeneidade foram obtidas.

5.4. Espectroscopia IR em cerâmicas ferroelétricas

Para a coleta de espectros de transmissão no infravermelho, as amostras de PZT ($\sim 10 \text{ mg}$) foram trituradas em almofariz, dispersas em 500 mg de KBr e prensadas sob a forma de discos com 10 mm de diâmetro. Os espectros foram registrados no intervalo de frequência de 1000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} .

As caracterizações em função da temperatura foram realizadas montando os discos de KBr no interior de um criostato com janelas de KBr. Para tanto, o criostato foi devidamente adaptado ao espectrômetro e cada espectro foi registrado em isotermas, para temperaturas entre 100 e 470 K. A temperatura do criostato foi controlada manualmente dentro de uma precisão de $\pm 2 \text{ K}$, utilizando nitrogênio líquido para resfriar e uma resistência elétrica para o aquecimento. Para assegurar que a temperatura dos discos de KBr durante a coleta dos espectros tinha estabilizado, e conseqüentemente a temperatura das amostras de PZT, cada espectro foi coletado após uma hora para estabilização da temperatura (regime isotérmico). A Figura 21 ilustra detalhes do criostato usado na configuração descrita.

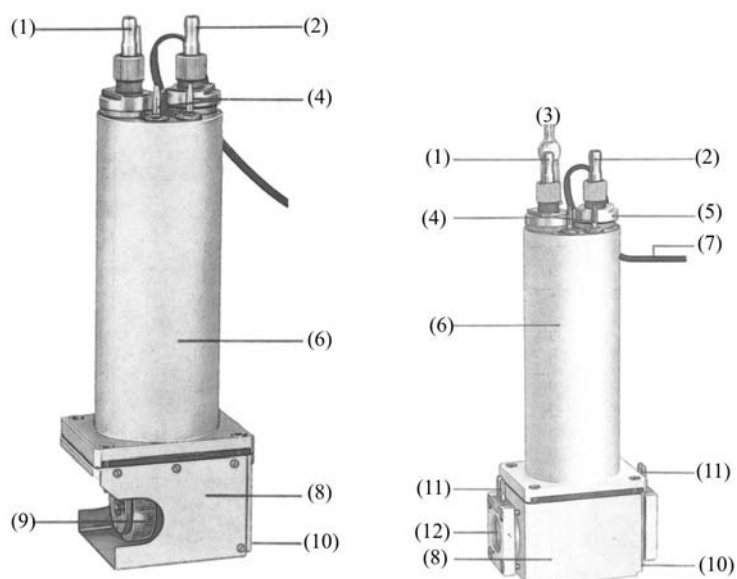


Figura 21 – Criostato utilizado para realizar as medidas de IR sob variação de temperatura. (1) saída da conexão para resfriamento líquido, (2) entrada da conexão para resfriamento líquido, (3) conexão de vácuo, (4) terminais para a resistência de aquecimento, (5) porca de vedação, (6) reservatório de nitrogênio, (7) conexão elétrica do termopar, (8) isolamento para vácuo e proteção da radiação IR, (9) suporte para amostra, (10) receptáculo para célula do espectrofotômetro, (11) conexão para aquecimento das janelas, (12) janela de KBr.

5.5. Ajustes dos espectros no infravermelho

A análise dos resultados, espectros no infravermelho coletados a diferentes temperaturas, foi realizada a partir de ajustes dos dados experimentais por meio de simulações computacionais utilizando-se o método de mínimos quadrados. Os ajustes computacionais das curvas experimentais foram interpretados com base em combinações dos espectros do PbTiO_3 e do PbZrO_3 , que apresentam individualmente dois modos *stretching* ativos na região do infravermelho médio⁶¹ ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), conforme discutido em detalhes nas seções 4.5 e 4.6. Cada um destes modos de vibração será representado por uma função lorentziana de tal forma que a função resultante, representada pela soma das funções individuais, será utilizada como referência na utilização de um programa de computador, usando o aplicativo Origin 6.0, desenvolvido para ajustes de curvas pelo método de mínimos quadrados. Os ajustes computacionais foram realizados considerando a seguinte função:

$$y = y_0 + \sum_{n=1}^4 \frac{2A_n}{\pi} \frac{W_n}{4(\nu_n - \nu_{0n})^2 + W_n^2} \quad (5-1)$$

onde y_0 é o parâmetro de linha de base, A é a área da curva, W é a meia largura, ν é a posição central, ν_0 é a posição inicial e n é o número de modos *stretching* do sistema. O número de lorentzianas (somatório na equação 5-1) a utilizar no ajuste de cada espectro estará vinculado ao número de modos *stretching* individuais devidos aos octaedros BO_6 .

Para os ajustes dos espectros do PZT, no mínimo duas lorentzianas são necessárias entre 400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , porém há que se considerarem também possíveis modos não degenerados. Neste caso, os espectros deverão ser ajustados com duas lorentzianas adicionais.

Com o objetivo de ilustrar as bases sobre as quais foram realizados os ajustes computacionais nos espectros do PZT, a Figura 22 ilustra espectros de transmissão no infravermelho para o $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, estudado neste trabalho, e espectros coletados da literatura para PbZrO_3 e PbTiO_3 .⁶¹ Duas bandas de absorção podem ser observadas no PbZrO_3 Figura 22A. 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 22B) apresenta uma banda larga com centro em 562 cm^{-1} e um ombro em 700 cm^{-1} . Finalmente, o espectro para o $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ estudado é apresentado na Figura 22C e apresenta uma banda larga de 870 a 452 cm^{-1} com uma máxima absorção em 604 cm^{-1} e um ombro em 547 cm^{-1} . A banda assimétrica da Figura 22C 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.

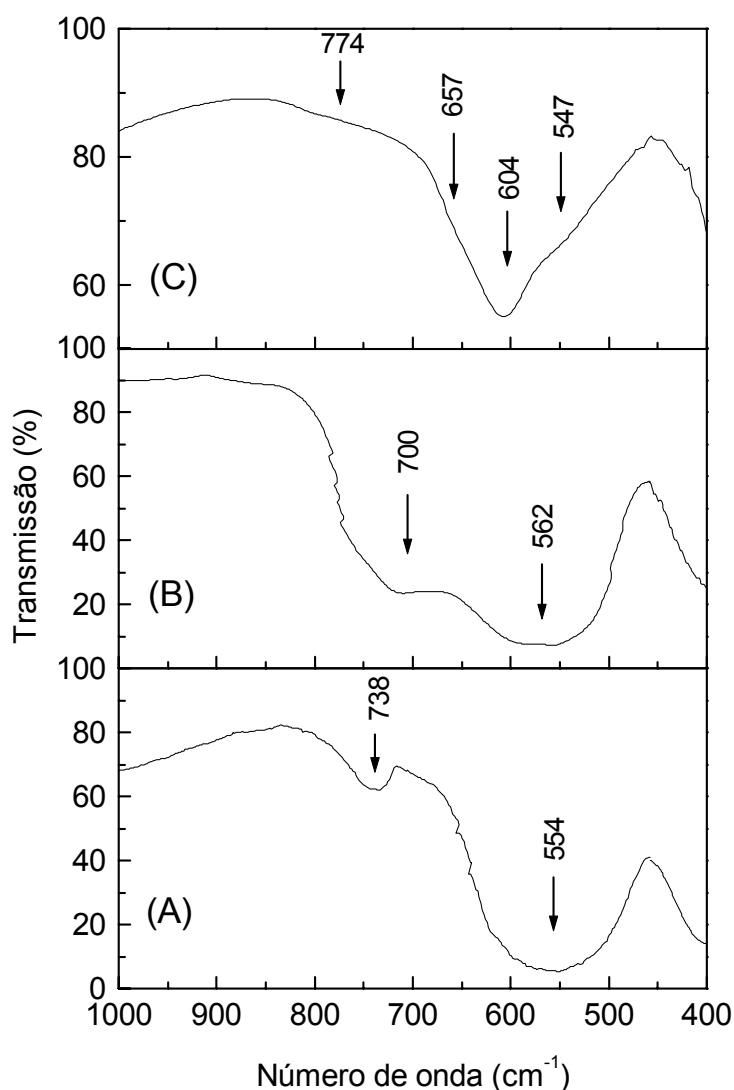


Figura 22 - Espectro de infravermelho à temperatura ambiente para o PbZrO_3 (A),⁶¹ PbTiO_3 (B)⁶¹ e $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ (C) (estudado neste trabalho).

A Figura 22 é importante para justificar porque quatro funções lorentzianas devem ser usadas nos ajustes de espectros no infravermelho entre 1000 e 400 cm^{-1} para o PZT

Finalmente, informações provenientes dos ajustes dos espectros experimentais, como a posição do pico e a meia largura de cada função lorentziana, foram dispostas em um gráfico em função da temperatura. Isto permitiu inferir sobre as transições de fases estruturais investigadas neste trabalho a partir da combinação de teoria de grupos e das discontinuidades observadas nos gráficos em função da temperatura.

6. Resultados e discussões

Os resultados apresentados nesta seção foram divididos entre os estudos realizados em filmes finos de PbTiO_3 e os estudos de transições de fases estruturais em cerâmicas de PZT.

6.1. Espectroscopia no infravermelho em filmes finos de PbTiO_3

Os filmes de PbTiO_3 foram depositados a partir do método MPO descrito na seção 5.1. O primeiro conjunto de filmes foi cristalizado em diferentes temperaturas enquanto o segundo conjunto de amostras foi composto por filmes cristalizados em diferentes espessuras. Ambos os conjuntos de amostras foram estudados por espectroscopia no infravermelho, cujos resultados são apresentados nas seções seguintes.

6.1.1. Estudos para diferentes temperaturas de cristalização

A Figura 23 apresenta os espectros de refletância no infravermelho no intervalo de número de onda de 800 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , para os filmes de PbTiO_3 depositados sobre substratos de Si(100) e cristalizados em forno elétrico convencional a 400°C por 4 horas, e a 500°C , 600°C e 700°C por 1 hora. Nesta figura, duas bandas de absorção distintas são observadas, a 513 cm^{-1} e a 609 cm^{-1} ambas referentes aos modos ν_1 -*stretching* duplamente degenerado do Ti-O. Para o filme cristalizado a 400°C , o espectro exibe com definição somente a banda localizada a mais alta frequência, enquanto a banda localizada a mais baixa frequência não é bem definida. Provavelmente, esta indefinição seja devido a uma

cristalização incompleta para filmes de PbTiO_3 a esta temperatura, conforme observado anteriormente.⁶² Aumentando-se a temperatura de cristalização dos filmes, observou-se que a banda de mais baixa frequência torna-se mais bem definida, como indicado na Figura 23. As bandas observadas na Figura 23 não sofreram deslocamentos em função do aumento da temperatura de cristalização. Estes deslocamentos podem ter sido “mascarado” pela resolução utilizada no espectrômetro que foi de 4 cm^{-1} , embora o equipamento permitisse resoluções superiores ficou-se limitado a esta resolução, pois resoluções maiores eram interpretadas pelo espectrômetro como uma figura de difração. Porém tal fato deverá ser estudado em detalhes no futuro, como continuidade deste trabalho.

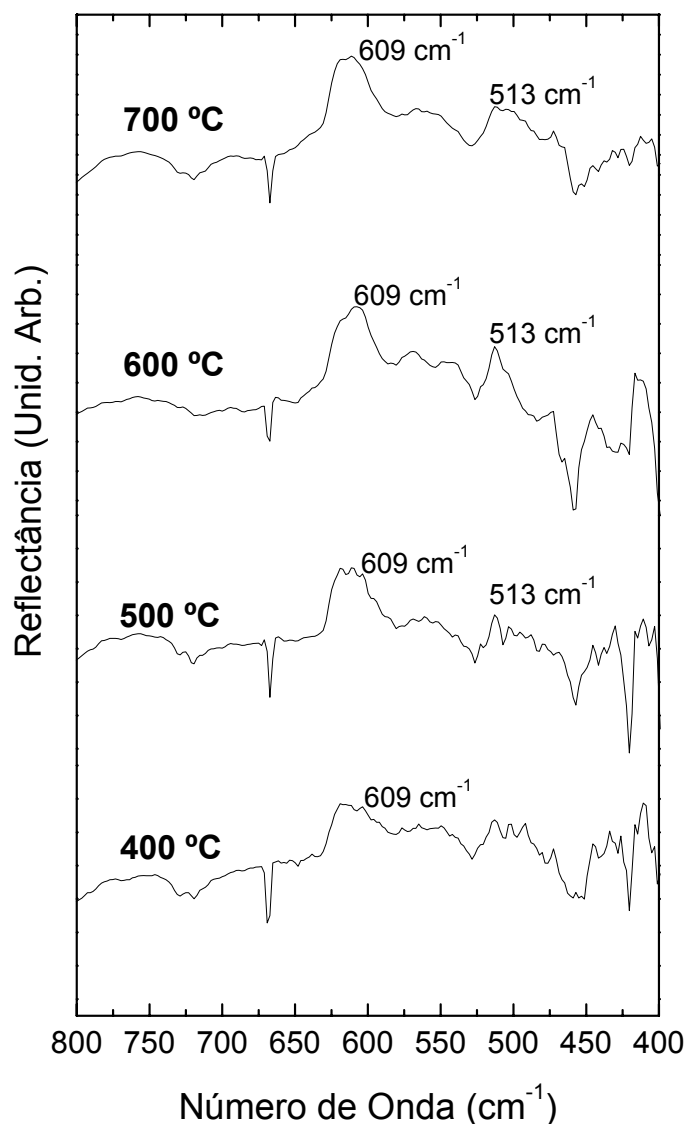


Figura 23 - Espectros IR para filmes de PT depositados em substratos de Si(100) e cristalizados em 400°C por 4h e em 500°C, 600°C e 700°C por 1h.

Os espectros IR dos filmes foram comparados com espectros retirados da literatura para cerâmicas de PbTiO_3 ,⁶¹ e também com a calcinação da resina (800°C por 3 horas) utilizada na preparação dos filmes. Na Figura 24 tem os espectros utilizados para comparação com os espectros dos filmes. A Figura 24(A), ilustra o espectro do PbTiO_3 retirado da literatura.⁶¹ Na Figura 24(B) o espectro foi obtido a partir da calcinação da resina utilizada na preparação dos filmes. As pequenas diferenças entre a frequência central dos modos vibracionais apresentados na Figura 24, podem ser atribuídas a tensões geradas durante a

preparação. Já as mudanças nos modos vibracionais $\nu_1 = 513 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_1 = 609 \text{ cm}^{-1}$ dos filmes em relação aos modos vibracionais da resina calcinada $\nu_1 = 574 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_1 = 705 \text{ cm}^{-1}$, são bastante significativas. A diferença observada nos modos vibracionais pode ser compreendida em termos do *stress* gerado durante a síntese dos filmes⁶³ (ver Apêndice).

