

João José de Lima Silva

*Investigação do diagrama de fases do
niobato de chumbo e bário através de
espalhamento Raman*

Fortaleza – CE

Dezembro / 2004

Lima Silva, João José

Investigação do diagrama de fases do niobato de chumbo e bário através de espalhamento Raman / João José de Lima Silva. - Fortaleza, 2004.

115f.

Tese (Doutorado em Física) - Curso de Pós-graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, 2004.

1. Ferroelétricos - Tungstênio Bronze.
2. Espectroscopia - Espalhamento Raman. I. Título.

CDU

João José de Lima Silva

*Investigação do diagrama de fases do
niobato de chumbo e bário através de
espalhamento Raman*

Tese apresentada à Coordenação do Doutorado em Física da Universidade Federal do Ceará para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala

DOUTORADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

Dezembro / 2004

Tese de Doutorado sob o título “*Investigação do diagrama de fases do niobato de chumbo e bário através de espalhamento Raman*”, defendida por João José de Lima Silva e aprovada em 10 de Dezembro de 2004, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala
Departamento de Física - UFC
Orientador

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Departamento de Física - Universidade Federal do
Ceará

Profa. Dra. Vólia Lemos Crivellenti
Departamento de Física - Universidade Federal do
Ceará

Profa. Dra. Ariete Righi
Departamento de Física - Universidade Federal de
Minas Gerais

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal
Departamento de Física - Universidade Federal do
Maranhão

*Dedico esta Tese a meus pais,
Maria das Dores e João Severo
cujo exemplo de honestidade, trabalho e dedicação
tem sido um espelho para a minha vida,
a minha querida esposa, mulher de muito caráter e luta
que tem me dado apoio nos momentos mais difíceis
e aos meus irmãos.*

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos a todas estas pessoas que de uma forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho:

- Ao professor doutor Alejandro Pedro Ayala, pela orientação e incentivo;
- Aos professores José Antônio Eiras e Ducinei Garcia (UFSCAR) pelas amostras do PBN.
- Aos professores Alberto López Garcia e Roberto Alonso (Universidad Nacional de La Plata) pelas medidas PAC.
- À Dra. Alicia Castro (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid) pelas amostras dos aurivillius.
- Aos professores do Laboratório do Laser Josué Mendes Filho, Ilde Guedes, Paulo de Tarso, Antônio Gomes e Erivan.
- À amiga Euzenil pela sua amizade, sua ajuda e por ter me dado incentivo e muita força.
- À amiga Gilai pela sua grande amizade, incentivo e alegria.
- Ao Alexandre Paschoal pela sua ajuda e contribuição nos dados deste trabalho.
- Ao professor Sérgio Sombra e ao seu aluno Pierre Basílio, pelas suas ajudas na formação de pastilhas de cerâmicas.
- Aos colegas Waldeci Paragassu, Milena, Ricardo, Elton, Eder, José Alves, Gilberto, Daniel e demais alunos do Laboratório do Laser, pela amizade.
- Aos colegas Pedro de Freitas, Isabel Cristina, Mário Henrique, Carlos Handrey, Aparecida, Lucilene Pereira, Juliana Marcela, Teldo, Rivelino, Ocean e aos demais alunos do curso de pós-graduação.
- Às secretárias do curso de pós graduação, Rejane e Ana Cleide e ao Elias, pelos seus serviços e ajuda para os alunos da pós-graduação.
- A coordenação do curso de pós-graduação.

- Aos funcionários da oficina mecânica pela confecção de materiais de apoio.
- Aos funcionários da eletrônica pela manutenção de equipamentos e computadores do do laboratório do Laser.
- Aos funcionários da biblioteca setorial de Física, Matemática e Central.
- À funcionária Silva pela sua presteza e dedicação ao seu trabalho nas salas e laboratórios do departamento de Física.
- Aos demais funcionários do Departamento de Física.
- A Capes pelo seu financiamento.

*“Embora seja razoavelmente bom deixar pegadas
nas areias do tempo, mais importante
ainda é fazer que elas apontem
para um rumo louvável.”*

James Branch Cabell

Resumo

Neste trabalho investigamos o diagrama de fases do ferroelétrico tipo tungstênio bronze $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN). A principal técnica experimental utilizada foi a espectroscopia Raman, com a qual realizamos medidas em função da temperatura entre 10 e 750 K em amostras com as concentrações $x = 0, 56, 0, 60$ e $0,70$. Contudo a complexidade intrínseca dos espectros Raman do PBN nos levou a realizar uma cuidadosa discussão do método mais adequado para o tratamento dos dados. No intuito de verificar a eficiência da metodologia proposta, aplicamos a mesma ao estudo de um ferroelétrico da família de Aurivillius, o $\text{Bi}_{1,75}\text{Te}_{0,25}\text{SrNb}_{1,75}\text{Hf}_{0,25}\text{O}_9$. Nossos resultados nas amostras de PBN permitiram verificar que as mesmas não apresentam transições de fase estruturais a baixas temperaturas. Por outro lado, acima da temperatura ambiente observamos a transição de fase ferro-paraelétrica em todas elas, às temperaturas previstas pelo diagrama de fases. Baseados nesses resultados, o diagrama de fases do PBN foi rediscutido mostrando que a extensão do contorno de fases morfotrópico a baixas temperaturas não está em bom acordo com as previsões da literatura. Como consequência, uma modificação a este diagrama de fases foi proposta.

Abstract

In this work, we investigated the phase diagram of the tungsten-bronze ferroelectric $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN). The main experimental technique was Raman scattering, which was used to measure the samples with $x = 0.56, 0.60$ and 0.70 as a function of the temperature between 10 and 750 K. However, the intrinsic complexity of the Raman spectra of the PBN motivated us to perform a careful analysis of the data treatment methods. In order to verify the efficiency of the proposed methodology, we applied it to the study of a ferroelectric belonging to the Aurivillius family, the $\text{Bi}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{SrNb}_{1.75}\text{Hf}_{0.25}\text{O}_9$. Our results in the PBN samples allow us to verify that no structural phase transitions are exhibited by them at low temperatures. On the other hand, above room temperature we observed the ferro-paraelectric phase transition in all samples at the temperatures predicted by the phase diagram. Based on these results, the PBN phase diagram was re-discussed showing that the extension of the morphotropic phase boundary at low temperatures does not agree with prediction of the literature. As a consequence, a modification of this phase diagram was proposed.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Introdução	p. 16
1 Propriedades e aplicações dos materiais ferroelétricos	p. 18
1.1 Cerâmicos piezoelétricos	p. 18
1.2 Cerâmicos piroelétricos	p. 22
1.3 Ferroeletricidade	p. 24
1.4 Cerâmicos eletro-óticos	p. 28
1.4.1 O efeito eletro-ótico	p. 30
1.4.2 Ótica não-linear	p. 32
2 Ferroelétricos com estrutura tungstênio-bronze	p. 35
2.1 Compostos tungstênio bronze	p. 35
2.2 O niobato de chumbo e bário	p. 40
3 Métodos experimentais	p. 46
3.1 Propriedades dielétricas	p. 46
3.1.1 Introdução	p. 46
3.1.2 Arranjo experimental	p. 48
3.2 Espalhamento Raman	p. 49
3.2.1 Teoria geral	p. 50

3.2.2	A descrição clássica	p. 50
3.2.3	A descrição quântica	p. 52
3.3	Montagem Experimental	p. 54
3.4	Correlações Angulares Perturbadas	p. 56
3.5	Crescimento dos cerâmicos	p. 60
3.5.1	O sistema $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	p. 60
3.5.2	O sistema $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{SrNb}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_9$	p. 62
3.6	O espectro reduzido	p. 64
4	Transições ferro-paraelétrica em ferroelétricos com estrutura Aurivillius	p. 72
4.1	Introdução	p. 72
4.2	Estrutura cristalina	p. 75
4.3	Espectroscopia Raman	p. 76
4.4	Correlações Angulares Perturbadas	p. 83
5	Espectroscopia Raman do $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	p. 87
5.1	Espectros Raman do $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ a temperatura ambiente	p. 87
5.2	Transição de fase $4mm \rightarrow 4/mmm$: PBN56	p. 92
5.3	Transição de fase $m2m \rightarrow 4/mmm$: PBN70	p. 97
5.4	O contorno de fases morfotrópico: PBN60	p. 101
5.5	Transições de fase no PBN	p. 108
5.6	O diagrama de fases do PBN	p. 109
	Conclusões	p. 114
	Referências	p. 116
	Apêndice: Artigos publicados	p. 124

Lista de Figuras

1	(a) O efeito piezoelétrico direto e (b) o indireto: (i) contração; (ii) expansão. As linhas tracejadas indicam as dimensões originais.	p. 19
2	Princípio do ativador giratório: (a) visão lateral; (b) visão do plano mostrando segmentos polarizados e como as diferenças temporal e espacial são estabelecidas.	p. 21
3	Aparato para a detecção de gases poluentes.	p. 24
4	Imagem térmica produzida por uma câmera infravermelha explorando a tecnologia de detecção de cerâmico piezoelétrico não resfriado.	p. 25
5	Curva de histerese.	p. 27
6	Os dois componentes de uma onda polarizada elipticamente à direita.	p. 28
7	Princípio do monitor reflectivo de PLZT.	p. 34
8	Representação esquemática da estrutura tetragonal do tungstênio bronze Na_xWO_3 projetada sobre o plano $x - y$. Os círculos grandes representam os átomos de sódio, o tungstênio encontra-se no centro dos octaedros.	p. 35
9	Espectro Raman do monocristal de SBN:61 na configuração $X(ZZ)Y$ em diferentes temperaturas.	p. 39
10	Célula unitária tungstênio bronze com simetria tetragonal ($4/mmm$).	p. 41
11	Diagrama de fases do PBN.	p. 42
12	Diagrama da configuração experimental empregada nas medidas dielétricas.	p. 49
13	Espectrômetro Triplo T64000 da Tobin Yvon, utilizado neste trabalho.	p. 55
14	Diagrama ótico do espectrômetro Raman.	p. 56
15	Esquema da função do duplo subtrativo monocromador e espectrógrafo.	p. 57
16	Diagrama das transições de spin de um núcleo com spin $S_i=S_f=0$ permitidas pelas regras de seleção.	p. 58

17	Padrão de difração de raio x do PBN 56 e PBN 70 em função da temperatura de calcinação.	p. 61
18	Constante dielétrica relativa em função da temperatura, em diferentes frequências para o PBN60.	p. 62
19	Fluxograma de preparação da composição PBN60, preparada com o precursor $Ba(NO_3)_2$	p. 63
20	Espectro Raman (a) Nb_2O_5 , (b) $Ba(NO_3)_2$, (c) PbO e (d) a soma dos espectros de (a), (b) e (c).	p. 64
21	Padrão de difração de raio x do $Bi_{1,75}Te_{0,25}SrNb_{1,75}Hf_{0,25}O_9$ na fase de Aurivillios a temperatura ambiente.	p. 65
22	Estrutura Aurivillius para $n = 3$ ($Bi_4Ti_3O_{12}$, $A = Bi$, $B = Ti$; $Bi_2La_2Ti_3O_{12}$, $A = La$, $B = Ti$), $n = 2$ (Bi_3TiNbO_9 , $A = Bi$, $B = Ti, Nb$; $Bi_2SrTa_2O_9$, $A = Sr$, $B = Ta$), e $n = 1$ ($\gamma - Bi_2MoO_6$, $B = Mo$; Bi_2WO_6 , $B = W$). Somente os átomos entre $\frac{1}{4}c$ e $\frac{3}{4}c$ são mostrados.	p. 73
23	Constante dielétrica relativa em função da temperatura.	p. 74
24	Padrão de difração de raios-x do $Bi_{1,75}Te_{0,25}SrNb_{1,75}Hf_{0,25}O_9$ fase Aurivillius à temperatura ambiente.	p. 75
25	Espectros Raman do SBN em função da temperatura.	p. 77
26	Espectros Raman reduzidos do SBN em função da temperatura.	p. 78
27	Modo soft do SBN em função da temperatura.	p. 79
28	Dependência com a temperatura do número de onda dos modos vibracionais de baixa energia.	p. 80
29	Dependência com a temperatura do quadrado do número de onda do modo soft (\bullet) e do parâmetro de amortecimento (\circ).	p. 80
30	Mecanismo da transição (a) paraelétrica a (b) ferroelétrica em fases de Aurivillius.	p. 81
31	Dependência com a temperatura do número de onda dos modos vibracionais de alta energia.	p. 82
32	Dependência com a temperatura dos parâmetros hiperfinos do SBN.	p. 84

33	Comparação dos octaedros de oxigênio do SrHfO ₃ (esquerda) e do SBN (direita)	p. 85
34	Espectros Raman do PBN à temperatura ambiente para as concentrações $x = 0,56; 0,60$ e $0,70$. Os modos translacionais, libracionais e internos, são representados por T, L e ν_i , respectivamente.	p. 90
35	Espectros Raman do PBN56 a baixas temperaturas com intensidades (a) normal e (b) reduzida.	p. 93
36	Centro das bandas Raman em função da temperatura do PBN56 a baixas temperaturas.	p. 94
37	Espectros Raman do PBN56 a altas temperaturas com intensidades (a) normal e (b) reduzida.	p. 95
38	Dependência com a temperatura da energia dos modos vibracionais do PBN56 a alta temperatura.	p. 96
39	A meia largura efetiva das bandas em torno de 237 e 635 cm^{-1} em função da temperatura para o PBN56 a alta temperatura.	p. 97
40	Espectros Raman (a) normal e (b) reduzido para o PBN70 a baixa temperatura.	p. 98
41	Espectros Raman (a) normal e (b) reduzido para o PBN70 a alta temperatura.	p. 99
42	Energia das bandas Raman em função da temperatura para o PBN70.	p. 100
43	Largura de linha efetiva (círculo vazio) e área integrada (círculo preenchido) da banda centrada em 225 cm^{-1} para a amostra PBN70.	p. 101
44	Espectros Raman (a) normal e (b) reduzido do PBN60 a baixas temperaturas.	p. 102
45	Centro das bandas Raman em função da temperatura do PBN60 a baixa temperatura.	p. 103
46	Espectros Raman (a) normal e (b) reduzido para o PBN60 a alta temperatura.	p. 104
47	Centro das bandas Raman em função da temperatura do PBN60 a alta temperatura.	p. 105

48	A meia largura efetiva da banda em torno de 237 cm^{-1} para o PBN60 a alta temperatura.	p. 106
49	Dependência com a temperatura largura de linha e área integrada das bandas observadas no PBN60 a temperatura ambiente em (a) 103 cm^{-1} , (b) 257 cm^{-1} e (c) 649 cm^{-1}	p. 107
50	Espectro Raman do PBN na fase de alta temperatura para as concentrações $x = 0,56; 0,60$ e $0,70$	p. 110
51	Espectro Raman do PBN a 10 K para as concentrações $x = 0,56; 0,60$ e $0,70$	p. 111
52	Modificação do diagrama de fases do PBN	p. 113

Lista de Tabelas

1	Algumas estruturas tetragonais tipo tungstênio-bronze	p. 36
2	Propriedades do PBN	p. 61
3	Tabela de caracteres do grupo pontual D_{4h}	p. 88
4	Tabela de caracteres do grupo pontual C_{4v}	p. 88
5	Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v}	p. 88
6	Modos vibracionais internos do octaedro $[\text{NbO}_6]^{7-}$	p. 91

Introdução

A partir da descoberta por Valasek (1) das propriedades ferroelétricas em cristais de sal de Rochelle, grande tem sido a atenção dos físicos em torno da pesquisa do fenômeno da ferroeletricidade, em vista de sua relevância tecnológica, bem como pelos seus aspectos teóricos fundamentais. O número de publicações e encontros científicos no campo da ferroeletricidade têm crescido exponencialmente nos últimos trinta anos (2), bem como em adição aos campos clássicos das transições de fases e ao fenômeno crítico, o surgimento de quatro novos campos como os ferroelétricos cristais líquidos, filmes finos e ferroelétricos integrados, vidros dipolares relaxadores e também sistemas incomensuráveis.

A busca por novas tecnologias faz surgir então o aparecimento de novos materiais, onde cada um apresenta a sua melhor performance em relação aos outros. Dentre esses materiais temos a importante classe das perovskitas ferroelétricas, onde se destacam o $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZT), $(1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN- x PT), $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PSN- x PT) e $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZN- x PT), cuja principal característica é possuir grandes coeficientes piezoelétricos os quais são amplamente utilizados para converter conservativamente energia elétrica em mecânica em equipamentos médicos, atuadores, transdutores ultra-sônicos de alta potência, acústica submarina, etc (3, 4). Outra classe de materiais ferroelétricos também bastante importante do ponto de vista científico e tecnológico é o da família de Aurivillius. Estes materiais são o tema desta tese, onde estaremos estudando o niobato de chumbo e bário ($\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) ou PBN.

Esta tese está dividida da seguinte maneira:

No capítulo 1 apresentamos algumas propriedades e aplicações dos materiais ferroelétricos, onde se destacam os fenômenos da piezoeletricidade, piroeletricidade, ferroeletricidade e as propriedades eletro-ópticas e ótica não-linear.

No capítulo 2 abordamos os materiais com estrutura tungstênio bronze, onde são apresentados alguns dos principais compostos desta classe (os mais estudados) e a falamos também do composto que é o tema principal deste trabalho.

O capítulo 3 dá lugar às descrições das técnicas utilizadas para analisar as amostras e

a preparação das mesmas. Em particular, existe uma seção onde é apresentado o cálculo do espectro reduzido para ser usado no tratamento dos espectros Raman dos materiais estudados.

No capítulo 4 aplicamos o cálculo do espectro reduzido para analisar os espectros de outro material ferroelétrico da família de Aurivillius. Nesse capítulo descreveremos brevemente o ferroelétrico Aurivillius. O nosso objetivo principal é mostrar que esse cálculo dos espectros funciona muito bem para análise do espectro Raman de certos compostos ferroelétricos.

No capítulo 5 apresentamos os resultados e as discussões sobre a análise espectral do ferroelétrico do tipo tungstênio bronze. Os resultados são analisados utilizando o cálculo do espectro reduzido, discutido no capítulo 3.

Por fim, o capítulo 6 consiste na conclusão deste trabalho bem como as perspectivas de trabalhos futuros.

1 *Propriedades e aplicações dos materiais ferroelétricos*

Quando se fala em materiais ferroelétricos, automaticamente se vem à mente as suas diversas aplicações. Neste capítulo procuramos apresentar algumas definições gerais e aplicações dos materiais ferroelétricos, devido ao fato que nos capítulos seguintes, discutiremos, em particular, os materiais ferroelétricos do tipo Tungstênio Bronze e Aurivillius, fazendo ênfase a suas propriedades e aplicações.

1.1 Cerâmicos piezoelétricos

Todos os materiais sofrem pequenas mudanças em suas dimensões quando sujeitos a um campo elétrico. Se a deformação resultante for proporcional ao quadrado do campo, o efeito é conhecido como eletrostrictivo (5). Existem alguns materiais que apresentam também o efeito inverso, isto é, o desenvolvimento de uma polarização elétrica quando eles são deformados pela aplicação de uma pressão. Esses materiais são chamados de piezoelétricos. O fenômeno da eletrostrictão é expresso pela relação

$$x = Q\vec{P}^2 \quad (1.1)$$

onde x é a direção, Q é o coeficiente eletrostrictão que é um tensor de quarta ordem, porque relaciona o tensor deformação (segunda ordem) aos vários produtos cruzados dos componentes do campo elétrico \vec{E} ou o deslocamento elétrico \vec{D} nas direções x , y e z , e \vec{P} é o vetor polarização.

Das 32 classes de monocristais, 11 possuem um centro de inversão e são não-polares. Para esses, a aplicação de uma pressão resulta em um deslocamento iônico simétrico de forma que não existe mudança líquida no momento de dipolo. As outras 21 classes são não-centrosimétricas, e 20 delas exibem o efeito piezoelétrico, a única exceção, no sistema cúbico, que possui simetria característica não apresentando o efeito piezoelétrico.

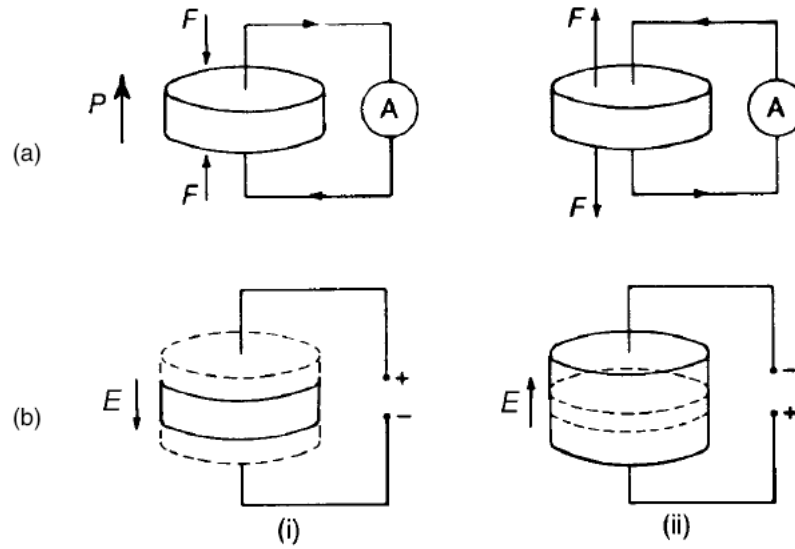


Figura 1: (a) O efeito piezoelétrico direto e (b) o indireto: (i) contração; (ii) expansão. As linhas tracejadas indicam as dimensões originais.

Consideremos uma placa piezoelétrica (figura 1), polarizada na direção indicada por \vec{P} possuindo eletrodos sobre suas duas superfícies planas, então uma pressão compressiva gera uma corrente transiente que flui no circuito externo. De maneira oposta, a aplicação de um campo elétrico produz uma deformação no cristal, uma deformação negativa; a inversão do campo causa uma deformação positiva.

As propriedades piezoelétricas são descritas em termos dos parâmetros D , E , X e x , onde X é a deformação. A resposta elétrica devido ao efeito direto pode ser expresso em termos da deformação por

$$D = ex \quad \text{ou} \quad E = hx, \quad (1.2)$$

e o efeito inverso por

$$x = g^*D \quad \text{ou} \quad x = d^*E, \quad (1.3)$$

onde os coeficientes piezoelétricos e , h , g^* e d^* são tensores, e seus valores dependem das direções de D , E , X e x .

Os coeficientes do efeito direto são bem definidos pelas seguintes derivadas parciais, onde os subscritos indicam as variáveis mantidas constantes e T é a temperatura.

$$d = \left(\frac{\partial D}{\partial X} \right)_{E,T}, \quad g = - \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right)_{D,T}, \quad e = \left(\frac{\partial D}{\partial x} \right)_{E,T} \quad \text{e} \quad h = - \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{D,T} \quad (1.4)$$

Similarmente para os coeficientes do efeito inverso:

$$\begin{aligned} d^* &= \left(\frac{\partial x}{\partial E} \right)_{X,T}, & g^* &= \left(\frac{\partial x}{\partial D} \right)_{X,T}, \\ e^* &= - \left(\frac{\partial X}{\partial E} \right)_{x,T} & e & \quad h^* = - \left(\frac{\partial X}{\partial D} \right)_{x,T}. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Um outro coeficiente importante é o fator de acoplamento eletromecânico (k), ele é uma medida da habilidade de um material piezoelétrico transformar energia mecânica em energia elétrica, e vice-versa. Ele é definido por:

$$k^2 = \frac{W_{12}^2}{W_1 W_2}, \quad (1.6)$$

em que W_{12} , W_1 e W_2 são respectivamente densidades de energia piezoelétrica, mecânica e elétrica.

As aplicações dos cerâmicos piezoelétricos estão mais voltadas para dispositivos de geração de voltagem, ativadores e sensores, aplicações de controle de alta freqüência e geração e detecção de energia acústica e ultrasônica. A transferência de energia de um conjunto de eletrodos a outro em um corpo piezocerâmico pode ser usada para transformação de voltagem.

Em engenharia de precisão avançada existe uma necessidade por uma variedade de tipos de ativadores. Na fabricação de chips semi-condutores, os componentes dos circuitos precisam ser precisamente posicionados para os vários processos que vão seguir. Em equipamentos óticos, lentes e espelhos requerem microposicionamentos, e ainda as formas dos espelhos são ajustadas para corrigir as possíveis distorções de imagens que possam surgir devido, por exemplo, a efeitos atmosféricos. Em câmeras de auto-ajuste existem ativadores capazes de produzir precisos deslocamentos rotacionais. Ativadores piezoelétricos/eletostrictivos são capazes de produzir deslocamentos de $10 \pm 0.01 \mu\text{m}$ em um tempo tão pequeno quanto $10\mu\text{s}$, até mesmo quando o *transdutor*¹ está sujeito a grandes forças opostas $\sim 100 \text{ kgf}$).

A geração direta de movimento rotacional pode ser obtida pelo uso de *transdutores* de onda de superfície baseado na geração de ondas acústicas limitadas a uma fina camada perto da superfície de um sólido. A teoria básica de ondas acústicas de superfície (SAWs - são ondas elásticas que se propagam ao longo da superfície de um corpo elástico) foi es-

¹Dispositivo que converte um sinal não elétrico, tal como o som, a luz, o calor, etc., em um sinal elétrico, ou vice-versa.

tabelecida por Rayleigh em 1885. As ondas são devido a uma combinação de movimentos longitudinal e de cisalhamento governados pelas condições de contorno *stress-free* na superfície. As partículas da camada da superfície do sólido descrevem movimentos elípticos

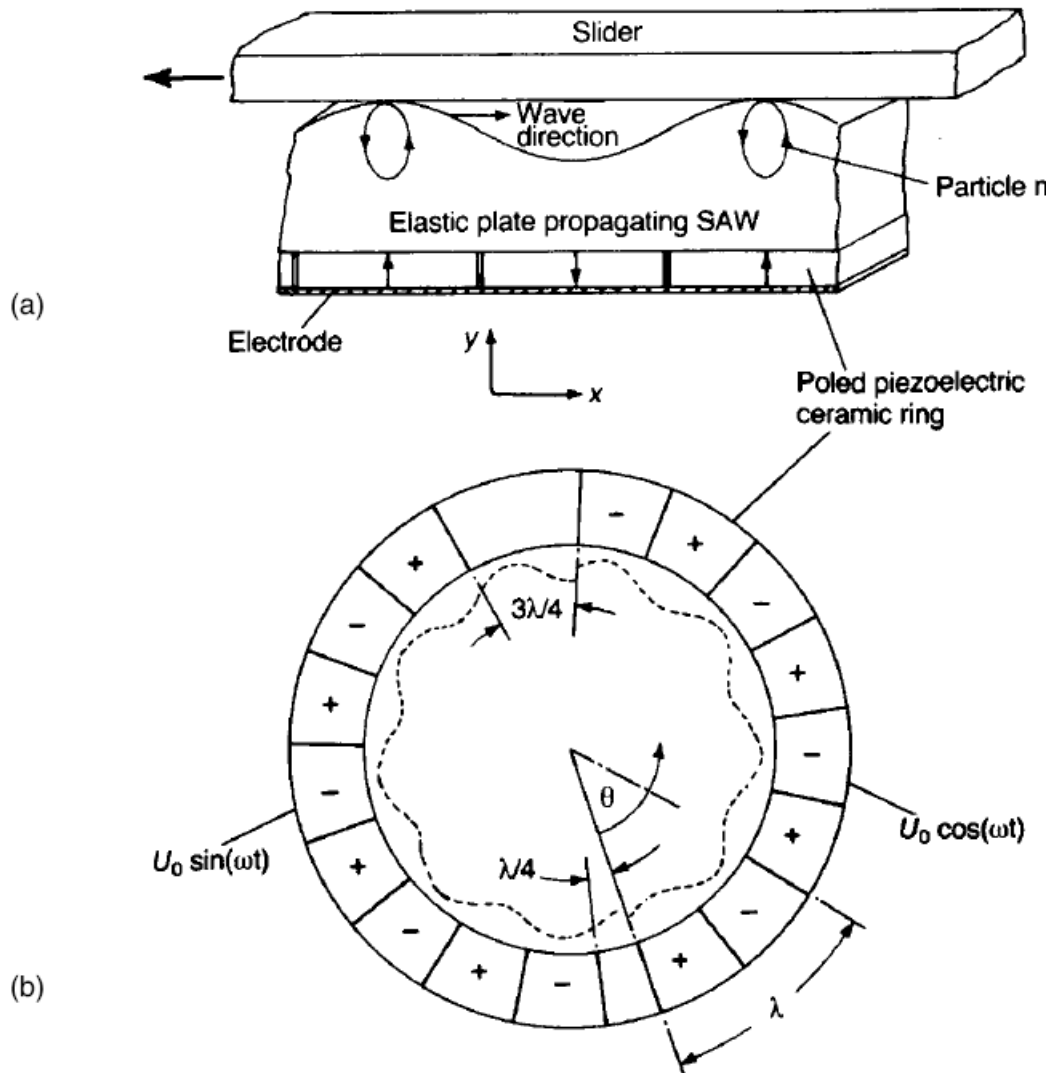


Figura 2: Princípio do ativador giratório: (a) visão lateral; (b) visão do plano mostrando segmentos polarizados e como as diferenças temporal e espacial são estabelecidas.

como indicado pela figura 2(a). A amplitude diminui com a distância da superfície até que, a uma profundidade de aproximadamente $1 \mu\text{m}$, ela é desprezível. A velocidade da (SAWs) é aproximadamente 300 ms^{-1} , um pouco abaixo do que da velocidade de ondas de *bulk* (ondas de bulk são ondas longitudinais e de cisalhamento que podem penetrar profundamente no volume de um material e não precisam da presença de qualquer superfície de contorno para se propagarem), e assim ela requer tempos da ordem de microsegundos para viajar 1 cm. Por causa da componente horizontal dos movimentos das partículas de superfície o *slider* (observe a figura 2(a)) em contato com a superfície sofre uma força

que tende a mover-lo em uma direção oposta aquela em que a onda está viajando, como indicado na figura 2a. O movimento rotacional é alcançado propagando uma SAW em volta de um anel elástico conduzindo um anel *slider* que está em contato. As vibrações em fase são propagadas em um anel elástico de um apropriado anel piezoelétrico polarizado e energizado (Figura 2(b)).

1.2 Cerâmicos piroelétricos

A piroeletricidade resulta da dependência com a temperatura da polarização espontânea \vec{P}_s de materiais polares. Uma mudança na polarização em um sólido é acompanhada por uma mudança nas cargas superficiais, e ela pode ser detectada por uma corrente induzida em um circuito externo. Se o material é perfeitamente isolado (eletricamente) de sua vizinhança, as cargas superficiais são eventualmente neutralizadas por um fluxo de cargas devido a intrínscita condutividade elétrica do material.

Quando um campo elétrico \vec{E} é aplicado a um material polar, o deslocamento elétrico total \vec{D} é dado por

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_{total} \\ &= \varepsilon_0 \vec{E} + (\vec{P}_s + \vec{P}_{induzido}),\end{aligned}\tag{1.7}$$

onde \vec{P}_{total} , \vec{P}_s e $\vec{P}_{induzido}$ são as polarizações total, espontânea e induzida, respectivamente e ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo. Sendo a polarização proporcional ao campo, temos

$$\vec{P}_{total} = \chi_0 \varepsilon_0 \vec{E},\tag{1.8}$$

onde a constante adimensional χ_0 é a suscetibilidade elétrica, que é um tensor de segunda ordem. Segue-se então que

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \chi_0 \varepsilon_0 \vec{E} = (1 + \chi_0) \varepsilon_0 \vec{E},\tag{1.9}$$

a permissividade é definida por

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi_0),\tag{1.10}$$

e

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi_0\tag{1.11}$$

é a permissividade relativa, muitas vezes referida como a constante dielétrica. Portanto,

a equação 1.7 pode ser escrita como

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_s. \quad (1.12)$$

Mantendo \vec{E} constante e derivando em relação a T , temos:

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial T} = \frac{\partial \vec{P}_s}{\partial T} + \vec{E} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}. \quad (1.13)$$

Reescrevendo a equação acima como

$$\vec{p}_g = \vec{p} + \vec{E} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}, \quad (1.14)$$

onde $\vec{p} = \partial \vec{P}_s / \partial T$ é o coeficiente piroelétrico e \vec{p}_g é muitas vezes referido como um coeficiente piroelétrico generalizado. Desde que a mudança na temperatura ΔT produz uma mudança no vetor polarização, o coeficiente piroelétrico tem três componentes definidos por

$$\Delta P_i = p_i \Delta T \quad i = 1, 2, 3. \quad (1.15)$$

Portanto, o coeficiente piroelétrico é um vetor, mas em aplicações práticas ele é tratado como escalar.

Os materiais piroelétricos são usados principalmente para detecção de radiação na região do infravermelho. Os elementos usados como detectores são, tipicamente, finas fatias ($1,0 \times 1,0 \times 0,1$ mm) do material revestidas com eletrodos condutores. Os materiais piroelétricos respondem às mudanças na intensidade da radiação incidente e não a uma intensidade uniforme no tempo. Portanto o movimento de um ser humano ou animal através do campo de visão de um detector, irá produzir uma resposta, como um resultado do movimento de seu corpo quente que emitirão radiação no infravermelho com comprimento de onda da ordem de $\lambda \approx 10 \mu\text{m}$. Para se obter uma imagem de objetos estacionários é necessário que a radiação vinda deles seja interrompida periodicamente. Para se obter isto, basta colocar um setor de um disco girando em frente ao detector que age como um “cortador” de radiação.

Todos os materiais piroelétricos são piezoelétricos e portanto desenvolvem mudanças elétricas em resposta a stresses externos que podem interferir com a resposta à radiação.

Quando um mono-domínio de um cristal ferroelétrico é aquecido por um raio modulado de uma radiação, resulta em um sinal piroelétrico devido a mudança da polarização espontânea P_s do cristal com a temperatura. A magnitude do sinal que aparece através

de um resistor carregado R conectado ao cristal na direção do eixo polar é dada por

$$\Delta V = AR \frac{dP_s}{dt} = AR \left(\frac{dP_s}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right), \quad (1.16)$$

determinando que a frequência de modulação $\omega = 2\pi f$ seja maior do que o inverso da constante de tempo RC do circuito do cristal carregado e R menor do que a resistência R' do cristal, onde A é a área com o eletrodo e dP_s/dT é o coeficiente piroelétrico do material. Dessa forma o material pode ser usado como detector térmico de radiação eletromagnética.

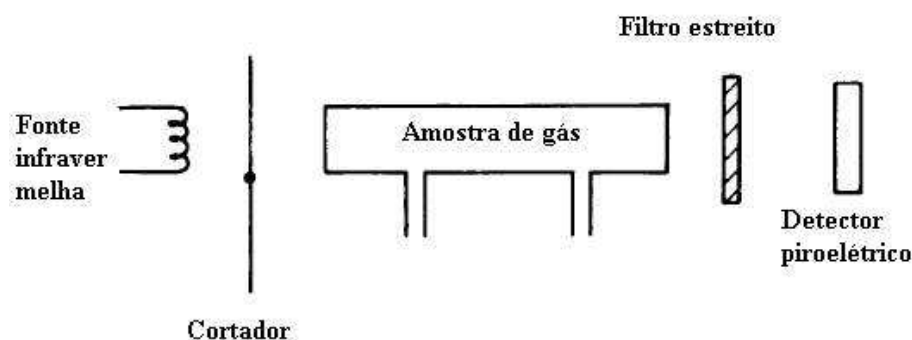


Figura 3: Aparato para a detecção de gases poluentes.

Dentre outras aplicações temos aqui alguns exemplos os quais os materiais piroelétricos podem ser utilizados: radiometria; controle de poluentes onde uma quantidade específica de impurezas em um gás pode ser monitorada fazendo passar a radiação de uma fonte no infravermelho através de um tubo contendo uma amostra do gás e então através de um estreito filtro ótico, correspondendo a uma frequência a qual o contaminante absorve radiação em uma extensão maior que qualquer outro componente do gás; alarme contra intruso, onde o movimento de um objeto causa uma sucessão de máximos e mínimos na radiação, alcançando o detector; e geração de imagem térmica, em que a radiação no infravermelho emitida pela superfície de quem a diferentes temperaturas é focalizada sobre uma placa sensível, de uma maneira análoga à formação de imagem fotográfica usando luz visível.

1.3 Ferroeletricidade

Um ferroelétrico, semelhante a um piroelétrico, pode mostrar uma polarização espontânea, mas ele possui uma outra propriedade adicional, onde a polarização pode ser invertida aplicando-se um campo elétrico suficientemente forte. Nesses materiais, a cons-



Figura 4: Imagem térmica produzida por uma câmera infravermelha explorando a tecnologia de detecção de cerâmica piezoelétrica não resfriado.

tante dielétrica estática muda com a temperatura de acordo com a relação

$$\epsilon_r = B + \frac{C}{T - T_C}, \quad T > T_C, \quad (1.17)$$

onde B e C são constantes independentes da temperatura. Essa relação é conhecida como lei de Curie-Weiss, e os parâmetros C e T_C são chamados de constante de Curie e temperatura de Curie, respectivamente. Esse comportamento é válido no limite $T > T_C$. No limite $T < T_C$ o material torna-se polarizado espontaneamente, isto é, desenvolve-se uma polarização dentro do material sem a ajuda de um campo externo.

Uma transição de fase ocorre na temperatura T_C . Acima da temperatura transição, a substância encontra-se na fase paraelétrica, em que os dipolos elementares das várias celas unitárias estão orientados aleatoriamente. Abaixo da temperatura de transição, os dipolos elementares interagem uns com os outros, e isto origina um campo elétrico interno que alinha os dipolos. A direção desse campo e a polarização associada estão em uma orientação favorável do cristal.

O segundo termo na equação 1.17 é normalmente muito maior que o primeiro termo.

Tipicamente, $B \simeq 5$ e $\epsilon_r \simeq 1000$, ou até mesmo muito maior, próximo da temperatura de transição. Portanto, o termo B pode ser ignorado e é possível escrever, com uma boa aproximação

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_C}. \quad (1.18)$$

Uma substância que está na sua fase ferroelétrica experimenta uma polarização espontânea, mas a direção da polarização não é a mesma através da amostra. O material é dividido em pequenas regiões denominadas domínios, onde em cada um deles, a polarização é constante. Mas a polarização em diferentes domínios são diferentes, de modo que a polarização líquida total de toda a amostra desaparece na situação de equilíbrio. Quando um campo externo é aplicado, os domínios cuja polarização é paralela ao campo crescem, enquanto que os domínios de polarização oposta retrocedem.

Quando esfriamos uma cerâmica partindo de seu estado paraelétrico de alta temperatura para o estado ferroelétrico, a célula unitária se deforma. Em geral sofre um estiramento na direção do eixo polar. O *stress* intergranular é minimizado pela formação de domínios, dentro de cada grão, os quais têm uma orientação comum dada pelos dipolos espontâneos. Uma cerâmica de um material piezoeletrico corrente ou de um material piroelétrico não é, em geral, piezoeletrica, pois os efeitos individuais cristalinos se cancelam entre eles. Isto também é verdade para uma cerâmica de material ferroelétrico. Para que uma cerâmica se torne piezoeletrica, deve ser aplicado um campo elétrico com a finalidade de mudar o eixo polar dos cristais dentro da cerâmica ferroelétrica para aquelas direções permitidas pela simetria que estão mais perto da direção do campo elétrico. Depois deste *poling* a cerâmica se parece com um monocristal piroelétrico no sentido de que ela fica com um momento dipolar líquido e responderá linearmente a um campo elétrico ou a um stress mecânico como se fosse um monocristal, sempre que o campo ou a pressão estejam por baixo dos valores necessários para inverter o eixo polar. Assim, o tratamento de *poling* (chama-se *poling* à aplicação de uma alta voltagem, suficiente para orientar os momentos elétricos de uma cerâmica com regiões polarizadas espontaneamente), “desaparece” (*detwins*) a cerâmica eliminando a maior parte dos domínios. É evidente que como as direções cristalográficas originais dos grãos na cerâmica estavam orientadas aleatoriamente, o alinhamento do eixo polar não pode ser tão perfeito como em um monocristal, mas uma boa indicação deste alinhamento dipolar é o valor da polarização.

Diferentes dos dielétricos ordinários, em que a polarização \vec{P} é uma função linear do campo elétrico aplicado \vec{E} , os materiais ferroelétricos possuem uma curva de histerese $\vec{P}(\vec{E})$, veja figura 5.

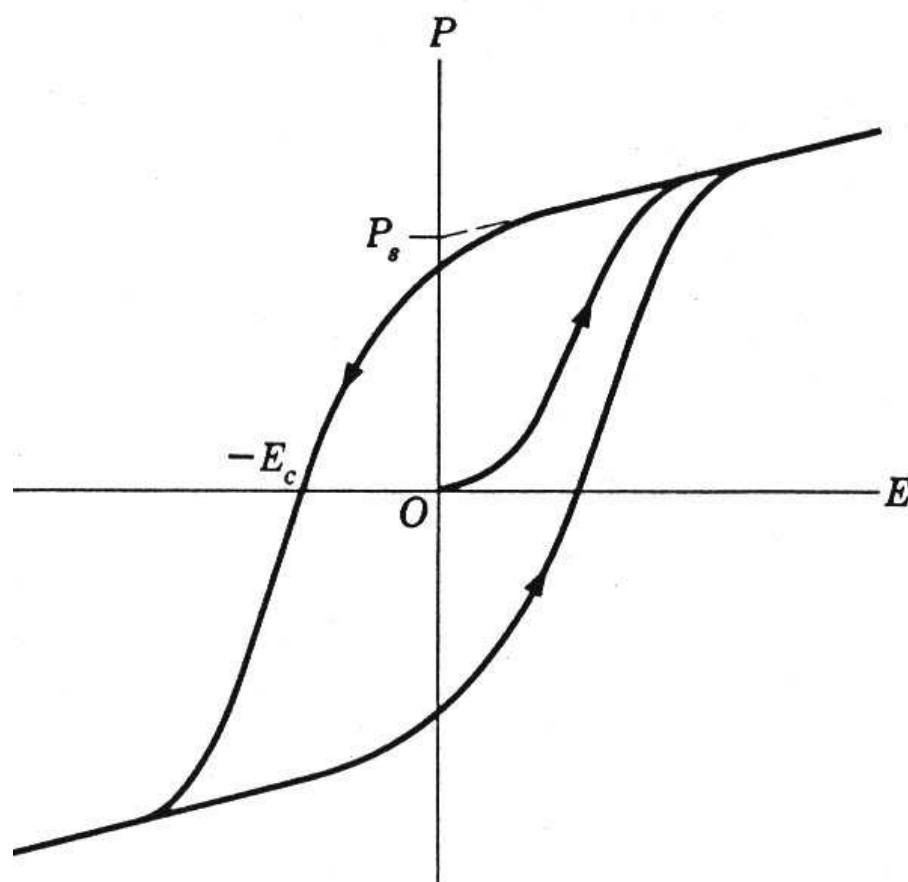


Figura 5: Curva de histerese.

Existem certos materiais conhecidos como relaxadores ferroelétricos. Nestes materiais, as composições contém pelo menos dois tipos de cátions ocupando o mesmo sítio cristalográfico. Se a simetria local é polar, implica-se então em uma polarização espontânea e, a simetria macroscópica aparece idêntica aquela da fase protótipo (fase de alta simetria) (6).

Outra classe de materiais ferroelétricos, são os ferroelétricos incomensuráveis. Para estes materiais a periodicidade da modulação de onda e a periodicidade básica da rede não podem ser expressas por uma razão de dois números racionais (2). A estrutura aparece de forma em que, a razão entre o espaçamento da rede da mesma, em relação ao daquela não deformada em que o sistema se encontra à temperatura mais elevada - fase protótipo ou normal - não é comensurável e sim um número irracional) (7-10)

1.4 Cerâmicos eletro-óticos

Nos últimos anos, intensificou-se a pesquisa e o esforço no desenvolvimento da área da fotônica. Esta tecnologia está em expansão e voltada principalmente para a comunicação e o processamento de informação, onde a ótica assume o papel principal e engloba a eletrônica, optoeletrônica, informática, biologia e ciência dos materiais. Especificamente, ela se preocupa na geração e amplificação, detecção, guia, modulação, ou modificação da radiação ótica. O desenvolvimento tecnológico nessa área faz uso de um grande número de linhas de pesquisa, tais como: laser, fibra ótica, ótica não linear, acústico-ótica, armazenamento de dados ótico e eletro-ótico. Neste século se prevê uma substituição gradual da eletrônica e mecânica pela fotônica; as comunicações óticas, memórias óticas, pinças óticas e bisturi laser são alguns exemplos. Desafios fundamentais como o aumento da capacidade de sistemas de transmissão de dados por fibra ótica, aplicações de lasers em medicina e biologia, dependem dos avanços científicos em ciência básica na física atômica e molecular e novos materiais. Os Materiais do tipo tungstênio-bronze, como veremos posteriormente, apresentam excelentes propriedades para esses fins.

As várias formas de polarização da luz podem ser compreendidas considerando uma onda plana polarizada viajando na direção z . A mesma pode ser resolvida em duas componentes, um polarizado no plano xz e o outro no plano yz , veja a figura 6. Uma

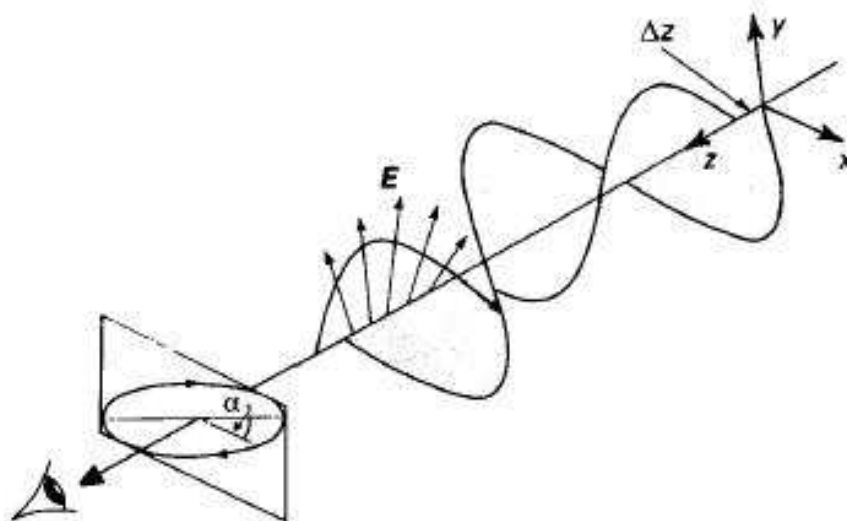


Figura 6: Os dois componentes de uma onda polarizada elipticamente à direita.

diferença de fase pode ser estabelecida entre as duas componentes, por exemplo, passando a luz através de um meio com índice de refração anisotrópico tal que a velocidade da onda yz seja maior que a onda xz . Isto fará com que a onda yz conduza a onda xz por

uma distância Δz , ou seja, por um ângulo de fase $\delta = 2\pi\Delta z/\lambda$. Assim, δ permanecerá constante quando a luz emergir de um meio isotrópico tal como o ar.

O campo elétrico para a onda na direção x é dado por

$$E_x = E_{0x} \sin(kz - \omega t), \quad (1.19)$$

e para a onda na direção y por

$$E_y = E_{0y} \sin(kz - \omega t + \delta), \quad (1.20)$$

em que E_{0x} e E_{0y} são as amplitudes, k é o número de propagação ($k = 2\pi/\lambda$) e ω é a frequência angular. Por simplicidade fazendo-se $z = 0$ nas equações (1.19) e (1.20), nós obtemos:

$$E_x = -E_{0x} \sin(\omega t) = E_{0x} \sin(\omega t), \quad (1.21)$$

e

$$E_y = E_{0y} \sin(-\omega t + \delta) = -E_{0y} \sin(\omega t - \delta). \quad (1.22)$$

Então

$$E_y = -E_{0y} \{\sin(\omega t) \cos \delta - \cos(\omega t) \sin \delta\}. \quad (1.23)$$

Substituindo $\sin(\omega t)$ da equação (1.21) na equação (1.23) e rearranjando, nós obtemos:

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 - 2\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)\left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)\cos \delta = \sin^2 \delta, \quad (1.24)$$

que representa uma elipse com semi-eixos menor e maior E_{0y} e E_{0x} , respectivamente. O eixo maior da elipse está inclinado em relação ao eixo x por um ângulo α , onde

$$\tan(2\alpha) = \frac{2E_{0x}E_{0y}\cos \delta}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2}. \quad (1.25)$$

O tratamento acima é geral, mais os casos especiais seguintes são importantes:

1. Quando $\delta = \pi/2$, é observada a relação:

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 = 1 \quad (1.26)$$

que descreve uma elipse com eixo maior e menor coincidindo com o eixo x e y , respectivamente. Quando $E_{0x} = E_{0y}$ a elipse torna-se um círculo.

2. Quando $\delta = 0$, é observada a relação:

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 - 2\frac{E_x}{E_{0x}}\frac{E_y}{E_{0y}} = 0, \quad (1.27)$$

isto é

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}} - \frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 = 0,$$

ou

$$E_y = \frac{E_{0y}}{E_{0x}} E_x, \quad (1.28)$$

ou seja, \vec{E} descreve uma linha reta passando através da origem com inclinação E_{0y}/E_{0x} .

Existem materiais, por exemplo, filmes de polímeros especialmente preparados que, para luz, a incidente normal ao filme, absorvem uma fração da mesma dependendo da inclinação do plano de polarização com relação ao eixo único no plano do filme. Dispositivos feitos de tais materiais são chamados de *polarizadores*, já que aproximadamente 60% da luz não polarizada incidente é absorvida e a parte transmitida é linearmente polarizada. Os vetores \vec{E} para a luz transmitida são perpendiculares à direção de alta absorvância. Se a luz incidente é linearmente polarizada, a intensidade transmitida depende da orientação do eixo polarizador com respeito ao plano de polarização da luz. Um dispositivo usado nesse modo é normalmente referido como um analisador.

1.4.1 O efeito eletro-ótico

O efeito eletro-ótico é a mudança do índice de refração em função de um campo elétrico aplicado externamente. Em materiais anisotrópicos o índice de refração depende da direção de propagação e da direção de polarização da luz. Isso significa que as duas componentes de polarização da luz propagam em diferentes velocidades dentro do material, causando uma diferença de fase entre as componentes. Aplicando um campo elétrico, mudarão os índices de refração por uma diferente quantidade para as duas polarizações, causando rotação adicional do vetor de polarização. Colocando o material eletro-ótico entre dois polarizadores é possível controlar, mudando a voltagem, a quantidade de luz transmitida.

Na discussão anterior sobre os materiais piroelétricos, nós consideremos a relação entre \vec{P} e \vec{E} como sendo linear. Porém, a resposta linear de um dielétrico a um campo elétrico aplicado é apenas uma aproximação; a resposta real na verdade não é linear. O efeito

eletro-ótico tem sua origem nessa não linearidade e os grandes campos elétricos associados com a alta intensidade da luz do laser nos conduzem à tecnologia da ótica não-linear. A medida da permissividade para pequenos incrementos no campo depende da influência de E_0 , isso acontece também para o índice de refração n , onde essa dependência pode ser escrita como:

$$n = n^0 + aE_0 + bE_0^2, \quad (1.29)$$

em que n^0 é o valor medido sob influência zero do campo e a e b são constantes. Essa dependência de n com E_0 é o efeito eletro-ótico.

Costuma-se desenvolver a teoria ótica de cristais em termos do tensor impermeabilidade relativa $B_{ij} = (\varepsilon_r^{-1})_{ij}$, que é um tensor de segunda ordem. B_{ij} é simétrico, uma propriedade que requer que $B_{ij} = B_{ji}$. Também, devido a ele ser simétrico, ele pode ser representado na forma

$$B_{ij}x_ix_j = 1, \quad (1.30)$$

que quando expandido, é uma equação do segundo grau representando uma superfície. A representação quadrática para o tensor impermeabilidade relativa B_i em relação aos seus eixos principais reduz-se a

$$B_1x_1^2 + B_2x_2^2 + B_3x_3^2 = 1, \quad (1.31)$$

em que B_1 , B_2 e B_3 são as impermeabilidades relativas principais, ou seja,

$$B_i = (\varepsilon_r^{-1})_i = \frac{1}{n_i^2} \quad \text{etc.} \quad (1.32)$$

A equação 1.31 pode ser escrita na forma

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1, \quad (1.33)$$

que é conhecida como *indicatriz ótico* e n_1 , n_2 e n_3 são os índices de refração principais.

Os dois principais efeitos eletro-óticos são o Pockels (linear) e o Kerr (quadrático) (6). Em 1875 John Kerr realizou experimentos em vidro e detectou anisotropia ótica induzida por campo elétrico. Uma dependência quadrática de n sobre E_0 é conhecida hoje em dia como efeito Kerr. Em 1883 Tanto Wilhelm Röntgen como August Kundt independentemente reportaram um efeito eletro-ótico linear em quartzo que foi analisado por Pockels em 1893. Este efeito eletro-ótico foi chamado de efeito Pockels.

As pequenas mudanças no índice de refração causadas pela aplicação de um campo elétrico pode ser descritas por pequenas mudanças na forma, tamanho e orientação do indicatriz ótico. Estas podem ser especificadas através de mudanças nos coeficientes do

indicatrix ΔB_{ij} que é assumido dependente de \vec{E} (e \vec{P}) como segue:

$$\Delta B_{ij} = r_{ijk}E_k + R_{ijkl}E_kE_l, \quad (1.34)$$

ou em termos da polarização \vec{P}

$$\Delta B_{ij} = f_{ijk}P_k + g_{ijkl}P_kP_l. \quad (1.35)$$

As constantes r_{ijk} e f_{ijk} são os coeficientes eletro-óticos Pockels, e R_{ijkl} e g_{ijkl} os coeficientes Kerr. Eles estão relacionados do seguinte modo:

$$f_{ijk} = \frac{r_{ijk}}{\varepsilon_k - \varepsilon_0}, \quad (1.36)$$

e

$$g_{ijkl} = \frac{R_{ijkl}}{(\varepsilon_k - \varepsilon_0)(\varepsilon_l - \varepsilon_0)}, \quad (1.37)$$

onde ε_k e ε_l são os valores da permissividade medidos com \vec{E} direcionado ao longo de k ou l . O subscrito em E_0 foi abandonado porque a distinção entre um campo induzido e a componente do campo elétrico de uma onda eletromagnética deveria ser aparente no contexto. No caso de cerâmico eletro-ótico, r e R são comumente usados.

Observe que f e r são tensores de terceira ordem e o R e g são tensores de quarta ordem, e uma vez que eles são ambos simétricos os subscritos i e j podem ser permutados, assim como k e l . Sob essas circunstâncias, é usual utilizar uma notação reduzida, tal que $r_{ijk} \rightarrow r_{mk}$ e $R_{ijkl} \rightarrow R_{mn}$, onde m e n vão de 1 a 6. As contrações $ij = m$ e $kl = n$ são as seguintes: $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23 \rightarrow 4$, $13 \rightarrow 5$ and $12 \rightarrow 6$.

1.4.2 Ótica não-linear

Luz de laser em que o vetor campo elétrico pode ter magnitudes da ordem de $10^8 - 10^{12} \text{V m}^{-1}$ interage nas ligações dos elétrons de forma não-linear. Campos intensos tão alto como esses, se aplicados estaticamente ou a baixa frequência, são fortes o bastante para separar os elétrons dos átomos ou íons e causar a quebra da ligação. Como em uma componente de luz, os picos dos campos persistem durante tempos muito pequenos, na ordem de 10^{-15} s, então assim não causa uma quebra.

A não linearidade em resposta pode ser expressada por

$$P = \varepsilon_0(\chi^1 E + \chi^2 E^2 + \chi^3 E^3 + \dots). \quad (1.38)$$

Devido às suscetibilidades serem tensores, para a dependência linear nós temos:

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (1.39)$$

e para a quadrática,

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k. \quad (1.40)$$

Se a luz de laser de intensidade suficiente está se propagando através de um material ótico não-linear, e a dependência no tempo da componente do vetor campo elétrico do campo eletromagnético é dada por $E = E_0 \sin(\omega t)$, então, da equação (1.38), a polarização é dada por:

$$\begin{aligned} P &= \varepsilon_0 \{ \chi^{(1)} E_0 \sin(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \sin^2(\omega t) + \chi^{(3)} E_0^3 \sin^3(\omega t) + \dots \} \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \sin(\omega t) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \{ 1 - \cos(2\omega t) \} + \frac{1}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \{ 3 \sin(\omega t) - \sin(3\omega t) \}. \end{aligned} \quad (1.41)$$

O termo $\chi^{(1)} E_0 \sin(\omega t)$ representa a resposta esperada de um dielétrico linear. O segundo termo contém as componentes $\frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2$ e $-\frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t)$: a primeira delas representa uma constante de polarização que produz uma voltagem através do material, que é a retificação; a segunda corresponde a uma variação na polarização em duas vezes a frequência da onda primária. Assim, a interação da luz do laser de mono-freqüência com um material não-linear conduz tanto ao dobramento de freqüência (SHG - second harmonic generation) como a retificação.

A geração de segundo harmônico é usada para produzir um comprimento de onda que seja a metade do comprimento de onda fundamental do laser incidente. Por exemplo, um gerador de segundo harmônico converte algum comprimento de onda na região de 1550 nm para seu segundo harmônico em 775 nm. A geração de um segundo harmônico em um material vai depender da simetria de sua estrutura. Por exemplo, no caso de materiais isotrópicos, tais como, cristais cúbicos (como por exemplo, a calcita) e vidros normais, a inversão de \vec{E} simplesmente inverte \vec{P} . Então não pode haver nenhum termo de potência par na equação (1.38), de forma que $\chi^{(2)}$ etc sejam zero e a geração de segundo harmônico não será possível.

Algumas das aplicações do efeito eletro-ótico são, por exemplo, óculos de proteção para pilotos militares (Flash goggles) de aeronaves, devido à intensa luminosidade de efeitos nucleares e, também, dispositivos similares como, protetores para soldadores; monitores de vídeo, onde o monitor reflectivo de PLZT (chumbo lantânio zircônio titânio - $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, cerâmico altamente transparente) é similar no aspecto ao moni-

tor comum de cristal líquido. A estrutura do dispositivo é mostrado na figura 7. Quando

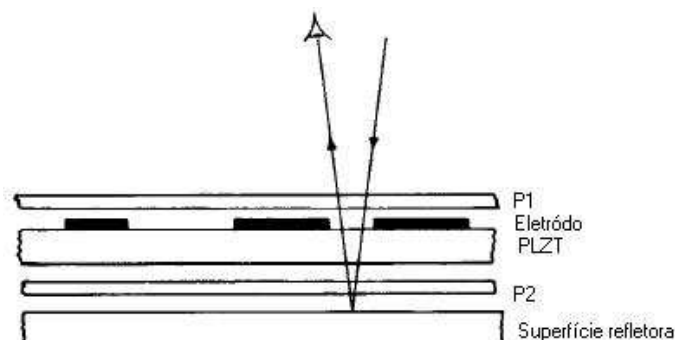


Figura 7: Princípio do monitor reflectivo de PLZT.

os polarizadores P_1 e P_2 estão orientados paralelos e, nenhum campo é aplicado ao eletrodo, a luz, não polarizada incidente, passa através de P_1 . A luz plano-polarizada passa então pela combinação eletrodo-PLZT e à paralela P_2 , e então, depois da reflexão, passa de volta através do sistema para ser observada. Quando um campo é aplicado ao eletrodo induz um retardamento $\lambda/2$ para uma única passagem por P_1 , a luz é então extinta no polarizador P_2 . Armazenamento de dados é uma outra importante aplicação dos materiais com propriedades eletro-óticas.

2 *Ferroelétricos com estrutura tungstênio-bronze*

2.1 Compostos tungstênio bronze

Os compostos com a estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) são conhecidos deste o século dezenove (11), apesar desta estrutura não ter sido determinada até 1949 quando Magnéli esclareceu a estrutura do $K_x\text{WO}_3$ com $0,475 \leq x \leq 0,57$. Essa descoberta foi seguida pela determinação estrutural de outros materiais análogos. A figura 1 mostra a projeção da estrutura tungstênio bronze no plano $x - y$.

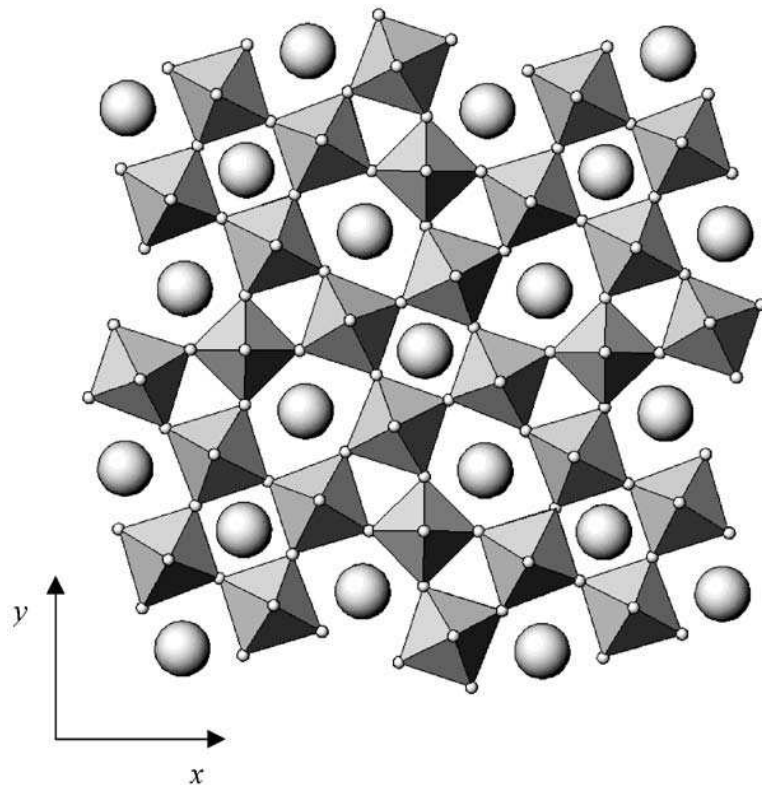


Figura 8: Representação esquemática da estrutura tetragonal do tungstênio bronze Na_xWO_3 projetada sobre o plano $x - y$. Os círculos grandes representam os átomos de sódio, o tungstênio encontra-se no centro dos octaedros.

Os compostos ferroelétricos que cristalizam com a estrutura tungstênio bronze (TB) no sistema tetragonal ou ortorrômbico, apresentam boas propriedades para aplicações nas áreas da eletro-ótica e ótica não-linear. Todos os compostos da família tungstênio bronze têm estruturas que estão relacionadas às do K_xWO_3 e Na_xWO_3 , onde a estrutura tetragonal consiste de um sistema de octaedros MO_6 (onde M é comumente Ti, Nb, Ta ou W) distribuídos de tal forma que resultam em três tipos de sítios intersticiais. Eles podem ser representados pela fórmula química (12) $(A_1)_4(A_2)_2C_4B_{10}O_{30}$ e $(A_1)_4(A_2)_2B_{10}O_{30}$, em que A_1 (o quadrado), A_2 (o pentágono), B (os octaedros) e C (o triângulo) são diferentes sítios no cristal (veja a figura 1). A primeira fórmula representa a estrutura tungstênio bronze totalmente preenchida, em que todos os sítios A, B e C estão ocupados, como por exemplo no $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$. A segunda representa aquela estrutura onde os sítio C estão vacantes, além de que todos os sítios A estão ocupados, como no $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$, ou parcialmente preenchidos, isto é, 5/6 dos sítios A estão ocupados, como no $Pb_5Nb_{10}O_{30}$. Os compostos com estrutura tungstênio bronze tetragonal foram revisados por Jamieson *et al* (13). Estes autores verificaram que um grande número de compostos cristalizam com essa estrutura, com ampla variação de características, dependendo do número de sítios ocupados e do tamanho e carga do átomo metálico. A tabela (1) apresenta alguns compostos divididos em três categorias, conforme a citação anterior.

Tabela 1: Algumas estruturas tetragonais tipo tungstênio-bronze

Fórmula	Variação Composicional	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Z
1. Condutores, altamente coloridos e bronzes não estequiométricos					
$K_xW_2O_6$	$x = 0,9 - 1,1$	12,31		3,84	5
$Na_xW_2O_6$	$x = 0,56 - 0,76$	12,10		3,75	5
$Pb_xW_2O_6$	$x = 0,3 - 0,7$	12,20		3,78	5
$Ba_xW_2O_6$	$x = 0,22 - 0,44$	12,15		3,84	5
$K_xMo_2O_6$	$x \simeq 1,0$	12,32		3,86	5
$BaNb_2O_6$		12,60		3,95	5
$BaTa_2O_6$		12,60		3,95	5
2. Compostos do tipo $(AO) \cdot x(B_2O_5)$					
$Na_2O \cdot 4Nb_2O_5$		12,45	3x12,32	3,91	c
$K_2O \cdot 3ONb_2O_5$		3x12,52		3,94	c
$K_2O \cdot 2Ta_2O_5$		3x12,43		3,88	c
$PbO \cdot xNb_2O_5$	$x = 1,3$	17,52	17,59	2x3,94	c
$BaO \cdot 2Nb_2O_5$		12,46		3,97	c
$SrO \cdot 2\frac{1}{2}(Nb_2O_5)$		12,34		3,94	c
$BaO \cdot 2Ta_2O_5$		17,55	17,65	3,91	c
$Nb_{16}W_{18}O_{94}$		12,25	3x12,21	3,94	c
3. Materiais Ferroelétricos $(A1)_2(A2)_4(C)_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$					
$Pb_5Nb_{10}O_{30}$		17,65	17,91	2x3,84	4
$Pb_5Ta_{10}O_{30}$		17,61	17,91	2x3,87	4
$Sr_5Ta_{10}O_{30}$		12,45		2x3,85	2
$Ba_5Ta_{10}O_{30}$		12,59		2x3,92	2
$(Pb,X)_5Nb_{10}O_{30}$	$X = Ca, Sr, Ba$	17,85	18,14	2x3,90	4
$Ba_4R_2Fe_2Nb_8O_{30}$	$R = Nd, Sm, Gd$	12,47		3,93	1
$Ba_xSr_{5-x}Nb_{10}O_{30}$	$x = 1,25 - 3,75$	12,43		3,91	1
$Ba_{5,7}Nb_{8,5}Zr_{1,5}O_{30}$		12,67	12,67	4,02	1
$Ba_6Nb_8Ti_2O_{30}$		12,54		4,01	1
$Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$		17,59	17,63	4,00	2
$K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$		12,58		4,01	1

^c O número de fórmula por célula unitária é dependente da concentração.

Rao e Yoon (12) revisaram as propriedades eletro-ópticas e ferroelétricas do niobato de bário e sódio $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN). O BNN possui uma seqüência de quatro ou mais transições de fase que envolvem ferroeletricidade, ferroelasticidade e incomensurabilidade, e tem excelentes propriedades eletro-ópticas e ótica não-linear. Este composto tem sido usado em aplicações que envolvem o dobramento de freqüência, por causa de sua eficiente conversão e resistência ao dano ótico serem superiores aos de outros materiais conhecidos, tal como o LiNbO_3 (LN). Os coeficientes não lineares do BNN são duas vezes maiores do que o do LN. Por causa de suas propriedades e aplicações, o BNN tem sido estudado extensivamente nos últimos 35 anos (12). Abaixo de 550K ele é ortorrômbico (14), em contraste com um grande número de outros TB cuja estruturas são tetragonais. A ferroeletricidade no BNN com uma transição a 560 °C foi estabelecida pela primeira vez por Rubin e colaboradores (15). Burgeat e Toledano (16) reportaram uma outra transição a 300 °C. A primeira transição é acompanhada por uma anomalia dielétrica, enquanto que a segunda corresponde a uma anomalia elástica (17). Toledano (18) considerando a teoria das transições ferroelásticas no BNN encontrou que o parâmetro de ordem é distinto do estiramento espontâneo, caracterizando a ferroelasticidade da fase ortorrômbica. O comportamento da anisotropia elástica ($C_{22} - C_{11}$) da transição de fase do BNN necessariamente envolve uma mudança no número de átomos na célula unitária do cristal.

Amodei e Staebler (19) produziram hologramas estáveis com BNN pela excitação do movimento iônico, os quais não decaíram durante a leitura. Eles acreditam que essa estabilidade seja devido à formação de padrões de carga iônica que não são sensíveis à luz. Através de espectroscopia Raman e Infravermelho, Ross (14) estudou o espectro vibracional do cristal de BNN, que foi interpretado em termos dos modos internos do octaedro MO_6 e dos modos translacionais dos cátions.

Burns *et al* (20) estudando o espectro Raman do BNN e outros ferroelétricos TB, baseados na dinâmica de rede, afirmam que os modos polares do tipo A_1 (modos que têm sua polarização ao longo do eixo c , transformando como A_1 no grupo pontual C_{4v} que é a simetria da fase ferroelétrica) são responsáveis pela anomalia dielétrica ao longo do eixo c e a subsequente transição de uma fase paraelétrica de alta temperatura para uma fase ferroelétrica de baixa temperatura com uma polarização espontânea ao longo do eixo c .

Boudou e Sapriel (21) investigaram por espalhamento Raman o BNN, onde apontaram como resultado principal, o efeito da transição paraelétrica-ferroelástica a T_0 sobre os modos vibracionais. A transição ocorre sem o aparecimento de um modo soft (tanto a alta como a baixa temperatura) que poderia estabelecer o caráter displássivo da transição.

Outro ferroelétrico tungstênio bronze bastante estudado é o $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN). Esses materiais podem mostrar alto coeficiente piroelétrico a temperatura ambiente (22), proeminentes propriedades eletro-ópticas (23) e fotorefrativas (23–25). Este material é de especial interesse em campos de armazenamento de dados holográficos e fenômenos associados a relaxadores ferroelétricos. Cerâmicos com $0,25 \leq x \leq 0,75$ formam uma solução sólida que cristaliza com a estrutura tungstênio bronze (13, 26, 27) não totalmente preenchida. Sua fórmula geral é $(A_1)_2(A_2)_4C_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$, onde o sítio A_1 é ocupado somente por pequenos íons de Sr^{2+} (raio iônico de 1,12 Å) e o sítio A_2 é ocupado por Sr^{2+} e grandes íons de Ba^{2+} (com raio iônico de 1,34 Å), enquanto o sítio C é vazio. A simetria do cristal é tetragonal $4/mmm$ acima da temperatura T_m e permanece tetragonal ($4mm$) abaixo de T_m . Existem seis sítios A para cinco átomos de $\text{Sr}+\text{Ba}$ e esses sítios não são totalmente ocupados, portanto o SBN possui uma desordem nos sítios A (13). Devido à estrutura de túneis uniaxiais que existem ao longo do eixo c , a diferença entre os raios iônicos do Ba^{2+} e Sr^{2+} e a desordem ocupacional, surgem campos aleatórios locais e polarizações ao longo do eixo c , que favorecem o caráter de relaxador ferroelétrico deste material.