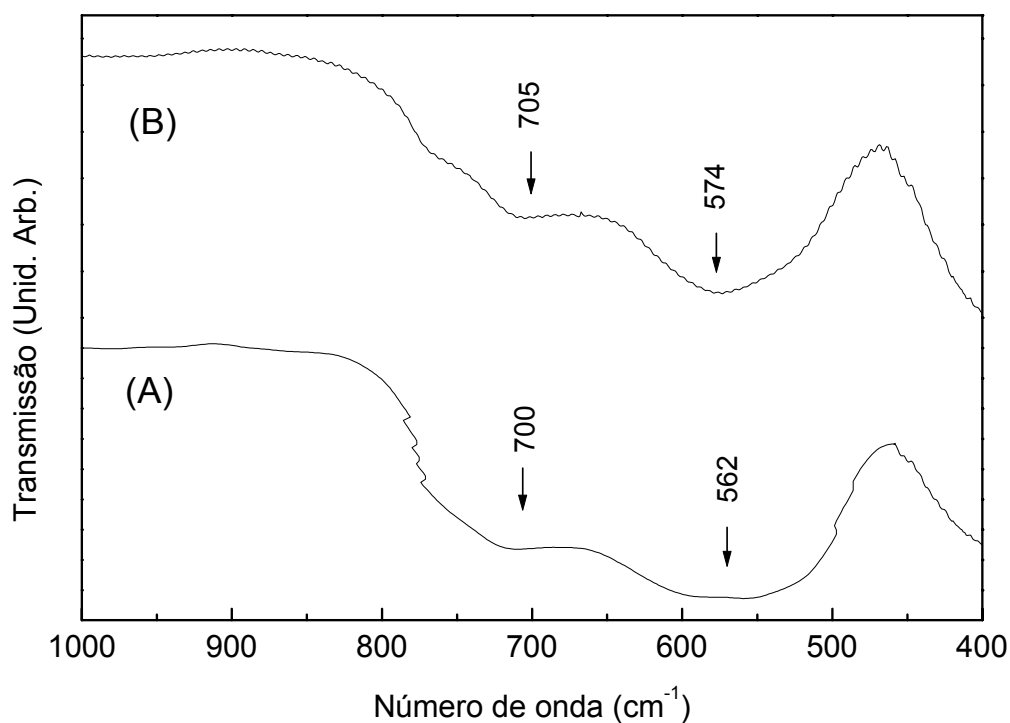


Figura 24 - Espectros IR do PT. Em (A) espectro da cerâmica prensada de PT obtido da literatura⁶¹, em (B) espectro obtido a partir da calcinação da resina utilizada na preparação dos filmes.

6.1.2. Estudos em função da espessura dos filmes

Na Figura 25 tem-se o gráfico da espessura dos filmes de PbTiO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ em função do número de camadas e cristalizados a 700°C por 1 hora. O controle da espessura foi feito durante a síntese aumentando-se o número de deposições (seção 5.1). Observa-se que as espessuras dos filmes variaram entre 92 nm e 407 nm e que o aumento da espessura é praticamente linear em função do número de camadas. Essa relação é consistente com o aumento de massa.

A barra de erro foi introduzida a partir da realização de oito medidas diferentes no perfil de cada filme.

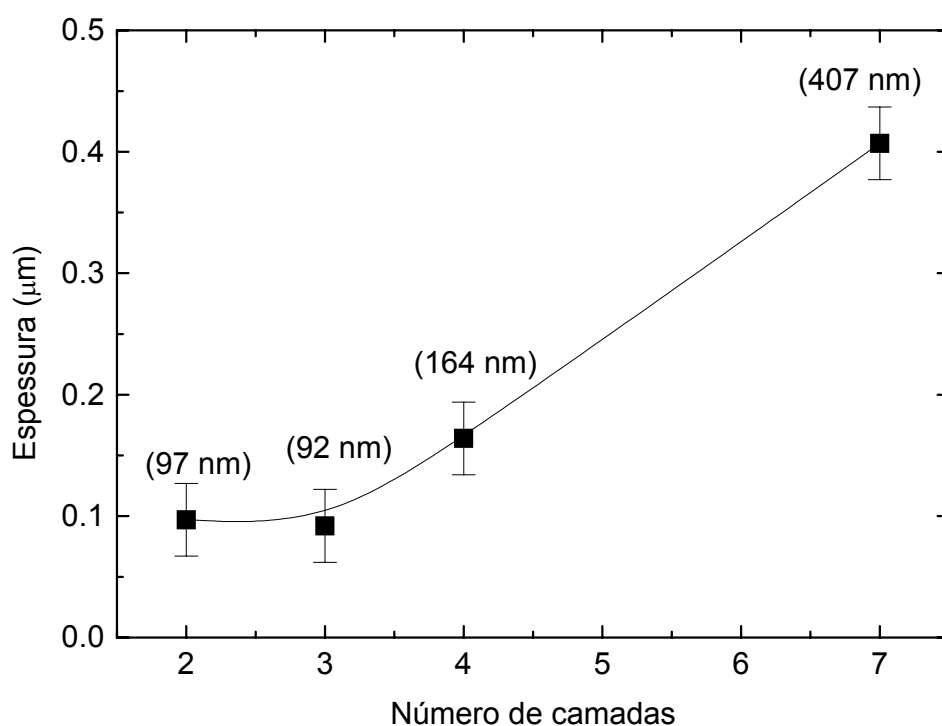


Figura 25 - Gráfico da espessura em função do número de camadas para filmes de PbTiO_3 depositados sobre substratos de $\text{Si}(100)$ e cristalizados em forno elétrico convencional a 700°C por 1 hora.

A Figura 26 apresenta os espectros no infravermelho obtidos para filmes de PbTiO_3 preparados com diferentes espessuras. Nesta figura observa-se que os modos ν_1 -*stretching*

não estão bem definidos para os filmes com espessuras de 92 e 97 nm, especialmente o modo localizado a mais baixa frequência. Aumentando-se a espessura dos filmes, os modos *stretching* se definem em torno de 609 e 516 cm^{-1} . Nesta série de filmes observa-se também um deslocamento das bandas em relação à resina calcinada (Figura 24). Na Figura 26 observa-se ainda que os modos *stretching* são sensíveis ao aumento da espessura.

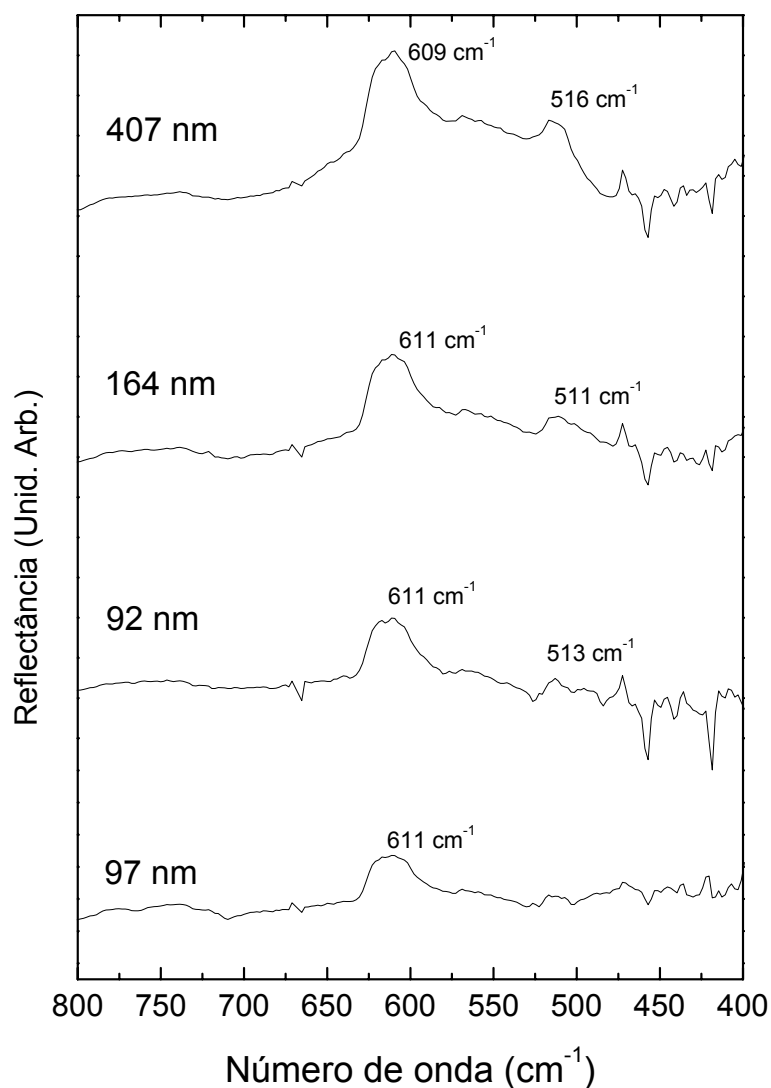


Figura 26 - Espectros IR dos filmes finos de PbTiO_3 depositados sobre substratos de $\text{Si}(100)$, com diferentes espessuras e cristalizados a 700°C por 1 hora.

A possível explicação para o deslocamento observado nos modos *stretching* dos espectros IR da Figura 26 está no *stress* devido ao efeito da espessura dos filmes de PbTiO_3 . Um estudo mais detalhado foi realizado neste conjunto de filmes recentemente por

espectroscopia Raman⁶⁴ e demonstra que o *stress* nesses filmes é compressivo e que este aumenta em função do decréscimo da espessura (ver Apêndice).

Visando avaliar a microestrutura a estrutura cristalina do filme de PbTiO_3 , com sete camadas cristalizadas a 700°C por 1 hora, um estudo complementar foi realizado utilizando-se as técnicas de Microscopia de Força Atômica (MFA) e Difração de Raios-X (DRX). A Figura 27 ilustra um difratograma de raios-X e uma imagem MFA para o filme em questão.

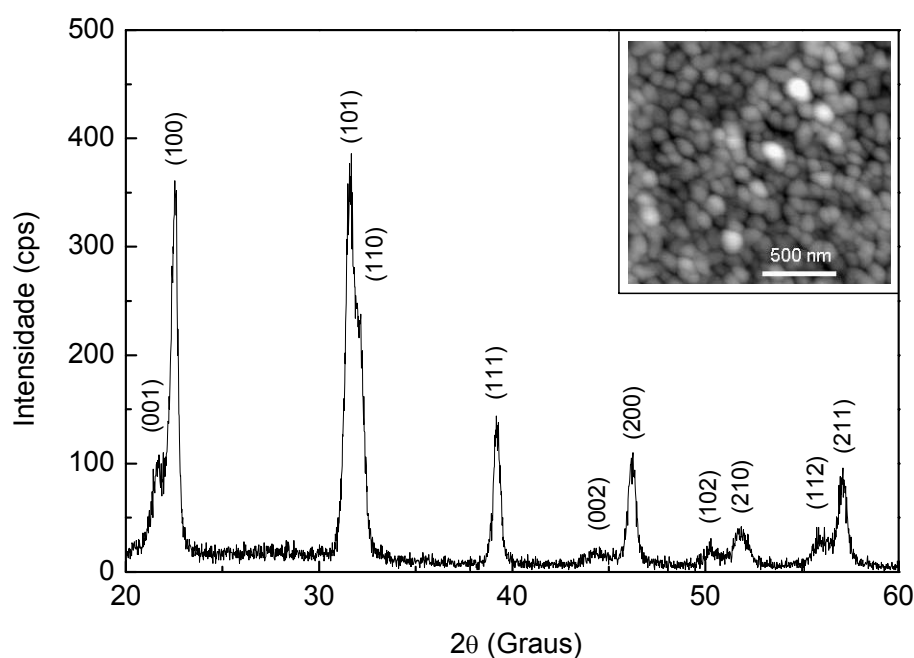


Figura 27 – Difratograma de raios-X para o filme fino de PbTiO_3 depositado sobre substrato de $\text{Si}(100)$ e cristalizado a 700°C por 1 hora. No lado superior direito ilustra a imagem de microscopia de força atômica do filme.

A imagem de MFA no encarte da Figura 27 exibe uma densa microestrutura para o filme de PbTiO_3 com uma distribuição uniforme de grãos. A rugosidade média do filme foi de 5 nm e o tamanho médio dos grãos em torno de 159 nm. Os picos indexados no difratograma da Figura 27 se referem à fase tetragonal do PbTiO_3 , considerando o cartão de identificação JCPDS (6-452). Conforme observado na Figura 27, não ocorrem fases secundárias no filme atribuídas às instabilidades durante o crescimento do filme e há somente a fase tetragonal do PbTiO_3 . Usando os picos (001), (100), (101), (110), (111), (200) e (211) do difratograma

mostrado na Figura 27, as constantes de rede para a fase tetragonal do PbTiO_3 foram determinadas e os valores obtidos foram $a = 3,928 \text{ \AA}$ e $c = 4,075 \text{ \AA}$, levando a um fator tetragonalidade $c/a = 1,056$. Estes valores são ligeiramente diferentes se comparados a valores da literatura, $a = 3,899 \text{ \AA}$ e $c = 4,153 \text{ \AA}$ ($c/a = 1,065$), obtidos para corpos volumétricos (*bulk*) de PbTiO_3 . Entretanto, os parâmetros aqui obtidos estão muito próximos daqueles obtidos para filmes finos de PbTiO_3 preparados por outros métodos químicos.^{65,66} Comparando o volume da célula unitária do filme e do corpo cerâmico (*bulk*) têm-se respectivamente $62,874 \text{ \AA}^3$ e $63,135 \text{ \AA}^3$. A redução no parâmetro de rede dos filmes, em relação ao corpo cerâmico, e a redução da largura das bandas informam que as distâncias interatômicas da rede no PbTiO_3 foram reduzidas, essa redução nos parâmetros de rede pode ser atribuída principalmente aos efeitos do *stress* residual. Isto está associado às diferenças de parâmetros de rede entre o substrato $\text{Si}(100)$ e o filme de PbTiO_3 . O parâmetro de orientação α é calculado usando a equação $\alpha = \sum (I_{100} + I_{\bar{1}00}) / \sum (I_{001})$, onde $I_{(100)}$ e $I_{(001)}$ é a intensidade das reflexões (100) e (001) respectivamente.⁶⁷ O parâmetro de orientação obtido para o filme fino de PbTiO_3 estudado foi de $\alpha = 0,64$ e este valor indica uma orientação preferencial ao eixo polar c paralelo ao substrato.

6.2. Transições de fases estudadas por espectroscopia no infravermelho

Os estudos de transições de fases estruturais foram realizados em três composições de cerâmicas PZT, no contorno de fases morfotrópico MPB. Os estudos de transições de fases foram realizados sobre as composições detalhadas na seção 5.3, segundo os procedimentos experimentais descritos nas seções 5.4 e 5.5. Os resultados dos estudos realizados por espectroscopia no infravermelho são apresentados a seguir.

6.2.1. Resultados para cerâmicas de PZT

A Figura 28 apresenta espectros no infravermelho das composições cerâmicas de PZT $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (PZT48), $\text{PbZr}_{0,51}\text{Ti}_{0,49}\text{O}_3$ (PZT49) e $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ (PZT50), para duas temperaturas escolhidas. A diferença básica observada está na forma dos espectros obtidos em temperaturas distintas, exceto para a amostra PZT50 que apresentou uma banda bem definida a alta temperatura em torno de 801 cm^{-1} , que desaparece a baixas temperaturas, como indica a seta na Figura 28.