As bandas Raman que aparecem no SBN são bastantes largas, e o número de bandas vibracionais é muito menor do que os modos normais preditos pela teoria de grupos (20, 28), conforme mostrado na figura 9. A razão pela qual as bandas Raman tornam-se largas e as regras de seleção não coincidirem com os espectros, é devido ao fato que a estrutura do cristal é parcialmente desordenada, dado que as cinco combinações dos átomos de Ba e Sr são distribuídas sobre os seis sítios na célula unitária tetragonal tungstênio bronze (29).

O niobato de lítio e potássio (KLN) na forma de monocristal é um material potencialmente útil para aplicações em ótica não-linear, devido a sua considerável estabilidade à intensa radiação laser, excelente gerador de segundo harmônico (SHG) e apresentar o efeito eletro-óptico secundário (30). O KLN também é usado em aplicações de ondas acústicas de superfície (veja seção 1.1) e dispositivos piezoelétricos. Porém, algumas de suas propriedades indesejáveis têm limitado suas aplicações práticas. Um grande problema é que os cristais de KLN são fáceis de quebrar quando passam por um resfriamento através da transição de fase paraelétrica-ferroelétrica. Xia *et al* (30) estudaram o espectro Raman e a refletividade no infravermelho do $\text{K}_{2,96}\text{Li}_{1,97}\text{Nb}_{5,07}\text{O}_{15}$, e apontaram como possível causa da fácil quebra do KLN o fato dos sítios C serem completamente ocupados por íons de Li e que a mudança no conteúdo de Li afeta os efeitos eletro-óticos e óticos não-lineares.

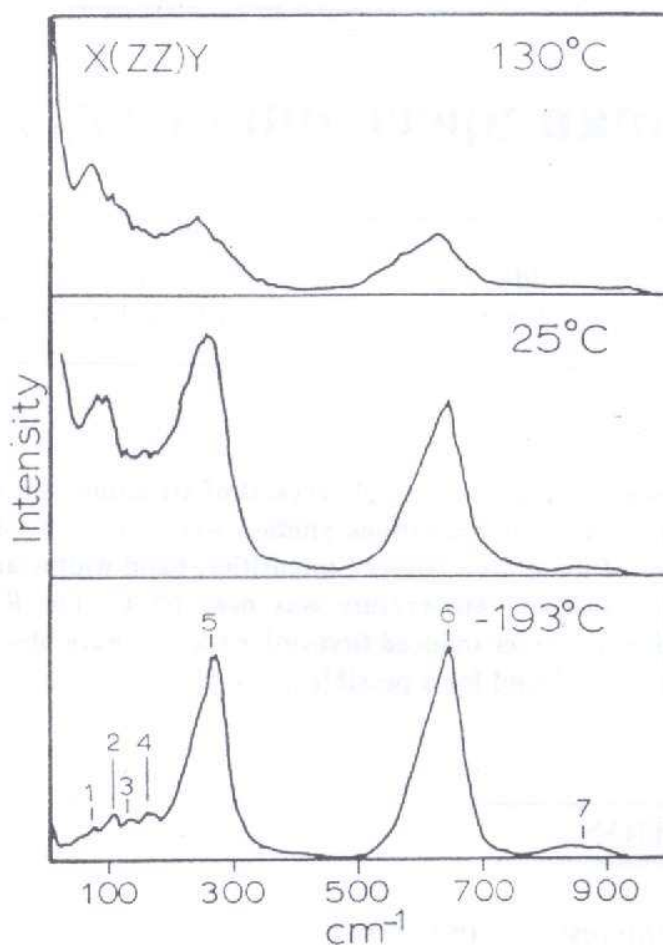


Figura 9: Espectro Raman do monocristal de SBN:61 na configuração $X(ZZ)Y$ em diferentes temperaturas.

O niobato de potássio sódio estrôncio e bário (KNSBN) também pertence à família de cristais ferroelétricos com a estrutura tungstênio bronze. Esses cristais são interessantes por causa de suas altas temperaturas de Curie, boas propriedades mecânicas, ausência de transições de fase a temperatura ambiente, e grandes coeficientes piroelétricos, piezoelétricos e eletroópticos (31). Porém o KNSBN apresenta uma curva de histerese que exhibe uma séria recessão depois de muitos ciclos de *switching*. Essa instabilidade limita sua utilidade prática, principalmente para aplicações que envolvem grandes sinais. Para tentar contornar essa situação, uma série de experimentos tem sido realizados a fim de estabilizar a polarização. Esses experimentos consistem em ajustar as composições do material e dopar com novos íons. A dopagem com íons de Cu^{2+} provê um aumento adicional das propriedades fotorefrativas do KNSBN (32, 33).

Xia *et al* (31) reportaram a preparação do cristal de KNSBN dopado com cobre, $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,2}(\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25})_{0,9}\text{Cu}_k\text{Nb}_2\text{O}_6$ (KNSBN:Cu, $0 \leq k \leq 0,005$), sua curva de his-

terese e o espectro de vibração da rede polar. Comparando os dados obtidos para o KNSBN, o cristal modificado apresentou estabilidade na curva de histerese, cuja polarização espontânea é por volta de $0,25 \text{ C/m}^2$. Xia *et al* (34) também doparam o KNSBN com Mn com o objetivo de estudar as propriedades do potencial fotorefrativo, incluindo seu crescimento, a transmissividade e as propriedades do acoplamento de dois feixes. Do ponto de vista cristalográfico, o cristal de KNSBN ocupa uma posição intermediária entre o SBN e o BNN. Existe uma tendência de ordem para desordem na seqüência desses três compostos, o BNN é um material muito mais ordenado enquanto que o SBN é mais desordenado (35).

Siny *et al* (35) reportaram a evolução do KNSBN:Cu para o estado ferroelétrico através do espalhamento Raman e Brillouin. Nenhum modo soft foi encontrado no espectro Raman. Porém, algumas outras características tal como a intensidade dos modos, evidenciaram uma complexa evolução dinâmica que inclui transição estrutural de fase de primeira ordem seguida por uma larga fase anômala.

O espectro vibracional da rede do KNSBN, que surge principalmente das vibrações internas do octaedro Nb–O, foram estudadas através de espectroscopia Raman e refletividade no infravermelho por Xia e colaboradores (36). Os grupos NbO_6 formam o octaedro rígido N–O, e a rigidez da rede é atribuída principalmente a cinco vibrações: uma vibração de estiramento Nb–O simétrica não degenerada (ν_1), uma vibração de estiramento O–Nb–O simétrica duplamente degenerada (ν_2), uma vibração de estiramento Nb–O anti-simétrica triplamente degenerada (ν_3), uma vibração de dobramento O–Nb–O anti-simétrica triplamente degenerada (ν_4), e uma vibração de dobramento O–Nb–O triplamente degenerada (ν_5).

2.2 O niobato de chumbo e bário

O niobato de chumbo e bário, $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN), possui uma estrutura do tipo tungstênio bronze parcialmente preenchida, apresentando efeitos piezoelétricos intensos e altas temperaturas de máxima constante dielétrica (37), quando comparado ao BaTiO_3 , que é um ferroelétrico clássico (38).

A figura 10 mostra a célula unitária do PBN com fórmula química $(\text{Pb}, \text{Ba})_5\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ e simetria tetragonal $4/mmm$ na fase paraelétrica. Como já foi descrito, essa célula contém cinco sítios cristalograficamente não equivalentes A1, A2, B1, B2 e C. Os sítios B1 e B2 estão inseridos no interior dos octaedros de oxigênio e são ocupados somente

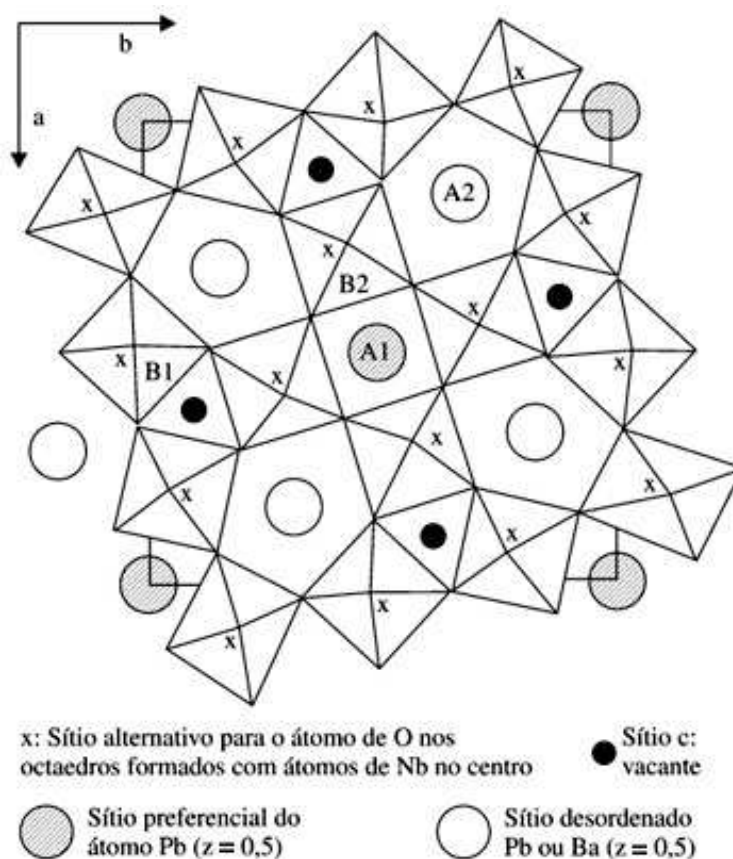


Figura 10: Célula unitária tungstênio bronzeado com simetria tetragonal ($4/mmm$).

por átomos de Nb. Os octaedros permanecem ligeiramente inclinados com relação ao eixo c da célula unitária, dando origem a três túneis distintos: o quadrado que são os sítios A1, o pentágono que são os sítios A2 e o triângulo que são os sítios C. O sítio C é vacante, os sítios A1 são ocupados preferencialmente por átomos de Pb e os sítios A2, que são desordenados, por átomos de Ba ou Pb. Da mesma maneira que acontece no SBN, existem cinco cátions de Pb^{2+} e Ba^{2+} que devem ser distribuídos nos seis sítios A da célula unitária, permanecendo um sítio vazio, tornando então a célula unitária parcialmente preenchida.

O PBN possui um contorno de fase morfotrópico (MPB) (39–43), no qual este material apresenta suas melhores características para produção de aplicações tecnológicas, já que os coeficientes dielétrico, piezoelétrico e piroelétrico intensificam (44, 45). Para $T < T_c$, na região rica em bário, o cristal possui uma fase ferroelétrica tetragonal $4mm$ (para $1 - x < 0,63$) com um vetor polarização ao longo da direção $[001]$ e na região rica em chumbo, uma fase ferroelétrica ortorrômbica $m2m$ (para $1 - x > 0,63$) com um vetor polarização ao longo da direção $[110]$. O MPB existe nas vizinhanças de $x \sim 0,63$ separando as duas fases ferroelétricas, no qual as duas estruturas cristalinas podem coexistir (37). Acima

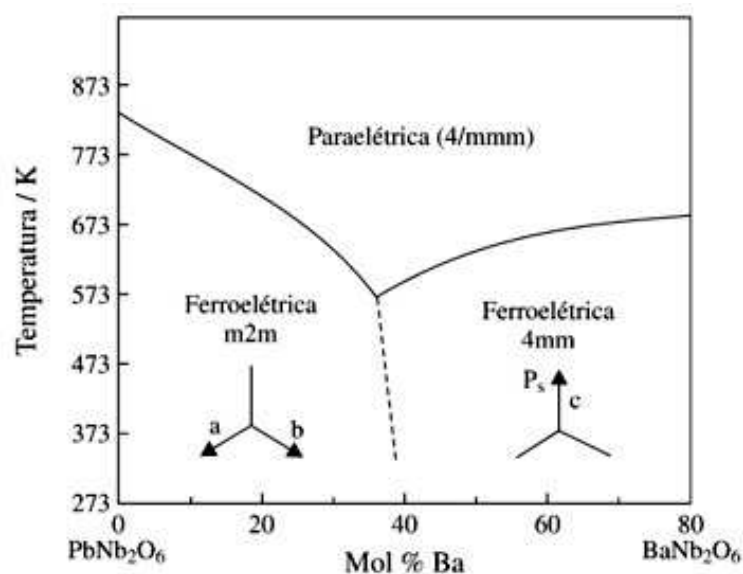


Figura 11: Diagrama de fases do PBN.

da temperatura crítica T_c , o PBN possui uma fase paraelétrica de simetria tetragonal $4/mmm$ (46)

O PBN é um material promissor para uma variedade de aplicações relacionadas à hologramas, porque ele tem alto ganho e eficiência fotorefrativa (47, 48). Além do mais, o PBN pode aceitar uma variedade de dopantes, como por exemplo os metais de transições e os terra raras. Guo *et al* (49) estudaram as propriedades eletroópticas do PBN e SBN e suas dependências com a temperatura, os dados mostraram que os coeficiente eletroópticos do PBN57 ($x=0,57$) são independentes da temperatura. Os coeficientes eletroópticos do PBN57 são superiores aqueles do PBN50 ($x=0,5$), sugerindo-se então que, quanto mais próximo do contorno de fases morfotrópico, maiores seriam estes coeficientes.

Lee *et al* (50) investigaram as propriedades fotorefrativas do PBN próximas ao contorno de fases morfotrópico ($0.5 < 1 - x < 0.6$). As propriedades tais como, a composição e o coeficiente de absorção variaram ao longo da direção de crescimento devido à incompatível composição de cargas e a distribuição de impurezas não ser uniforme.

A perda de PbO durante o processo de crescimento do PBN é um sério problema que surge quando o método de Czochralski é utilizado. Lee *et al* (51) cresceram monocristais de PBN pelo método vertical Bridgman sem perda de PbO. O crescimento contendo uma alta concentração de prótons (H^1) é essencial para a fixação térmica de hologramas. Os mesmos autores (52) discutiram as propriedades óticas de várias amostras do PBN através das técnicas de análise de transmissão ótica e espectroscopia de absorção no infravermelho.

Santos *et al* (53) estudaram o processo de densificação e de evolução microestrutural de cerâmicas de PBN preparadas próximas ao contorno de fases morfotrópico do sistema. As técnicas de sinterização convencional e sinterização por prensagem uniaxial a quente, com e sem tratamento térmico pós-prensagem, foram empregadas e um estudo comparativo em relação aos resultados obtidos através dessas técnicas foram apresentados e discutidos. As caracterizações microestruturais efetuadas indicaram que as amostras obtidas via prensagem uniaxial a quente apresentam uma distribuição bimodal de tamanhos de grão e elevadas densidades, indicando que essa técnica propicia uma maior eficiência no processo de densificação das amostras. O tratamento térmico pós-prensagem uniaxial a quente induz o macrocrescimento preferencial de grãos orientados.

Lanciotti *et al* (45) reportaram através espalhamento Raman a evolução da fase do cerâmico PBN como uma função da temperatura de calcinação. Os espectros obtidos contribuíram na identificação da cinética de formação em composições próximas ao MPB. Os resultados indicaram que o aumento da quantidade de chumbo leva à redução da temperatura de formação da fase tetragonal e o aumento da temperatura de formação da fase ortorrômbica.

A compreensão das seqüências de reação durante a calcinação do pó de PBN e sua densificação podem ser extremamente importantes para a sinterização de cerâmicos de PBN empregados em muitas aplicações eletromecânicas. Do Carmo *et al* (54) estudaram a evolução e a densificação do comportamento das fases de cerâmicos PBN. Seus resultados mostraram que a presença de PbO ou um composto formado por PbO–Nb₂O₅ aumentaram a reactividade de bário com outros componentes, diminuindo o intervalo de temperatura da reação. Por outro lado, a substituição de Ba por Pb ou moendo a forma das partículas do pó, eleva-se a razão da densificação.

Santos *et al* (37) investigaram as propriedades dielétricas de cerâmicas de PBN em função da temperatura e frequência. As amostras apresentaram elevados valores de máxima constante dielétrica e de sua correspondente temperatura de máximo, assim como uma tênue dispersão das temperaturas de máximo com a frequência. O caráter da transição de fase tetragonal do PBN foi analisada utilizando-se uma aproximação fenomenológica considerando que esta transição não é completamente difusa. Os mesmos autores (55) dando continuidade a esses estudos, observaram que a difusividade da transição decresce com o aumento da quantidade de íons de Pb²⁺, quando razão a Pb/Ba está próxima ao contorno de fases morfotrópico.

Guo *et al* (44) investigaram o mecanismo de polarização no PBN, em particular na

região do contorno de fase morfotrópico, tanto para cerâmicos como para cristais. O estudo de microscopia eletrônica de transmissão no intervalo de temperatura de $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ à temperatura ambiente, revelou a presença de domínios ferroelásticos incomensuráveis no contorno de fase morfotrópico na composição do cristal. Os mecanismos de polarização das composições próximas ao contorno de fase morfotrópico foram discutidos sob o ponto de vista termodinâmico.

Estudando as propriedades dielétricas e piroelétricas, a baixa temperatura (10–300 K), do contorno de fase morfotrópico de monocristais de PBN, Guo *et al* (56) observaram uma forte dispersão dielétrica ao longo da direção não polar (perpendicular a direção de polarização).

Burns *et al* (57) reportaram as medidas dos índices ótico e de refração para várias composições de PBN e a constante dielétrica a baixa frequência (10^3 Hz) ao longo do eixo c do PBN61,5. Seus estudos mostraram que a diferença de energia livre entre as fases ferroelétrica tetragonal e a ortorrômbica é pequena.

Xiao *et al* (58) através de medidas dielétricas e microscopia eletrônica de transmissão, estudaram os efeitos relacionados aos estados de ordem-desordem dos sítios A da célula unitária de cerâmicas de PBN, na região do contorno de fases morfotrópico, em função de diferentes condições de tratamentos térmicos. Uma região com uma superestrutura incomensurável foi observada. Esses mesmos autores (59), dando continuidade a esses estudos, observaram uma grande dispersão das temperaturas de máximo da constante dielétrica com a frequência na região do contorno de fases morfotrópico em amostras submetidas a choques térmicos. Por outro lado, as amostras submetidas a tratamentos térmicos, ou mesmo sendo resfriadas lentamente, não apresentaram tais características. Esses resultados foram associados aos estados de ordem-desordem na estrutura tungstênio bronze das cerâmicas estudadas, na distribuição de vacâncias entre os sítios A1 e A2.

Xu *et al* (60) investigando as propriedades dielétricas e piroelétricas a baixa temperatura do PBN e outros cristais ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze, identificaram transições de fases nestes compostos entre 60 e 80 K. Medidas de difração de raio-x indicaram uma transição de fase tetragonal $4mm$ para uma fase monoclínica do grupo pontual m . A diferença entre as constantes dielétrica a alta frequência e a constantes dielétricas a baixa frequência, indicaram que as transições de fase eram de natureza difusa.

Moreno-Gobbi *et al* (61) realizaram medidas de velocidade e atenuação de ondas ultrasônica longitudinal, em função da frequência e temperatura, em cerâmicos ferroelétricos de PBN60 e SBN25. Os resultados indicaram a existência de uma transição de fase de

segunda ordem acima da temperatura ambiente e abaixo de seus respectivos pontos de Curie (323 K para o PBN e 350 K para o SBN). Tais transições foram relacionadas a uma transformação de fase ortorrômbica-tetragonal, confirmando a presença de um contorno de fases morfotrópico para ambos os sistemas.

Randal *et al* (38) utilizaram a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para explorar os detalhes das transições de fases estruturais e as correspondentes características microestruturais na solução sólida de $\text{Pb}_{1-x}\text{B}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN) com composições na região do contorno de fases morfotrópico entre as fases ortorrômbica e tetragonal. As estruturas dos domínios ferroelétricos foram consistentes com a simetria esperada, e observaram fases ferroelásticas incomensuráveis.

Lee e Feigelson (62) examinaram o efeito do tratamento de redução das propriedades fotorefrativas de cristais de $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Eles estudaram a mudança do espectro de absorção pelas condições de tratamento térmico, as propriedades de ganho fotorefrativa, resposta no tempo e eficiência na difração.

3 *Métodos experimentais*

Neste capítulo descreveremos as técnicas experimentais empregadas neste trabalho através de uma breve introdução teórica às mesmas junto à descrição do método experimental. Além disto, apresentaremos o método de crescimento para a produção dos cerâmicos utilizados em nossas investigações.

3.1 Propriedades dielétricas

3.1.1 Introdução

Entre os diferentes tipos de transições de fase concentraremos nossa atenção nas do tipo *ferroelétrica*. Uma transformação desse tipo pode ser definida como uma transição de fase estrutural que tem como consequência o surgimento de uma polarização espontânea no cristal, isto é, a componente do vetor polarização elétrica, o qual é causado pelos deslocamentos de átomos em cada célula unitária do cristal e resulta no surgimento de um efeito piroelétrico no cristal.

Assim, o momento dipolar gerado pelos deslocamentos de cargas será dado por

$$\vec{p} = \sum_i e_i \vec{r}_i, \quad (3.1)$$

onde e_i é a carga da i -ésima partícula e \vec{r}_i seu vetor posição. Se o sistema é eletricamente neutro, a quantidade \vec{p} é independente do sistema de coordenadas, sendo que é conveniente representar o momento dipolar como a soma dos momentos de dipolos (pares de cargas de igual magnitude e sinal oposto). Na descrição macroscópica dos dielétricos, é conveniente introduzir a polarização \vec{P} como o momento de dipolo por unidade de volume. Como o estado elétrico do cristal depende da magnitude e direção do campo elétrico aplicado, uma propriedade importante do material é a susceptibilidade elétrica $\chi_{ij} = \partial P_i / \partial E_j$. Na aproximação linear podemos escrever, como dito no capítulo 1:

$$\vec{P} = \chi \vec{E}. \quad (3.2)$$

Por outro lado, ao aplicarmos a lei de Gauss a uma região contendo não só cargas livres mas também um meio dielétrico, devemos levar em conta a polarização do meio. Considerando as densidades de cargas ligadas σ_P e ρ_P , dadas por

$$\begin{aligned} \sigma_P &= \vec{P} \cdot \hat{n}, \\ \rho_P &= -\nabla \cdot \vec{P}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde \hat{n} é um vetor unitário normal à superfície do dielétrico. Temos que

$$\nabla \cdot (\epsilon_o \vec{E} + \vec{P}) = \rho, \quad (3.4)$$

onde ρ indica a densidade volumétrica de cargas livres e ϵ_o a permissividade do vácuo. É importante observar que σ_P e ρ_P não são cargas livres. Elas medem a componente normal da polarização na superfície do dielétrico e a não-uniformidade da polarização dentro do meio. Evidentemente, a carga total no dielétrico é nula, como pode ser observado a partir da Eq. 3.4.

É conveniente então, tomar uma outra grandeza macroscópica, denominada densidade de fluxo elétrico, ou deslocamento elétrico \vec{D} , dado por

$$\vec{D} = \epsilon_o \vec{E} + \vec{P}, \quad (3.5)$$

de forma que

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0. \quad (3.6)$$

Para um meio linear, o deslocamento elétrico é proporcional ao campo elétrico aplicado

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad (3.7)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica do meio. Assim, a polarização pode ser descrita como

$$\vec{P} = \epsilon \vec{E} - \epsilon_o \vec{E} = \epsilon_o (\epsilon - 1) \vec{E}. \quad (3.8)$$

A grandeza ϵ , como vista no capítulo 1, é conhecida como a constante dielétrica, e pode ser descrita como

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} = 1 + \frac{\chi}{\varepsilon_o}, \quad (3.9)$$

e descreve o campo gerado pela polarização.

Todo dielétrico leva um certo tempo τ , chamado de tempo de relaxação, para responder à aplicação de um campo, e a maior parte desse tempo é gasto pelos dipolos para se orientarem com o campo. Na presença destes efeitos de relaxação, é conveniente tratar a constante dielétrica como complexa,

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (3.10)$$

onde ε' é chamada de constante dielétrica real e ε'' é chamada constante dielétrica imaginária ou fator de absorção dielétrica.

A discussão anterior nos indica que, se construirmos um capacitor de placas paralelas com um meio dielétrico de constante dielétrica $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, a corrente elétrica neste capacitor não estará adiantada de 90° com relação à tensão aplicada nos seus terminais, como no caso de um dielétrico ideal ($\varepsilon'' = 0$) e sim de um ângulo $\theta = 90 - \delta$, com o fator de perda sendo dado por:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (3.11)$$

3.1.2 Arranjo experimental

A caracterização dielétrica em função da temperatura e da frequência foi realizada a fim de analisar o comportamento da constante dielétrica e a temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica (T_c). Os discos sinterizados foram polidos com lixa (100, 220), em carbetto de silício 800, e finalmente alumina (1 μm). Após tratamento térmico das amostras, para limpeza e alívio de tensões provocadas pelo polimento, foram pintados eletrodos de prata em suas superfícies e, em seguida, foram levados para cura a 590°C , para a realização das medidas dielétricas. A partir de um analisador de impedância (HP, modelo 4194A), durante o aquecimento, mediu-se a condutância (G) e a susceptância (B), em função da frequência (entre 100 Hz e 10 MHz), em função da temperatura (entre 20°C e 450°C). Os dados de G e B, em função da temperatura e frequência, foram posteriormente convertidos para as componentes real e imaginária da permissividade dielétrica ε' e ε'' , respectivamente, utilizando as dimensões da amostra medida. A partir da dependência da constante dielétrica relativa ($\kappa = \varepsilon'/\varepsilon_o$, onde ε' é a parte real da permissividade elétrica descrita acima) com a temperatura, a T_c foi determinada identificando-se a temperatura

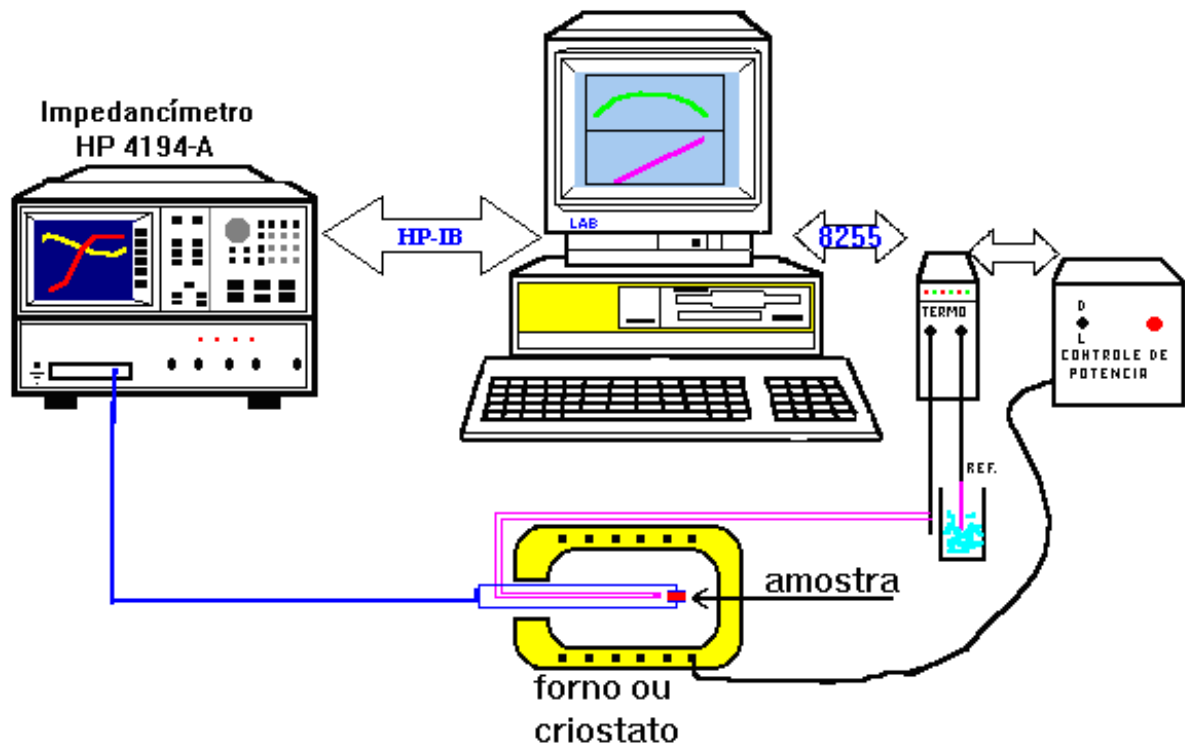


Figura 12: Diagrama da configuração experimental empregada nas medidas dielétricas.

na qual o máximo valor de κ foi obtido para cada frequência.

3.2 Espalhamento Raman

Quando uma luz monocromática de frequência ω_o incide sobre uma solução homogênea, a maior parte da luz passa diretamente pela amostra. Porém, um pouco dessa luz, em torno de 1/1000 da luz incidente (63), é espalhada em todas as direções. Quando a luz espalhada tem a mesma frequência que a luz incidente (ω_o), o fenômeno é chamada de espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico).

Uma pequena fração da luz espalhada (1/1000) não tem a mesma frequência que a luz incidente. Em vez disso, essa luz é espalhada com frequência ω tal que:

$$\Delta E = \hbar|\omega_o - \omega|, \quad (3.12)$$

correspondente a energia que é absorvida pela amostra. Quando a energia é absorvida, corresponde à criação ou aniquilação de vibrações fundamentais do sistema. Este processo é conhecido como Espalhamento Raman. Uma vez que este processo satisfaz às condições

de conservação da energia e de momento total, as seguintes relações devem ser válidas:

$$\hbar\omega_o = \hbar\omega \pm \hbar\omega_k, \quad (3.13)$$

e

$$\hbar\vec{k}_o = \hbar\vec{k} \pm \hbar\vec{q}, \quad (3.14)$$

onde ω_k e \vec{q} são, respectivamente, a frequência e o momento do fônon, enquanto que \vec{k}_o e \vec{k} são os momentos da luz incidente e da luz espalhada, respectivamente.

Quando a frequência da luz espalhada é menor que a frequência da luz incidente, a radiação Raman espalhada é chamada radiação *Stokes*, no caso contrário ($\omega > \omega_o$), é chamada radiação *anti-Stokes*.

O efeito Raman foi previsto teoricamente em 1923 por A. Smekal (64). Enquanto que foi observado pela primeira vez em líquidos em 1928 pelos cientistas indianos C. V. Raman e K. S. Krishnan (65). Devido a estes resultados, C. V. Raman recebeu em 1930 o prêmio Nobel em física (66).

3.2.1 Teoria geral

A teoria completa do espalhamento Raman não pode ser construída sem o uso extensivo dos conceitos quânticos. Porém, algumas conclusões básicas podem ser derivadas também pelo tratamento da mecânica clássica. Dividiremos esta seção em duas partes; a primeira o tratamento clássico e a segunda o tratamento pelo uso da mecânica quântica (67–69).

3.2.2 A descrição clássica

Do ponto de vista clássico, o espalhamento Raman está associado com a modulação do momento de dipolo induzido num sistema pelo campo elétrico da radiação eletromagnética incidente. Deste modo, considerando uma onda eletromagnética incidente, cujo campo elétrico é dado por $\vec{E} = \vec{E}_o \cos(\omega_o t)$, o momento de dipolo induzido \vec{P} no sistema pela radiação é dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (3.15)$$

onde α é o tensor polarizabilidade. Devido ao fato da polarizabilidade ser uma função das posições instantâneas dos átomos nas moléculas ou cristais, esta pode ser expandida

em termos das coordenadas normais de vibração do sistema (Q_k), i. e.

$$\alpha = \alpha_o + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_o Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_o Q_k Q_l + \dots \quad (3.16)$$

Supondo uma vibração harmônica da forma

$$Q_k = Q_{ko} \cos(\omega_k t + \gamma_k), \quad (3.17)$$

tem-se em primeira ordem de aproximação, que o momento de dipolo será

$$\vec{P} = \alpha_o \vec{E}_o \cos(\omega_o t) + \sum_k \alpha'_k \vec{E}_o Q_{ko} \cos(\omega_o t) \cos(\omega_k t + \gamma_k), \quad (3.18)$$

onde

$$\alpha'_k = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_o. \quad (3.19)$$

O tensor α'_k dado na Eq. 3.19 é conhecido como tensor Raman correspondente ao modo k . Usando relações de trigonometria, obtemos o momento de dipolo oscilante como sendo

$$\begin{aligned} \vec{P} = & (\alpha)_o \vec{E}_o \cos(\omega_o t) + \frac{1}{2} \alpha'_k \vec{E}_o Q_{ko} [\cos(\omega_o - \omega_k)t - \gamma_k] \\ & + \frac{1}{2} \alpha'_k \vec{E}_o Q_{ko} [\cos(\omega_o + \omega_k)t + \gamma_k]. \end{aligned} \quad (3.20)$$

A equação 3.20 prediz corretamente as principais características do efeito Raman. O primeiro termo dessa equação representa a componente da luz espalhada que tem a mesma freqüência do campo excitante e que corresponde ao espalhamento Rayleigh. Nos outros termos, os tensores Raman correspondentes aos modos normais de vibração do sistema (α'_k) dão lugar às componentes da luz espalhada com freqüências $(\omega_o + \omega_k)$ e $(\omega_o - \omega_k)$, conhecidas com bandas Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Além disto, podemos notar que o espalhamento Raman só será permitido se a derivada da polarizabilidade na posição de equilíbrio, i. e., o tensor Raman não seja nulo.

A equação (3.15) prediz que a polarização terá a mesma direção relativa a um conjunto de eixos coordenados fixados, como o campo elétrico. A polarizabilidade é um tensor, e a dependência angular dos espalhamentos Rayleigh e Raman, bem como a polarização da luz espalhada, são conseqüências das propriedades do tensor α ¹.

A relação entre \vec{P} e \vec{E} é dada por:

¹Para um maior esclarecimento sobre tensores e em especial, o tensor polarização, consulte referências dadas no final deste trabalho, como por exemplo (70).

$$\begin{aligned}
P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z, \\
P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \\
P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z,
\end{aligned} \tag{3.21}$$

onde os α_{ij} são os componentes do tensor polarizabilidade. As equações (3.21) podem ser escritas na forma matricial, tal como:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \tag{3.22}$$

E a energia espalhada por unidade de tempo é dada por

$$I = \frac{2\overline{\dot{P}^2}}{3c^2}. \tag{3.23}$$

Ainda que a descrição clássica prediz corretamente as principais características do espalhamento Raman, este modelo falha ao descrever as intensidades individuais das bandas Stokes e anti-Stokes.

3.2.3 A descrição quântica

A teoria semi-clássica da dispersão elaborada por Placzek é adequada para a descrição do efeito Raman, no caso em que a frequência da radiação incidente seja bem diferente que as frequências das correspondentes transições vibracionais e eletrônicas. De acordo com esta teoria, a intensidade da luz espalhada (I_e) polarizada na direção \vec{e}_e no ângulo sólido $d\Omega$ é dada por

$$I_e = 4\pi^2 a^2 I_i \bar{\nu}_s^4 |\vec{e}_i \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{e}_e| d\Omega, \tag{3.24}$$

onde $a \sim 1/137$, $\bar{\nu}_s$ é o número de onda da luz espalhada, enquanto que I_i e \vec{e}_i são a intensidade e a polarização da luz incidente, respectivamente. A partir desta equação podemos concluir que o conhecimento do tensor de espalhamento $\vec{\alpha}$ é determinante para descrever as intensidades das bandas Raman.