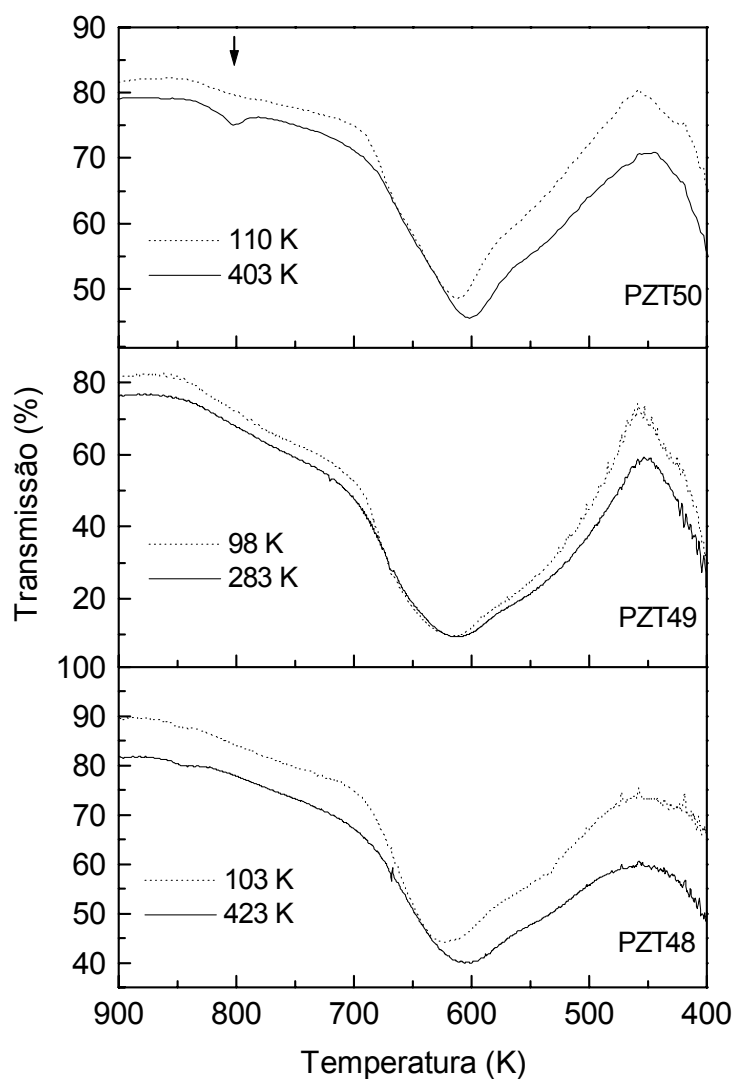


Figura 28 – Espectros no infravermelho para o $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (PZT48), para o $\text{PbZr}_{0,51}\text{Ti}_{0,49}\text{O}_3$ (PZT49) e para o $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ (PZT50), apresentados para duas temperaturas distintas (baixa e alta temperatura).

Como observado na Figura 28, a diferença entre os espectros no infravermelho em função da temperatura é discreta e dessa forma as transições de fases esperadas são evidenciadas somente quando o procedimento descrito na seção 5.5 é adotado na interpretação dos modos vibracionais para cada temperatura. A Figura 29 ilustra graficamente o processo de ajustes dos dados experimentais do $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ para a temperatura de 134K.

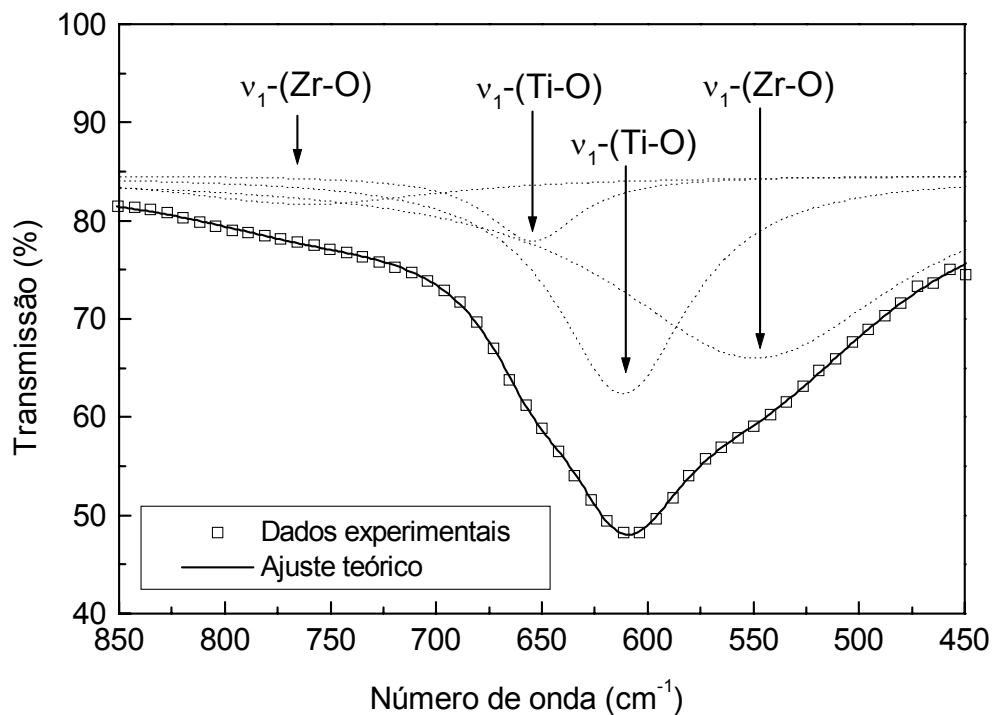


Figura 29 – Ilustração das atribuições dos modos v_1 -stretching do PZT associados a funções lorentzianas usadas nos ajustes dos espectros no infravermelho em função da temperatura (aqui ilustrado para o $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$).

A Figura 30 ilustra os espectros no infravermelho entre as temperaturas de 89 a 403 K, para o $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$. Nesta figura observa-se que com o acréscimo da temperatura há uma considerável mudança no espectro para números de ondas próximos a 700 cm^{-1} e também o aparecimento de uma banda centrada em 801 cm^{-1} . Baseados nos espectros da Figura 30 não está bem definida a temperatura na qual ocorre esta mudança. As mudanças observadas no espectro foram interpretadas⁶⁸ como o resultado de transição de fase *monoclínica* $\rightarrow$ *tetragonal* do $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$.

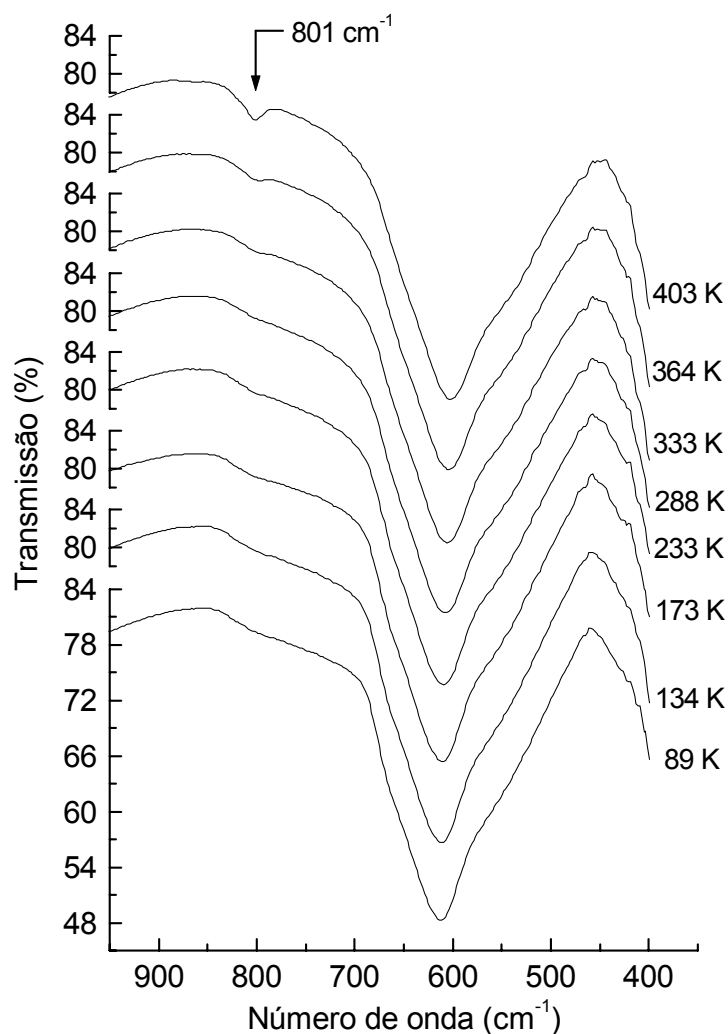


Figura 30 – Espectros de infravermelho do $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$, registrados para diversas temperaturas num ranger de 89 a 403 K. A banda em 801 cm^{-1} esta associada com o modo $\nu_1(\text{Zr-O})$ em alta frequência para o octaedro BO_6 no PZT.

A Figura 31 apresenta o comportamento dos modos vibracionais e das respectivas meias-larguras para o PZT50 em função da temperatura, no intervalo de 89 a 263 K, com barras de erro baseadas nos valores de χ -quadrado.

Como observado na Figura 31(A), com o aumento da temperatura o modo $\nu_1(\text{Zr-O})$, em 546 cm^{-1} , permanece praticamente inalterado enquanto os dois modos $\nu_1(\text{Ti-O})$, em 617 e 660 cm^{-1} inicialmente em 89 K, decrescem quase linearmente. O decréscimo nos modos $\nu_1(\text{Ti-O})$ em função do aumento da temperatura pode ser explicado com base no desenvolvimento da seção 4.7. Como observado na Figura 31, os modos $\nu_1(\text{Ti-O})$

mostraram-se aparentemente invencíveis à transição de fase *monoclínica* $\rightarrow$ *tetragonal*. Por outro lado, quando a temperatura aumenta o modo ν_1 -(Zr-O) localizado a alta frequência experimenta um decréscimo de 780 a 768 cm^{-1} a partir da temperatura de 89 K até 156 K. Após 156 K, este modo apresenta um comportamento anômalo com um máximo em 796 cm^{-1} para 193 K e em seguida volta a decrescer linearmente de 203 a 263 K. A singularidade observada neste modo pode ser associada à transição de fase *monoclínica* $\rightarrow$ *tetragonal*, que em princípio está relacionada com distorções estruturais da célula unitária das fases monoclínica e tetragonal durante a transição de fase.

A Figura 31(B) ilustra o comportamento das meias larguras em função do acréscimo da temperatura. A meia largura W_1 -(Zr-O), associada ao modo de mais baixa frequência, permanece praticamente inalterada, porém experimenta um acréscimo de 160 cm^{-1} até 168 cm^{-1} , entre 180 K e 263 K. Devido ao erro associado ser relativamente grande é difícil dizer com segurança se a mudança observada no comportamento da meia largura desse modo em função da temperatura pode ser associada à transição de fase *monoclínica* $\rightarrow$ *tetragonal*. Ainda na Figura 31(B), as meias larguras W_2 -(Ti-O) e W_3 -(Ti-O) não apresentam anomalias significativas, embora o erro associado seja menor. Entretanto, observando o comportamento da meia largura W_4 -(Ti-O) uma anomalia em torno de 193 K está presente e esta singularidade pode ser associada à transição de fase *monoclínica* $\rightarrow$ *tetragonal*, refletindo o que é observado no modo de mais alta frequência ν_1 -(Zr-O) na Figura 31(A).

A temperatura de transição de fase *monoclínica* $\rightarrow$ *tetragonal*, obtida neste trabalho por espectroscopia no infravermelho para o $\text{PbZr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_3$ foi acrescentada ao novo diagrama de fases do PZT proposto por Noheda *et al.*³⁰ ilustrado na Figura 34. O valor encontrado neste trabalho está de acordo com os resultados obtidos por outras técnicas como difração de raios-X e medidas dielétricas.³⁴

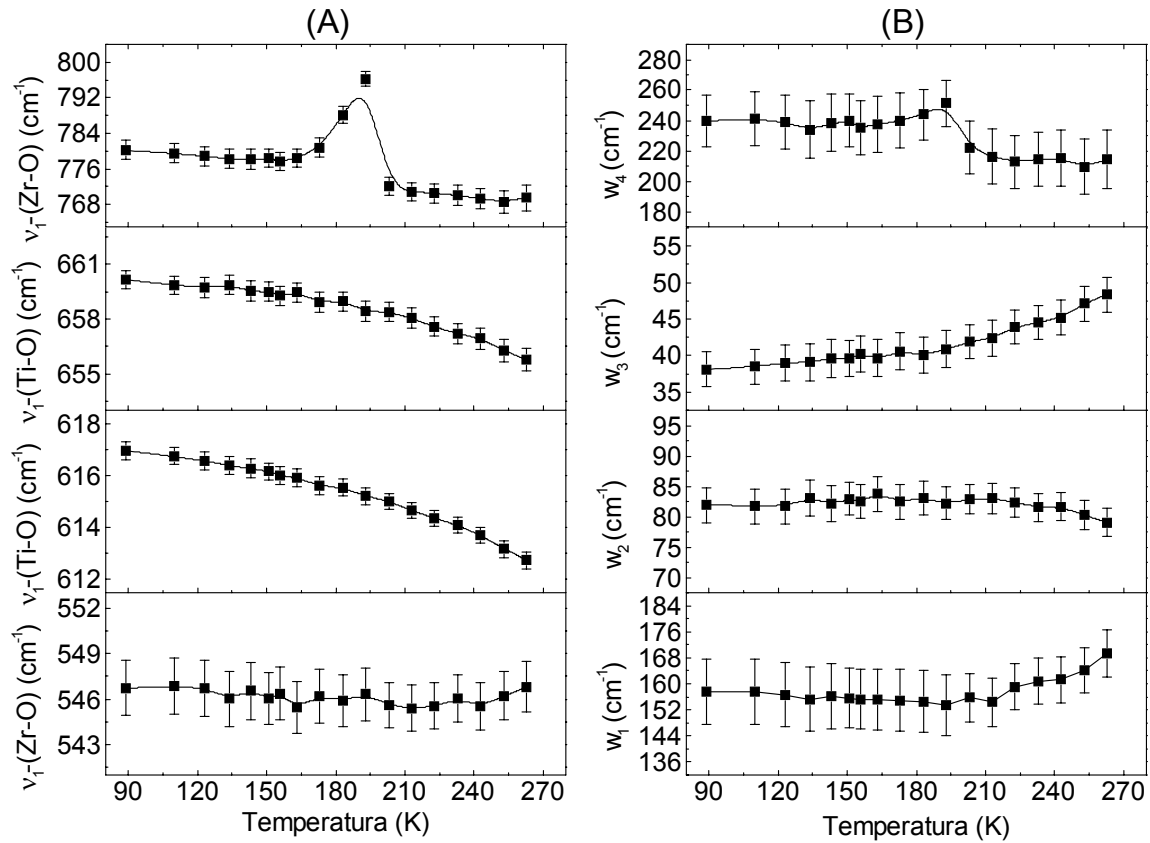


Figura 31 - (A) Comportamento dos modos de infravermelho ν_1 -stretching para o $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ em função da temperatura. (B) Comportamento da meia largura W_1, W_2, W_3 e W_4 . Em ambas as figuras as linhas são guias para os olhos.