Por outro lado, o momento de dipolo associado com a transição entre dois estados, a e b (\vec{R}_{ab}), quando a molécula é perturbada por um campo eletromagnético de frequência ω_o , é uma quantidade que tem as propriedades necessárias para descrever o efeito Raman,

e é dado por:

$$\begin{aligned}
|\vec{R}_{ab}| &= 2\langle a|\vec{R}|b\rangle \cos(\omega_{ab}t) + \\
&+ \sum_j \left| \frac{\omega_{aj}}{\omega_{aj} + \omega_o} - \frac{\omega_{jb}}{\omega_{jb} - \omega_o} \right| \langle a|\vec{R}|j\rangle \langle j|\vec{R}|b\rangle \frac{\vec{E}^o}{\hbar\omega_o} \sin((\omega_o + \omega_{ab})t) \\
&+ \sum_j \left| \frac{\omega_{bj}}{\omega_{bj} + \omega_o} - \frac{\omega_{ja}}{\omega_{ja} - \omega_o} \right| \langle a|\vec{R}|j\rangle \langle j|\vec{R}|b\rangle \frac{\vec{E}^o}{\hbar\omega_o} \sin((\omega_o - \omega_{ab})t)
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Na equação (3.25), \vec{E}^o é a intensidade do campo eletromagnético incidente e ω_o sua frequência. A quantidade $\langle a|\vec{R}|j\rangle$ é um elemento de matriz de $\vec{R} = e(x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k})$ entre os vários autoestados da molécula.

$$\langle a|\vec{R}|j\rangle = \vec{i} \int u_a^* x u_j dv + \vec{j} \int u_a^* y u_j dv + \vec{k} \int u_a^* z u_j dv. \tag{3.26}$$

Os valores ω_{aj} , ω_{ab} e ω_{jb} são as frequências da transição entre os estados dados pelas letras subscritas. Supondo-se que o estado a se encontre no estado fundamental da molécula e b é um estado vibracional. Então, entende-se que $|\vec{R}_{ab}|$ contém componentes de frequência nos termos seno que são a soma e diferença da frequência perturbada e frequência vibracional molecular, que é necessário para ocorrer o efeito Raman. Como a soma é sobre j , todos os estados vibracionais, rotacionais e eletrônicos da molécula contribuem para \vec{R}_{ab} .

A energia irradiada por segundo por um sistema, colocado em um campo eletromagnético, em uma transição Raman é dada por

$$I = \frac{64\pi^4(\nu \pm \nu_{ab})^4}{3c^3} |\vec{R}_{ab}|^2 \tag{3.27}$$

Considere agora um termo semelhante a $\langle a|\vec{R}|j\rangle \langle j|\vec{R}|b\rangle \cdot \vec{E}^o = \vec{X}$, na equação (3.25). Seja também $\langle a|\vec{R}|j\rangle = \vec{a}$ e $\langle j|\vec{R}|b\rangle = \vec{b}$. Vamos agora calcular a componente de \vec{X} . Fazendo o produto escalar, temos:

$$\vec{X} = (b_x E_x^o + b_y E_y^o + b_z E_z^o) \vec{a} \tag{3.28}$$

Tomando as componentes de \vec{X} , encontramos então:

$$\begin{aligned}
X_x &= b_x E_x^o a_x + b_y E_y^o a_x + b_z E_z^o a_x = a_x b_x E_x^o + a_x b_y E_y^o + a_x b_z E_z^o \\
X_y &= b_x E_x^o a_y + b_y E_y^o a_y + b_z E_z^o a_y = a_y b_x E_x^o + a_y b_y E_y^o + a_y b_z E_z^o \\
X_z &= b_x E_x^o a_z + b_y E_y^o a_z + b_z E_z^o a_z = a_z b_x E_x^o + a_z b_y E_y^o + a_z b_z E_z^o
\end{aligned} \tag{3.29}$$

e, em notação de matriz temos,

$$\begin{pmatrix} X_x \\ X_y \\ X_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x b_x & a_x b_y & a_x b_z \\ a_y b_x & a_y b_y & a_y b_z \\ a_z b_x & a_z b_y & a_z b_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^o \\ E_y^o \\ E_z^o \end{pmatrix}, \quad (3.30)$$

que tem a forma da equação (3.22).

Na equação (3.25) os dois últimos termos tem a forma da quantidade \vec{X} . $-\vec{R}_{ab}$ é a polarização mecânico quântica. O primeiro termo na equação (3.25) representa a radiação do quanta na frequência da vibração molecular, ω_{ab} , e não tem equivalente na mecânica clássica. A equação (3.30) governa as propriedades do efeito Raman. Para se ver isso, considere o elemento tensor

$$a_x b_y = \int u_a^* x u_j dv \int u_j^* y u_b dv. \quad (3.31)$$

Se algum par dessas integrais é diferente de zero para algum u_j e para algum produto de x , y e z , então o efeito Raman pode ocorrer para alguma transição $a \rightarrow b$. As propriedades de simetria de um sistema determinam se, ou não, os elementos do tensor semelhante a equação (3.31) são nulos. Portanto, se desejarmos saber somente se irá ocorrer ou não uma transição, é desnecessário calcularmos essa integral.

3.3 Montagem Experimental

Nossas medidas de espectroscopia Raman foram feitas em um espectrômetro da Jobin Yvon modelo T64000, Fig. (13), onde a configuração ótica possui como base um duplo subtrativo e um espectógrafo.

O monocromador duplo subtrativo é usado como um filtro ajustável na escala espectral definida pelo mecanismo de varredura e de grades de difração.

Uma radiação policromática entra no primeiro monocromador através da fenda da entrada lateral S_1 e é dispersada pela grade G_1 (observe as fig. 14 e 15).

A fenda de saída do primeiro monocromador (fenda de entrada do segundo monocromador) $S_{i1/2}$ seleciona uma banda espectral entre λ_1 e λ_2 . A grade G_2 no segundo monocromador recombina todas as radiações dispersadas sobre a saída da fenda $S_{i2/3}$, dando novamente uma radiação policromática, mas limitada somente ao intervalo es-

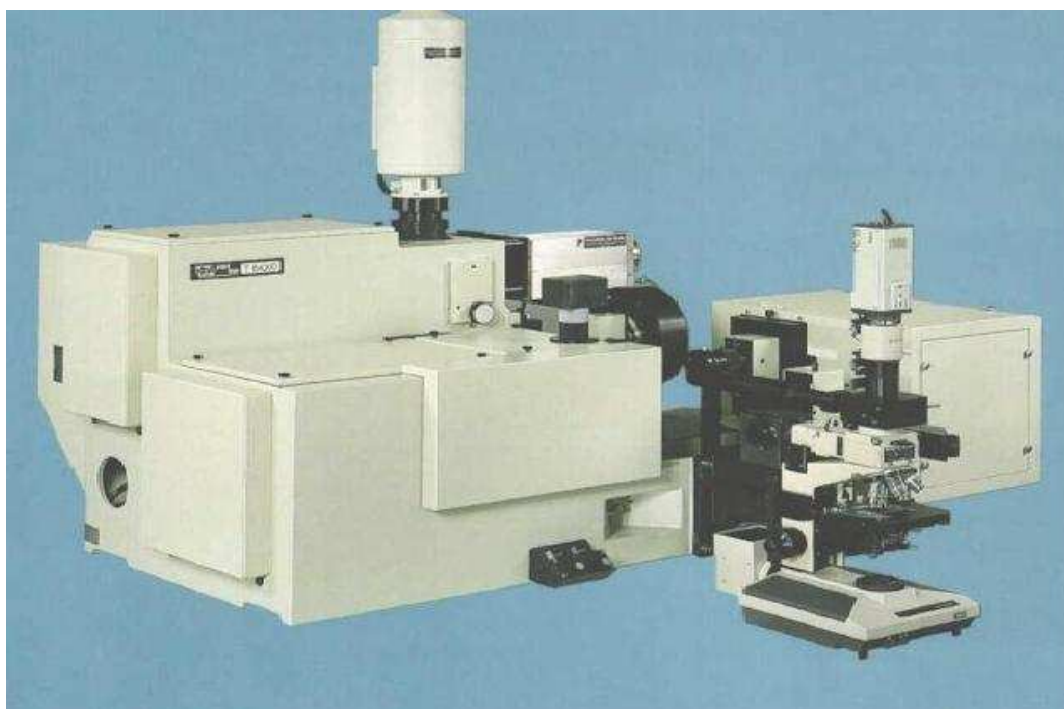


Figura 13: Espectrômetro Triplo T64000 da Tobin Yvon, utilizado neste trabalho.

pectral de comprimento de onda $\lambda_1 - \lambda_2$. Essa radiação policromática selecionada pelo monocromador é dispersada pela grade G_3 do espectrógrafo, e em seguida é detectada em um dispositivo de carga-acoplada (CCD) de 1024 x 512 pixels, com pixels de $26 \times 26 \mu m^2$, o qual é resfriado com nitrogênio líquido.

Utilizamos como fonte de luz um laser de argônio da Coherent Innova 70, e os seguintes equipamentos auxiliares:

- (i) microscópio confocal Olympus, modelo BX40, com uma lente Nycon 20X/0,35;
- (ii) um sistema de refrigeração Dispex da *Air products and Chemicals inc.*, modelo 0-10000HR, para as medidas a baixa temperatura;
- (iii) um forno de fabricação própria;
- (iv) um controlador de temperatura da Eurotherm modelo 2416, para as medidas a alta temperatura;
- (v) transformador variador de voltagem tipo ATV-215-H; e
- (vi) multímetro digital.

As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura de 10 a 740 K. Utilizamos as linhas de laser de 514 e 488 nm com uma potência de 0,300 watts e 16,7 Amperes. A fenda no espectrômetro tinha uma abertura de $200 \mu m$. Os dados foram arquivados em um computador acoplado ao espectrômetro, e em seguida transferidos para um outro computador de trabalho onde foram analisados com a ajuda de *softwares* adequados.

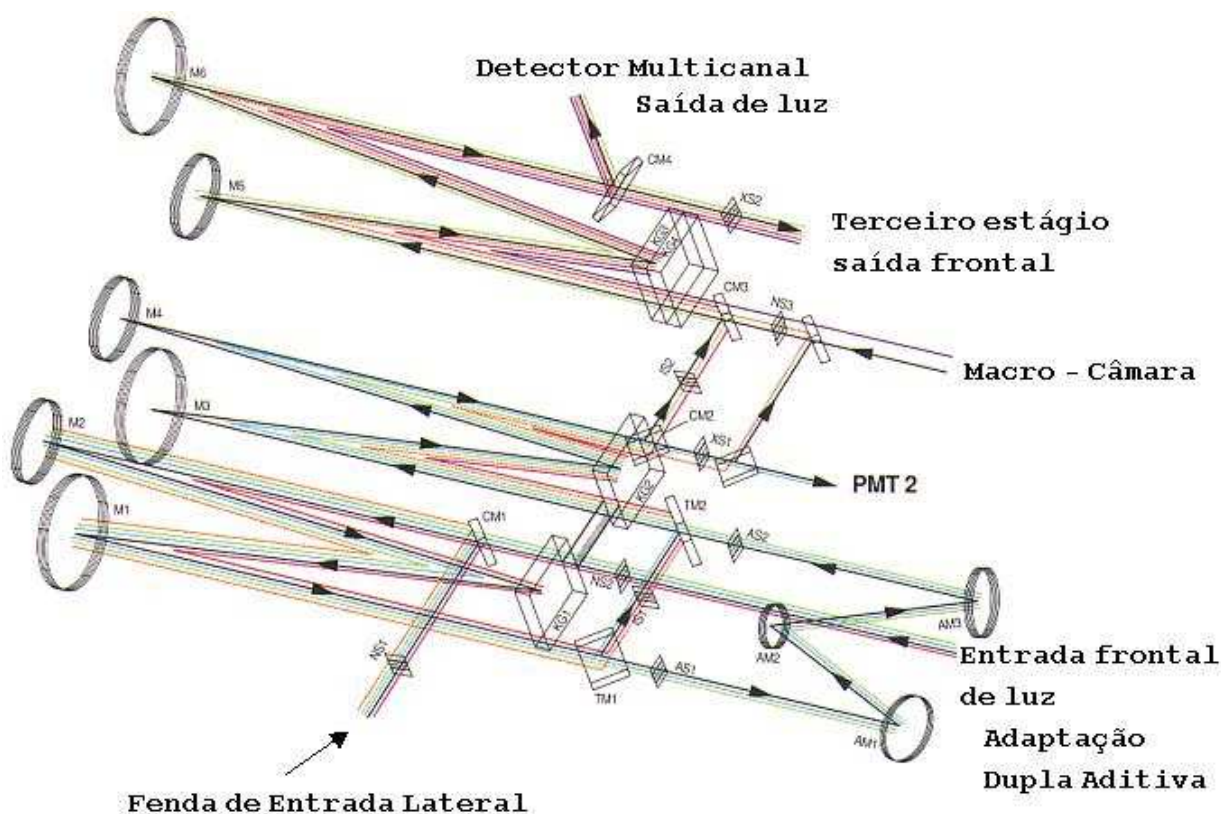


Figura 14: Diagrama óptico do espectrômetro Raman.

Estes dados foram tratados e analisados através dos programas Microcal Origin na versão 7.5 e PeakFit na versão 4.11, sendo determinadas as frequências, intensidades e as larguras de linha das bandas.

3.4 Correlações Angulares Perturbadas

Em um núcleo radiativo, a probabilidade de emissão de um fóton depende em geral do ângulo entre o eixo nuclear de quantização do spin e a direção de emissão. Sob circunstâncias ordinárias, a radiação total de uma amostra radioativa é isotrópica, devido a que os núcleos estão distribuídos no espaço de forma aleatória. Um espectro de radiação anisotrópico pode ser observado só para um conjunto de núcleos com algum tipo de alinhamento. Uma forma de alinhar os núcleos consiste em submeter a amostra radioativa a um forte campo magnético ou a um gradiente de campo elétrico, a temperaturas muito baixas, para medir a distribuição angular da radiação emitida com relação à direção do campo aplicado. Outro método, objeto da presente seção, consiste em selecionar só aqueles núcleos cujos spins se orientem com uma direção preferencial. Neste caso, os núcleos podem decair através da emissão de duas radiações sucessivas, R_1 e R_2 .

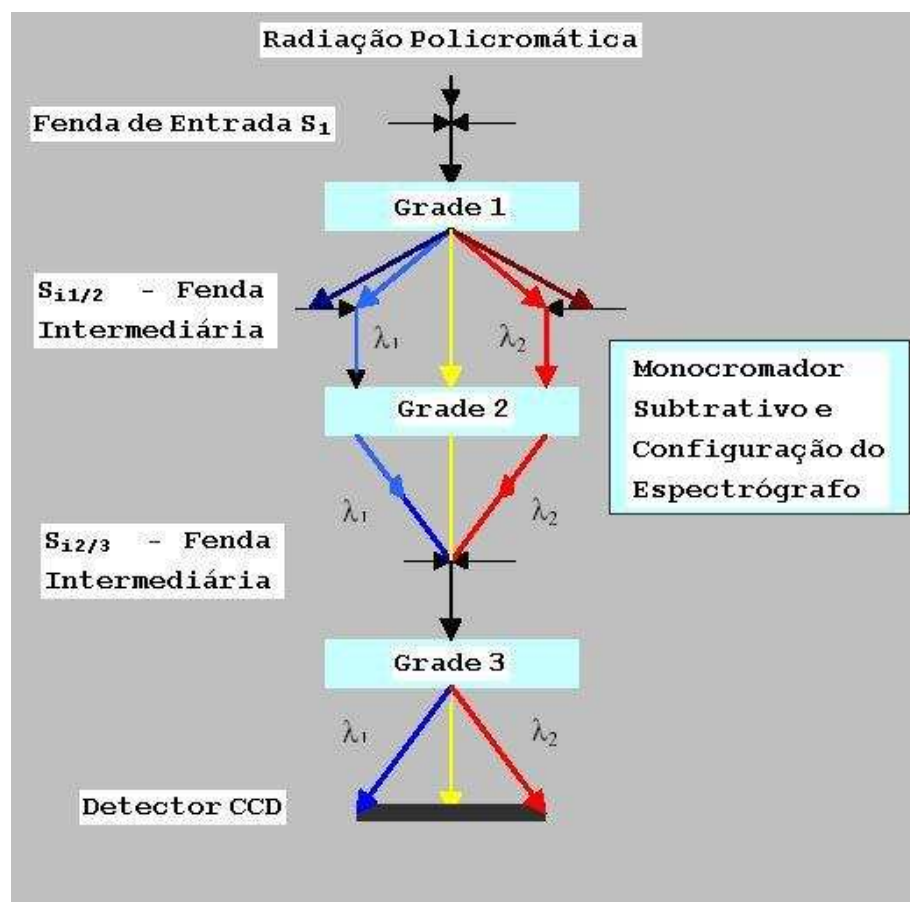


Figura 15: Esquema da função do duplo subtrativo monocromador e espectrógrafo.

A medição de R_1 numa direção \vec{k}_1 seleciona o conjunto de núcleos que tem uma certa distribuição anisotrópica de orientação de spins. A distribuição angular da segunda radiação, R_2 mostra então a “correlação angular” com relação à \vec{k}_1 . A probabilidade de, dada uma emissão inicial R_1 na direção \vec{k}_1 , a segunda radiação R_2 seja emitida na direção \vec{k}_2 é conhecida como a função de correlação angular. A intensidade da radiação R_2 detectada sob estas direções será proporcional a esta probabilidade. A técnica conhecida como Correlações Angulares Perturbadas (PAC), consiste num arranjo experimental capaz de medir a função de correlação angular. Na Figura 16 pode-se ver um diagrama de decaimento de um núcleo radioativo tal que o spin dos estados inicial e final são zero, uma vez que o do estado intermediário é 1. Também se mostra que os estados m associados com o spin do nível intermediário e as transições possíveis permitidas pelas regras de seleção. Durante o processo de decaimento, a detecção do primeiro raio gama seleciona um núcleo cuja orientação de spin é tal que este emite na direção \vec{k}_1 . Esta emissão leva o núcleo ao estado nuclear intermediário povoando alguns dos sub-estados m . A existência de um campo extranuclear determina transições entre os sub-estados m durante a vida média do estado intermediário. Como conseqüência, a segunda emissão se realiza, neste caso, numa

direção distinta daquela que teria no caso de campo extranuclear nulo. A este processo de acoplamento entre os campos extranucleares e os momentos elétricos e magnéticos se chama “interação hiperfina”. A interação hiperfina modifica, então, a forma da função de correlação angular.

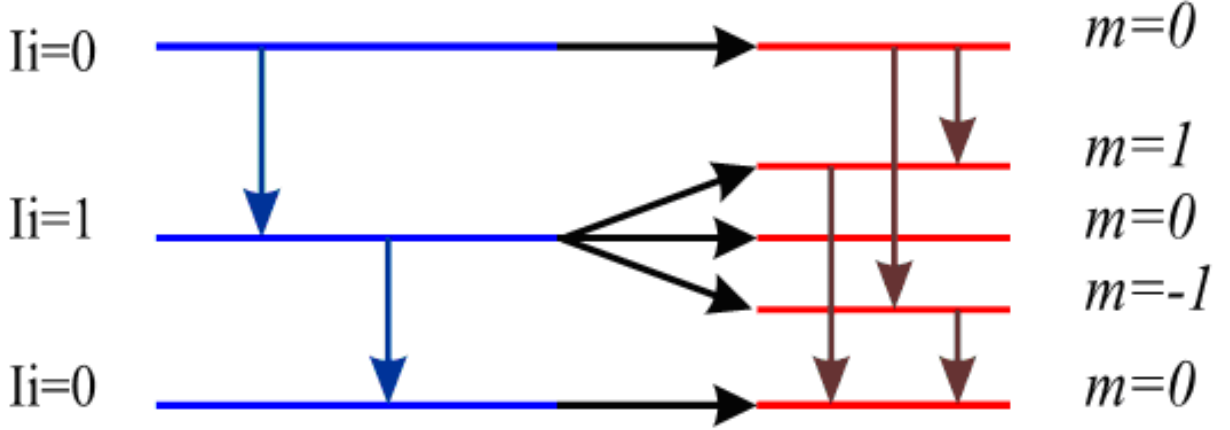


Figura 16: Diagrama das transições de spin de um núcleo com spin $S_i=S_f=0$ permitidas pelas regras de seleção.

Realizando uma expansão multipolar do potencial coulombiano, o Hamiltoniano que representa a interação entre os momentos multipolares nucleares com o potencial produzido por uma distribuição de carga é dado por:

$$\hat{H} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \hat{T}_l^m \hat{V}_l^m = ze\Phi + \vec{p} \cdot \vec{E} + e\hat{T} \otimes \hat{V} + \dots, \quad (3.32)$$

onde o termo com $l=0$, $ze\Phi$, corresponde à interação coulombiana, a qual desloca os níveis de energia, mas não contribui para o desdobramento hiperfino. A segunda contribuição, $\vec{p} \cdot \vec{E}$, também não contribui, já que \vec{p} deve ser nulo por conservação de paridade dos estados nucleares. Em geral, os termos com l ímpar não contribuem, pois os \hat{T}_l^m são nulos. Só o termo $l=2$ (termo quadrupolar) contribuirá significativamente, já que o termo seguinte ($l=4$) tem uma energia de 10^{-8} vezes menor. As componentes esféricas do tensor gradiente de campo elétrico (EFG) podem ser expressas num sistema de coordenadas cartesiano arbitrário. Dado que o tensor de gradiente de campo elétrico é simétrico, pode ser diagonalizado. Além disto, as componentes do EFG satisfazem a equação de Laplace:

$$V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0. \quad (3.33)$$

Se define o parâmetro de assimetria como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (3.34)$$

e os eixos principais do tensor se escolhem de tal forma que:

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|. \quad (3.35)$$

Esta escolha é arbitrária e não afeta a forma do fator de perturbação que na continuação se mostrará. No entanto, para esta escolha se verifica a relação $0 \leq \eta \leq 1$, que permite interpretar os valores do parâmetro de assimetria facilmente. Desta maneira, o tensor gradiente de campo elétrico é definido só por duas quantidades independentes, V_{zz} e η .

Nas amostras policristalinas, como as que são usadas no presente trabalho, a distribuição dos spins nucleares é isotrópica, de modo que a função de correlação observada depende só do ângulo θ entre \vec{k}_1 e \vec{k}_2 , isto é, não depende da orientação dos detectores com relação à amostra. A função de correlação para amostras deste tipo é dada por

$$W(\theta, t) = e^{-\lambda t} \sum_{k=par} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta). \quad (3.36)$$

Nesta equação, λ representa a vida média do estado intermediário, $A_{\vec{k}_1}(\gamma_1)$ e $A_{\vec{k}_2}(\gamma_2)$ se denominam coeficientes de correlação e orientação e dependem, respectivamente, das propriedades do primeiro e segundo raios gamma da cascata radioativa e dos spins dos estados nucleares inicial, intermediário e final, e não dependem dos campos externos. Chamaremos coeficiente de anisotropia $A_{k_1 k_2} = A_{\vec{k}_1}(\gamma_1) A_{\vec{k}_2}(\gamma_2)$, normalizado de maneira tal que $A_{00} = 1$. $G_{kk}(t)$ é o fator de perturbação que contém a informação do hamiltoniano de interação entre os campos externos e dos momentos elétricos e/ou magnéticos do estado nuclear intermediário. Por último, os termos $P_k(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre avaliados segundo o ângulo entre \vec{k}_1 e \vec{k}_2 .

Para o caso particular de um nível nuclear de spin $I=5/2$, como é o caso da sonda PAC ^{181}Ta , usada para a determinação da função de correlação dos compostos medidos neste trabalho, o fator de perturbação possui a seguinte expressão:

$$G_{kk}(t) = \sigma_0(\eta) + \sum_{n=1}^3 \sigma_{kn}(\eta) \cos(\omega_n(\omega_Q, \eta)t) e^{-\delta \omega_n(\omega_Q, \eta)t}, \quad (3.37)$$

onde δ leva em consideração as imperfeições de rede cristalina e ω_Q é a chamada frequência de interação quadrupolar:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4\hbar I(2I-1)}. \quad (3.38)$$

Para medir as interações hiperfinas, foi usado um espectrômetro de correlações angu-

lares perturbadas (PAC). A amostra preparada foi encapsulada em um tubo de quartzo e então irradiada com um fluxo de nêutrons térmicos em torno de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ por 7 horas, a aproximadamente 350 K, para produzir o núcleo sonda por meio da reação nuclear $^{180}\text{Hf} + \text{n} \rightarrow ^{181}\text{Hf}^* + \beta \rightarrow ^{181}\text{Ta}$. A interação hiperfina foi medida através da cascata radioativa 0,482 MeV do estado de spin 5/2 do ^{181}Ta cujo momento quadrupolar nuclear é $Q = 2,5 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ (71). A atividade da amostra irradiada foi em torno de 300 μCi e a concentração de impurezas resultante produzida pela irradiação de nêutrons foi no nível de ppm. O espectro de coincidências foi obtido com dois detectores-CsF espectrômetro PAC que têm um tempo de resolução de cerca de 0,7 ns para as energias do ^{181}Ta . Para medir esses espectros como uma função da temperatura, a amostra foi aquecida *in situ* em um forno com estabilidade térmica menor que 1 K. Esses espectros, à temperaturas selecionadas, foram obtidos depois de um tempo de acumulação de cerca de um dia. Desses dados, o espectro que mostra a precessão spin nuclear no tempo foi ajustado com uma função de oscilador amortecido com os seguinte parâmetros hiperfinos: a frequência quadrupolar $\omega_Q = eQV_{ZZ}/[4I(2I - 1)]\hbar$, o parâmetro de assimetria $\eta = [V_{XX} - V_{YY}]/V_{ZZ}$ e a largura de linha $\delta\omega_Q$ que descreve as imperfeições da rede (71).

3.5 Crescimento dos cerâmicos

3.5.1 O sistema $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

As amostras cerâmicas policristalinas $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, com $x = 0,56, 0,60$ e $0,70$, foram preparadas pelo Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pelo método de reação de estado sólido convencional (mistura de óxidos), PbO (Litargo, 99,9%), Nb_2O_5 (Aldrich, 99,5 %) e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99+%). Os reagentes foram pesados na estequiometria desejada e homogeneizados em um moinho rotatório em um frasco de polietileno contendo bolas de zircônia por três horas, usando álcool isopropílico como solvente. Depois, o pó obtido foi então calcinado a diferentes temperaturas entre 600 e 1240°C por duas horas. Após secagem em estufa ($\cong 80^\circ\text{C}$), o pó foi passado em almofariz e peneirado (60 MESH). O pó foi calcinado em cadinho de alumina com tampa, a 1240°C, por 1h. O material calcinado foi, então, novamente passado em almofariz e peneirado.

A figura 17 mostra o padrão XRD para pós calcinados por duas horas entre 600°C e 1200°. É observado que as fases intermediárias (3)- $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ (P_3N_4), (4)- BaNb_2O_6 e (5)- $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (B_4N_5) são formadas entre 600 e 800 °C. Em 800°C uma contínua reação

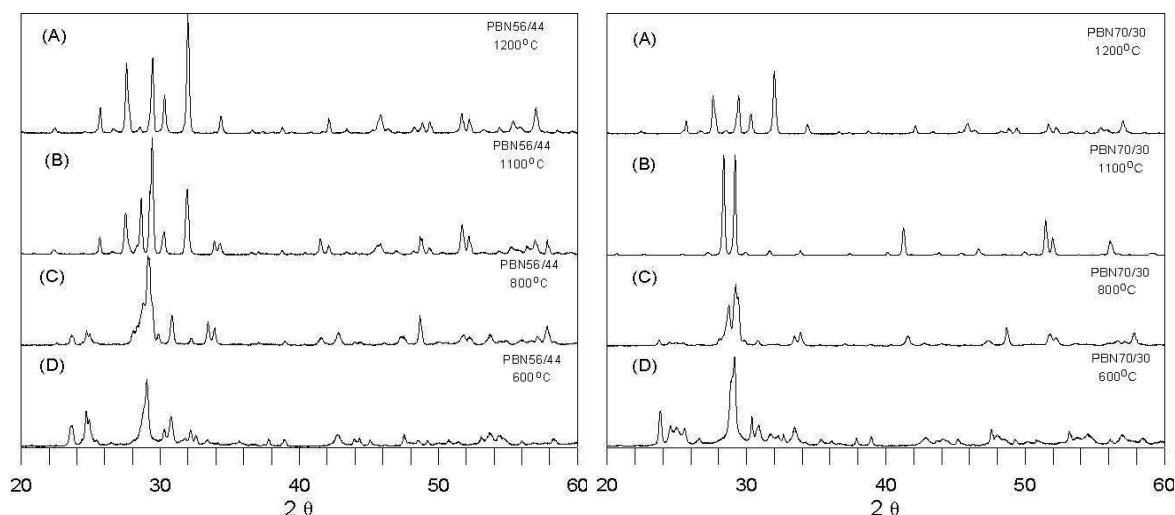


Figura 17: Padrão de difração de raio x do PBN 56 e PBN 70 em função da temperatura de calcinação.

de Nb_2O_5 atinge quase por completa formação de PBN (54).

Por prensagem uniaxial ($\cong 20$ MPa) e isostática ($\cong 110$ Mpa) a frio, obteve-se compacto a verde na forma de disco. A sinterização da amostra foi realizada na temperatura de 1300°C , por 3h. Fez-se controle da atmosfera, a fim de evitar a perda excessiva de PbO.

A análise de fases e de parâmetros de rede (refinados pelo método dos mínimos quadrados) foi obtida a partir dos espectros de difração de raios-X com 2θ entre 20° e 60° , radiação $\text{CuK}\alpha$, à temperatura ambiente. A densidade da amostra foi obtida pelo método de empuxo, utilizando-se água destilada, à temperatura ambiente.

A figura 18 representa a dependência da constante dielétrica com a temperatura para a composição de PBN60, medida a diferentes frequências. O comportamento das curvas é típico de transições de fase difusas, e também é observado em monocristais dessa composição (46).

A anomalia da constante dielétrica do PBN60 na região abaixo de 100°C (figura 18), poderia ser originada numa transição de uma porção da fase ortorrômbica para a fase tetragonal, previsto para composições onde as duas fases coexistem e já verificada em monocristais de PBN com composição no contorno de fase morfotrópico (46).

Tabela 2: Propriedades do PBN

Composição	T_c ($^\circ\text{C}$)	$K(20^\circ\text{C})$	K_{max}
PBN60	275	2300	4170
$\text{Pb}_{0,60}\text{Ba}_{0,40}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (cerâmica)	260-290	1600-1190	8000
$\text{Pb}_{0,60}\text{Ba}_{0,42}\text{Nb}_{1,99}\text{O}_6$ (monocristal)	352	1600	-

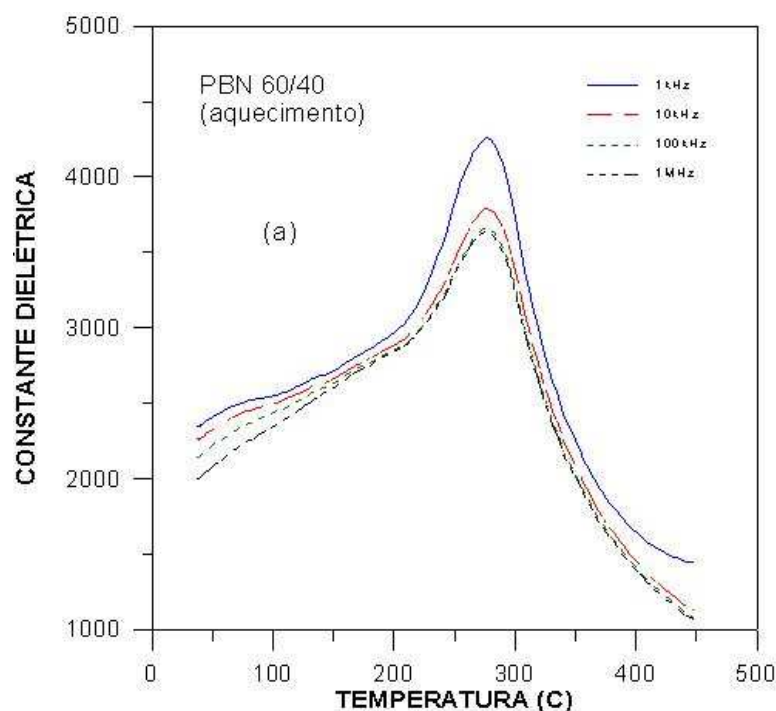


Figura 18: Constante dielétrica relativa em função da temperatura, em diferentes frequências para o PBN60.

A tabela 2 (72) resume algumas das características dielétricas obtidas a partir das curvas da figura 18. A figura 19 apresenta o fluxograma da preparação da composição de PBN60 preparada com o precursor $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

A figura 20 mostra o espectro Raman dos óxidos precursores usados no processo de pós cerâmicos, assim como na construção do espectro que é a soma deles. Para o PbO e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ as linhas Raman estão localizadas principalmente na região de baixa frequência, abaixo de 400 cm^{-1} . Para o Nb_2O_5 , o espectro Raman apresenta linhas numa ampla região espectral. De acordo com Lanciotti *et al* (45), a linha em torno de 1000 cm^{-1} , que está presente somente no espectro do Nb_2O_5 , pode ser usada como uma boa prova do sucesso da reação de transformação.

3.5.2 O sistema $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{SrNb}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_9$

A amostra policristalina de $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{SrNb}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_9$ com $x = 0,25$ foi preparada por meio da reação estado-sólido convencional de Bi_2O_3 (cerâmico, 99,9% puro), TeO_2 (cerâmico, 99% puro), SrCO_3 (cerâmico, 99,5% puro), Nb_2O_5 (Fluka, 99,9% puro) e HfO_2 (Fluka, 99,8% puro). Todos os reagentes foram homogeneizados em um pilão de ágata, em proporções estequiométricas (20% de excesso molar de TeO_2 foi adicionado) para obter 3 gramas do composto. A reação exigiu vários tratamentos cumulativos para obter a

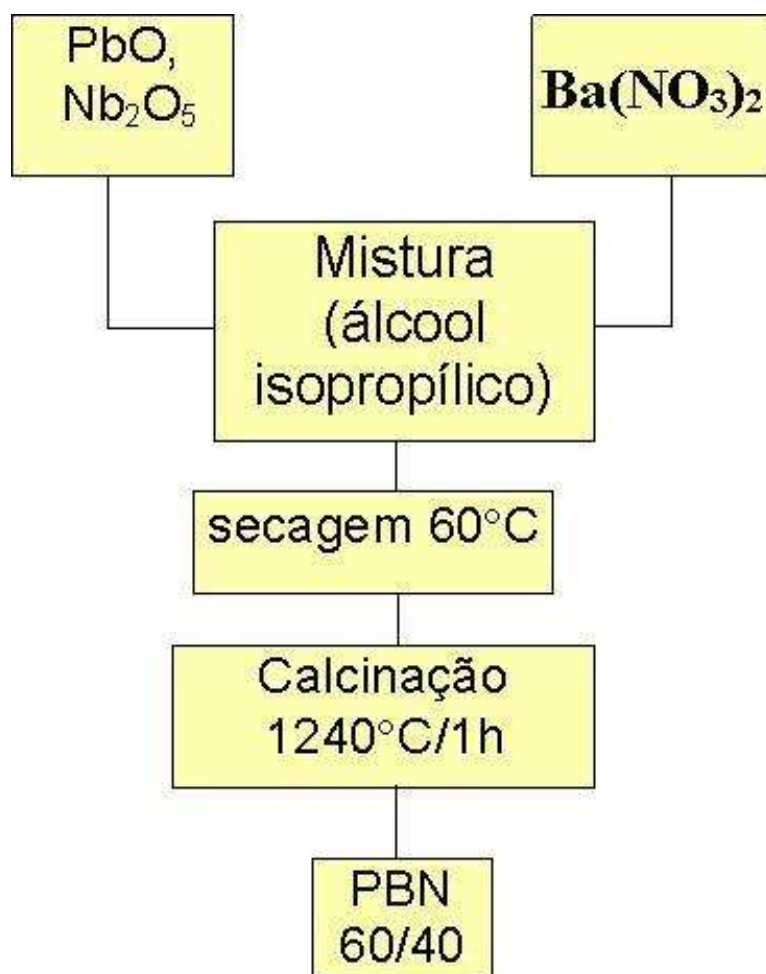


Figura 19: Fluxograma de preparação da composição PBN60, preparada com o precursor Ba(NO₃)₂.

fase Aurivillius. Assim, a seqüência de aquecimento foi 20 horas a 600, 700, 800 e 850°. Depois de cada passo sucessivo, foi realizado homogeneização manual e caracterização por difração no pó (XRD) à temperatura ambiente. Um difratômetro Bruker D8 Advance foi utilizado para obter os padrões XRD, com uma razão de varredura de $0,04^\circ(2\theta)s^{-1}$ por 5° a $60^\circ(2\theta)$, usando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A figura 21 mostra o padrão XRD da monofase do Bi_{1,75}Te_{0,25}SrNb_{1,75}Hf_{0,25}O₉ à temperatura ambiente (73). O difratograma foi analisado através do programa Fullprof usando o método de “pattern matching”. O resultado dessa análise nos permitiu verificar que a amostra possui a estrutura do tipo Aurivillius pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$ sem evidências de resíduos de outras fases.