A Figura 32 apresenta os resultados dos modos vibracionais e suas meias-larguras para o PZT49, com os respectivos erros, entre as temperaturas de 98 e 308 K. Ao contrário do observado para o PZT50, os modos vibracionais para o PZT49 apresentaram comportamentos distintos em função da temperatura. Como observado na Figura 32(A), todos os modos ν_1 -(Ti-O) e ν_1 -(Zr-O) esboçaram algum tipo de anomalia em torno de 237 K e as linhas verticais tracejadas delimitam o intervalo de temperatura no qual ocorrem. Na Figura 32(B), as descontinuidades observadas nos modos ν_1 -(Ti-O) e ν_1 -(Zr-O) na Figura 32(A), são evidenciadas e mostram que todos os modos são sensíveis à transição de fase *monoclínica* $\rightarrow$ *tetragonal*. Da mesma forma, as linhas verticais nesta figura delimitam a região nas quais as anomalias foram observadas no PZT49. Os estudos para esta composição do PZT permitiram determinar a temperatura na qual ocorre a transição de fase *monoclínica* $\rightarrow$ *tetragonal*, em

torno de 237 K, valor que também foi acrescido ao novo diagrama de fases em torno da região MPB (Figura 34).

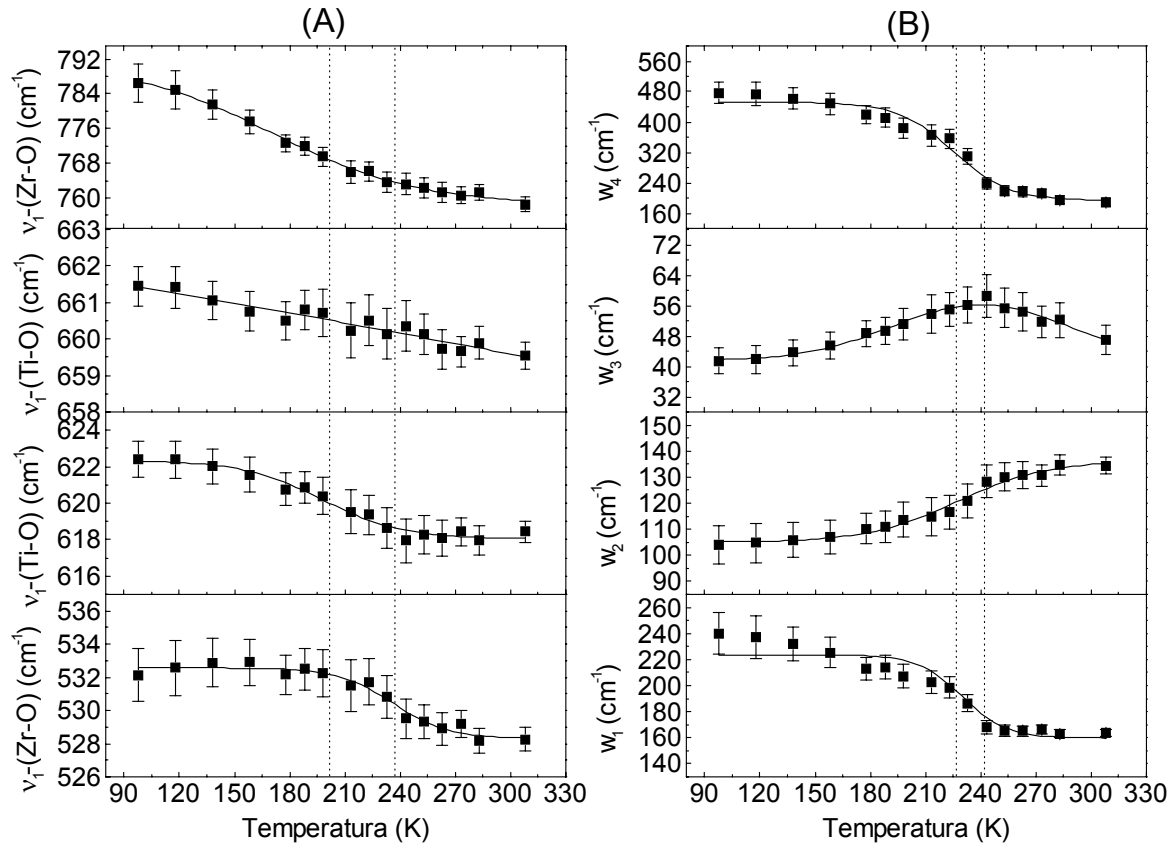


Figura 32 - (A) Comportamento dos modos de infravermelho ν_1 -stretching para o $\text{PbZr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_3$ em função da temperatura. (B) Comportamento da meia largura w_1, w_2, w_3 e w_4 . Em ambas as figuras as linhas são guias para os olhos.

Os resultados dos estudos de transições de fases para o PZT49, usando espectroscopia no infravermelho, foram inicialmente publicados em 2002³⁶ e posteriormente, com estudos similares realizados sobre o PZT50,⁶³ (ver Apêndice), a diferença observada na resposta dos modos vibracionais dessas duas composições do PZT foi atribuída à estabilidade da fase monoclinica a baixas temperaturas na região MPB. No PZT50 a transição *monoclinica* $\rightarrow$ *tetragonal* ocorre a uma temperatura mais baixa (193 K) do que no PZT49 (237 K) e dessa forma nesta última composição os efeitos da estabilidade da fase monoclinica tornam-se mais evidentes.

Analogamente ao estudo realizado sobre as composições PZT50 e PZT49, a Figura 33 apresenta os resultados dos modos vibracionais e suas meias-larguras para o PZT48 e seus respectivos erros, entre as temperaturas de 103 e 393 K.

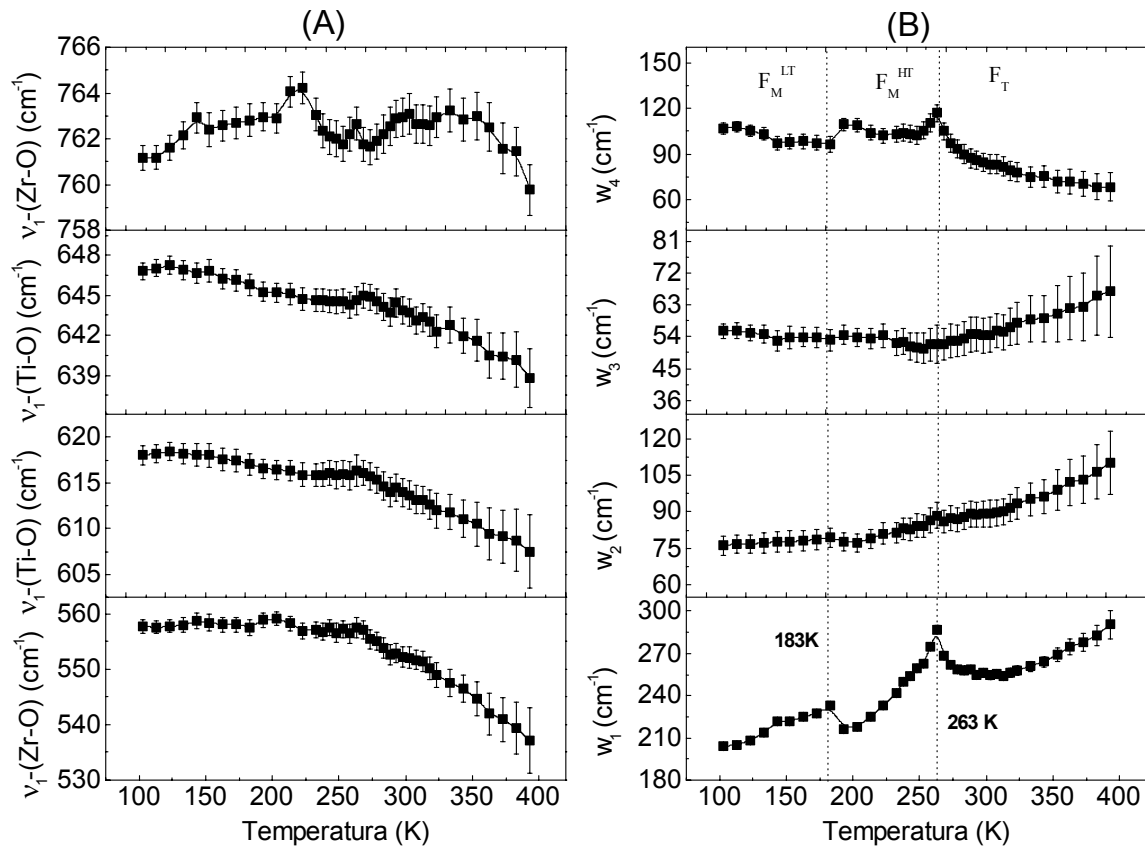


Figura 33 - (A) Comportamento dos modos de infravermelho ν_1 -stretching para o $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ em função da temperatura. (B) Comportamento da meia largura w_1, w_2, w_3 e w_4 .

Como pode ser visto na Figura 33(A), os três modos de mais baixa frequência inicialmente localizados em 558, 618 e 647 cm^{-1} , para temperatura de 103 K, apresentam um decréscimo com o acréscimo de temperatura, exibindo uma inflexão distinta em torno de 263 K. A princípio dois comportamentos distintos são observados para estes modos; inicialmente os modos experimentam um ligeiro decréscimo com o aumento da temperatura até 263 K, após esta temperatura os modos apresentam um distinto decréscimo com o acréscimo da temperatura. O modo $\nu_1(\text{Zr-O})$, localizado a mais alta frequência inicialmente

em 762 cm^{-1} (em 103 K) apresenta um comportamento complexo em função do aumento da temperatura.

A fim de esclarecer o comportamento dos modos ν_1 em função do intervalo de temperatura investigado, as meias larguras correspondentes a cada função laurentziana também foi estudada e a Figura 33(B) apresenta a evolução dos parâmetros W_i com o acréscimo da temperatura. Como observado na figura as meias larguras W_2 e W_3 referentes ao modo ν_1 -(Ti-O) experimenta um ligeiro acréscimo dentro do intervalo de temperatura estudado, sendo que W_2 ainda exhibe uma discreta anomalia entorno de 183 K e 263K enquanto para W_3 esta anomalia é quase imperceptível. Contudo esta anomalia é claramente evidenciada para as meias larguras W_1 e W_4 , associadas ao modo ν_1 -(Zr-O).

A observação de duas temperaturas distintas (183 K e 263K) associadas a pontos de inflexão no comportamento dos modos vibracionais em função da temperatura para o PZT48 pode ser interpretada como a seguinte seqüência de transição da fase: monoclinica de baixa temperatura (F_M^{LT}) $\rightarrow$ monoclinica de alta temperatura (F_M^{HT}) $\rightarrow$ tetragonal (F_T), como indicado pelas linhas verticais na Figura 33(B). Estes resultados para o PZT48 concordam com os observados na literatura,^{69,70} exceto pelo fato que a temperatura observada neste trabalho é um pouco diferente da observada por outros autores: $F_M^{LT} \rightarrow F_M^{HT}$ (aqui observada em 183 K) e $F_M^{HT} \rightarrow F_T$ (observada em 263 K) ao invés de 210 K e 305K respectivamente.^{69,70} As temperaturas de transições de fases foram adicionadas ao diagrama de fase do PZT como ilustra a Figura 34. A fase monoclinica de baixa temperatura (F_M^{LT}) é similar à fase monoclinica de alta temperatura (F_M^{HT}) com a diferença que a monoclinica F_M^{LT} possui o dobro do tamanho da monoclinica F_M^{HT} , por esse motivo a fase F_M^{LT} é chamada de super-rede. Para baixas temperaturas há uma controvérsia envolvendo uma coexistência de fases para o PZT48^{71,70} no entanto o presente trabalho não considera esta coexistência, pelo fato de ser

muito complicado resolver este problema utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho, uma vez que tanto a super-rede quanto a fase monoclinica exibe duas bandas parcialmente degeneradas.

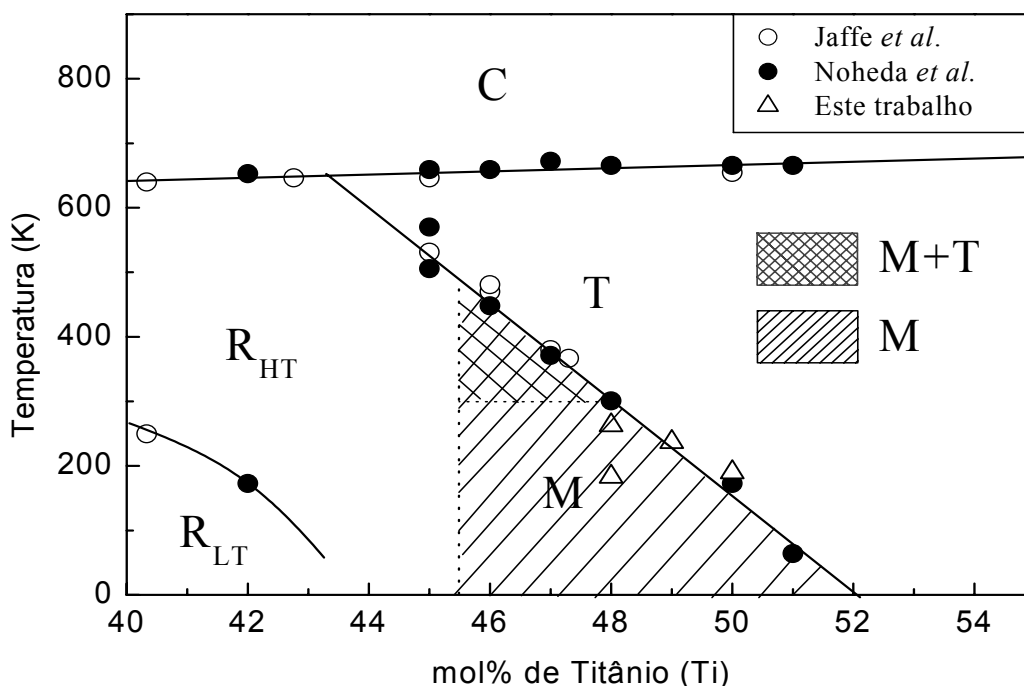


Figura 34 – Novo diagrama de fases para o PZT dentro da MPB proposto por Noheda *et al.*³⁰. Os círculos abertos representam dados obtidos por Jaffe *et al.*,¹⁵ círculos fechados os obtidos por Noheda *et al.*,³⁰ os triângulos sólidos a partir dos trabalhos por espectroscopia no infravermelho^{36,72}.

7. Conclusões

O trabalho aqui desenvolvido teve como objetivo viabilizar o estudo de materiais ferroelétricos utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho. A técnica se mostrou exímia para o estudo de transições de fases estruturais em cerâmicas de PZT e cristais de PMN-PT, como também para caracterizar estruturalmente filmes finos de $PbTiO_3$ preparados por método químico. O uso da técnica de espectroscopia no infravermelho aplicada ao estudo de filmes finos permitiu estudar a cinética de cristalização dos filmes de $PbTiO_3$ a partir de um arranjo de reflexão especular acoplado ao espectrômetro.