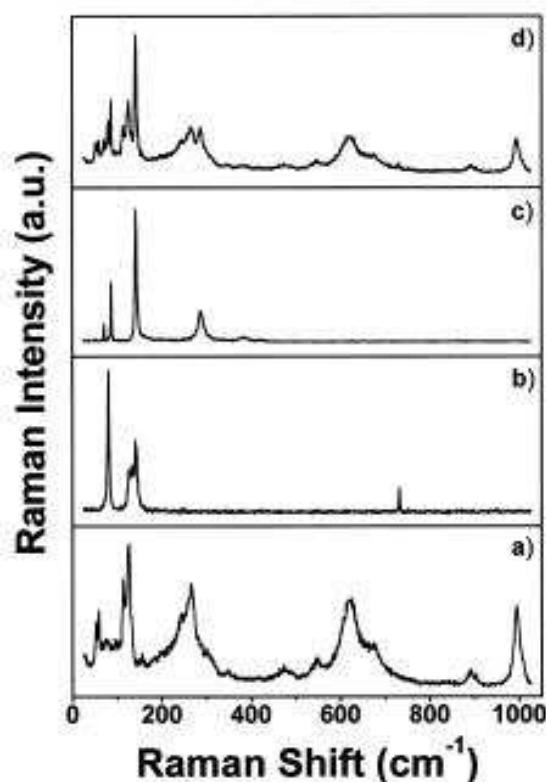


Figura 20: Espectro Raman (a) Nb_2O_5 , (b) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, (c) PbO e (d) a soma dos espectros de (a), (b) e (c).

3.6 O espectro reduzido

Tanto para as amostras de PBN, estudadas no capítulo 5, como para a amostra de Aurivillius, existe na região de baixa frequência uma inclinação dos modos Raman que são afetados na maioria, porque a dispersão na zona de Brillouin usualmente reduz a frequência dos fônons ao longo dos ramos óticos. Até um fraco efeito na quebra da regra de seleção pode resultar em contribuições significativas às intensidades dos modos iniciais porque a densidade de estados dos fônons nos pontos especiais da zona de Brillouin é consideravelmente mais alta que no centro da zona.

Em uma rede cristalina, cada átomo ou íon está submetido a um conjunto de forças atrativas e repulsivas que se anulam nas posições de equilíbrio em torno das quais estão confinados. Essas forças são exercidas sobre cada átomo por todos os átomos restantes que constituem o cristal, qualquer que seja a distância. Na prática para se estudar a dinâmica de rede, considera-se apenas as interações de determinado átomo com os átomos restantes situados a distâncias menores que um dado valor. Devido à energia cinética dos átomos, estes se movem em torno de suas posições de equilíbrio até que, como consequência, as forças a qual eles estão submetidos alcançam as posições de retorno e aproximam-se

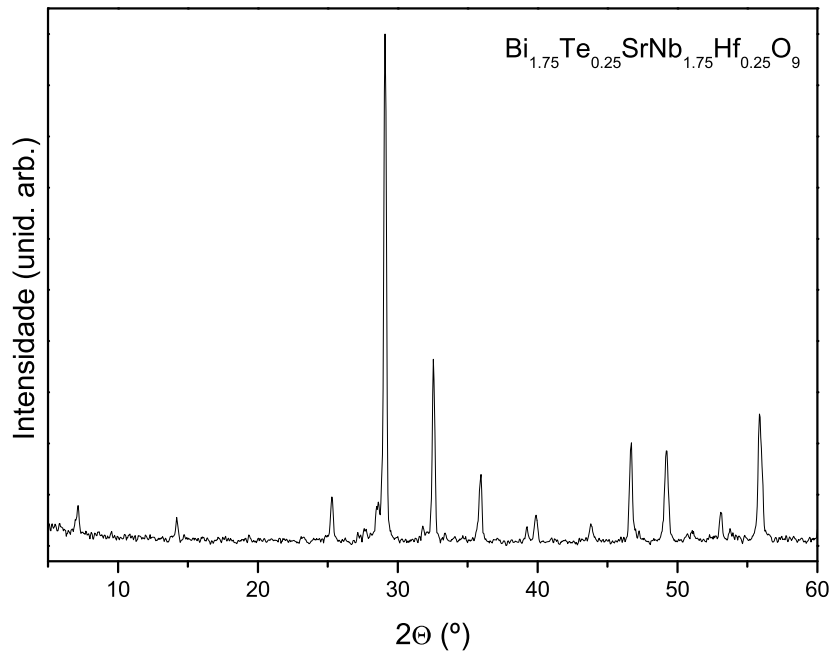


Figura 21: Padrão de difração de raio x do $\text{Bi}_{1,75}\text{Te}_{0,25}\text{SrNb}_{1,75}\text{Hf}_{0,25}\text{O}_9$ na fase de Aurivilios a temperatura ambiente.

do ponto de equilíbrio. Quando se fornece energia ao cristal, seja ela mediante luz de frequência adequada para ser absorvida, ou mediante calor, os átomos aumentam sua energia cinética, e portanto, sua capacidade para deixar as suas posições de equilíbrio contra as forças que os ligam a elas. Pode até ocorrer o caso em que eles abandonem definitivamente a posição de equilíbrio, gerando assim uma mudança de fase.

Utilizando o fato de que os átomos não se afastam muito de suas posições de equilíbrio, designaremos por u_α^l a componente $\alpha = x, y, z$ do vetor \vec{u}^l que denota o deslocamento do l -ésimo átomo de sua posição de equilíbrio. A energia cinética do cristal será:

$$T = \sum_l \frac{1}{2} m^l (\dot{u}_\alpha^l)^2 = \sum_l \frac{1}{2m^l} (p_\alpha^l)^2, \quad (3.39)$$

onde m^l se refere a massa do l -ésimo átomo, e o ponto a derivada temporal, \dot{u}_α^l é a velocidade do l -ésimo átomo. Para obtermos uma expressão para a energia potencial,

recorremos a série de potências de Taylor em torno das posições de equilíbrio.

$$\phi = \phi_o + \sum_l \left[\frac{\partial \phi}{\partial u_\alpha^l} \right]_{u_\alpha^l=0} u_\alpha^l + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'}} \right]_{u_\alpha^l=u_\beta^{l'}=0} u_\alpha^l u_\beta^{l'} + \text{termos de ordem superiores.} \quad (3.40)$$

Na aproximação harmônica de pequenas oscilações, os termos de ordem superiores são desprezados, α_o é uma constante que pode ser desprezada. O primeiro somatório indica a soma de todas as forças nas posições de equilíbrio e é, portanto, nulo. O terceiro termo (“constante de força”) expressa a força que é exercida sobre o átomo l quando outro átomo l' se desloca infinitesimalmente de sua posição de equilíbrio. Expressaremos esse termo por:

$$\phi_{\alpha\beta}^{ll'} = \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'}} \right]_{u_\alpha^l=u_\beta^{l'}=0}. \quad (3.41)$$

O Hamiltoniano do cristal será:

$$H = \frac{1}{2} \left[\sum_l \frac{1}{m^l} (p_\alpha^l)^2 + \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{ll'} u_\alpha^l u_\beta^{l'} \right]. \quad (3.42)$$

Definiremos agora novas coordenadas, chamadas de coordenadas normais, a fim de que o somatório, tanto da energia cinética como potencial, dependa apenas de uma destas coordenadas. Da mesma forma que as coordenadas anteriores tinham um vetor \vec{u}^l e um escalar α , as novas coordenadas q , que são combinações lineares das anteriores, têm um vetor e um escalar: $q(\vec{k}, j)$.

O Hamiltoniano nas coordenadas normais tem agora a forma:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}j} \left[|p(\vec{k}, j)|^2 + \omega^2(\vec{k}, j) |q(\vec{k}, j)|^2 \right], \quad (3.43)$$

onde o termo $\omega^2(\vec{k}, j)$, que desempenha o papel da constante de força $\phi_{\alpha\beta}^{ll'}$, são as frequências de vibração do próprio sistema. Essas frequências podem ser classificadas convenientemente de acordo com os índices \vec{k} e j . \vec{k} é definido como um vetor de onda, que depende da diferença de fase entre um ponto da rede e seus vizinhos. Ele descreve o deslocamento das componentes do cristal em cada modo normal de vibração.

Tendo a imagem dos modos normais de vibração como ondas planas que se propagam pela rede, os vetores próprios desempenham o papel de vetores de polarização da onda

plana. Em cristais com alta simetria e em determinadas direções de propagação, os vetores de polarização de modos com $j = 1, 2, 3$ estão orientados na direção de propagação (modo longitudinal) e nas direções ortogonais (modos transversais). Como se trata de ondas de frequências acústicas se emprega a denominação de longitudinal acústico, LA, e transversal acústico, TA.

A energia de vibração da rede é quantizada e um quantum de energia de vibração denomina-se fônon, por analogia com o fóton de uma onda eletromagnética (74). As ondas elásticas nos cristais são constituídas por fônons e as vibrações térmicas nos cristais produzem fônons termicamente excitados. As vibrações internas se propagam pelo cristal conforme determinadas relações de fase entre cada célula e suas vizinhas. Esses novos fônons dão lugar ao deslocamento dos centros de massa das células. Suas frequências correspondem a zona ótica do espectro eletromagnético e recebem o nome de fônons óticos transversais TO e longitudinais LO, em forma análoga aos TA e LA. Em geral, para um cristal cuja célula primitiva é constituída por N átomos, teremos $3N - 3$ graus internos de liberdade que correspondem a $3N - 3$ modos óticos. Os três graus de liberdade restantes correspondem as translações da célula primitiva que correspondem aos três modos acústicos.

Em cristais moleculares, os modos óticos podem ser classificados, em geral, em modos internos que dependem das forças intermoleculares e correspondem às vibrações de uma molécula isolada e externos, o da rede, que correspondem às translações e rotações da moléculas e da célula. O modos externos também dependem das forças intermoleculares e aparecem no espectro na região de menores frequências. Os modos internos aparecem na região do espectro de maiores frequências.

Shuker e Robert (75) estudando as propriedades de sólidos amorfos através de espectroscopia Raman, desenvolveram um trabalho para compreenderem melhor as formas das bandas. O trabalho desenvolvido por eles consiste no cálculo da função de correlação dielétrica em vidros, mostrando como a suposição da correlação de curto alcance dos modos normais quebra a regra de seleção do momento e conduz à expressões para a intensidade de espalhamento Raman de primeira ordem em termos das funções densidade de estados e conhecendo-se a amplitude dependente da frequência.

As suposições sobre os modos vibracionais dos vidros são as seguintes: 1) As vibrações são harmônicas, de forma que elas possam ser analisadas como modos normais; 2) as vibrações acoplam à luz pela dependência do deslocamento da polarizabilidade eletrônica do material; e 3) o alcance coerente dos modos normais é curto comparado com os com-

primentos óticos. A suposição do curto alcance coerente produz uma quebra da regra de seleção do vetor de onda e permite o processo de espalhamento de luz ocorrer essencialmente em todos os modos normais do material. Essa é a única suposição que é diferente para os materiais amorfos comparada com os cristais.

A seção de choque do espalhamento espectral é proporcional às componentes do espaço-tempo de Fourier da função de auto-correlação espaço tempo da perturbação espalhada (76). Para a luz espalhada devem ser considerados as variações locais no tensor dielétrico ótico $\epsilon_{\alpha\beta}(\vec{r}, t)$ do meio.

A seção de choque de espalhamento para todos os possíveis experimentos é proporcional às combinações lineares das componentes do espaço-tempo de Fourier das funções de correlação das flutuações dielétricas

$$G_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{r}, t) = \langle \Delta\epsilon_{\alpha\beta}(\vec{r}', t') \Delta\epsilon_{\gamma\delta}(\vec{r}' + \vec{r}, t' + t) \rangle. \quad (3.44)$$

A modulação da constante dielétrica ótica pelas vibrações dos modos normais é considerada expandindo o tensor dielétrico de primeira ordem em deslocamentos atômicos e expressando o deslocamento em termos das coordenadas normais $Q_j(t)$. Tem-se então a forma simples

$$\Delta\epsilon_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial\epsilon_{\alpha\beta}(\vec{r})}{\partial Q_j} Q_j(t). \quad (3.45)$$

As derivadas $\partial\epsilon/\partial Q$ são em geral diferentes de zero, a menos que uma simetria local tal como uma simetria de inversão cause cancelamento das contribuições dos deslocamentos dos átomos vizinhos.

Substituindo a expansão dos modos normais (3.45) na função correlação (3.44), encontramos, então:

$$G_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{r}, t) = \sum_j R_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{r}, j) \langle Q_j(t') Q_j(t' + t) \rangle, \quad (3.46)$$

onde

$$R_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{r}, j) = \left\langle \frac{\partial\epsilon_{\alpha\beta}(\vec{r})}{\partial Q_j} \frac{\partial\epsilon_{\gamma\delta}(\vec{r}' + \vec{r})}{\partial Q_j} \right\rangle. \quad (3.47)$$

Este resultado mostra como o espaço das correlações de tempo é separado para cada modo j . Para derivar a mesma, Shuker e Gammon fizeram uso da dependência estatística das coordenadas normais de diferentes modos. Usando as propriedades do oscilador harmônico,

chegou-se a: (77)

$$\langle Q_j(t')Q_j(t'+t) \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_j} \{n(\omega_j) \exp^{i\omega_j t} + [1 + n(\omega_j)] \exp^{-i\omega_j t}\}, \quad (3.48)$$

onde $n(\omega_j) = [\exp(\hbar\omega_j/kT) - 1]^{-1}$.

A expressão (3.46), junto com (3.47) e (3.48), são completamente geral. Ela é aplicada para qualquer espalhamento vibracional Raman de sólidos cristalinos ou amorfos. A distinção entre cristais e materiais amorfos está no tamanho da região em que a função correlação se estende. As funções correlação espacial das flutuações dielétricas $R(\vec{r}, j)$, essencialmente, refletem as correlações espaciais dos deslocamentos atômicos dos modos normais. Portanto, o alcance da correlação de $R(\vec{r}, j)$ será aquela do modo j . Em um cristal ideal, a dinâmica de rede mostra-nos que, por causa da periodicidade da rede, as vibrações dos modos normais são comparadas com ondas que se estendem até o infinito. De modo correspondente, a função correlação espacial $R(\vec{r}, j)$ terá uma dependência senoidal sobre r com comprimento de onda $\lambda_j = 2\pi/q_j$. O espectro de espalhamento de luz, então, somente mostra frequências ω_j se o modo j tem um vetor de onda \vec{q}_j igual ao vetor espalhado \vec{q} . Esta é a regra de seleção usual do “momento” para cristais que dão lugar ao conjunto discreto de linhas visto em espectros cristalinos.

Em uma amostra cristalina real, as funções correlação são de extensão finita devido aos vários defeitos e mecanismos de amortecimento de fônons acoplados, mas ainda estendem-se sobre grandes distâncias comparadas com o comprimento de onda da luz. Assim, a regra de seleção do momento do cristal permanece com uma boa aproximação.

A suposição de curto alcance para $R(\vec{r}, j)$ tem a consequência imediata de que sua transformada de Fourier tem um largo máximo em volta de $\vec{q} = 0$, em vez de ser estreita sobre um vetor de onda \vec{q} particular. Isso será verdadeiro para todo j , assim todos os modos do material podem dar contribuições para o espectro do espalhamento de luz. A transformada de Fourier espacial das funções correlação com extensão Λ_j no limite $q\Lambda_j \ll 1$ tem a forma limite seguinte:

$$\{R_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{r}, j)\} \vec{q} = A_{\alpha\beta,\lambda\delta}(j)\Lambda_j^3, \quad (3.49)$$

independente de \vec{q} . $A(j)$ mede a força da modulação dielétrica do modo e Λ_j^3 é, essencialmente, o volume da região de coerência do modo.

Com essa aproximação as componentes espaço-tempo das correlações dielétrica para

os vetores de onda da luz espalhada, tornam-se:

$$G_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{q}, \omega) = \sum_{j=1}^{3N} A_{\alpha\beta,\gamma\delta}(j) \Lambda_j^3 (\hbar/2\omega_j) \{n(\omega_j)\delta(\omega + \omega_j) + [1 + n(\omega_j)]\delta(\omega - \omega_j)\}. \quad (3.50)$$

As funções delta $\delta(\omega + \omega_j)$ dão as componentes anti-Stokes e as funções delta $\delta(\omega - \omega_j)$ os componentes Stokes. Essa expressão mostra que todos os modos contribuirão para o espectro Raman dos materiais amorfos, mas com um fator peso desconhecido composto do tensor de acoplamento ótico $A_{\alpha\beta,\gamma\delta}(j)$ e o volume Λ_j^3 do modo.

É esperado que as vibrações normais entrem em faixas que tenham movimentos microscópicos semelhantes, frequências, acoplamento ótico e alcance de correlações, como por exemplo, bandas de estiramento, bandas de dobramento, etc. Assim, usa-se a aproximação substituindo os termos $A(j)(\Lambda_j)^3$ por uma constante para todos os modos de uma dada banda, em particular assumindo que essa constante seja independente das frequências dos modos na banda. A soma sobre todos os modos consiste em um conjunto de somas sobre os modos nas bandas. As frequências são aproximadamente espaçadas. Assim, as somas discretas podem ser substituídas pelas funções densidade de estados para cada banda, onde a densidade de estados dá o número de modos por unidade de frequência. Com essas suposições a forma do espectro Stokes será

$$I_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\omega) = \sum_b C_b^{\alpha\beta,\gamma\delta} (1/\omega) [1 + n(\omega)] g_b(\omega). \quad (3.51)$$

A soma é feita sobre todas as bandas indexadas pelo índice b ; as constantes $C_b^{\alpha\beta,\gamma\delta}$ dependem da banda b , as componentes do tensor classificados com $\alpha\beta, \gamma\delta$ são selecionadas pela polarização da luz incidente e da luz espalhada; e $g_b(\omega)$ é a densidade de estados da banda.

Os fatores dependentes da frequência $1/\omega$ e $1+n(\omega)$ da equação (3.51), mudam a forma da contribuição de uma banda com densidade de estados $g_b(\omega)$. Isso é uma particularidade evidente para as bandas de baixa frequência, vista em todos os vidros, que se estende para $\omega = 0$, onde esses fatores de amplitude vibracional causam o aparecimento de um pico no espectro Raman (78). O fator $1 + n(\omega)$ é a população térmica dos estados iniciais e ocorre em todas as expressões para a intensidade Raman. O fator dependente da frequência $1/\omega$ é também rigorosamente correto para as vibrações, mas ele é normalmente suprimido na discussão das intensidades. A expressão para a forma do espectro (3.51) é o principal resultado dos cálculos. Ela mostra como a densidade vibracional dos estados dos materiais amorfos contribuem para a forma do espectro espalhado.

O espectro Raman de ferroelétricos caracterizados por transição de fase difusa usualmente apresentam intensa resposta na região de baixa frequência. Ainda com uma estrutura média bem definida, estes materiais compartilham algumas características com os materiais amorfos, já que a ordem de longo alcance é quebrada pela desordem ocupacional intrínseca dos mesmos. Deste modo, é de esperar que modos acústicos ou de fora do centro da zona de Brillouin, sejam ativados pela ausência de simetria translacional em soluções ferroelétricas sólidas (79). Além disto, tem sido mostrado que ferroelétricos com comportamento de relaxadores são caracterizados por nano-domínios polares que dão origem a um vidro de dipolos. Este comportamento reduziria fortemente o comprimento de coerência nestes materiais dando origem a efeitos tais como os propostos por Shuker (75). Baseados nesta discussão, definiremos o espectro Raman reduzido através da relação:

$$I(\omega) = [n(\omega) + 1]I_R(\omega) \quad (3.52)$$

onde $n(\omega) = [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$ é o fator de Bose e $I_R(\omega)$, é o espectro Raman reduzido (75, 79, 80). Este tipo de tratamento de dados é comumente utilizado para renormalizar as intensidades dos espectros Raman em soluções sólidas e relaxadores ferroelétricos(28, 35, 79). Assim, o mesmo será empregado na análise dos espectros Raman obtidos neste trabalho.

4 *Transições ferro-paraelétrica em ferroelétricos com estrutura Aurivillius*

Como foi descrito no Capítulo 3, os espectros Raman de ferroelétricos que possuem transições de fase difusas e/ou relaxadores são caracterizados por um espalhamento de muito intenso a baixa energia. Este efeito torna muito difícil a identificação dos modos vibracionais. Contudo, uma alternativa para o tratamento destes resultados usar o cálculo dos espectros reduzidos. Com o intuito de verificar o potencial desta metodologia, antes de aplicar a mesma aos materiais alvos deste trabalho, apresentamos a título de exemplo, um estudo da transição ferro-paraelétrica de um composto com estrutura de tipo Aurivillius.

4.1 Introdução

Os di-óxidos $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$, pertencentes a família dos Aurivillius, têm recebido um renovado interesse nos últimos anos devido às suas propriedades ferroelétricas, que têm performances superiores sobre o tradicional cerâmico PZT, usado em dispositivos de memória (81).

A estrutura desses materiais pode ser descrita a partir de dois blocos diferentes de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ e $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$, empilhados ao longo do eixo de maior simetria da estrutura cristalina. A camada de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ exibe uma estrutura do tipo PbO-vermelho, onde Bi^{3+} é geralmente o único cátion presente, embora em alguns casos ele seja parcialmente substituído por outros cátions que possuam uma estrutura eletrônica semelhante, isto é, um único par de valência de elétrons ns^2 (82-84). A camada $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ tem uma estrutura de pseudo perovskita, onde o sítio A é ocupado por um cátion volumoso mostrando coordenação cuboctaedral, tal como o Bi^{3+} , Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \dots$), Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , etc, e o sítio B corresponde a um cátion com coordenação octaédrica, semelhante ao Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} etc. O valor n representa o

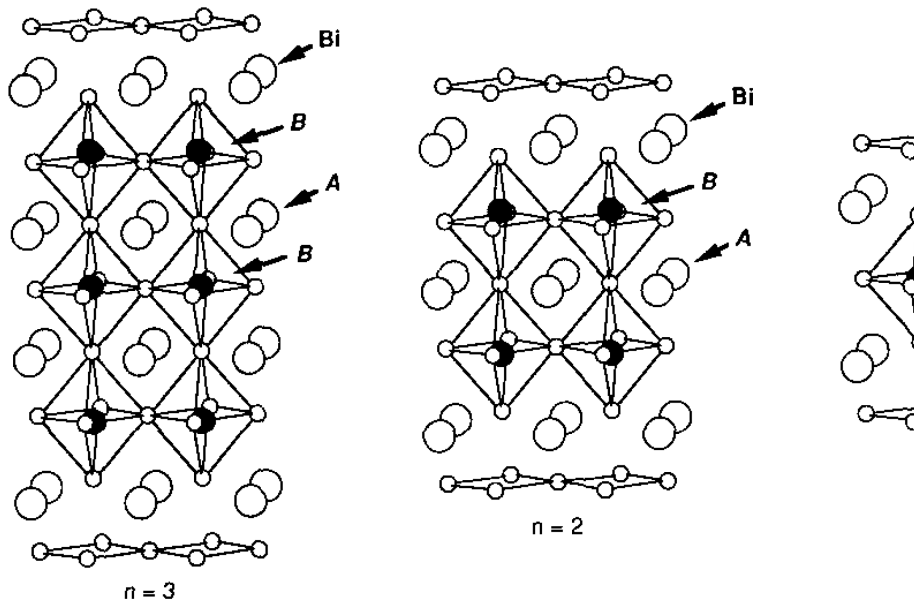


Figura 22: Estrutura Aurivillius para $n = 3$ ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $A = \text{Bi}$, $B = \text{Ti}$; $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $A = \text{La}$, $B = \text{Ti}$), $n = 2$ ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $A = \text{Bi}$, $B = \text{Ti, Nb}$; $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, $A = \text{Sr}$, $B = \text{Ta}$), e $n = 1$ ($\gamma - \text{Bi}_2\text{MoO}_6$, $B = \text{Mo}$; Bi_2WO_6 , $B = \text{W}$). Somente os átomos entre $\frac{1}{4}c$ e $\frac{3}{4}c$ são mostrados.

número de octaedros BO_6 ligando as camadas $[\text{Bi}_2\text{O}_6]$ (veja a figura 22) (85).

É bem conhecido, que na fase Aurivillius a ferroeletricidade origina-se de distorções estruturais, principalmente na camada de perovskita (86, 87). Assim, as modificações estruturais induzidas pela substituição seletiva de cátions nos sítios do cristal pode ser uma boa ferramenta para se projetar as propriedades ferroelétricas desses materiais (88). Dessa forma, a solução sólida $[\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{O}_2]^{(2+x)+}[\text{SrNb}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_7]^{(2+x)-}$ ($B = \text{Ti, Zr, Hf}$; $0 \leq x \leq 0,5$) foi preparada com uma compensação de dopante para ambas camadas na fase Aurivillius $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), onde o balanço de cargas entre as camadas foi modificado. Experimentos de depolarização de cerâmicos com $x = 0,25$ e $0,5$ mostraram que a temperatura de Curie desses materiais aumenta com o crescimento do valor médio da eletronegatividade dos cátions ocupando o sítio B (89), enquanto que a inclusão de telúrio na camada $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ parece ter menor influência no comportamento ferroelétrico do material.

Substituições de Hf com $x = 0,25$ e $0,50$ foram estudadas anteriormente por Durán-Martín *et al* (89). Em ambos materiais, a estrutura ortorrômbica foi corroborada por estudos de difração de raio-x em pó à temperatura ambiente. Naquele trabalho, medidas de análise térmica diferencial (DTA), termogravimétricas (TG) e dielétricas para amostras com $x = 0,25$ sugeriram que a transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica ocorre

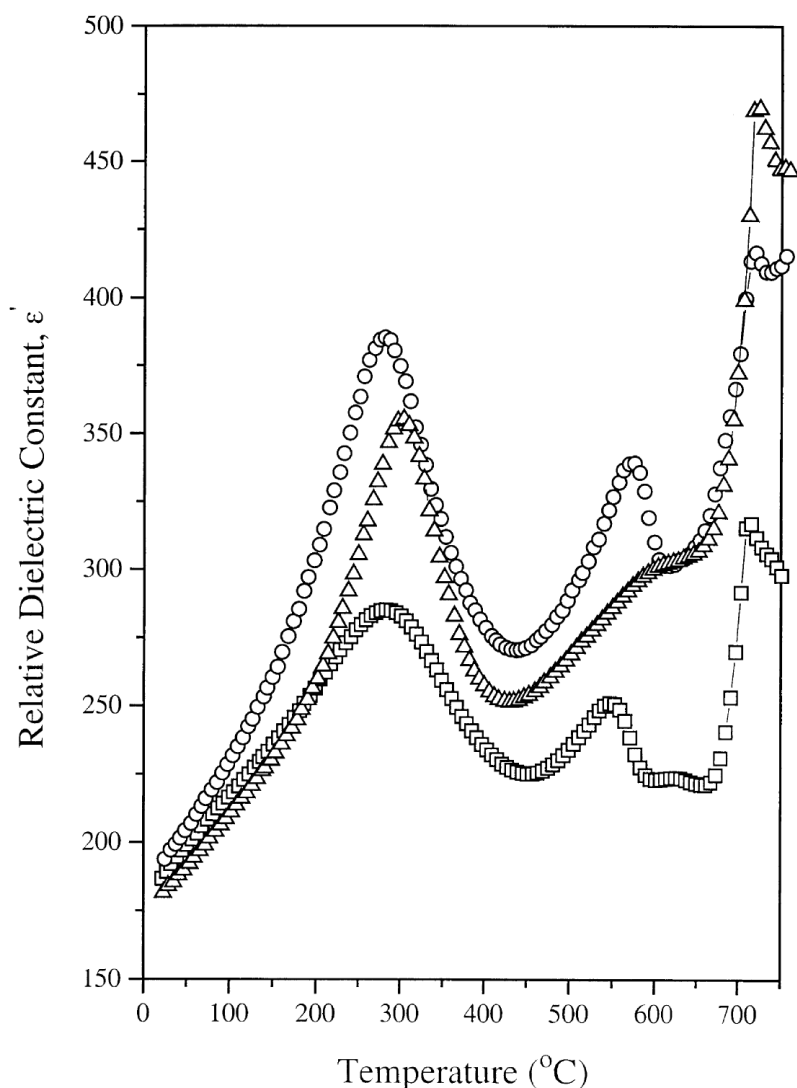


Figura 23: Constante dielétrica relativa em função da temperatura.

em ≈ 570 K. Foi concluído que essa transição de fase não é de primeira ordem, mas difusa, como pode ser observada na figura 23.

O espalhamento Raman é uma poderosa técnica para investigar transições de fase estruturais em fases de Aurivillius ferroelétricas. Uma revisão da maioria dos resultados relevantes sobre este campo foi recentemente publicada por Dobal e Katiyar (90). Em geral, a transição de fase ferro-paraelétrica é caracterizada por um modo soft em torno de 30 cm^{-1} . Diminuindo o tamanho do cátion A, o modo soft muda de super-amortecido para sub-amortecido. Por outro lado, a substituição do sítio B por cátions pesados move o modo soft para energias mais altas.

A determinação das interações nucleares hiperfinas por meio da espectroscopia de correlações angulares perturbadas (PAC) pode revelar informações sobre a estrutura

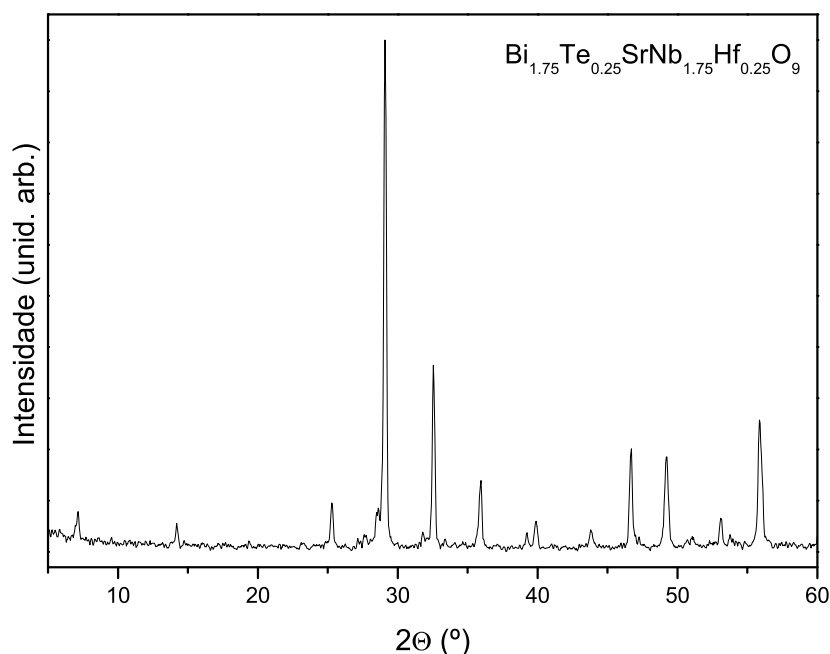


Figura 24: Padrão de difração de raios-x do $\text{Bi}_{1,75}\text{Te}_{0,25}\text{SrNb}_{1,75}\text{Hf}_{0,25}\text{O}_9$ fase Aurivillius à temperatura ambiente.

eletrônica desses materiais. Esta técnica foi bem sucedida para investigar muitos compostos ferroelétricos (71). Desde que as sondas são colocadas dentro do octaedro de oxigênio, a espectroscopia PAC pode prover valiosas informações sobre a distribuição de cargas nesses grupos, que são responsáveis pela ferroeletricidade nos compostos Aurivillius. No entanto, essa técnica nunca foi utilizada antes para estudar essa família de materiais.

O principal objetivo deste capítulo é aplicar a metodologia descrita no Capítulo 3 para analisar a fase Aurivillius $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{SrNb}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_9$ com $x = 0,25$, o mecanismo da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica da dependência com a temperatura dos modos vibracionais e a interação hiperfina por meio das espectroscopias Raman e Correlação Angular Perturbada.

4.2 Estrutura cristalina

O incremento de uma carga positiva gerado pela substituição de Bi^{3+} por Te^{4+} na camada Bi_2O_2 foi compensado pela diminuição na mesma quantidade de carga positiva na camada do tipo perovskita, resultante da substituição de Nb^{5+} por Hf^{4+} . Esses cátions foram selecionados devido a:

- Te^{4+} possui um único par de elétrons $5s^2$ com um efeito estereoquímico similar ao $6s^2$ do Bi^{3+} , que permite a manutenção da armação estrutural da camada de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$;
- Hf^{4+} pode exibir a mesma coordenação octaedral como o Nb^{5+} , com raio iônico similar (91).

A figura 24, também mostrada no capítulo anterior, apresenta os padrões XRD da monofase do $\text{Bi}_{1,75}\text{Te}_{0,25}\text{SrNb}_{1,75}\text{Hf}_{0,25}\text{O}_9$ à temperatura ambiente que pertence ao tipo de estrutura clássica Aurivillius. A difração de raios-x foi analisada por um procedimento de “pattern matching” usando o programa Fullprof (92).

A forma da linha dos picos de difração foram gerados com as funções pseudo-Voigt. A estrutura reportada do SBN (87, 93) foi usada como ponto de partida dos dados do refinamento e esta análise gerou os seguintes parâmetros: $a = 5,5108 \text{ \AA}$, $b = 5,5146 \text{ \AA}$ e $c = 25,0686 \text{ \AA}$. Ferroelétricos com fases Aurivillius têm uma estrutura prototípica tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$ (D_{4h}^{17}) e, geralmente, transformam-se nesta fase a altas temperaturas. No caso especial da família $n = 2$ (Figura 22), a análise do grupo fator leva a seguinte representação irreduzível (85):

$$\Gamma = 4A_{1g}(R) + 2B_{1g}(R) + 6E_g(R) + 7A_{2u}(IR) + B_{2u}(IR) + 8E_u(IR). \quad (4.1)$$

À temperatura ambiente muitos ferroelétricos do tipo Aurivillius exibem uma estrutura ortorrômbica que tende ao grupo espacial não polar $Fmmm$. Fases polares são obtidas por pequenas distorções monoclinica ou ortorrômbica da estrutura $Fmmm$ (87). No caso de $n = 2$ ou 4, a fase ferroelétrica adota a estrutura ortorrômbica de grupo espacial $A2_1am$ (C_{2h}^{12}) (87, 93). A representação irreduzível dessa estrutura é:

$$\Gamma = 22A_1(R, IR) + 20A_2(R) + 20B_1(R, IR) + 22B_2(R, IR). \quad (4.2)$$

4.3 Espectroscopia Raman

A figura 25 mostra os espectros Raman do $\text{Bi}_{1,75}\text{Te}_{0,25}\text{SrNb}_{1,75}\text{Hf}_{0,25}\text{O}_9$ (SBN) em função da temperatura. Como pode ser observado, os espectros são caracterizados por muitas bandas largas. Além disto, nenhuma mudança forte é detectada acima da transição de fase, que é esperada aproximadamente a 575 K (89). Na temperatura crítica, a família do composto SBN transforma diretamente da fase $A2_1am$ na fase $I4/mmm$ (94). Embora a teoria de grupo prediz que o número de modos Raman ativos é fortemente reduzido

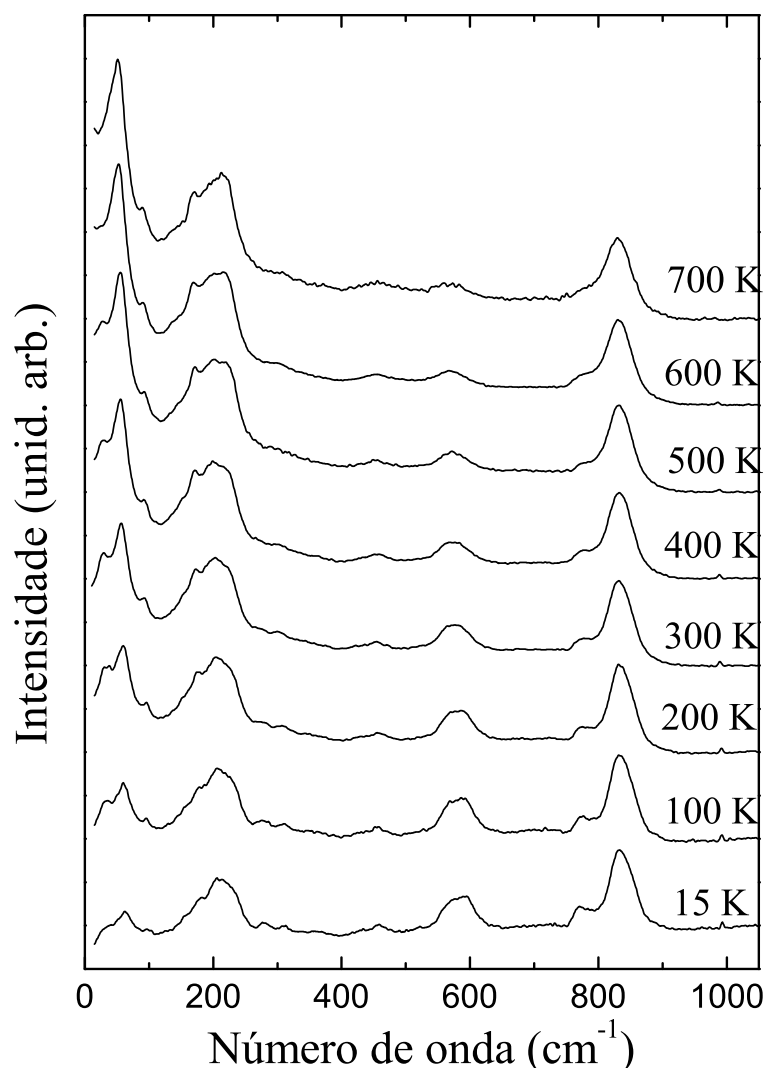


Figura 25: Espectros Raman do SBN em função da temperatura.

(compare as equações 4.1 e 4.2), a desordem ocupacional característica dessa família de compostos pode ativar tanto modos ativos no infravermelhos quanto fônons fora do centro da zona de Brillouin. Assim analisamos os espectros Raman através do cálculo do espectro reduzido apresentado no capítulo anterior. Os espectros Raman reduzidos em função da temperatura obtidos por este método são apresentados na figura 26.

A figura 27 mostra a região de baixo número de onda dos espectros Raman reduzidos em função da temperatura. Três bandas Raman podem ser facilmente identificadas. As bandas em torno de 95 e 60 cm^{-1} são observadas em todo intervalo de temperatura, mostrando uma pequena dependência com a temperatura. Por outro lado, a banda que se encontra a mais baixa energia, localizada em torno de 30 cm^{-1} a 15 K, desaparece acima da temperatura crítica determinada pelas medidas dielétricas (89).

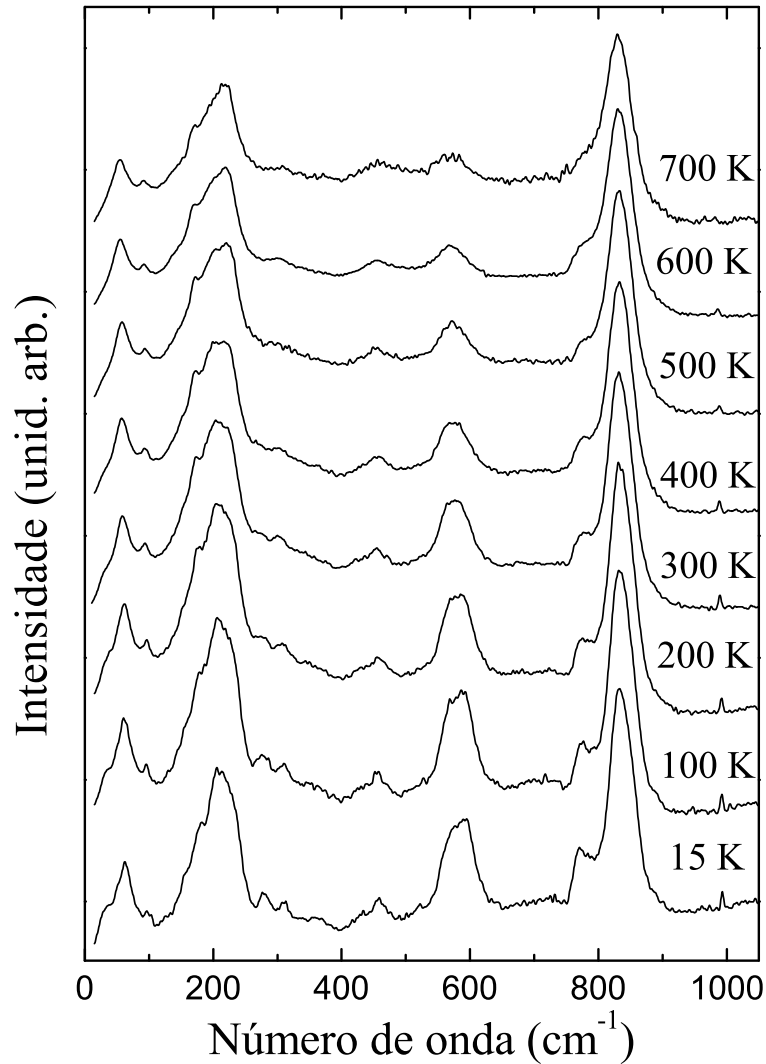


Figura 26: Espectros Raman reduzidos do SBN em função da temperatura.

Os espectros reduzidos foram ajustados com um conjunto de osciladores harmônicos amortecidos. Na figura 28 nós mostramos a dependência da temperatura com o número de onda das bandas Raman localizadas a baixas frequências. Como pode ser observado, a banda de baixa energia tem o comportamento típico de um modo soft ferroelétrico. Este fato é confirmado através da figura 29, onde é apresentada a evolução com a temperatura do quadrado do número de onda do modo soft e de sua largura de linha. O primeiro destes parâmetros exibe o comportamento linear característico de um modo soft, já que é esperado que um modo vibracional deste tipo possua a seguinte característica: $\omega^2 \propto T - T_c$. Por outro lado, para o amortecimento deste modo, é previsto um comportamento do tipo: $\Gamma(T) = \Gamma(0)(1 - T/T_c)^{-0.5}$, ainda que também tenha sido observados os expoentes -1 e 1. Note que o amortecimento da banda de 30 cm^{-1} diverge quando a temperatura se aproxima a T_c , fato que dá um suporte adicional à hipótese da existência de um modo

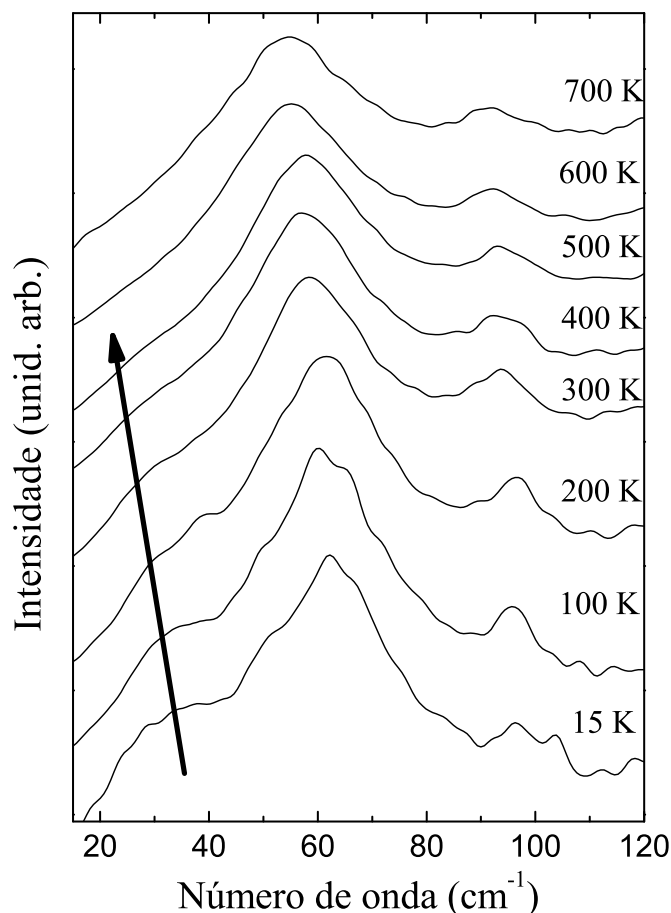


Figura 27: Modo soft do SBN em função da temperatura.

soft no SBN.

Modos soft em ferroelétricos do tipo Aurivillius foram observados em muitos membros desta família. Como uma regra, a banda de mais baixo número de onda do espectro Raman dessa família pode ser associada com o modo soft, normalmente pertencente a representação A_1 (85). Dependendo do cátion ocupando o sítio A do bloco pseudo-perovskita, o modo soft muda de super-amortecido (Ba) para sub-amortecido (Sr e Ca). De modo oposto à substituição no sítio A, a substituição no sítio B por Te não afeta o caráter de amortecimento do modo soft, uma vez que os nossos resultados mostram o mesmo comportamento sub-amortecido como aquele observado no SBN (95). O incremento sobre o amortecimento do modo soft devido à substituição do sítio A, origina-se no grande raio iônico do Ba quando comparado com o do Sr (96). A substituição de Bi deve induzir um efeito similar, desde que estes cátions sejam colocados no octaedro vizinho. Porém, o raio iônico do Te é menor do que o raio do Bi e induz um comportamento oposto ao da substituição de Ba. Seria interessante verificar se a substituição de Bi por um cátion maior

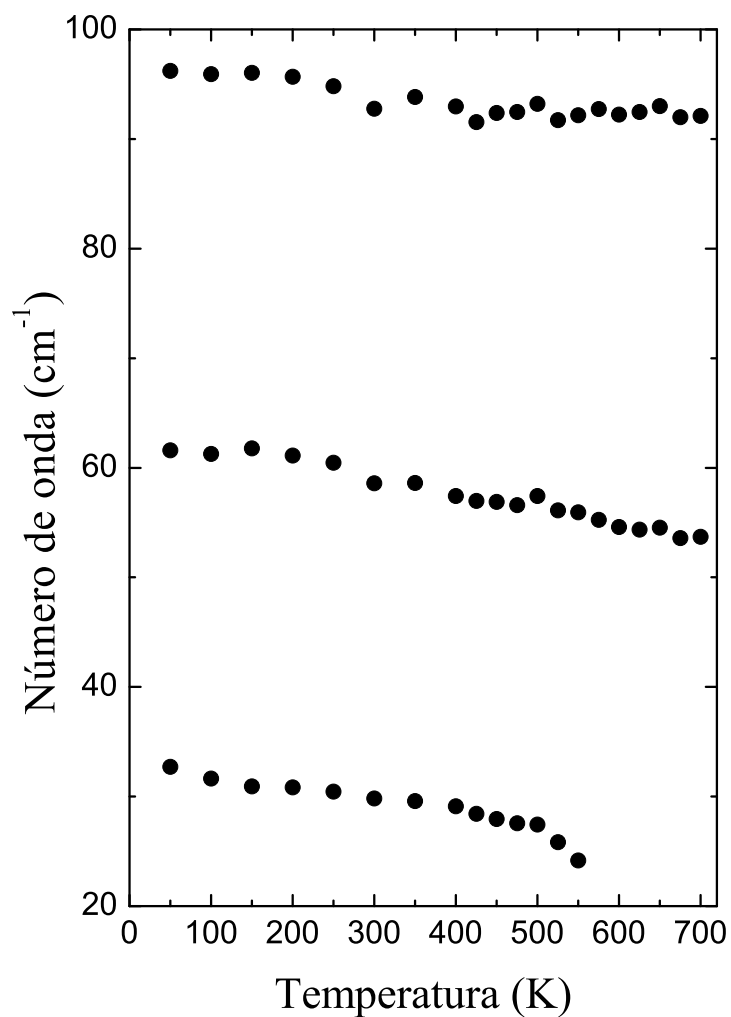


Figura 28: Dependência com a temperatura do número de onda dos modos vibracionais de baixa energia.

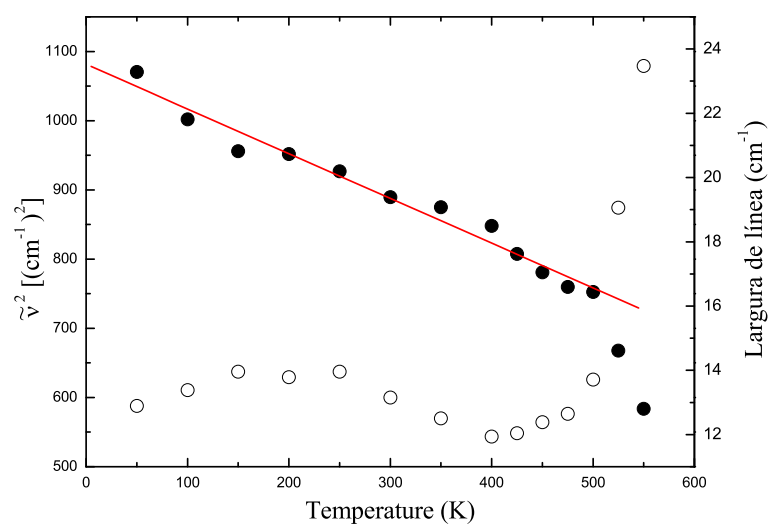


Figura 29: Dependência com a temperatura do quadrado do número de onda do modo soft (●) e do parâmetro de amortecimento (○).

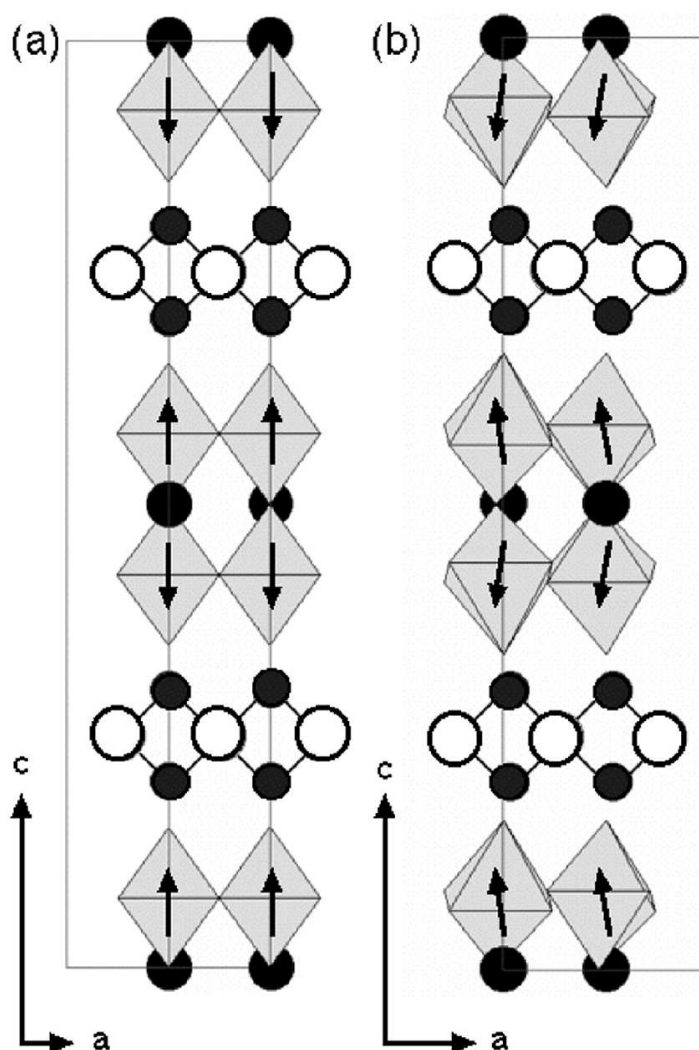


Figura 30: Mecanismo da transição (a) paraelétrica a (b) ferroelétrica em fases de Aurivillius.

induz a um comportamento de amortecimento no modo soft. Por outro lado, a substituição do sítio B por um cátion pesado “endurece” o modo soft. Esse é o caso quando Ta ocupa o sítio de Nb, onde o número de onda do modo soft à temperatura ambiente decresce de 34 para 29 cm^{-1} (90). Em nosso caso, a substituição parcial de Nb por Hf, que tem aproximadamente o mesmo peso atômico que Ta, reduz à temperatura ambiente, o número de onda do modo soft para 30 cm^{-1} , em bom acordo com o comportamento esperado.

Como foi apontado anteriormente, a desordem ocupacional, que relaxa as regras de seleção, junto com uma pequena distorção ortorrômbica, dá origem a um número similar de bandas Raman observadas nas fases ferroelétrica e paraelétrica. Porém, a natureza do mecanismo de transição de fase pode nos ajudar a identificar evidências adicionais da

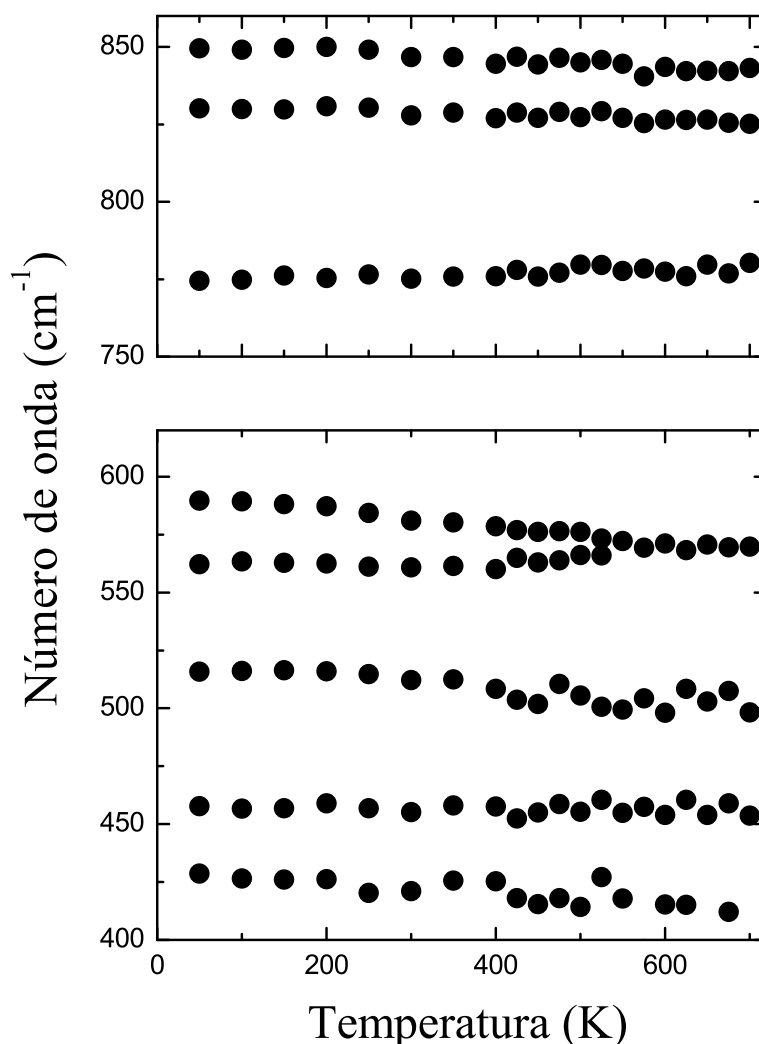


Figura 31: Dependência com a temperatura do número de onda dos modos vibracionais de alta energia.

transformação estrutural. A transformação da estrutura tetragonal ($I4/mmm$) para a ortorrômbica ($A2_1am$) é dirigida por uma distorção ortorrômbica. A redução de simetria de $4/mmm$ (D_{4h}) para $mm2$ (C_{2v}) é acompanhada por uma rotação do eixo polar, que está alinhado ao eixo a na fase ferroelétrica. Assim, o espelho (σ_h) perpendicular ao eixo tetragonal é mantido na fase ferroelétrica e torna-se um plano vertical (σ_v), onde encontram-se os cátions Sr e O que conectam sítios octaédricos ao longo do eixo c , como pode ser observado na Figura 30. De acordo com a análise de coordenadas normais apresentada por Graves *et al* (85), o modo duplamente degenerado E_g da fase tetragonal associado com o movimento dos ânions O, torna-se não degenerado na fase ferroelétrica ($E_g \rightarrow A_2 + B_2$). Graves *et al* determinaram que o modo E_g correspondente às vibrações do oxigênio axial no plano xy em fases Aurivillius baseados em Ti está localizado apro-

ximadamente a 590 cm^{-1} . Evidências da redução de simetria do oxigênio axial foram recentemente obtidas por medidas de difração de nêutrons em pó, as quais mostraram a divisão da ligação Bi-O_{axial} na fase ferroelétrica (94). Como pode ser observado na figura 31, a banda Raman localizada em $\sim 575 \text{ cm}^{-1}$, no espectro de alta temperatura, divide-se abaixo da temperatura crítica, determinada por medidas dielétricas, exibindo o comportamento esperado do modo E_g . Uma vez que dopando com Nb as fases Aurivillius baseadas em Ti suaviza-se a banda em $\sim 590 \text{ cm}^{-1}$ (90), é possível associar a banda 575 cm^{-1} com o modo E_g discutido por Graves *et al* (85). Note que as bandas remanescentes não mostram alguma evidência de transição de fase. Um comportamento similar deveria ser esperado nas outras bandas pertencentes a representação E_g . Porém, a relaxação das regras de seleção induz uma forte sobreposição das bandas, especialmente na região de baixo número de onda, que impede a identificação do desdobramento das outras bandas E_g .

4.4 Correlações Angulares Perturbadas

Os espectros obtidos com o espectrômetro PAC foram ajustados com um único quadrupolo elétrico, assimétrico e distribuído indicando que todas as sondas ocupam posições equivalentes. Devido ao método de preparação essa posição deveria corresponder a sonda no sítio B. Na figura 32 a dependência com a temperatura dos parâmetros hiperfinos é mostrada.

À temperatura ambiente os valores ajustados são a frequência quadrupolo $\omega_Q = 117_1 \text{ Mrad s}^{-1}$, o parâmetro de assimetria $\eta = 0,34_2$ e a largura de linha $\delta = 6_1\%$ ($\delta\omega_Q = 6,8_{1,1} \text{ Mrad s}^{-1}$). Esses parâmetros hiperfinos correspondem à estrutura ortorrômbica. Na perovskita SrHfO₃, que também tem uma rede ortorrômbica à temperatura ambiente, foi encontrado $\omega_Q = 19,8_3 \text{ Mrad s}^{-1}$, $\eta = 0,47_2$ e $\delta = 24_2\%$ (96). Comparando os respectivos valores de ω_Q (ou a intensidade de V_{ZZ}), um incremento de um fator ~ 6 é observado.

As dependências com a temperatura de ω_Q e η indicam que existe um salto entre 540 e 590 K em ambos parâmetros hiperfinos. A frequência quadrupolar é quase independente da temperatura abaixo de 540 K. Acima de 590 K é também constante, mas com um valor menor. O comportamento de η é similar; constante com a temperatura em ambas fases, exceto que ele é mais assimétrico na fase tetragonal.

Contrário às perovskitas ferroelétricas, nas fases de Aurivillius os octaedros de oxigênio são cercados por dois diferentes cátions (Sr e Bi(Te)), com diferentes raios atômicos,

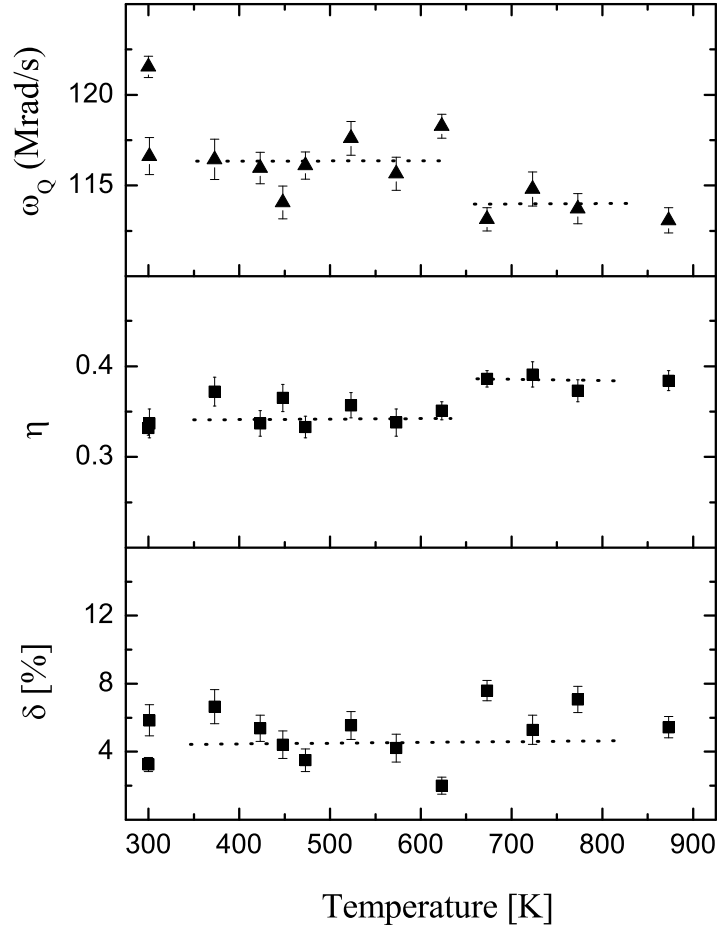


Figura 32: Dependência com a temperatura dos parâmetros hiperfinos do SBN.

induzindo assim, uma forte distorção nos octaedros (Figura 33). Esse efeito origina a polarização ferroelétrica espontânea ao longo do eixo a na fase ortorrômbica (97). Além do mais, quando o cátion central é Nb, a camada de Bi_2O_2 tem uma pequena participação na polarização espontânea, a qual vem principalmente do octaedro de oxigênio (98). As fortes distorções do octaedro têm influência direta nos parâmetros hiperfinos, dando origem à alta frequência quadrupolar (ω_Q) observada à temperatura ambiente comparada com aquela do SrHfO_3 .

Outra diferença entre as perovskitas e as fases Aurivillius está relacionada ao comportamento da fase paraelétrica. Enquanto na primeira família os octaedros de oxigênio são regulares, nas fases Aurivillius este grupo ainda é distorcido acima da temperatura crítica. O mecanismo da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica no último composto é produzido pelo deslocamento do íon ao longo do eixo polar (eixo \mathbf{a}) que traz estes íons dentro de posições onde os momentos de dipolo são zero. Esse efeito produz uma redução de $\sim 2\%$ na frequência quadrupolar. Usando o modelo de cargas pontuais a contribuição

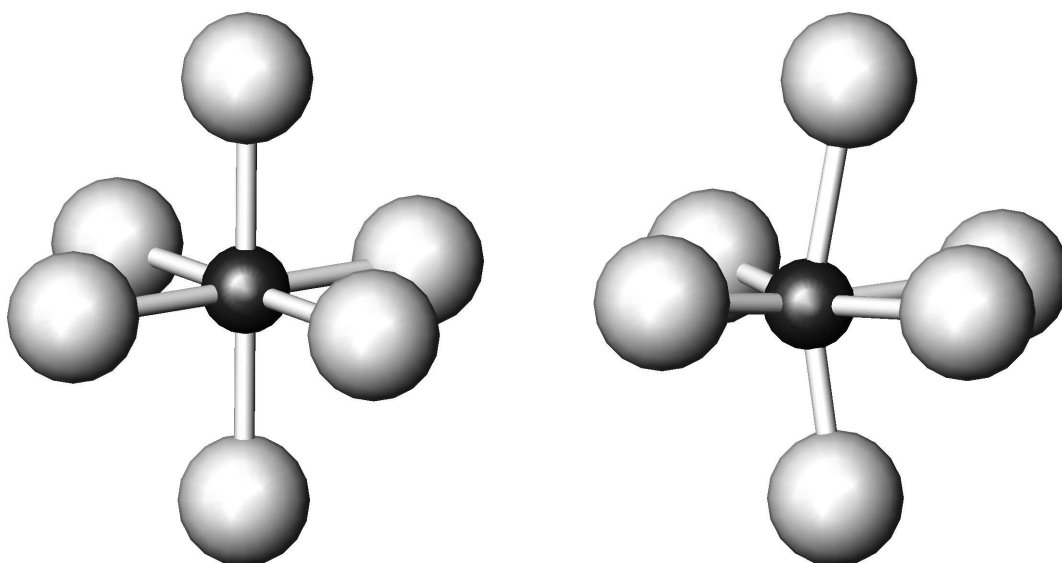


Figura 33: Comparação dos octaedros de oxigênio do SrHfO_3 (esquerda) e do SBN (direita)

do momento de dipolo para ω_Q é da ordem de $l/(a/2)$, sendo l o “comprimento do dipolo”. Considerando uma constante de rede de 5 \AA , então $l \approx 0,01 \text{ \AA}$.

No intervalo de temperatura medido a largura de linha da interação hiperfina δ permanece constante com um valor aproximado de 5%. Esse resultado indica que passando através da temperatura de transição de fase a desordem na sonda não é afetada. Este efeito foi também detectado em outras perovskitas, como por exemplo no $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{HfO}_3$. Para este composto, a distribuição é grande ($\delta \approx 20\%$) e também constante com a temperatura, embora uma transição de fase de segunda ordem, tetragonal para cúbica, aconteça em $T_C \sim 700 \text{ K}$. Porém, na maioria das perovskitas uma forte dependência de δ com a temperatura é observada. Nesses casos, a desordem é suposta ser produzida por uma distribuição aleatória de defeitos polarizados, provavelmente vacâncias de oxigênio (99).

Das medidas dielétricas em função da temperatura, uma transição de fase estrutural reversível representada por uma anomalia larga foi encontrada (89). O alargamento indica uma transição de fase difusa ocorrendo aproximadamente em 570 K e provavelmente resultante de desordem ocupacional. Esse efeito foi relacionado à substituição aleatória dos cátions Bi e Nb por Te e Hf, respectivamente. Conseqüentemente, a largura de linha da interação hiperfina medida no sítio B deveria também refletir este fato. Porém, o valor medido corresponde às estruturas com uma pequena quantidade de desordem, como é encontrado em muitos óxidos, foi $\delta \approx 2\text{--}4\%$ (100). O gradiente de campo elétrico (EFG) depende fortemente da distribuição dos cátions e ânions e dos três elétrons orbitais que pertencem a eles. A configuração eletrônica esférica ns do cátion Bi(Te) não pode

contribuir para o EFG agindo sobre as sondas, enquanto que os elétrons np podem. Então a largura de linha de $\delta \approx 5\%$ detectada por PAC refletiria a desordem ocupacional na camada perovskita mais a contribuição dos elétrons np da camada desordenada Bi/Te–O. Aparentemente, ambos efeitos não têm uma contribuição muito importante para a distribuição de valores do EFG no sítio da sonda. Assim, a desordem ocupacional da camada de perovskita parece não ser importante e a densidade de estados np na banda de valência vizinha à sonda parece ser pequena. Como uma consequência, esta análise revela que é possível deduzir que o largo pico dielétrico origina-se principalmente, na configuração desordenada Bi/Te–O.

5 *Espectroscopia Raman do $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$*

Este capítulo apresenta a discussão dos resultados obtidos através da espectroscopia Raman do $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, com o objetivo de identificar as transições de fases à alta temperatura e possíveis transições de fases à baixa temperatura.

5.1 **Espectros Raman do $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ a temperatura ambiente**

Com intuito de investigar o diagrama de fases do cerâmico ferroelétrico $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ foram estudadas neste trabalho as composições: $x = 0,56$ (PBN56); $0,60$ (PBN60) e $0,70$ (PBN70), as quais estão próximas da região do contorno de fase morfotrópico (MPB, $x \sim 0,63$). Na região do MPB e à temperatura ambiente ocorre uma coexistência de fases tetragonal e ortorrômbica (54). De acordo com o diagrama de fases apresentado no capítulo 2 (figura 11, observamos que o PBN70 possui uma estequiometria própria da região ortorrômbica, enquanto PBN56 e PBN60 correspondem à concentrações na fase tetragonal.

O PBN na fase tetragonal paraelétrica pertence ao grupo pontual $D_{4h}(4/mmm)$, já a fase tetragonal ferroelétrica rica em Ba ($x \lesssim 0,63$), o seu grupo é $C_{4v}(4mm)$, finalmente a fase ortorrômbica ferroelétrica rica em Pb ($x \gtrsim 0,63$) pertence ao grupo pontual $C_{2v}(m2m)$ (57).

As tabelas de caracteres dos grupos pontuais observados no diagrama de fases do PBN são apresentadas nas tabelas 3-5 (101). Na fase paraelétrica (D_{4h}) as representações irreduzíveis ativas no Raman (Tabela 3) são A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g , as ativas no infravermelho são A_{2u} e E_u . Para o grupo fator C_{4v} (Tabela 4) observamos que os modos ativos no infravermelho pertencem às representações irreduzíveis A_1 e E do grupo fator, enquanto os modos ativos no Raman pertencem às representações irreduzíveis A_1 , B_1 , B_2 e E . Os

Tabela 3: Tabela de caracteres do grupo pontual D_{4h} .

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Regras de Seleção	
											IR	Raman
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	T_x, T_y	

Tabela 4: Tabela de caracteres do grupo pontual C_{4v} .

C_{4v}	E	$2C_4^z$	C_2^z	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Regras de Seleção	
						IR	Raman
A_1	1	1	1	1	1	T_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	T_x, T_y	(xz, yz)

Tabela 5: Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v} .