O estudo de transição de fase estrutural por espectroscopia no infravermelho para cerâmicas de PZT permitiu investigar a transição da fase monoclinica para a tetragonal analisando o comportamento dos modos vibracionais *stretching* do Ti-O e Zr-O no octaedro BO_6 e de suas correspondentes meias larguras W_i . Para as composições de PZT com 49 mol% e 50 mol% de Ti foi observado uma transição de fase *monoclinica* $\rightarrow$ *tetragonal*, enquanto para o PZT com 48 mol% de Ti, foi possível observar singularidades nos modos vibracionais em função da temperatura que puderam ser atribuídos a seguinte sequência de transição *monoclinica* (F_M^{LT}) $\rightarrow$ *monoclinica* (F_M^{HT}) $\rightarrow$ *tetragonal* (F_T), dentro do contorno de fases morfotrópico (MPB). Os pontos obtidos permitiram avançar no sentido da compreensão da fase monoclinica no sistema PZT e contribuir para a definição do novo diagrama de fases proposto recentemente.

Finalizando, vale salientar que os resultados aqui obtidos carecem de estudos mais detalhados e pormenorizados, que merecem continuidade. Entretanto, a viabilidade do uso da espectroscopia no infravermelho como ferramenta de investigação de transições de fases estruturais de materiais complexos como o PZT ficou aqui atestado. O uso desta ferramenta em tais investigações contribuiu para uma melhor definição do diagrama de fases do PZT no contorno de fases morfotrópico (MPB), que deverão ser mais bem compreendidos com o uso conjunto de outras técnicas de caracterização.

Apêndice

Evaluating the residual stress in PbTiO₃ thin films prepared by a polymeric chemical method

D Valim¹, A G Souza Filho^{1,3}, P T C Freire¹, J Mendes Filho¹,
C A Guarany², R N Reis² and E B Araújo²

¹ Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

² Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista 15385-000 Ilha Solteira, São Paulo, Brazil

E-mail: agsf@fisica.ufc.br

Received 26 August 2003

Published 11 February 2004

Online at stacks.iop.org/JPhysD/37/744 (DOI: 10.1088/0022-3727/37/5/015)

Abstract

We report a study of residual stress in PbTiO₃ (PT) thin films prepared on Si substrates by a polymeric chemical method. The E(1TO) frequency was used to evaluate the residual stress through an empirical equation available for bulk PT. We find that the residual stress in PT films increases as the film thickness decreases and conclude that it originates essentially from the contributions of extrinsic and intrinsic factors. Polarized Raman experiments showed that the PT films prepared by a polymeric chemical method are somewhat a-domain (polar axis *c* parallel to the substrate) oriented.

1. Introduction

Ferroelectric thin films have been the subject of intense investigations owing to their striking physical properties. They are also attractive for potential technological applications mainly in the field of micro- and opto-electronics [1]. In particular, lead titanate PbTiO₃ (PT) thin films have attracted much attention due to their high Curie temperature [1] and large spontaneous polarization [2, 3]. These properties make PT films good candidate materials for applications in non-volatile ferroelectric memories [3].

Several deposition methods have been developed and used for preparing PT films, such as radio frequency sputtering [4], metalorganic chemical vapour deposition [5], pulsed laser deposition [6] and sol-gel [7, 8]. Among these techniques, chemical methods have advantages over physical methods, such as sputtering, because they allow better stoichiometric control of the complex oxides. Large-scale production of high quality ferroelectric films also requires low temperature synthesis, high reproducibility and simplicity through each preparation step in order to obtain a good material at low cost. Knowledge of the physical properties of synthesized films is the key to improving these methods.

Recently, a low cost and efficient alternative chemical method has been developed for ferroelectric thin film preparation [9, 10]. This method is based on the use of a polymeric resin as precursor to thin film deposition and on the pre-calcination of oxides or carbonates, followed by dissolution of these oxides in aqueous solution used as the source of metallic ions to obtain a polymeric resin with low viscosity. This method has been successfully applied to produce various ferroelectric films [11–13] including PT thin films. Structural, microstructural, electric and dielectric properties were studied in these PT films [14, 15]. However, it is important to know the stress level developed in these samples in order to compare the quality and viability of PT films produced by this method with other established chemical methods.

Thin films are expected to exhibit residual stress due to grain boundary and lattice mismatch with the substrate. Both theoretical and experimental studies have pointed out that the presence of this residual stress significantly affects the mechanical, electrical and optical properties of the films, since it influences the microstructure which determines important parameters in a ferroelectric material such as the domain structure formation, dielectric constant and Curie temperature. Therefore, investigation of residual stress also helps in tailoring the desired physical properties for a given PT film-based application.

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

Raman spectroscopy is a powerful and versatile technique for evaluating such stress by monitoring phonon frequency shifts ([16–19], see for an updated review on the subject). It is non-destructive, non-invasive, requires no contact with the sample and is readily available, and therefore ideal for the study of films already incorporated into devices. In this paper, we report a Raman scattering study of PT thin films grown on a Si(001) substrate. We apply the physics developed in [17, 19] for characterizing the PT films prepared by a polymeric chemical method [14, 15] in order to obtain feedback and improve the film preparation method. By monitoring the E(1TO) mode for different film thickness and using an empirical relation for bulk PT, we estimate the residual stress level for each PT film. Compared with other standard preparation techniques available and discussed in the literature, the PT films studied in this paper exhibit slightly lower stress levels. Polarized Raman measurements indicate some degree of a-domain orientation in the films.

2. Experimental procedure

Films of polymeric resins were deposited at room temperature on Si(100) substrates by spin coating at 4000 rpm for 40 s. The film thickness was controlled by multiple layer deposition. The deposition process was repeated from two up to seven layers in order to obtain films with thickness varying from 97 to 407 nm. Each deposited layer was initially annealed at 400°C for 4 h in order to remove residual organic material. Finally, the films were crystallized in an electric furnace at 700°C for 1 h. The sample preparation method is described in detail elsewhere [15]. The film thicknesses were measured using a Mytutoyo 178-896D profilometer with ± 15 nm accuracy.

The structure of the films was examined by x-ray diffraction (XRD), using a Rigaku x-ray diffractometer with CuK α radiation operating with a rotating anode and an incident angle of 2°. The film microstructure was investigated by atomic force microscopy (AFM) using a TopoMetrix TMX 2010 Discoverer scanning probe microscope.

The Raman measurements were carried out at room temperature in a backscattering geometry. The spectral excitation was provided by an Ar ion laser, using a 514.5 nm line and with a power density of 1 MW cm⁻² on the sample surface. The scattered light was analysed with a Jobin Yvon T64000 spectrometer equipped with a N₂ cooled charge-coupled device (CCD) detector. The spectrometer slits were set for a resolution better than 1.0 cm⁻¹.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the XRD pattern of a PT thin 407 nm film. The indexed peaks in figure 1 refer to the crystalline tetragonal phase of PT according to the International Center for Diffraction Data ICDD-6-452 pattern. Note the absence of secondary phases crystallized in the film, usually reported as ‘pyrochlore’ and attributed to instabilities generated during the growth process [20, 21]. Using the (001), (100), (101), (110), (111), (200) and (211) peaks of the XRD pattern in figure 1, the lattice constants a and c were calculated as 3.928 Å and 4.075 Å, leading to a tetragonality factor $c/a = 1.056$. These lattice parameters are slightly different from the values

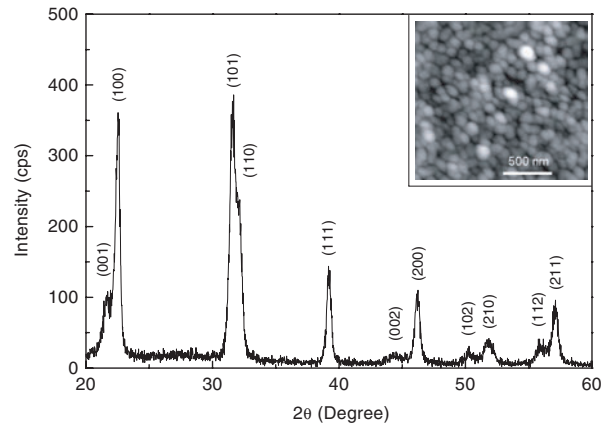


Figure 1. XRD pattern of a PT thin film deposited on a Si(100) substrate and crystallized at 700°C for 1 h. The inset to the figure shows an AFM image of this film.

for bulk PT reported in the literature, $a = 3.899$ Å and $c = 4.153$ Å ($c/a = 1.065$), but very close to parameters obtained for PT thin films prepared by other chemical processes [7, 22]. The volumes of the unit cell for film and bulk were found to be 62.874 Å³ and 63.135 Å³, respectively. These small differences in lattice parameters between bulk and thin films may be attributed mainly to residual stress effects. The observed difference in the volume of the unit cell ($V_{\text{film}} < V_{\text{bulk}}$) indicates that the total stress is compressive. We can observe in the x-ray diffractogram that the film presents a preferential orientation since the (100) diffraction peak is much stronger than the (001). This indicates that the film exhibits the so-called a-domain (polar axis c parallel to the substrate). We have calculated the degree of a-domains using the equation $\alpha = I_{(100)} / [I_{(100)} + I_{(001)}]$, where $I_{(100)}$ and $I_{(001)}$ stand, respectively, for the diffraction intensities of the (100) and (001) reflections [18]. The orientation parameter calculated for the PT film we studied was $\alpha = 0.64$. The presence of a-domains in the film was analysed through polarized Raman scattering and the results are discussed in the following paragraphs. The inset to figure 1 shows an AFM image of the same physical PT film, exhibiting a dense microstructure with a quite uniform grain size distribution. The roughness and grain size were, on average, 5 nm and 159 nm, respectively.

In order to analyse the Raman scattering results for our PT films, we first summarize some general results for bulk PT. PT crystallizes at room temperature in a tetragonal phase belonging to the C_{4v}^1 space group with one formula per unit cell. The Raman active modes at the Γ point are predicted by standard factor group analysis and they are distributed into the irreducible representation of the C_{4v} group as $3A_1 + B_1 + 4E$. Due to long-range electrostatic forces both A_1 and E modes (polar modes) exhibit longitudinal (LO) and transverse optical (TO) components. Burns and Scott [23] have proposed the following scheme for labelling the various Raman modes observed in PT (increasing frequency order): E(1TO), E(1LO), A_1 (2LO), E(2TO), $B_1 + E$, A_1 (2TO), E(2LO), E(3TO), A_1 (3TO) and E(3LO). The lowest frequency phonon E(1TO) is known as the soft mode because its frequency softens gradually and goes to zero when the ferroelectric–paraelectric phase transition (induced either by temperature or hydrostatic pressure) takes place [23–25].

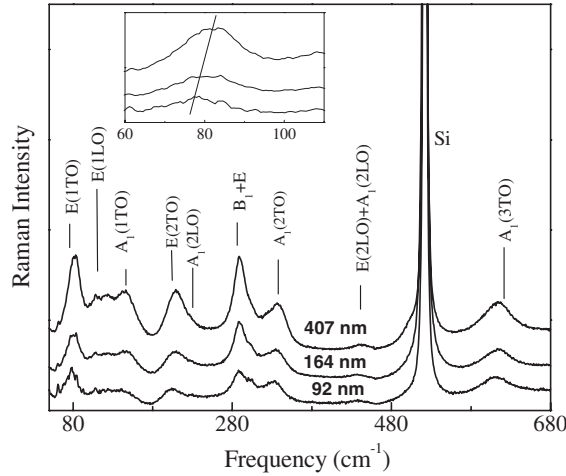


Figure 2. Raman spectra of PT thin films growth on Si substrates with different thicknesses. The vertical bars show the frequency of the most intense Raman modes observed in bulk PT [23]. The inset to the figure depicts the thickness dependence of the E(1TO) lowest frequency mode.

Figure 2 shows the Raman spectra of PT films obtained at room temperature for three different thicknesses. The strongest peak observed at 521 cm^{-1} is due to the Si substrate. The topmost spectrum is quite similar to the spectrum obtained for bulk PT except that the frequency of the E(1TO) mode appears downshifted. The other spectra are also similar, except for the E(1TO) mode (shown in the inset to figure 2) whose frequency $\omega[E(1TO)]$ decreases as the film thickness decreases. The intensity increase of the Raman modes with increasing film thickness is expected since it depends on the scattering volume.

The E(1TO) mode downshift can be understood in terms of a thickness-dependent stress phenomenon. This residual stress may be evaluated by making use of the available high pressure Raman data for bulk PT [24, 25]. The E(1TO) mode is strongly dependent on applied pressure and a fit to the experimental data leads to a linear dependence given by $\omega[E(1TO)] = \omega_0 + (\partial\omega/\partial P)P$, where $\omega_0 = 85\text{ cm}^{-1}$ is the soft mode frequency at zero pressure and room temperature, and $\partial\omega/\partial P = -5.8\text{ cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1}$ is the pressure coefficient. Using this empirical equation and the E(1TO) frequency values measured for the PT films with different thicknesses we can estimate the residual stress developed in our PT films. The corresponding results are listed in table 1. This agrees qualitatively with results reported for PT films prepared by sol-gel techniques [17], but indicates a residual stress level slightly lower than that found in [17]. It is important to stress that some reports have pointed out the formation of both lead silicate glass and pyrochlore phases for PT film growth at temperatures higher than 550°C directly on Si [26]. As we discussed earlier we have not found evidence for the pyrochlore phase in the x-ray patterns. However, we did not consider the glassy layer effect on the properties of the films. We do not have evidence for the formation of this glassy phase from our measurements. Obtaining detailed picture of the interface is challenging and studies to address this are under way.

In order to evaluate the domain orientation in the PT films we have carried out polarized Raman experiments. According

Table 1. Residual stress obtained for different film thickness.

Thickness (nm)	Residual stress (GPa)
92	1.77 ± 0.12
164	1.22 ± 0.10
407	0.96 ± 0.09

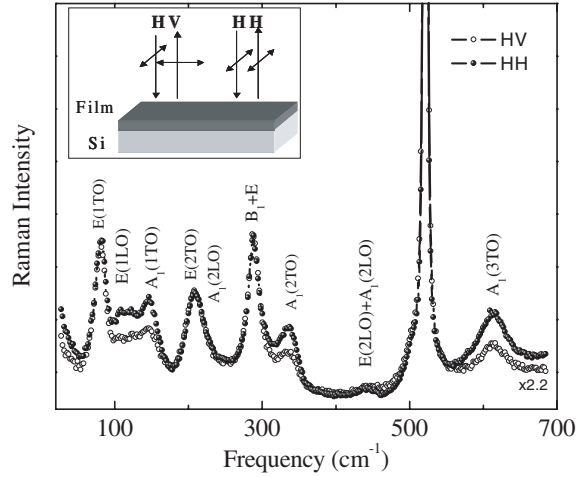


Figure 3. Parallel (HH) and crossed (HV) polarized Raman spectra of the 407 nm thick PT film. The inset depicts the HH and HV scattering geometry used in the experiments. The HV spectrum is multiplied by a factor of 2.2 in order to facilitate comparison with HH spectra.

to the selection rules for Raman scattering in tetragonal PT crystals, the E-symmetry [(yz) or (xz)] modes can be separated from A_1 -symmetry [(xx + yy) or (zz)] modes. Therefore, if the film has some preferential orientation the HH and HV spectra will be different. Figure 3 depicts the polarized Raman spectra measured in both parallel (HH) and crossed (HV) configurations for a 407 nm thick PT film. The analysis of the selection rules for the Raman tensor of the C_{4v} group tell us that only E(TO) modes are allowed to be observed in the $x(z)y$ scattering geometry, and only A_1 (TO) modes are allowed to be observed in the $x(zz)x$ scattering geometry. If our film was completely a-oriented, we would not observe the LO modes. Since we have observed LO modes in both HH and HV configurations our film is only partially a-oriented. This is in agreement with the $\alpha = 0.64$ value obtained from x-ray results. However, one can see in figure 3 that the relative intensity of the modes is different for HV (open circles) and HH spectra (closed circles). In the HH configuration the A_1 modes are more intense thus confirming that the film has a predominance of domains with the polar c axis parallel to the plane of the substrate (a-domain). The same kind of orientation has been observed in sol-gel derived PT films grown on Si [27]. Since the Raman spectra are invariant under rotation of the incident polarization we can conclude that the sample is not textured in the plane. The Raman spectroscopy data undoubtedly show that the stress is compressive. This is consistent with the a-domain configuration and follows the model proposed by Bruce Tuttle's group at Sandia National Laboratory [28].