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	Regras de Seleção	
					IR	Raman
A_1	1	1	1	1	T_z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1		xy
B_1	1	-1	1	-1	T_x	xz
B_2	1	-1	-1	1	T_y	yz

modos das espécies de simetria A_2 são silenciosos e, portanto, não são observados pela espectroscopia no infravermelho nem no espalhamento Raman. Por último, para o grupo fator C_{2v} (Tabela 5) os modos ativos no Raman pertencem às representações irredutíveis A_1, A_2, B_1 e B_2 , enquanto os modos ativos no infravermelho pertencem às representações A_1, B_1 e B_2

Baseados nas tabelas de caracteres e nas estruturas reportadas para as fases ferroelétricas dos cerâmicos do tipo tungstênio-bronze, os modos óticos do PBN no centro da primeira zona de Brillouin estão distribuídos nas representações irredutíveis dos respectivos grupos fatores do seguinte modo:

Tetragonal ferroelétrica ($4mm$)

$$\Gamma_{vib} = 18A_1^z(R, IR) + 14B_1(R) + 18B_2(R) + 35E^{x,y}(R, IR), \quad (5.1)$$

Ortorrômbica ferroelétrica (m2m)

$$\Gamma_{vib} = 43A_1^z(R, IR) + 19A_2(R) + 26B_1^x(R, IR) + 43B_2^y(R, IR), \quad (5.2)$$

onde os índices x, y e z indicam o sentido da polarização dos fônons. Infelizmente, não existem reportes da estrutura da fase tetragonal paraelétrica. No entanto, uma importante redução do número de representações ativas no Raman é esperado, pela transformação dos modos polares ativos somente no infravermelho devido a existência de um centro de inversão no grupo $4/mmm$.

A figura 34 mostra os espectros Raman à temperatura ambiente para todas as amostras investigadas. Todos os espectros são caracterizados por bandas largas devido à natureza desordenada da estruturas cristalina do PBN. Contudo, o número de bandas presentes nos espectros Raman é bem menor que o previsto pela análises de grupo fator. A desordem ocupacional típica desta família de estrutura tungstênio-bronze origina o alargamento das bandas já descrito, que tem como conseqüência uma alta superposição das bandas com a natural perda de resolução no espectro vibracional. No entanto, uma banda intensa e larga é observada por volta de 630 cm^{-1} em todas as amostras. Esta banda é característica dos modos internos de vibração do octaedro NbO_6 (14) pelo qual analisaremos os espectros em termos destas vibrações.

Comparando os espectros Raman à temperatura ambiente apresentado na figura 34, podemos notar que as amostras PBN56 e PBN60 são qualitativamente semelhantes, o que não acontece com a amostra PBN70. De acordo com o diagrama de fases discutido no Capítulo 2, o PBN56 deve apresentar a fase tetragonal ferroelétrica enquanto o PBN70 esta na região ortorrômbica ferroelétrica desse diagrama. O PBN60, por sua vez, possui uma concentração característica do MPB, o que gera certas incertezas relativas a sua estrutura cristalina. No entanto, os espectros mostrados na figura 34 confirmam que esta amostra se encontra na fase tetragonal $4mm$, semelhante ao PBN56.

Devido à existência de um grande número de fônons óticos na representação irreduzível das diferentes fases do PBN, e ligado ao fato da desordem ocupacional típica destes materiais, a grande superposição de bandas impede uma análise exclusivamente baseada na teoria de grupos. Contudo, o espectro vibracional do PBN pode ser interpretado em termos dos modos internos do octaedro NbO_6 e dos modos translacionais e libracionais dos cátions e do NbO_6 . Na região de baixa freqüência ocorrem as translações envolvendo o movimento dos cátions Pb e Ba e os octaedros, os modos da rede ou também os chamados modos externos, nos quais os grupos se movem como se formassem uma unidade. Também

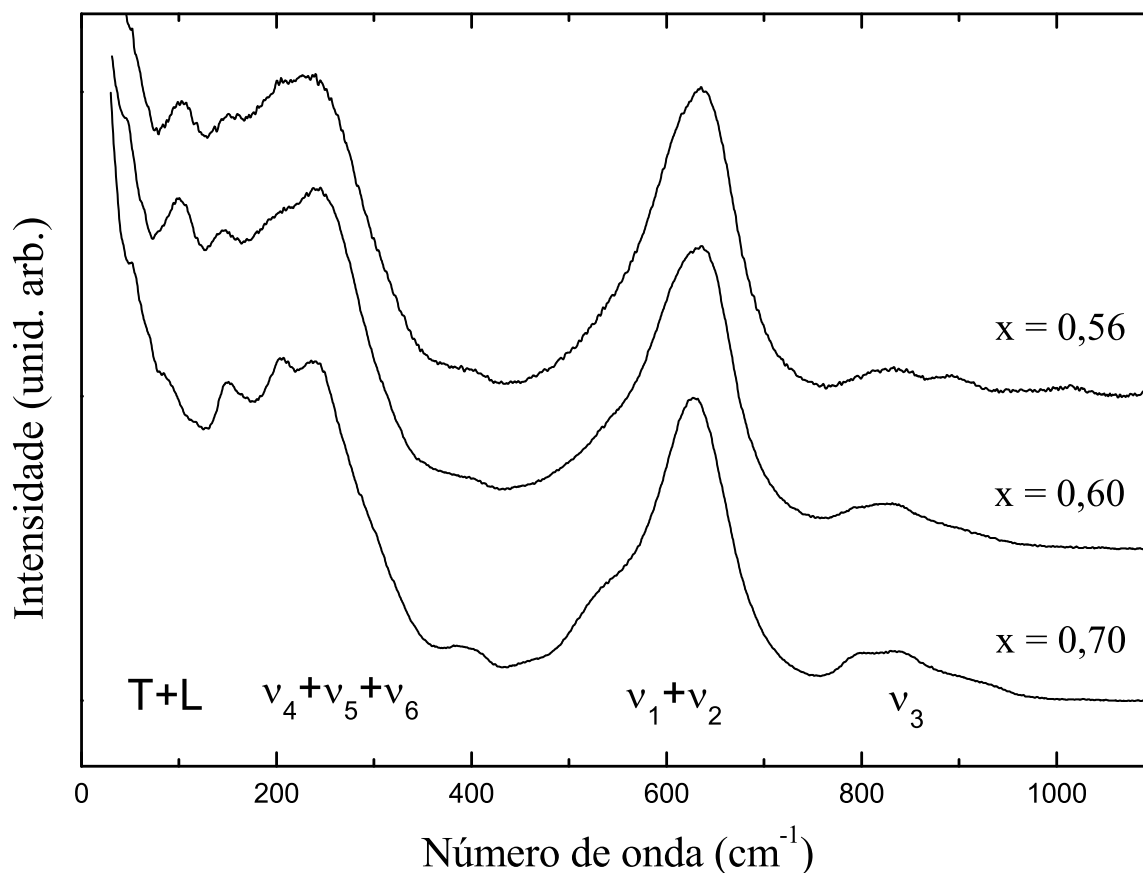


Figura 34: Espectros Raman do PBN à temperatura ambiente para as concentrações $x = 0,56$; $0,60$ e $0,70$. Os modos translacionais, libracionais e internos, são representados por T, L e ν_i , respectivamente.

na região de baixa energia podem ser observadas as librações dos grupos NbO_6 , associadas às rotações dos mesmos. O conjunto de bandas Raman em volta de 237 , 635 e 825 cm^{-1} correspondem aos modos vibracionais internos do octaedro de oxigênio, os quais podem ser identificados em todos os compostos com a estrutura tungstênio bronze (14). Do ponto de vista cristalográfico, todos os compostos pertencentes a essa família têm valores de parâmetros de rede comparáveis (21) ($a \simeq b \simeq 12,5\text{ \AA}$ e $c \simeq 4\text{ \AA}$, ou múltiplos destes valores) e os padrões de difração de raios-x exibem difratogramas bastante semelhantes de uma composição para outra. Podemos da mesma forma esperar que o espectro vibracional, assim como a dinâmica de rede possuam muitas características em comum. Deste modo, os modos vibracionais do íon octaédrico $[NbO_6]^{7-}$ em alguns cristais, tal como o $LiNbO_3$ (30, 102–104), são similares e compartilham características comuns.

Uma molécula octaédrica XY_6 com simetria O_h tem 15 graus de liberdade vibracionais internos ou 6 modos vibracionais normais ν_i . A representação irreduzível para esse caso

Tabela 6: Modos vibracionais internos do octaedro $[NbO_6]^{7-}$.

Vibração	Ligação	Degenerescência	Simetria	Frequência (cm^{-1})
Estiramento (ν_1)	Nb–O	Não degenerado	A_{1g}	~ 650
Estiramento (ν_2)	O–Nb–O	Duplamente degenerado	E_g	~ 640
Estiramento (ν_3)	Nb–O	Triplamente degenerado	T_{1u}	~ 850
Inclinações (ν_4)	O–Nb–O	Triplamente degenerado	T_{1u}	~ 290
Inclinações (ν_5)	O–Nb–O	Triplamente degenerado	T_{2g}	~ 260
Inclinações (ν_6)	O–Nb–O	Triplamente degenerado	T_{2u}	~ 240

será (30, 105):

$$\Gamma'_{vib} = A_{1g}(R) + E_g(R) + 2T_{1u}(IR) + T_{2g}(R) + T_{2u}(\text{silencioso}), \quad (5.3)$$

onde os subscritos g e u representam vibrações simétrica e anti-simétrica, respectivamente. Os modos vibracionais $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$ e $\nu_3(T_{1u})$ são todos modos de estiramento do octaedro, e os modos $\nu_4(T_{1u})$, $\nu_5(T_{2g})$ e $\nu_6(T_{2u})$ são resultados de torsões ou deformações. A notação R ou IR indica quais modos vibracionais são ativos nas espectroscopias Raman e infravermelho, respectivamente. A tabela 6 apresenta as características dos modos internos do íon octaedro $[NbO_6]^{7-}$. A teoria de grupos poderia ser empregada para identificar as regras de seleção para os modos internos do octaedro de oxigênio na estrutura tungstênio-bronze, via a redução de simetria deste grupo molecular. No entanto, dado que, em todas as estruturas desta família, é possível achar octaedros em sítios de simetria C_1 , todos os modos internos do NbO_6 serão observados tanto no espalhamento Raman quanto na espectroscopia no infravermelho.

Nos espectros Raman do PBN podem ser claramente identificadas três bandas largas em volta de: 250, 640 e 850 cm^{-1} . Ainda que essas bandas possam ser associadas aos modos internos do octaedro de oxigênio, a literatura apresenta discrepâncias quanto à origem de cada uma dessas bandas. Assim, Xia *et al.* associaram estas bandas para os modos ν_5 , ν_2 e ν_1 , respectivamente (36). Por outro lado, Siny *et al.* (35) e Wilde (28) propuseram que a primeira banda seria originada em deformações do tipo O–Nb–O enquanto a segunda corresponderia ao estiramento O–Nb–O. Esta classificação está de acordo com os cálculos realizados por Ross (14) através do método das matrizes FG de Wilson para vários niobatos ferroelétricos. Contudo, a origem da última banda Raman não foi bem determinada ainda. Alguns autores associaram uma banda localizada ao redor de 850 cm^{-1} em outros niobatos ferroelétricos às combinações dos modos internos $\nu_1 + \nu_5$ (106) ou $\nu_2 + \nu_4$ (107). Cálculos recentes de primeiros princípios dos fônons do centro da zona de Brillouin do $LiNbO_3$ (108–110) mostraram uma vibração a 880 cm^{-1} pertencente a uma representação irreduzível associada a uma deformação do octaedro

NbO_6 . Os autovalores correspondentes a essa vibração sugerem que a mesma tem um forte caráter anti-simétrico, pelo que foi classificada como um modo interno de tipo ν_3 . Baseados nesses resultados, nós seguiremos a proposta de Siny *et al.* (35) e Wilde (28) os quais classificaram as bandas Raman em sistemas tungstênio-bronze do seguinte modo: a banda localizada a $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ é associada à superposição das vibrações ν_4 , ν_5 e ν_6 ; a banda localizada a $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a ν_1 e ν_2 , e o último modo é originado nas deformações do octaedro de oxigênio do tipo ν_3 . Além disso, bandas associadas aos fônons translacionais e libracionais são observado para números de onda abaixo de 150 cm^{-1} . Embora a dependência com a temperatura destas bandas seja apresentada depois, é importante salientar que nenhuma delas podem ser associadas a um modo *soft*. De fato, ferroelétricos do tipo tungstênio-bronze foram investigados por espalhamentos Raman e Brillouin e espectroscopia no infravermelho e nenhuma destas técnicas foi capaz de identificar um modo *soft* nestes materiais. (21, 28, 35).

Como foi discutido no Capítulo 4, onde apresentamos o estudo da transição de fase de um ferroelétrico com estrutura tipo Aurivillius, os espectros Raman podem ser caracterizados por um espalhamento inelástico com uma dependência muito forte com a temperatura. Este tipo de resposta pode ser associado à quebra das regras de seleção devido à desordem ocupacional típica deste tipo de materiais. Como consequência, da perda das regras de seleção de momento, fônons fora do centro da zona de Brillouin ou acústicos podem contribuir ao espalhamento inelástico. No Capítulo 4 também mostramos que, nestes materiais, os espectros Raman são melhor analisados através do cálculo do espectro reduzido, o qual permite resolver muito mais claramente as bandas de baixa energia. Assim, no intuito de estudar o diagrama de fases do PBN, utilizaremos esta metodologia para investigar a dependência com a temperatura dos espectros Raman do PBN.

5.2 Transição de fase $4mm \rightarrow 4/mmm$: PBN56

A concentração correspondente à amostra PBN56 está na região rica em Ba do diagrama de fases, e portanto deve possuir a estrutura tetragonal ferroelétrica $4mm$. Ainda que segundo o digrama de fases do PBN, esta composição só deve apresentar uma transição para a fase paraelétrica à alta temperatura, nossas medidas foram realizadas numa ampla faixa de temperaturas. Assim, o deslocamento Raman do PBN56 foi medido entre 25 e 620 K.

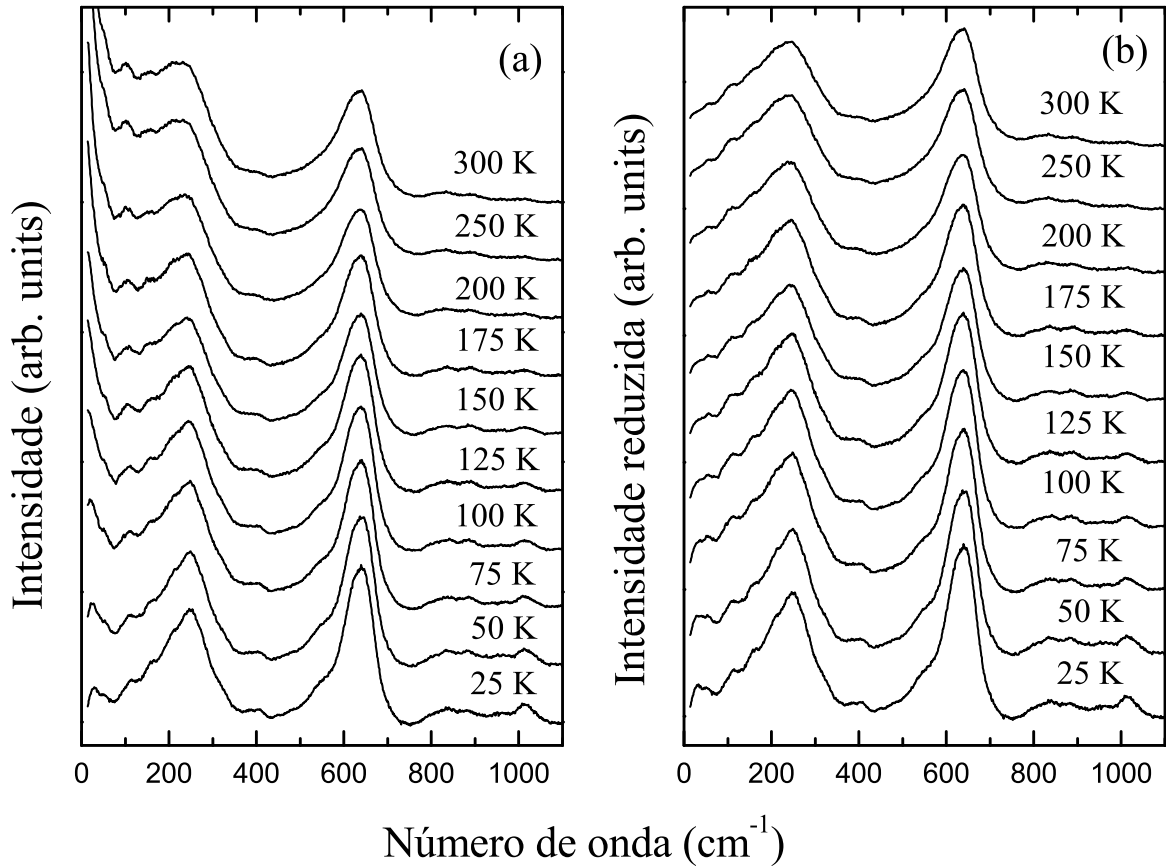


Figura 35: Espectros Raman do PBN56 a baixas temperaturas com intensidades (a) normal e (b) reduzida.

Na figura 35a é apresentada a dependência com a temperatura dos espectros Raman normal e o reduzido do PBN56 entre 25 e 200 K. Os espectros são todos caracterizados por dois picos bastante definidos aproximadamente em 237 e 635 cm⁻¹ e, a medida que a temperatura se eleva, as bandas vão sofrendo um processo gradual de alargamento. Em geral, e como é esperado, a redução da temperatura produz um aumento da intensidade e uma diminuição da largura das bandas Raman. Além disso, podemos observar que a medida que a temperatura diminui, na região de baixa frequência, é observada uma redução na contribuição do espalhamento inelástico ao espectro medido. Como foi mencionado nas seções anteriores, esse comportamento é devido à desordem característica da estrutura cristalina do PBN, que induz a uma quebra das regras de seleção a qual dá origem a um incremento no espalhamento inelástico. Com exceção da dependência com a temperatura do espalhamento inelástico, podemos notar que não ocorre nenhuma mudança significativa na forma e intensidade das bandas Raman. Na figura 35b, o espectro Raman reduzido é apresentado depois da eliminação do fator populacional $[n(\omega) + 1]$, conforme equação 3.52 da seção 3.6. Com o espectro reduzido, torna-se mais fácil o trabalho a ser realizado no

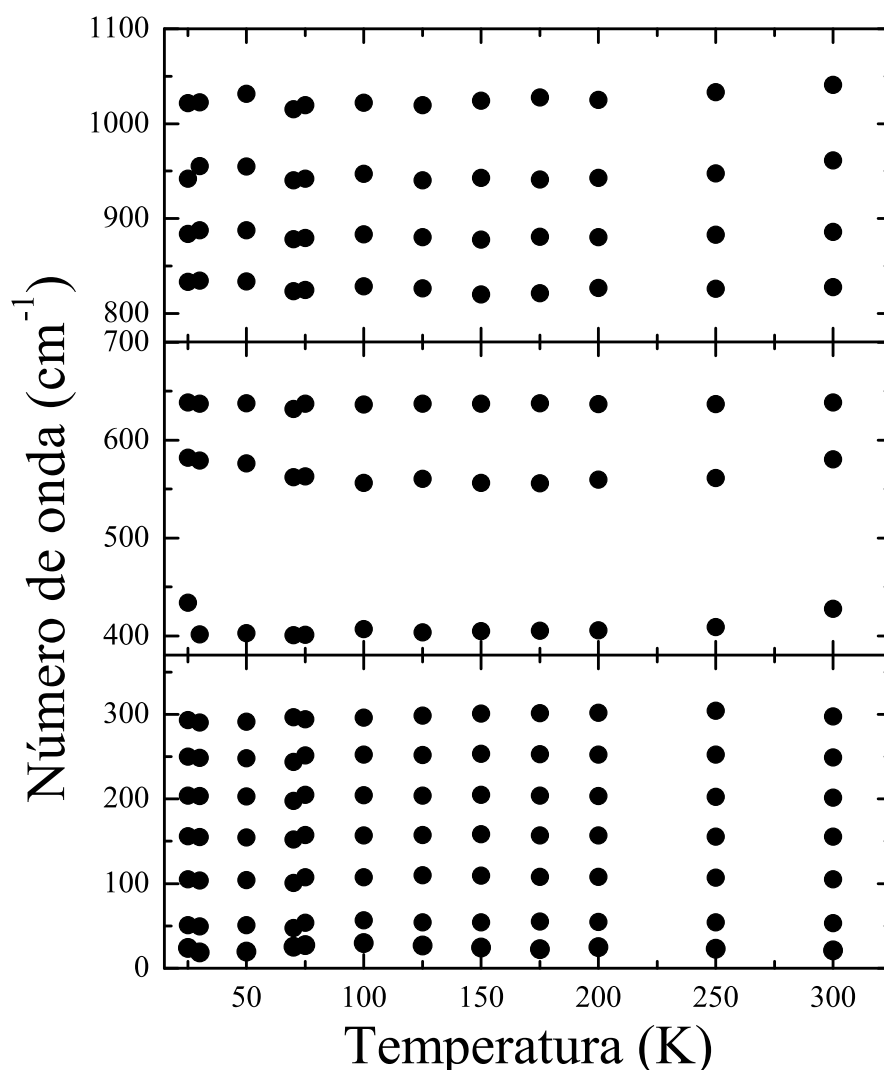


Figura 36: Centro das bandas Raman em função da temperatura do PBN56 a baixas temperaturas.

procedimento do ajuste das bandas com um conjunto de osciladores harmônicos amortecidos, com o objetivo de identificar possíveis anomalias na evolução com a temperatura dos espectros Raman. A figura 36 apresenta os valores da energia dos fônons obtidos dos ajustes dos centros das bandas Raman para o PBN56. Podemos observar que não existe nenhuma evidência que possa nos indicar uma mudança estrutural nessa concentração a baixa temperatura. Este resultado está de acordo com os de Guo e colaboradores (56) que estudaram as propriedades dielétricas e piezoelétricas do PBN entre 10 e 300 K para amostras próximas ao contorno de fase morfotrópico, incluindo $x = 0,57$, mas não encontraram evidências de transições de fase a baixa temperatura nestas composições.

A figura 37 mostra os espectros do PBN56 obtidos à altas temperaturas, chegando até 630 K. Observe como as bandas vão alargando a medida que a temperatura aumenta.

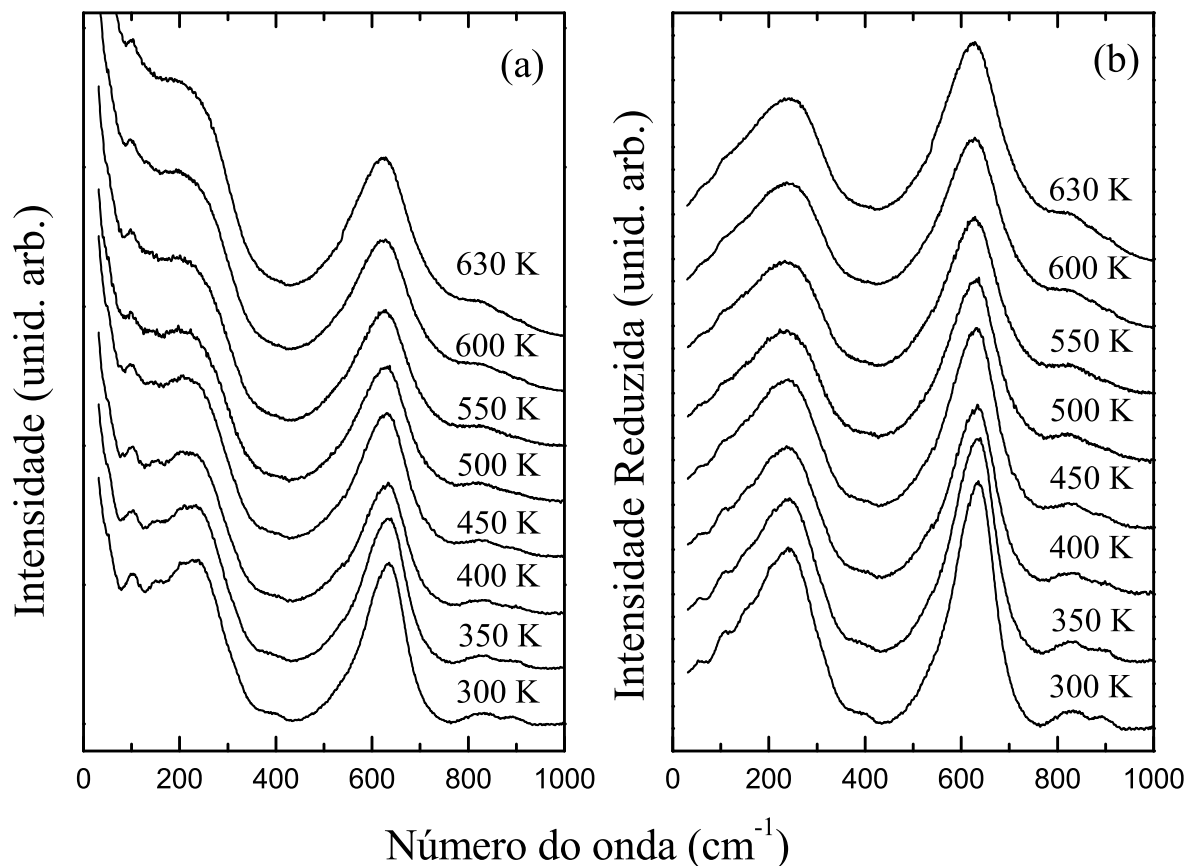


Figura 37: Espectros Raman do PBN56 a altas temperaturas com intensidades (a) normal e (b) reduzida.

A partir de 560 K, na região de alta frequência (entre 790 e 1100 cm^{-1}), os picos parecem desaparecer quase por completo. Por outro lado, na região de baixa frequência, também é observado o desaparecimento de alguns modos externos.

Note que as bandas localizadas aproximadamente a 237 e 635 cm^{-1} , que são os marcos mais notáveis dos espectros de baixa temperatura, continuam a ser observadas a alta temperatura. Esses grupos são os modos $A_1(z)$ que são característicos da estrutura tungstênio bronze. Eles também foram identificados em outros compostos desta família como BNN (21), SBN (28) e KNSBN:Cu (35) como modos internos do octaedro NbO_6 , como foi discutido previamente. Acima de 560 K pode ser observado um alargamento significativo das bandas que é acompanhado pela redução das intensidades das mesmas. Estas mudanças marcam o início da passagem da fase ferroelétrica $4mm$ para a fase paraelétrica $4/mmm$.

Do mesmo modo que para os espectros de baixa temperatura, com o objetivo de identificar evidências da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica do PBN56, os espectros reduzidos foram ajustados com um conjunto de osciladores harmônicos amortecidos. Os

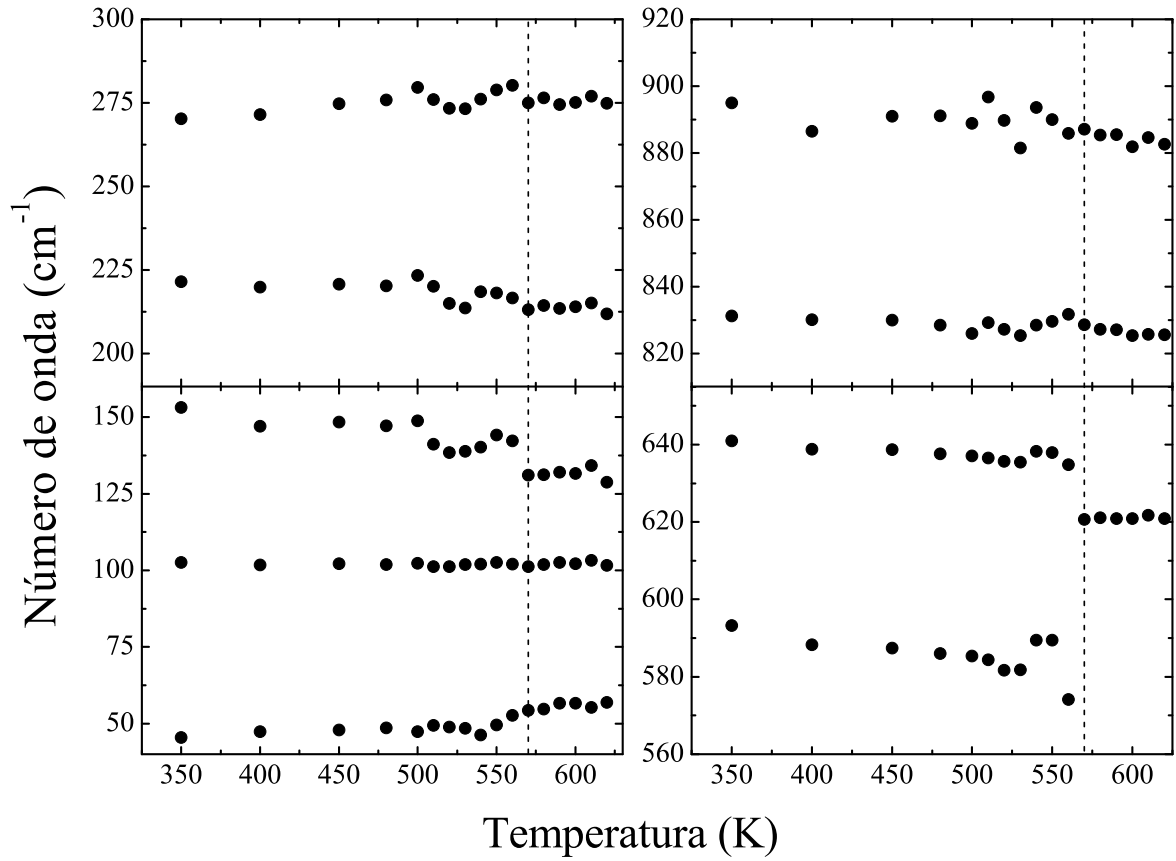


Figura 38: Dependência com a temperatura da energia dos modos vibracionais do PBN56 a alta temperatura.

centros das bandas observadas nos espectros Raman em função da temperatura são apresentados na figura 38. Esta figura mostra claramente uma anomalia bastante significativa a 570 K nas regiões próxima a 50 cm^{-1} , 125 a 150 cm^{-1} e 575 a 650 cm^{-1} . Finalmente, a largura a meia altura efetiva (FWHM) das bandas por volta de 230 e 630 cm^{-1} versus a temperatura é mostrada na figura 39. Nesta figura, uma descontinuidade no FWHM de ambas as bandas podem ser observadas a 570 K. As bandas 230 e 630 cm^{-1} exibem um comportamento similar em relação a temperatura. As anomalias presentes nas figuras 38 e 39 podem ser atribuídas à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica do PBN56, que, segundo o diagrama de fases do PBN (111–114), deveria acontecer a 590 K. Ainda com a diferença de temperatura observada, a qual pode ser originada em pequenas flutuações composicionais, nossos resultados estão de bom acordo com os previamente reportados.

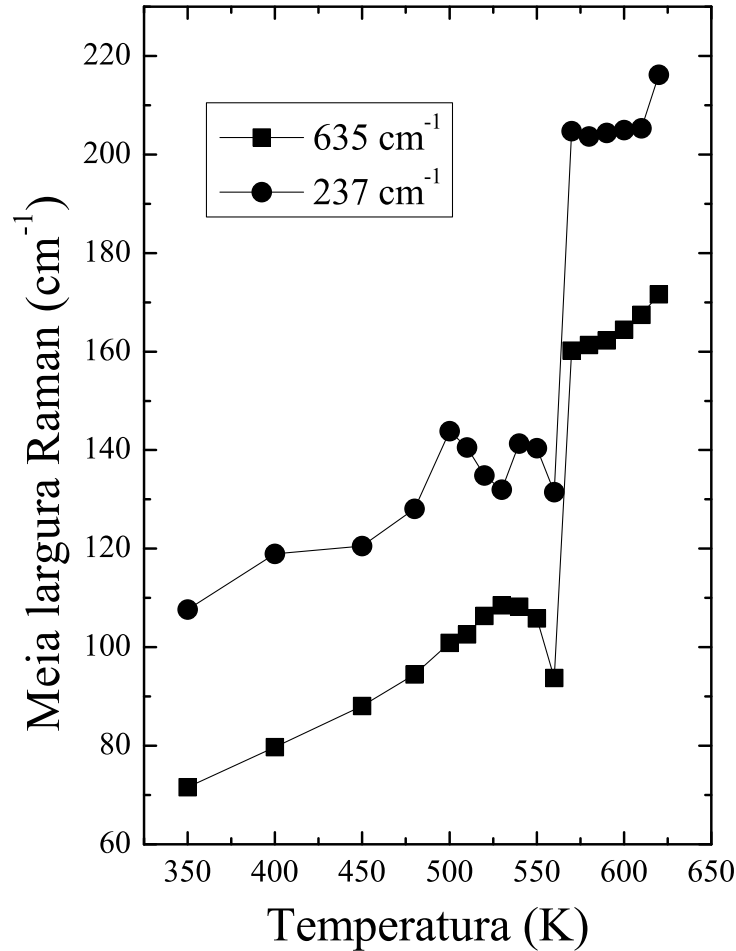


Figura 39: A meia largura efetiva das bandas em torno de 237 e 635 cm^{-1} em função da temperatura para o PBN56 a alta temperatura.

5.3 Transição de fase $m2m \rightarrow 4/mmm$: PBN70

A segunda amostra a ser analisada foi o PBN70. Nessa concentração o PBN encontra-se na fase ferroelétrica ortorrômbica à temperatura ambiente, pertencente ao grupo pontual $m2m$. Nesse caso, também esperamos só uma transição de fase ferro-paraelétrica acompanhada por uma mudança do sistema cristalino de ortorrômbico para tetragonal. As medidas foram realizadas tanto para temperaturas abaixo como acima da temperatura ambiente, em um intervalo compreendido entre 10 e 740 K.