We now discuss the origin of the residual stress developed during film preparation. A phenomenological model, considering the biaxial stress in the free energy expansion,

within the framework of the Landau–Devonshire theory has successfully explained the thickness dependence of the Curie temperature and the dielectric constant of PT films [29]. The residual stress or total stress (σ_t) in a ferroelectric thin film can be expressed as a sum of thermal stress (σ_{th}), intrinsic stress (σ_i) and extrinsic stress (σ_e). The intrinsic stress is often called growth stress and is essentially related either to the film deposition technique or to the growth process. Thermal stress is related to the difference between substrate and film thermal expansion coefficients. Extrinsic stress is related to structural phase changes. PT presents a tetragonal structure from room temperature up to the Curie point ($T_C = 490^\circ\text{C}$), when the structure changes to a cubic paraelectric phase [2]. All films investigated in this work were crystallized at 700°C for 1 h and slowly cooled down to room temperature, undergoing the same cubic–tetragonal phase transition, thus implying that extrinsic effects contribute equally for each sample. The thermal expansion coefficient of cubic PT thin films [30], prepared at temperatures above the Curie point, is $11.95 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$. For silicon this coefficient is $3.5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$. The thermal stress σ_{th} for the PT can be written as $\sigma_{th} = E(1 - \nu)^{-1} \times (\beta_f - \beta_s)\Delta T$, where $\nu = 0.22$ is the Poisson's ratio of the film, $E = 130 \text{ GPa}$ is the elastic modulus of the film [31], β_f and β_s are respectively the thermal expansion coefficients of the film (in the cubic phase) and the substrate, and ΔT is the temperature difference [30], leading to $\sigma_{th} = 0.12 \text{ GPa}$ in our case. Thus, the residual stress in our PT films can be mainly associated to extrinsic and intrinsic stresses. However, the small difference observed in table 1 between our results and those reported by Fu *et al* [17] may be due to differences in thermal stress, since our PT films were deposited on Si while those in [17] were deposited on Pt-coated Si. The thermal coefficient of Pt is greater than that of Si, so one might expect a slightly larger stress in their case.

4. Conclusion

We have investigated the residual stress developed in PT thin films prepared by a chemical method developed recently. We found that this stress is comparable with that of PT films produced by standard chemical methods such as sol–gel, and exhibits a similar thickness dependence, increasing as the thickness decreases. The residual stress was attributed mainly to contributions of extrinsic stresses (associated with structural phase transitions) and intrinsic stresses (associated with the growth process itself). Polarized Raman scattering and XRD allowed us to conclude that the films present some degree of a-domain orientation. Therefore, the polymeric chemical method is efficient and can be used as an alternative method in ferroelectric thin film manufacturing.

Acknowledgments

DV and AGSF acknowledge financial support from the Brazilian agencies CNPq and CAPES (PRODOC grant

No 22001018), respectively. The authors acknowledge Dr Anthony Donegan for a critical reading of the manuscript. They also acknowledge partial support from Brazilian agencies CNPq, CAPES, FUNCAP and FAPESP. They would like to thank Dr J A Malmonge and Dr J A Eiras for laboratory facilities, Dr S I Zanette and Ms V B Nunes (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas—CBPF) for AFM image.

References

- [1] Scott J F and Dawber M 2001 *Ferroelectrics* **265** 119
- [2] Jona F and Shirane G 1993 *Ferroelectric Crystals* (New York: Dover)
- [3] Okuyama M and Hamakawa Y 1991 *Int. J. Eng. Sci.* **29** 31
- [4] Taguchi J, Pignolet A, Wang L, Proctor M, Levy F and Schmid P E 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 394
- [5] Ma W H 1996 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **62** 281
- [6] Xiang W B, Liu Z G and Chen X Y 1995 *Mater. Lett.* **25** 213
- [7] Maeda M, Ishida H, Soe K K K and Suzuki I 1993 *Japan. J. Appl. Phys.* **32** 4136
- [8] Sun S M, Li Y X, Ren W, Zhou Q, Wu X Q, Zhang L Y and Yao X 1990 *Ferroelectrics* **108** 1615
- [9] Araújo E B and Eiras J A 1998 *J. Mater. Sci. Lett.* **17** 833
- [10] Araújo E B and Eiras J A 1999 *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** 1453
- [11] Araújo E B and Eiras J A 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 1975
- [12] Araújo E B and Eiras J A 1999 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 957
- [13] Pontes F M, Araújo E B, Leite E R, Eiras J A, Longo E, Varela J A and Silva M A P 2000 *J. Mater. Res.* **15** 1176
- [14] Pontes F M, Rangel J H G, Leite E R, Longo E, Varela J A, Araújo E B and Eiras J A 2000 *Thin Solid Films* **366** 232
- [15] Ignácio C, Soares A R, Yukimitu K and Araújo E B 2002 *Mater. Sci. Eng. A* **246** 223
- [16] Sun L, Chen Y F, He L, Ge C Z, Ding D S, Yu T, Zhang M S and Ming M B 1997 *Phys. Rev. B* **55** 12218
- [17] Fu D, Ogawa T, Suzuki H and Ishikawa K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1532
- [18] Dobal P S, Bhaskar S, Majumder S B and Katiyar R S 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 828
- [19] Dobal P S and Katiyar R S 2002 *J. Raman Spectrosc.* **33** 405
- [20] Seifert A, Lange F and Speck J 1995 *J. Mater. Res.* **10** 680
- [21] Seifert A, Vojta A, Speck J and Lange F 1996 *J. Mater. Res.* **11** 1470
- [22] Liu W, Kong L, Zhang L and Yao X 1995 *Solid State Commun.* **93** 653
- [23] Burns G and Scott B A 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 167
- [24] Cerdeira F, Holzapfel W B and Bäuerle D 1975 *Phys. Rev. B* **11** 1188
- [25] Sanjurjo J A, López-Cruz E and Burns G 1983 *Phys. Rev. B* **28** 7260
- [26] Palkar V R, Chattopadhyay S, Ayyub P, Multani M, Paranjape S K and Siruguri V 1997 *Mater. Lett.* **32** 171
- [27] Bao D H, Yao X, Shinozaki K and Mizutani N 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** 2141
- [28] Potter B G, Tikare V and Tuttle B A 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4415
- [29] Fu D S, Iwazaki H, Suzuki H and Ishikawa K 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 399
- [30] Choi W, Choi S and Lee H 1999 *Mater. Res.* **14** 4677
- [31] Xu Y 1991 *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Amsterdam: North-Holland)

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

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

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

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

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

Received 1 April 2003

Published 27 June 2003

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

Abstract

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

1. Introduction

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

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

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

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

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

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

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

2. Experimental details

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

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

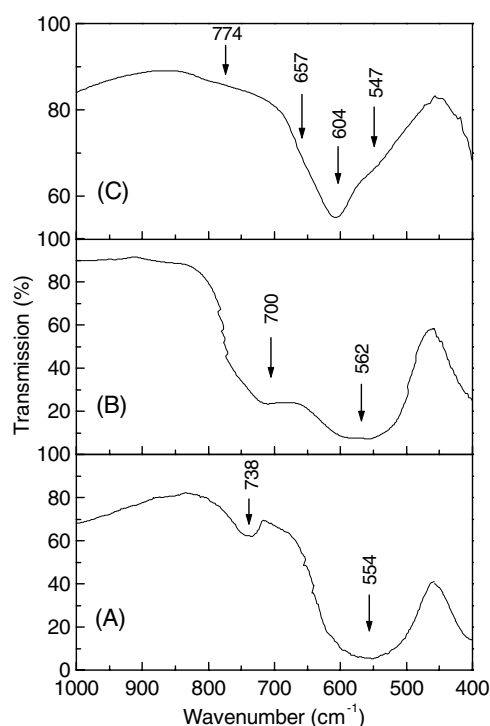


Figure 1. Infrared spectra recorded at room temperature of the PbZrO₃ (A) [14], PbTiO₃ (B) [14] and PbZr_{0.50}Ti_{0.50}O₃ (C) (this work).

3. Results and discussion

Figure 1 shows infrared spectra of powdered PbZrO₃ and PbTiO₃ collected from literature [14] and PbZr_{0.50}Ti_{0.50}O₃ prepared in this work. Two absorption bands were observed in PbZrO₃ (figure 1(A)) in the observed range. The higher frequency has a centre at 738 cm⁻¹ and the lower frequency extends from 716 to 460 cm⁻¹, with a centre at 554 cm⁻¹. The PbTiO₃ (figure 1(B)) presents a broad band with a centre at 562 cm⁻¹ and a shoulder at about 700 cm⁻¹. Figure 1(C) shows an infrared spectrum of PbZr_{0.50}Ti_{0.50}O₃, studied in this work. This spectrum presents a broad band that extends from 870 to 452 cm⁻¹ with a maximum absorption at 604 cm⁻¹ and shoulder at 547 cm⁻¹. The asymmetric band in figure 1(C) suggests, in principle, a composite of both isolated PbTiO₃ and PbZrO₃ spectra, whose frequencies may be located at 547, 604, 657 and 774 cm⁻¹.

Several infrared measurements were recorded in the temperature range 89–403 K, with the intention of studying the structural phase transition in PbZr_{0.50}Ti_{0.50}O₃. Figure 2 shows infrared spectra for selected temperatures in the region 400–1000 cm⁻¹. In this figure, we can see that no appreciable changes were observed in the spectra for frequencies below 700 cm⁻¹. However, with increasing temperature we note that a well defined absorption appears with a centre at 801 cm⁻¹, but the precise temperature at which this occurs is not clear. The observed change in the spectrum may most likely be interpreted as a result of the monoclinic → tetragonal phase transition for PbZr_{0.50}Ti_{0.50}O₃.

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

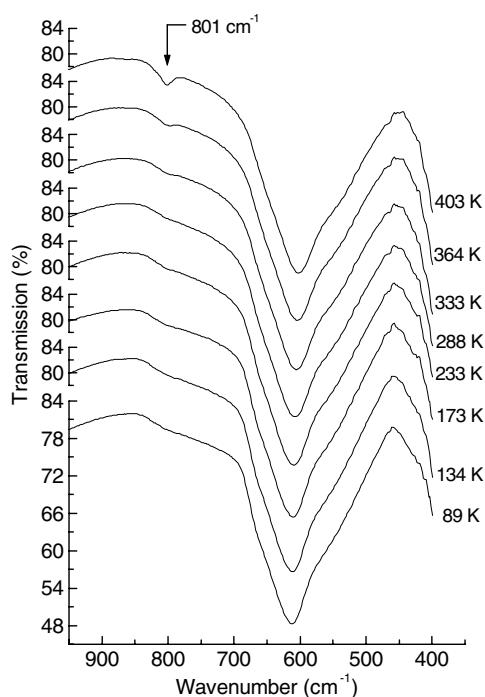


Figure 2. Infrared spectra of $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$, recorded for several temperatures in the range 89–403 K. The band at 801 cm^{-1} is associated with the ν_1 -(Zr–O) higher-frequency mode of the BO_6 octahedron in PZT's ABO_3 structure (discussion in the text).

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

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

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

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

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

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

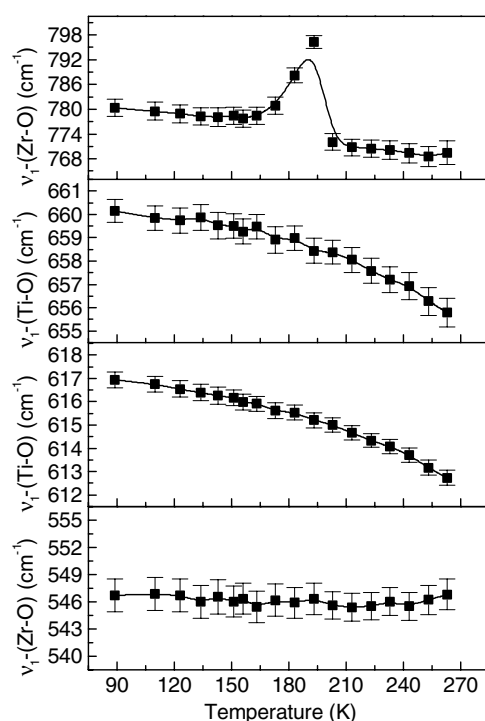


Figure 3. The behaviour of the ν_1 -stretching modes (Ti–O and Zr–O stretch) in the BO_6 octahedron of PZT's ABO_3 structure as a function of temperature.

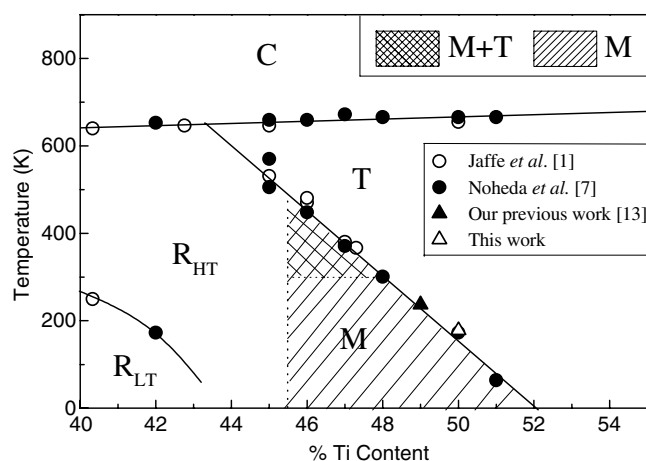


Figure 4. The new PZT phase diagram around the MPB proposed by Noheda *et al* [7]. The open circles represent data obtained from [1], solid circles from [7], and solid triangles from infrared spectroscopy in our previous work [13]. The open triangles are a result of the studies in the present work for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

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

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

4. Conclusions

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

Acknowledgments

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

References

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

ESTUDO DE FILMES FINOS DE PbTiO_3 PELA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA EM INFRAVERMELHO

C. A. Guarany¹; J. C. S. Moraes¹; E. B. Araújo¹

¹Universidade Estadual Paulista – Campus de Ilha Solteira
CEP: 15388-000, Ilha Solteira SP Brasil.

Palavras chaves: PbTiO_3 , ferroelétricos, infravermelho.

Resumo

O presente trabalho apresenta medidas de espectro infravermelho por reflexão em filmes finos de titanato de chumbo PbTiO_3 (PT) preparados pelo método dos precursores óxidos (MPO). Duas séries de filmes foram produzidas, uma com diferentes temperaturas de cristalização e outra com diferentes espessuras. O modo vibracional stretching do TiO_6 é monitorado e comparado com o mesmo modo na forma cerâmica prensada. Foi observado um deslocamento dos modos vibracionais do PbTiO_3 devido ao stress nos filmes.

Abstract

This work shows measurements of the infrared reflectivity spectra for lead titanate PbTiO_3 thin films prepared by the named oxide precursor method (MPO). Two sets of films were prepared, the first one under different crystallization temperature and the second one under different thickness. The normal vibration mode stretching of the TiO_6 was monitored and compared with the same normal mode of the ceramic bulk. A shift was observed to the normal vibrational modes of the PbTiO_3 and this shift was attributed to stress in films.

1. Introdução

Os filmes finos ferroelétricos têm despertado um grande interesse devido a grande variedade de aplicações, tais como transdutores ultra-sônicos, capacitores SMD, micro-motores, sensores de imagem infravermelha, memórias não voláteis etc^{1,2}. Estas aplicações baseiam-se nas altas constantes dielétricas e piezelétricas bem como na reversibilidade da polarização espontânea. Filmes finos ferroelétricos tem sido objeto de intensos estudos, devido ao atrativo potencial tecnológico que oferecem a aplicações de dispositivos eletrônicos. Particularmente filmes finos de PT, pertencentes à família das perovskitas de estrutura ABO_3 , são de grande interesse devido à elevada temperatura de Curie (T_c) 490°C e alta polarização remanescente³ (P_r) ao redor de 30 $\mu\text{C cm}^{-2}$.

Diversos métodos foram desenvolvidos e usados na preparação de filmes finos de PT tais como, RF sputtering⁴, deposição de laser pulsado⁵, sol gel⁶ entre outros. Recentemente um outro método denominado Método dos Precursores Óxidos^{7,3} tem sido utilizado com bastante eficiência na obtenção de filmes finos de PT, com a

vantagem de se obter um alto controle estequiométrico, baixo custo de produção e alta reprodutibilidade.

Os filmes finos de PT foram preparados pelo método MPO com tamanho de grãos variando de 130,6 a 213,6nm. É esperado que para filmes nano-estruturados ocorra uma tensão residual devido ao contorno de grão e diferenças nos parâmetros de rede entre o substrato e o filme depositado⁸. Existem trabalhos apontando a presença de stress residual em filmes de PT⁹, o que afeta diretamente as propriedades eletromecânicas e ópticas dos filmes.

A influência que o stress exerce nos filmes de PT não só inviabiliza as aplicações em alguns dispositivos como também afeta diretamente seu uso em outros filmes de outros materiais ferroelétricos como o $(1-x) \text{Pb}(\text{M}_{1/3}\text{N}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-xPT) que utiliza o PT com objetivo de elevar T_c ¹⁰. Conhecer e controlar o stress nestes filmes é muito importante para aplicações praticas em dispositivos ferroelétricos.

Neste trabalho filmes finos de PT, preparados pelo método MPO³, foram estudados utilizando-se a técnica de espectroscopia no infravermelho (IR) por reflexão difusa, monitorando o modo vibracional *stretching* do octaedro TiO_6 e comparando com espectros de PT na forma cerâmica.

2. Parte Experimental

Os filmes finos de PT foram preparados por nós pelo MPO³ que consiste na incorporação de íons metálicos a uma resina polimérica. Os precursores utilizados foram o acetato de chumbo $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ e o tetra isopropil ortotitanato $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$. Os precursores são misturados com água destilada e aquecidos a 80°C em constante agitação para homogeneização. Vencida esta etapa é adicionado ácido cítrico e um controle de pH é feito utilizando-se hidróxido de amônio para manter o pH em torno de 7. Em seguida é adicionado etileno glicol e aumentamos a temperatura para 90°C mantendo ainda em agitação. Nesta fase ocorre a polimerização obtendo-se uma resina levemente amarelada.

Depositou-se esta resina em substrato Si(100) utilizando um *Spinner Headway PWM 32* com uma velocidade de 4000 rpm por 40 segundos a temperatura ambiente. A seguir os filmes são aquecidos a 400°C por 4 h a cada deposição, para remoção do material orgânico e finalmente são cristalizados a uma temperatura superior a 400°C. Foram produzidas duas séries de filmes, uma variando a temperatura e fixando o número de camadas em 5 deposições e cristalizado em 500°C, 600°C e 700°C por 1 h. Na outra série, fixamos a temperatura de cristalização em

700°C e variou-se o número de deposições no filme. A Figura 1 ilustra o processo de obtenção dos filmes usando um fluxograma.

Obtiveram-se filmes de PT estequiometricamente corrigidos com espessura entre 92 – 407 nm. A espessura foi medida utilizando um perfilmetro *Mytutoyo 178-896D* com precisão de 15nm.

Para a caracterização estrutural dos filmes utilizou-se um espectrômetro Nicolet – Nexus 670 FTIR. Espectros na região entre 400 e 800 cm^{-1} e com 4 cm^{-1} de resolução foram obtidos pelo método de reflexão. A Figura 2 ilustra um esboço do acessório utilizado para fazer as medidas por reflexão. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

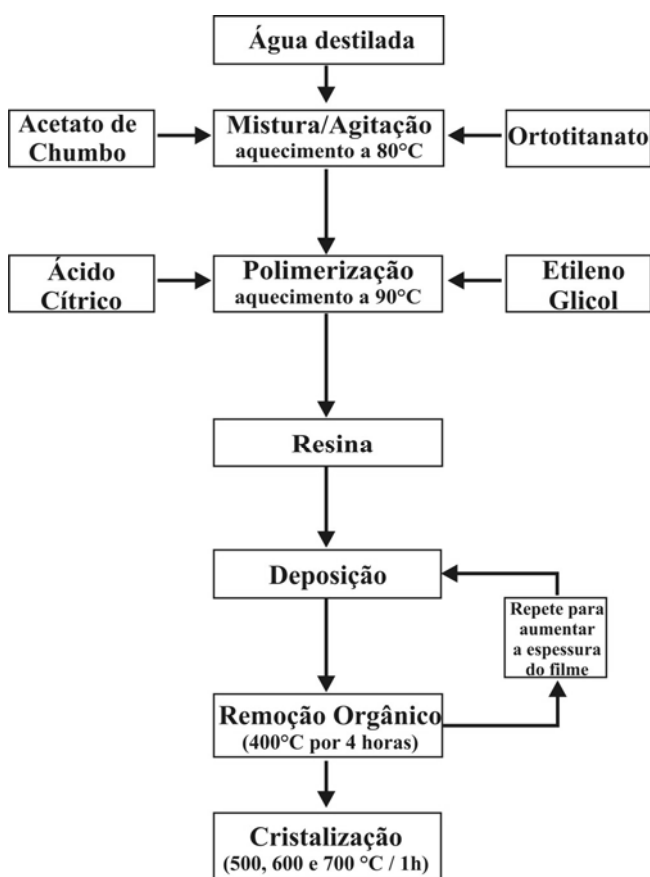


Figura 1- Fluxograma para a preparação de filmes finos de PT pelo MPO³.

3. Resultado e Discussões

A Figura 3 ilustra os espectros obtidos para os filmes de PT cristalizados a diferentes temperaturas. Duas bandas de absorção centrais são observadas uma a 513 cm^{-1} (ν_1) e outra em 609 cm^{-1} (ν_2). Para a temperatura de 400°C o filme só exibe a banda de (ν_2) não deixando clara a banda de (ν_1) indicando uma cristalização incompleta para esta temperatura. Ao aumentar a temperatura de cristalização observou-se uma definição da banda (ν_1).

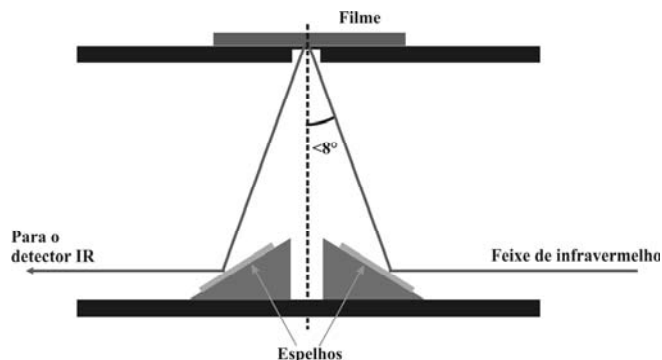


Figura 2 - Esquema do acessório usado para medidas de reflexão no IR

Os espectros IR dos filmes foram comparados com espectros retirados da literatura para o PT na forma de cerâmica prensada¹¹, e também com a calcinação da resina (800°C/3h) utilizada na preparação dos filmes. Na Figura 4 temos os espectros utilizados para comparação com os espectros dos filmes. Na Figura 4(A) são informações retiradas da literatura¹¹. Na Figura 4(B) o espectro foi obtido a partir da calcinação da resina utilizada na preparação dos filmes. As pequenas diferenças, consideradas desprezíveis, entre a frequência central dos modos vibracionais apresentado na Figura 4 pode ser devido a tensões geradas na preparação. Já as mudanças nos modos vibracionais $\nu_1 = 513\text{cm}^{-1}$ e $\nu_2 = 609\text{cm}^{-1}$ dos filmes em relação aos modos vibracionais da resina calcinada, $\nu_1 = 574\text{cm}^{-1}$ e $\nu_2 = 705\text{cm}^{-1}$, são bastante significativos. A mudança nos modos vibracionais pode ser compreendida em termos do stress gerados na produção dos filmes.

Na Figura 5 têm-se os espectros obtidos para filmes com diferentes espessuras, que variam de 92nm a 407nm, o controle da espessura foi feito aumentando o número de deposições. Para 2, 3, 4 e 7 deposições foram obtidos 97, 92, 164, 407 nm de espessura respectivamente. Isto indica que o aumento da espessura em função do número de camadas não é linear e a incoerência na espessura entre os filmes com 2 e 3 deposições na verdade esta dentro do erro do perfilmetro utilizado para a medida. A medida que aumentou-se o número de deposições os picos vão se definindo, principalmente o modo ν_1 ($\sim 513\text{cm}^{-1}$) o que, provavelmente está associado ao tamanho dos grãos que aumentam com o aumento da espessura do filme. Nesta série de filmes observa-se também um deslocamento das bandas em relação à resina calcinada.

Nas duas séries de filmes é notado o deslocamento dos modos vibracionais, devido ao stress, para as mesmas regiões. A chave para explicação do stress no filme esta na diferença de parâmetros de rede entre o filme depositado e o substrato utilizado, Si(100). A redução da largura das bandas informa que as distâncias interatômicas da rede no PT (O-Ti-O₂) foram reduzidas indicando que o stress é compressivo. Um outro motivo para que ocorra stress nos filmes é o chamado stress térmico e está relacionado com a diferença entre o coeficiente de dilatação do substrato e o filme ferroelétrico.^{8,12}

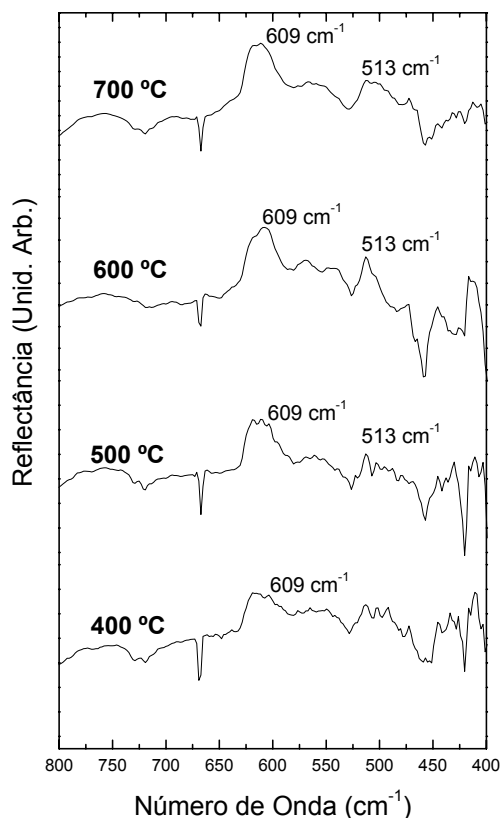


Figura 3 - Espectros IR para filmes de PT depositados em substratos de Si(100) e cristalizados em 400°C por 4h e em 500°C, 600°C e 700°C por 1h.

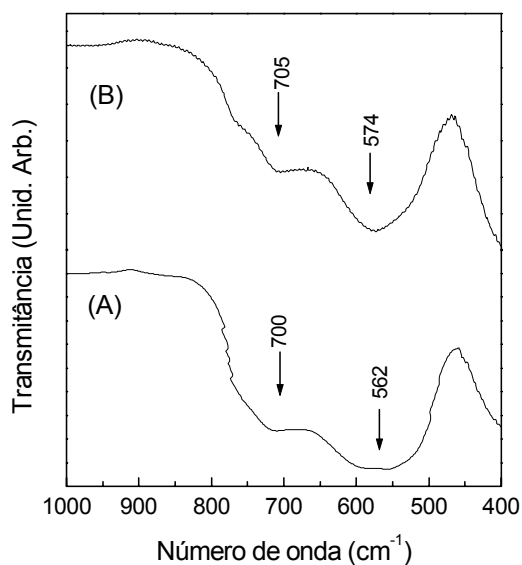


Figura 4 - Espectros IR do PT. Em (A) espectro da cerâmica prensada de PT obtido da literatura¹¹, em (B) espectro obtido a partir da calcinação da resina utilizada na preparação dos filmes.

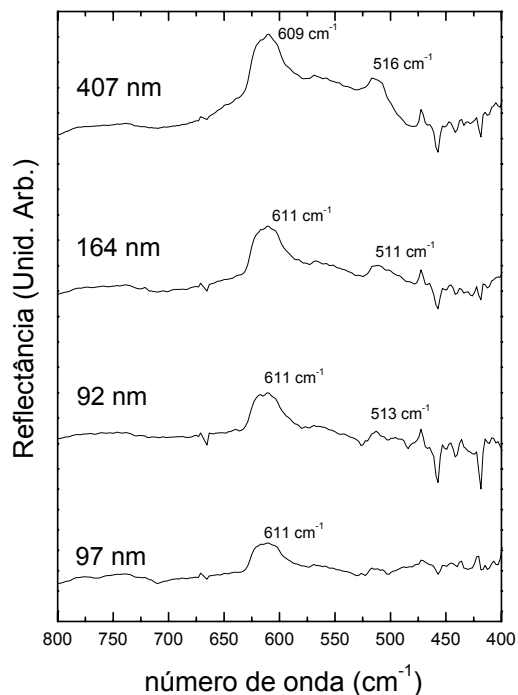


Figura 5 - Espectro IR dos filmes finos de PT crescidos com diferentes espessuras.

Os espectros foram medidos em diferentes regiões geométricas dos filmes e resultados sempre muito similares eram obtidos, o que quer dizer que os filmes têm uma boa homogeneidade.

O método utilizado para confecção dos filmes finos de PT exibiu um menor stress se comparado com outras métodos químicos de preparação⁹.

4. Conclusão

Os filmes finos de PT produzidos pelo método dos precursores óxidos foram caracterizados pela técnica de espectroscopia no infravermelho apresentando um desvio no modo *stretching* de vibração. Esse desvio é devido ao stress dos filmes causado pela diferença entre os parâmetros de rede do substrato de Si e do titanato de chumbo. Com o aumento da espessura dos filmes há uma melhor formação de fase dos mesmos o que provavelmente indica tamanho de grãos maiores.

As alterações no ponto de Curie e nas propriedades piezelétricas podem implicar no comprometimento dos ferroelétricos para determinadas aplicações sob a forma de filmes finos. O estudo do stress em filmes finos é de suma importância para compreendermos e controlarmos tais propriedades de acordo com as necessidades a que se destina.

5. Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer ao Dr J. A. Malmonge do Departamento de Física e Química da UNESP - campus de Ilha Solteira e ao Dr J. A. Eiras do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos pelo uso dos seus respectivos laboratórios. O Dr A. G. Souza Filho do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pelas medidas de espessura. Agradecemos também ao CNPq, a CAPES, a FUNDUNESP e a FAPESP pelo apoio financeiro.

6. Referências

-
- 1 Uchino, K. **Ferroelectric Devices**. New York: Marcel Dekker, 2000. 374.
 - 2 Blinc, R. Ferroelectrics 1966-2001: An Overview. **Ferroelectrics**, V. 267, p. 3-22, 2002
 - 3 Ignácio, C.; Soares, A.R. et al. Structure and microstructure of PbTiO₃ thin films obtained from hybrid chemical method. **Materials science & engineering A**. A346 (2003) 223-227
 - 4 Scott, J.F.; Dawber M. **Ferroelectrics** 265,119(2001).
 - 5 Xiang, W.B.; Liu, Z.G.; Chen X.Y. **Matter.Lett.** 25,213(1995).
 - 6 Maeda, H. ; Ishida, K.K.K; et al. **Jpn.J.Appl.Phys.** 32,4136(1993)
 - 7 ARAÚJO E. B; EIRAS J. A. **J. Matter Sci. Lett.** v. 17, p. 833 (1998).
 - 8 Kyoung, W. C.; Kyoung, S. C. et al. Relationship between domain structure and film thickness in epitaxial PbTiO₃ films deposited on MgO(001) by reactive sputtering. **J. Mater. Res.** V.14, N. 12, 1999
 - 9 Xiangjian M. et al. Characterization of the crystallization behaviors in the PbTiO₃ thin films on Si substrates by an infrared spectroscopy technique. **Infrared Physics & Tehnology**. 41 (2000) 47-50
 - 10 Ching-Prado, E. et al. Raman and infrared study of sol-gel grown lead magnesium niobate: lead titanate thin films. **Ferroelectric latters** V. 21, p 17-23, 1996
 - 11 Nyquist R A and Kagel R O, **Infrared spectra of inorganic compounds**, Academic Press, New York, (1971) p.100 e 106
 - 12 Seshu, B. D. Stress in ferroelectric thin films. **Mat. Res. Soc. Symp.** V. 200, p.199, 1990

Referências

- 1 Curie, J. Curie, P. Development by pressure of polar eletricity in Hemihedral crystals with inclined faces, **Bull. Soc. Min de France**, V. 3, p. 90, 1880.
- 2 Valasek, J. Piezoelectricity and Alied Phenomena in Rochelle Salt. **Phys. Rev.**, V.17, N.4, p.478, 1921.
- 3 Valasek, J. Piezoelectric Activity of Rochelle Salt Under Various Condintions. **Phys. Rev.**, V.19, N.5, p.478, 1922.
- 4 Valasek, J. Dielectric Anomalles in Rochelle Salt. **Phys. Rev.**, V.24, N.5, p.560, 1924.
- 5 Lines, M.E. Glass, A.M. **Principles and Appllications of Ferroelectrics and Related Materials**. Oxford: Clarendon Press, 2001. 608.
- 6 Busch, G.; Scherrer, P. A new Seignette-Electric Substance. **Naturwiss**, V.23, p.737, 1935.
- 7 Busch, G. New Seignette Electrics. **Hel. Phys. Acta**, V.11, p. 169, 1939.
- 8 Megaw, H. Crystal Struture of Barium Titanate. **Nature**. Londres, V. 155, p. 484, 1945
- 9 Matthias, B.T. **Phys. Rev.**, V.75, p.1771, 1949
- 10 Matthias, B.T.; Remeika, J.P. Ferroelectricity in Limenite Struture. **Phys. Rev.**, Vol.82, N.1, p.108, 1949.
- 11 Shirane, G. Hoshino, S. Suzuki, K. **Phys. Rev.** Vol.80, p.1105. 1950.
- 12 Gallego-Juárez, J. A. **Piezoelectric ceramics and ultrasonic transducers. J. Phys E: Si Instrum**, UK, v.22,p. 804-816,1989.
- 13 Buchanam, R. C. **Ceramic Materials for Electronics**. New York: Marcel Dekker, 1991. 560.
- 14 Blinc, R. Ferroelectrics 1966-2001: Na Overview. **Ferroelectrics**, V. 267, p. 3-22, 2002.
- 15 Jaffe, B.; Cook, W.R.; Jaffe, H. **Piezoelectric Ceramics**. London and New York: Academic Press, 1971. 317.

-
- 16 Nussenzweig, H. M. Capacitância e capacitores dielétricos. In: _____. **3 Eletromagnetismo – Curso de Física Básica**. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 2001. 86-93.
 - 17 Hallyday, D. Resnick, R. Walker, J. Capacitância. In: _____. **Fundamentos de Física 3 – Eletromagnetismo**. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 101 – 104.
 - 18 Uchino, K. **Ferroelectric Devices**. New York: Marcel Dekker. 2000. 308.
 - 19 Shirane, G. Takeda, A. Phase transitions in solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 : I Small concentrations of PbTiO_3 . **J. Phys. Soc. Jpn.**, Vol.7, p.5, 1952.
 - 20 Shirane, G. Suzuki K. Takeda, A. Phase transitions in solid solution of PbZrO_3 and PbTiO_3 : II X-Ray study. **J. Phys. Soc. Jpn.**, Vol.7, p.12, 1952.
 - 21 Shirane, G. Suzuki, K. Crystal structure of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$. **J. Phys. Soc. Jpn.**, Vol.7, p.333, 1952.
 - 22 Jaffe, B. Roth, R.S Marzullo, S. J. **Appl. Phys.**, V.25, p.809, 1954
 - 23 Ari-Gur, P. Benguigui, L. Direct determination of the coexistence region of solid solutions $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. **J Phys. D Appl. Phys.**, Vol. 8, p.1856, 1975.
 - 24 Mishra, S.K. Pandey, D. Singh, A.P. Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. **Appl. Phys. Lett.**, V.69, p.1707, 1996.
 - 25 Noeda, B. Struture and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions. **Current opinion in Solid State & materials science.**, V.6, p.27, 2002.
 - 26 Choi, S.W. Shrout, T.R. Bhalla, A.S. Dielectric and pyroelectric proprietes in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system. **Ferroelectrics**, V.100, p.29, 1989.
 - 27 Noblanc, O. Gaucher, P. Calvarin, G. Structural and dielectric studies of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric solid solutions around the morfhotropic boundary. **J. Appl. Phys.**, V.79, N.8, p.4291, 1996.

-
- 28 Du, X-H. Zheng, J. Belegundu, U. Uchino, K. Crystal orientation dependence of piezoelectric proprieties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary. **Appl. Phys. Lett.**, V.72, p.2421, 1998.
- 29 Shour, T. Chang, Z.P. Kin, M.; Markgraf, S. Dielectric behavior of single crystal near the $(1 - x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ morphotropic phase boundary. **Ferroelec Lett.**, V.12, p.63, 1990.
- 30 Noheda, B. Cox, D.E. Shirane, G. et. al. A monoclinic ferroelectric phase transition in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. **Appl. Phys. Lett.**, V.74, p.2059, 1999.
- 31 Noheda, B. Gonzalo, J.A. Caballero, A.C. Moure, C. Cox, D.E. Shirane, G. 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, p.541, 2000.
- 32 Noheda, B. Cox, D.E. Shirane, G. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ *Phys. Rev. B*. V.63, p.014103, 2000.
- 33 Souza Filho, A.G. Lima, K.C.V. Guedes, I. Freire, P.T.C. Mendes Filho, J. Araújo, E.B. et. al. Monoclinic phase in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics; Raman and phenomenological thermodynamic studies. **Phys. Rev. B.**, V.61, p.14283, 2000.
- 34 Ragini, S. Dhananjai, P. et. al. Evidence for another low-temperature phase transition in tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0.512, 0.520$). **Phys. Rev. B.**, V.63, p.1, 2001.
- 35 Dmowski, W.; Egami, T. et. al. Structure of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ near the morphotropic phase boundary. In: Krakauer, H.(Eds.) *Fundamental physics of ferroeletrics*. New York: AIP, 2001, 33-44.
- 36 Araújo, E.B. Yukimitu, K. Moraes, J.C.S. Pelaio, L.H.Z. Eiras, J.A. Monoclinic-tetragonal phase transition in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ studied by infrared spectroscopy. **J. Phys. Cond. Matt.**, V.14, p.5195, 2002.

-
- 37 Noheda, B. Cox, D. E. Shirane, G. et. al. Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1 - x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. **The American Physical Society**, V.66, p.054104-1, 2002.
- 38 Vanderbilt, D. Cohen, M. H. Monoclinic and triclinic phase in higher-order Devonshire teory. **Phys. Rev. B**, V.63, p.094108-1, 2001.
- 39 Kiat, J.M. Uesu, Y. et al. Monoclinic struture of unpoled morphotropic high piezoelectric PMN-PT and PZN-PT compounds. **Phys. Rev. B.**, V.65, p.064106, 2002.
- 40 Noheda, B. Cox, D. E. Shirane, G. Gao, J. Ye, Z-G. Phase diagram of the ferroelectric ralaxor $(1 - x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. **Phys. Rev. B.**, V.66, p.054104-1, 2002.
- 41 Jona, F. Shirane, G. **Ferroelectric crystals**. New York: Dover Plublications, INC. 1993. 402.
- 42 Lawrence, H. V. V. **Princípios de Ciência dos Materiais**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1990. 427.
- 43 Kittel, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 572.
- 44 Pérez, O.A.G. **Estudos estruturais a baixas temperaturas em compostos com estrutura perovskita**. Campinas: Unicamp, 2000.
- 45 Newton, I. **Óptica**. São Paulo: EDUSP, 1996. 294.
- 46 Stuart, B. George, B. McIntyre, P. **Modern Infrared Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons. 1998. 180.
- 47 Eisberg, R. Resnick, R. Radiação Térmica e o Postulado de Planck. In:____. **Física Quântica Átomos Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Campus, 1979. 19-42.
- 48 Sala, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 1996. 223.

-
- 49 Fazzio, A. Watari, K. Espectro infravermelho. In:____. **Introdução À Teoria De Grupos**. Santa Maria: UFSM, 1998. 183-185
- 50 Wilson, E.B.J. Decius, J.C. Cross, P.C. **Molecular vibrations**. New York: Dover Publications, INC. 1980. 388.
- 51 Demtröder, W. **Laser spectroscopy**. Berlin: Springer. 1995. 924.
- 52 Last, J.T. Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials. **Phys. Rev.** V.105, N.6, p. 1740, 1956.
- 53 Spitzer, W.G. Miller, R. C. Kleinman, D.A.; Howarth, L.E. Far Infrared Dielectric Dispersion in BaTiO₃, SrTiO₃, and TiO₂, **Phys. Rev.** V. 126, N. 5, p. 1710, 1962.
- 54 Fowles, G.R. Cassiday, G.L. **Analitical Mechanics**. New York: Saunders College Publishing. 1998. 484.
- 55.Scott, J.F. Dawber M. **Ferroelectrics** 265,119(2001).
- 56.Xiang, W.B. Liu, Z.G. Chen X.Y. **Matter.Lett.** V.25, p.213, 1995.
- 57 .Maeda, H. Ishida, K.K.K. et al. **Jpn. J. Appl. Phys.** V32, p.4136, 1993
- 58 Araújo E. B; Eiras J. A. **J. Matter Sci. Lett.** V. 17, p. 833 (1998).
- 59 Ignácio, C. Soares, A.R. et al. Structure and microstructure of PbTiO₃ thin films obtained from hybrid chemical method. **Materials science & engineering A**. A346 (2003) 223-227
60. M. Pechini, U.S. Pat. N° 3 330 697, July 11 (1967).
- 61 Nyquist R A and Kagel R O, **Infrared spectra of inorganic compounds**, Academic Press, New York, (1971) p.100 e 106
- 62 Ignacio, C. **Estudos estruturais e microestruturais de filmes finos de PbTiO₃**. Ilha Solteira: UNESP, 2003.
- 63 Guarany, C.A. Moraes, J.C.S. Araújo, E.B. Estudo de filmes finos de PbTiO₃ pela técnica de espectroscopia em infravermelho. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. V.22, N.2, p78, 2003.

-
- 64 Valim, D. Freire, P.T.C. Mendes Filho, J. Souza Filho, A.G. Guarany, C.A. Reis, R.N. Araújo, E.B. Evaluating the residual stress in PbTiO_3 thin films prepared by polymeric chemical method. **J. Phys. D: Appl Phys.**,
- 65 M. Maeda, H. Ishida, K. K. K. Soe, and I. Suzuki, **Jpn. J. Appl. Phys.**, **32**, 4136 (1993).
- 66 W. Liu, L. Kong, L. Zhang, and X. Yao, Solid State Commun. **93**, 653 (1995).
- 67 Dobal, P.S. Bhaskar, S. Majumder, S.B. Katiar, R.S. Micro-Raman investigation of stress variations in lead titanate films on sapphire. **J. Appl. Phys.** V.86, p.828, 1999.
- 68 Guarany, C.A. Pelaio, L.H.Z. Araújo, E.B. Yukimitu, K. Eiras, J.A. Infrared studies of the monoclinic-tetragonal phase transition in PZT ceramics. **J. Phys. Condens. Matter**, V. 15, p. 4851, 2003.
- 69 Rouquette, J. Haines, J. Bormand, V. et al. P-T phase diagram of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT). **Sol. Stat. Sciences**, V.5, p. 451, 2003.
- 70 Ragini, R.R. Mishra, S.K. Pandey, E. Kennedy, B.J. Antiferrodistortive phase transition in $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$: A powder neutron diffraction study. **Phys. Rev. B**, V.65, p. 060102, 2002.
- 71 Ragini, R.R. Mishra, S.K. Pandey, E. Room temperature structure of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ around the morphotropic phase boundary region: A Rietveld study. **J. Appl. Phys.** V.92, p.3266, 2002.