Primeiramente analisemos os espectros a baixa temperatura. A figura 40 apresenta os espectros Raman normal e reduzidos em função da temperatura, compreendidos entre 15 a 1100 cm^{-1} . A semelhança com o PBN56, os espectros apresentam três bandas largas localizadas a aproximadamente 225, 633 e 830 cm^{-1} , as quais podem ser classificadas de acordo com os modos externos da rede e internos do octaedro NbO_6 , como foi discutido

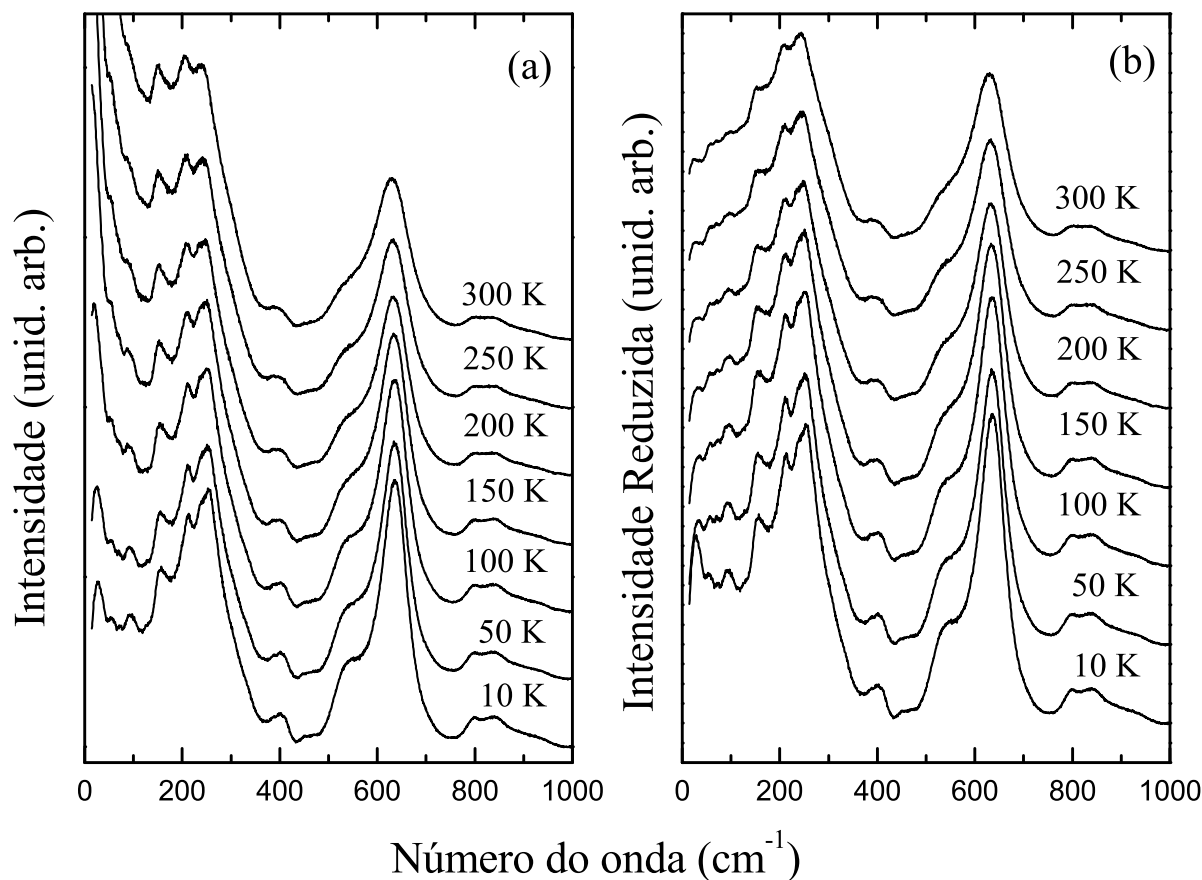


Figura 40: Espectros Raman (a) normal e (b) reduzido para o PBN70 a baixa temperatura.

nas seções anteriores. No entanto, pela comparação entre os espectros Raman do PBN56 e PBN70 (Figura 34), pode ser observado um número de bandas maior na região de baixa energia do PBN70. Essas novas bandas podem ter sua origem nas representações irreduzíveis degeneradas (E_g e E_u) da fase tetragonal que desdobram em duas representações unidimensionais na fase ortorrômbica. Por outro lado, os modos de mais alta energia, fundamentalmente associados às vibrações do octaedro, não apresentam uma clara diferenciação quando comparadas aos espectros das fases ortorrômbica e tetragonal. Note que as bandas da região entre 100 e 400 cm^{-1} aparecem relativamente bem definidas e permanecem desta forma até a temperatura ambiente. De um modo mais geral, todo o espectro se mantém com os mesmos picos, sendo que a única mudança apresentada esta apenas associada a um gradual alargamento das bandas quando se observa de baixa para alta temperatura. Portanto, estes resultados suportam a hipótese de que o PBN70 não apresenta nenhuma mudança estrutural de fase a baixas temperaturas.

A análise dos espectros Raman do PBN70 acima da temperatura ambiente apresenta

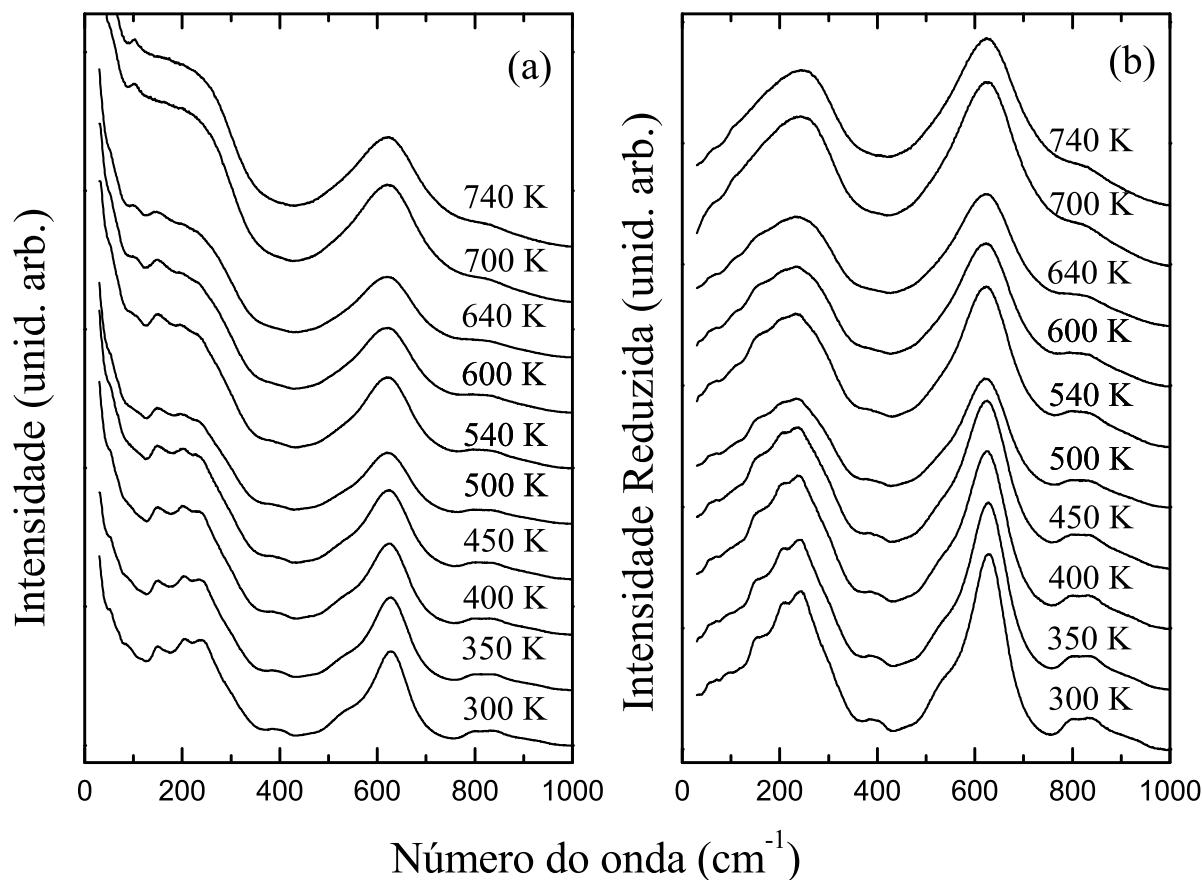


Figura 41: Espectros Raman (a) normal e (b) reduzido para o PBN70 a alta temperatura.

resultados diferentes. Observando estes espectros, os quais são apresentados na figura 41, notamos que o processo de alargamento das bandas continua e que as intensidades dessas bandas vão se atenuando a medida que a temperatura aumenta. Aquelas bandas que estavam bem definidas entre 100 e 400 cm^{-1} , agora aparecem bastantes fracas e a partir de 660 K aparecem como uma única banda bastante larga. Além disto, o pico em 830 cm^{-1} passa por um alargamento e torna-se bastante fraco a alta temperatura.

Com o intuito de investigar o comportamento dos modos vibracionais, no caso do PBN70 também realizamos um ajuste com um conjunto de osciladores harmônicos amortecidos. A figura 42 apresenta a dependência da energia destes osciladores, em cm^{-1} , com a temperatura em todo o intervalo de temperaturas medido (10 a 740 K). Como foi sugerido previamente, na faixa de baixa temperatura observamos um comportamento suave sem evidências de transições de fase. Já para a região de alta temperatura, a dependência com a temperatura da energia de vários modos vibracionais exibe anomalias, tais como descontinuidades ou o desaparecimento de algumas bandas, a aproximadamente

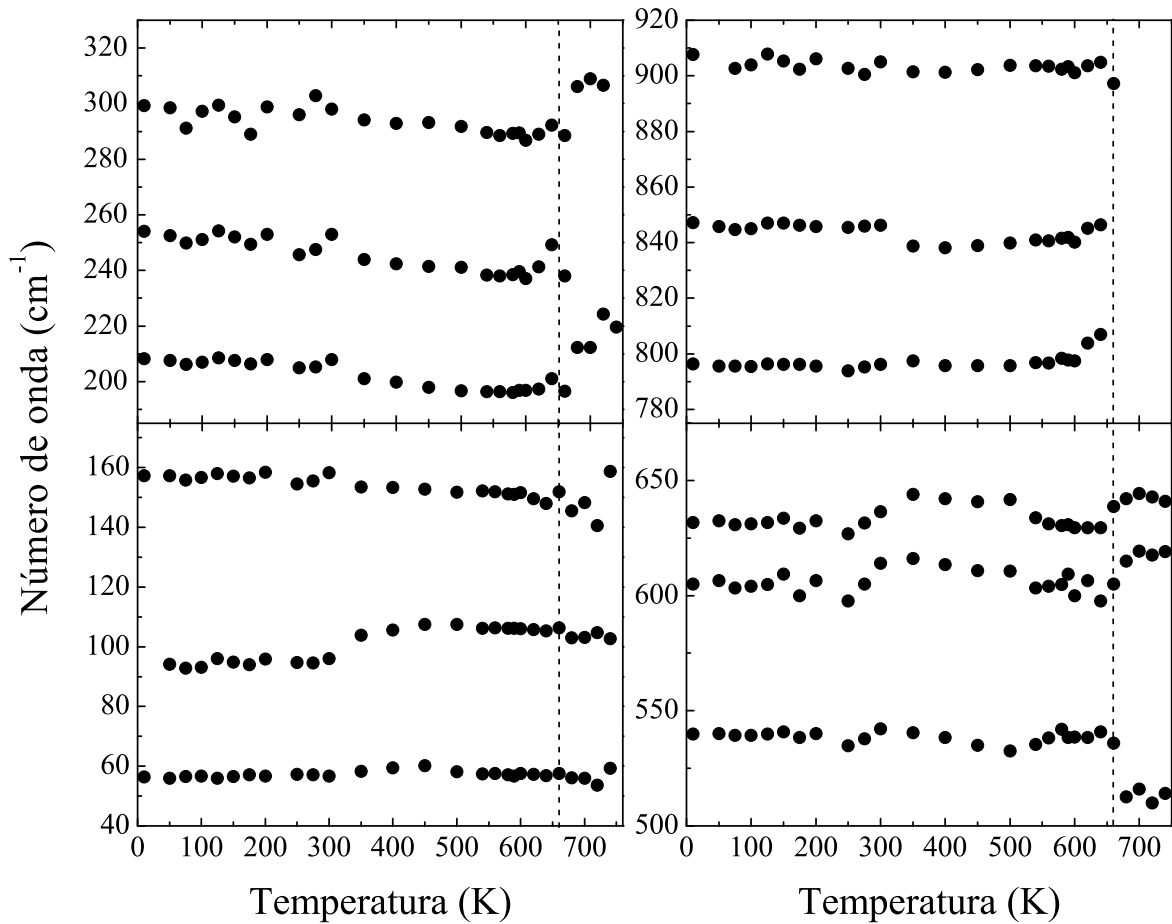


Figura 42: Energia das bandas Raman em função da temperatura para o PBN70.

660 K. Essas mudanças de comportamento sugerem uma alteração estrutural no PBN70 a qual pode ser confirmada quando comparamos a temperatura dessas anomalias com o diagrama de fases. Assim, podemos concluir que o comportamento observado na Figura 42 caracteriza a transição ferro-paraelétrica para a concentração medida.

Como foi observado no PBN56, a transição de fase não se encontra só evidenciada na energia dos modos vibracionais, mas pode também ser observada em outros parâmetros dos espectros medidos. Desse modo, na Figura 43 apresentamos a largura de linha efetiva e a intensidade integrada da banda aproximadamente centrada em 225 cm^{-1} . Nesta Figura podem ser observadas descontinuidades nas duas magnitudes à temperaturas próximas à da transição de fase.

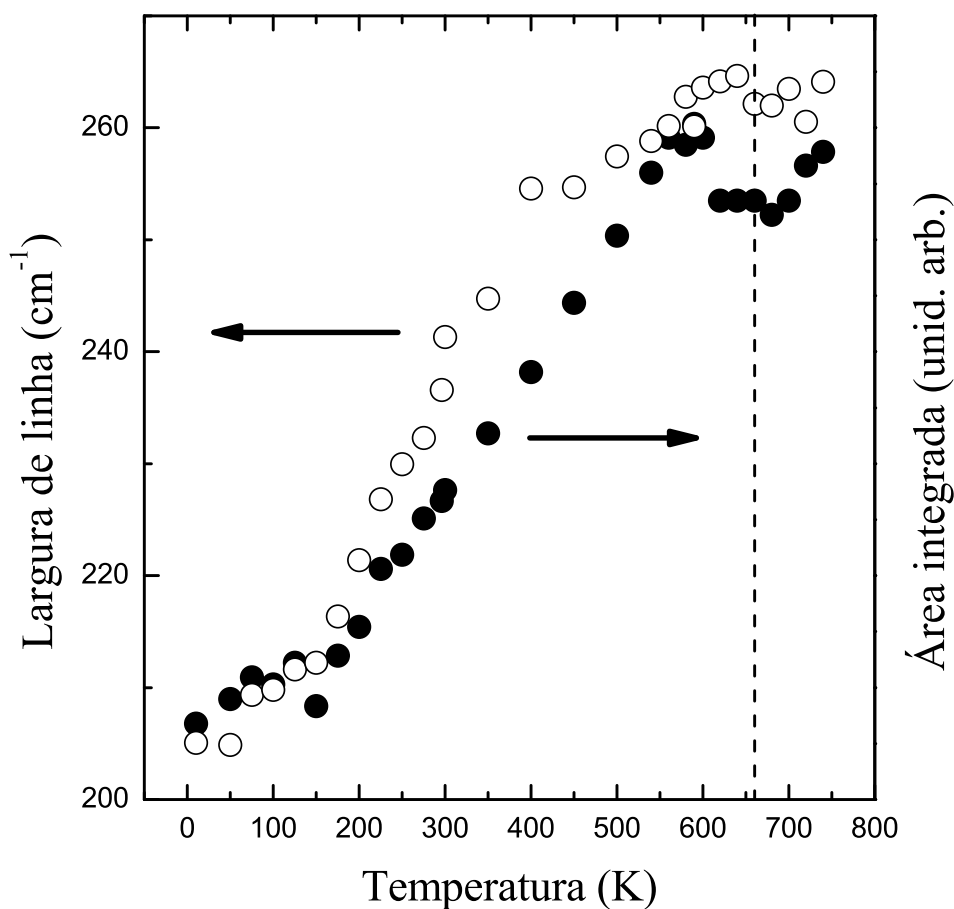


Figura 43: Largura de linha efetiva (círculo vazio) e área integrada (círculo preenchido) da banda centrada em 225 cm^{-1} para a amostra PBN70.

5.4 O contorno de fases morfotrópico: PBN60

Os resultados obtidos nas regiões tetragonal e ortorrômbica do diagrama de fases do PBN, nós confirmam que a espectroscopia Raman é capaz de identificar as transições de fase neste sistema. Além disso determinamos a metodologia necessária para realizar esta tarefa. Munidos desta informação investigaremos a seguir uma concentração na região do MPB, já que é nela onde o PBN tem suas melhores propriedades para aplicações tecnológicas.

Assim, como última amostra a ser investigada escolhemos aquela com $x = 0,60$ (PBN60), devido ao fato que a mesma se encontra no MPB. Além disto, segundo o diagrama de fases proposto, esta concentração nos permitiria observar a transição tetragonal ferroelétrica para a tetragonal paraelétrica próxima da temperatura ambiente e a transição tetragonal ferroelétrica a ortorrômbica ferroelétrica à baixas temperaturas. Esta

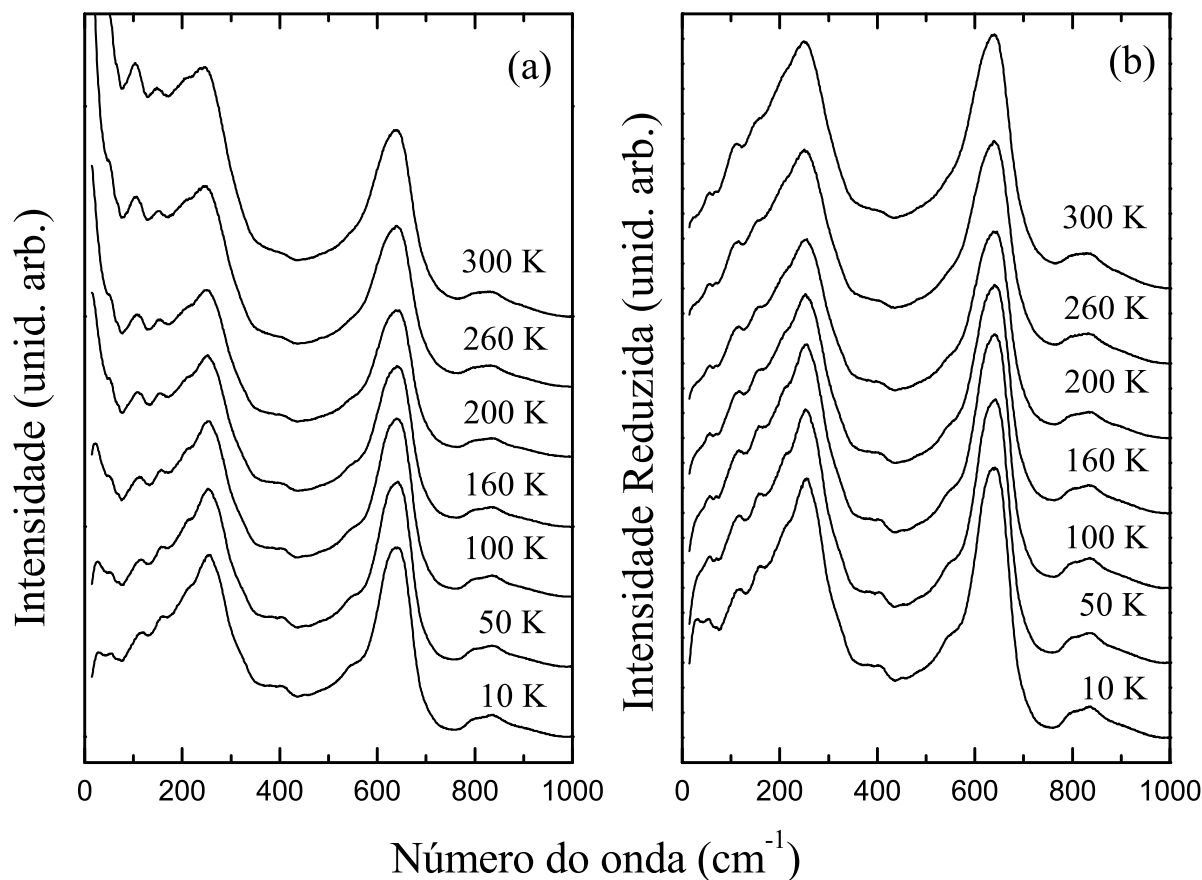


Figura 44: Espectros Raman (a) normal e (b) reduzido do PBN60 a baixas temperaturas.

concentração, em particular, já foi citada no capítulo 2 como uma das que apresentam as melhores propriedades piezoelétricas, piroelétricas e coeficientes eletro-óticos acentuados.

Medidas de espalhamento Raman no PBN60 foram realizadas no intervalo de 10 a 660 K. Na figura 44 são apresentados os espectro Raman normal e reduzido para esta composição entre a temperatura ambiente e 10 K. Como foi observado, para as outras concentrações, o espectro Raman do PBN60 está caracterizado pelas três bandas largas associadas aos modos internos do octaedro $[\text{NbO}_6]^{7-}$, as quais têm seus centros a aproximadamente 250, 638 e 830 cm^{-1} , junto com um conjunto de bandas melhores definidas com energia menor que 200 cm^{-1} correspondentes aos modos translacionais e libracionais. A evolução com a temperatura destes espectros exhibe uma mudança gradual na largura e intensidade das bandas. Assim, por exemplo, a banda de 545 cm^{-1} , que a 10 K revela-se claramente, começa a desaparecer acima de 200 K.

As mudanças qualitativas que são observadas nos espectros do PBN60 não sugerem a existência de anomalias que possam ser associadas à transições de fase a baixas tem-

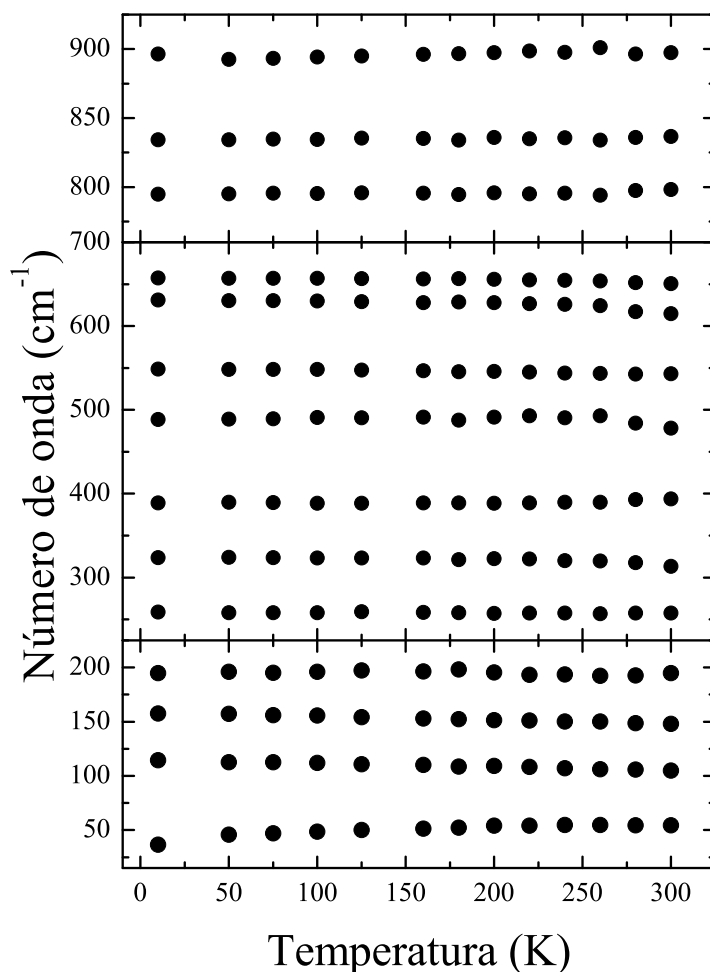


Figura 45: Centro das bandas Raman em função da temperatura do PBN60 a baixa temperatura.

peraturas. Devido a isto, os espectros reduzidos foram ajustados com um conjunto de osciladores harmônicos amortecidos para obter a dependência com a temperatura dos modos vibracionais desta composição. O resultados destes ajustes é apresentado na figura 45. Como pode ser observado, todos os modos vibracionais estão caracterizados por uma evolução suave a que não sugere a existência de transições de fase nesta faixa de temperaturas. Assim, do mesmo modo que nas outras concentrações investigadas, o PBN60, aparentemente mantém a mesma estrutura de temperatura ambiente até 10 K. Retornaremos a esta discussão na seção final este capítulo.

Seguindo com os resultados obtidos para o PBN60, a figura 46 mostra os espectros Raman normal e reduzido medidos a alta temperatura. Todos os espectros apresentam bandas largas, as quais diminuem sua intensidade e aumentam suas largura a medida que a temperatura se eleva. Da mesma forma que nas amostras anteriores, e seguindo o comportamento observado a baixas temperaturas, temos a presença marcante dos modos

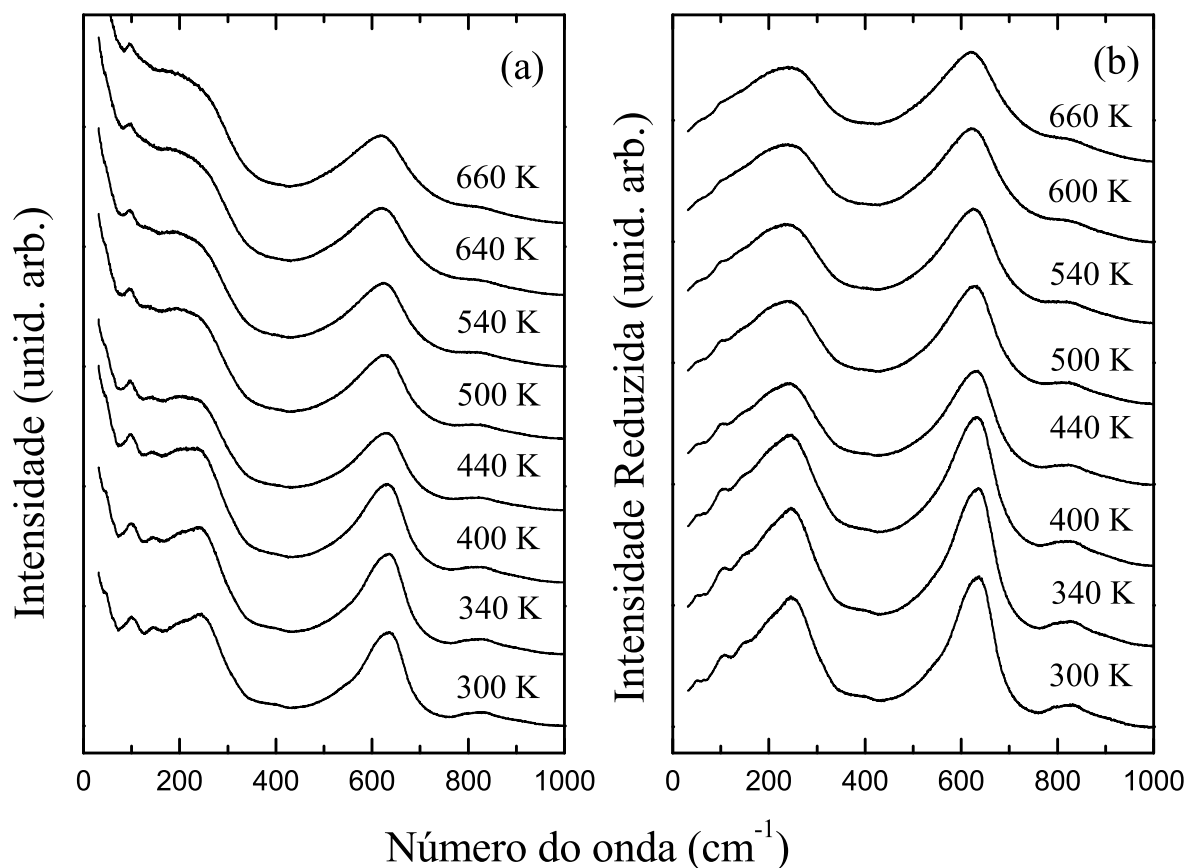


Figura 46: Espectros Raman (a) normal e (b) reduzido para o PBN60 a alta temperatura.

vibracionais do octaedro a ν_5 (243 cm^{-1}), ν_1 (637 cm^{-1}) e ν_3 (830 cm^{-1}). Por outro lado, os modos associados às translações e librações também apresentam. Note que acima de 540 K deixa de ser possível identificar a banda observada a 145 cm^{-1} na temperatura ambiente.

Os resultados dos ajustes dos espectros Raman de alta temperatura do PBN60 com um conjunto de osciladores harmônicos amortecidos é apresentado na Figura 47 tanto para os modos internos quanto os externos. A dependência com a temperatura de boa parte dos modos vibracionais exibe mudanças por volta de 560 K , que é onde a transição de fase é esperada. No entanto, como pode ser observado nessa figura, os modos vibracionais apresentam comportamentos diferentes. Assim, o modo localizado a 105 cm^{-1} à temperatura ambiente diminui sua energia (*amolecimento*) antes da transição e a aumenta depois da mesma (*endurecimento*). Por outro lado, os modos de 15 e 53 cm^{-1} primeiro endurecem e, depois da temperatura crítica, amolecem. Uma associação unívoca do quarto modo ($\sim 145 \text{ cm}^{-1}$) a um modo translacional não pode ser realizada, já que, de

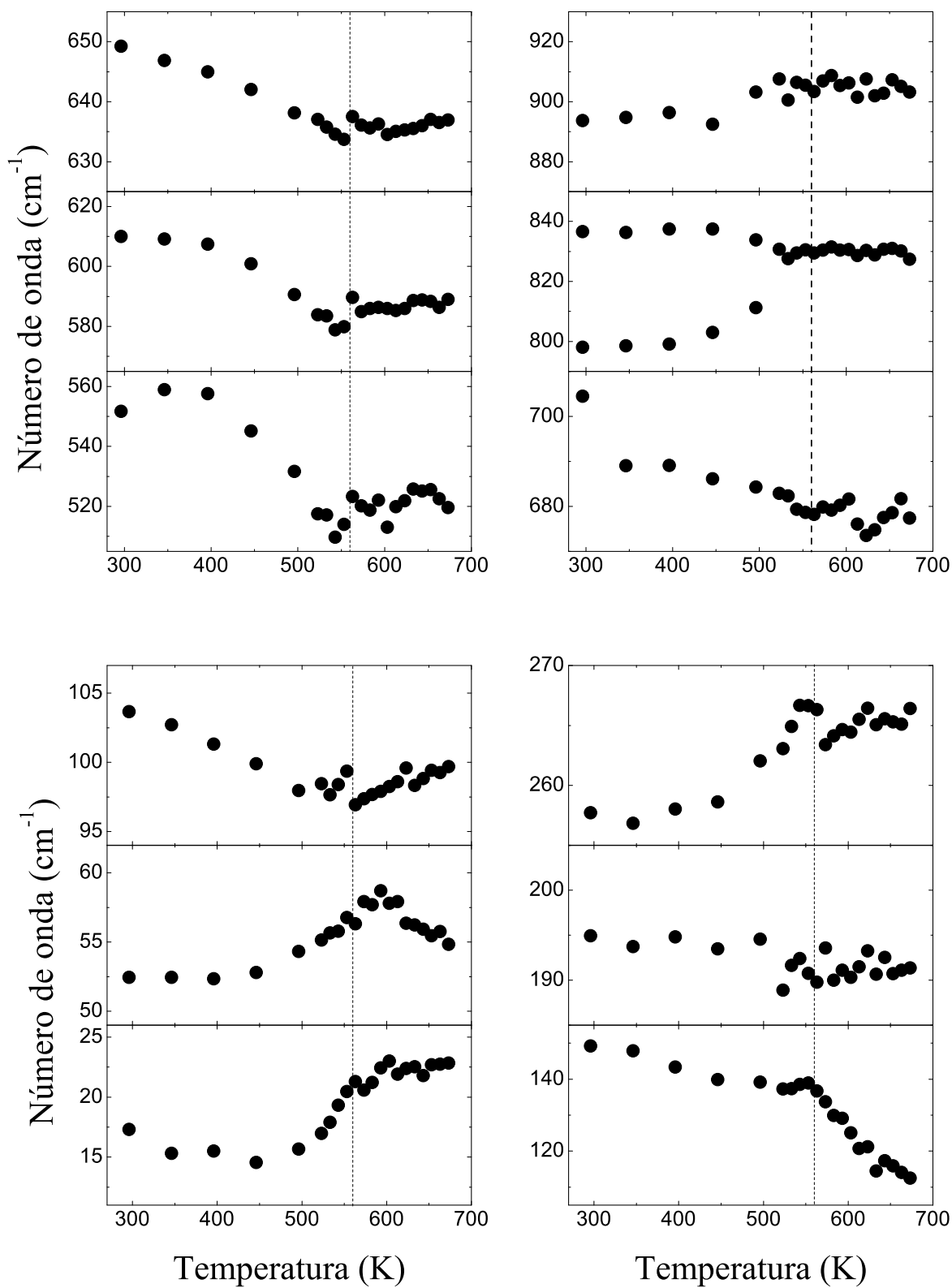


Figura 47: Centro das bandas Raman em função da temperatura do PBN60 a alta temperatura.

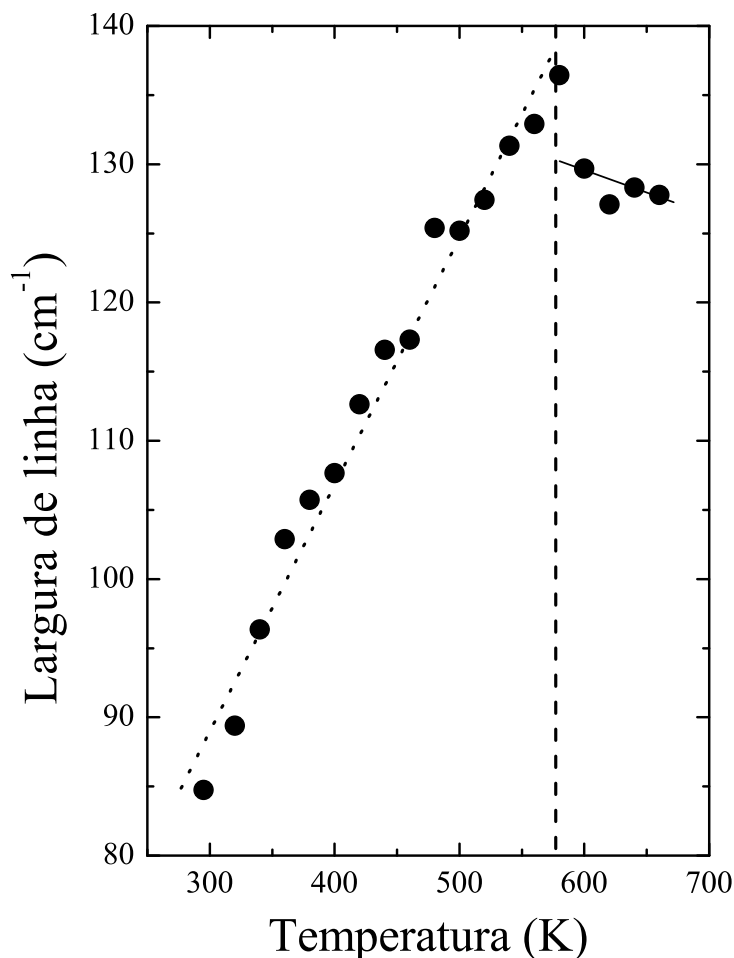


Figura 48: A meia largura efetiva da banda em torno de 237 cm^{-1} para o PBN60 a alta temperatura.

acordo com Ross (14), a deformação ν_6 do grupo NbO_6 pode ser esperada nesta região. Essa banda apresenta um amortecimento contínuo com uma anomalia na transição de fase. O resto das bandas, que são claramente associadas aos modos internos do NbO_6 , apresentam evidências diferentes da transição de fase. A maior parte delas, possui um comportamento contínuo com a temperatura com anomalias, as vezes muito fracas, à temperatura crítica. Um comportamento interessante é observado nas bandas do tipo ν_3 ($800 - 900 \text{ cm}^{-1}$), onde a componente de baixa energia aparentemente se desdobra à temperaturas menores que a da transição de fase. No entanto, a baixa intensidade desta banda, acompanhada com sua alta largura, não permitem confirmar se este é um efeito da transição de fase ou um artefato do método de tratamento de dados. Finalmente, a Figura 49 apresenta a dependência com a temperatura da largura de linha e a intensidade integrada de alguns modos vibracionais, os quais são identificados pelo seu número de onda a temperatura ambiente. Note que tanto a área integrada quanto a largura de li-

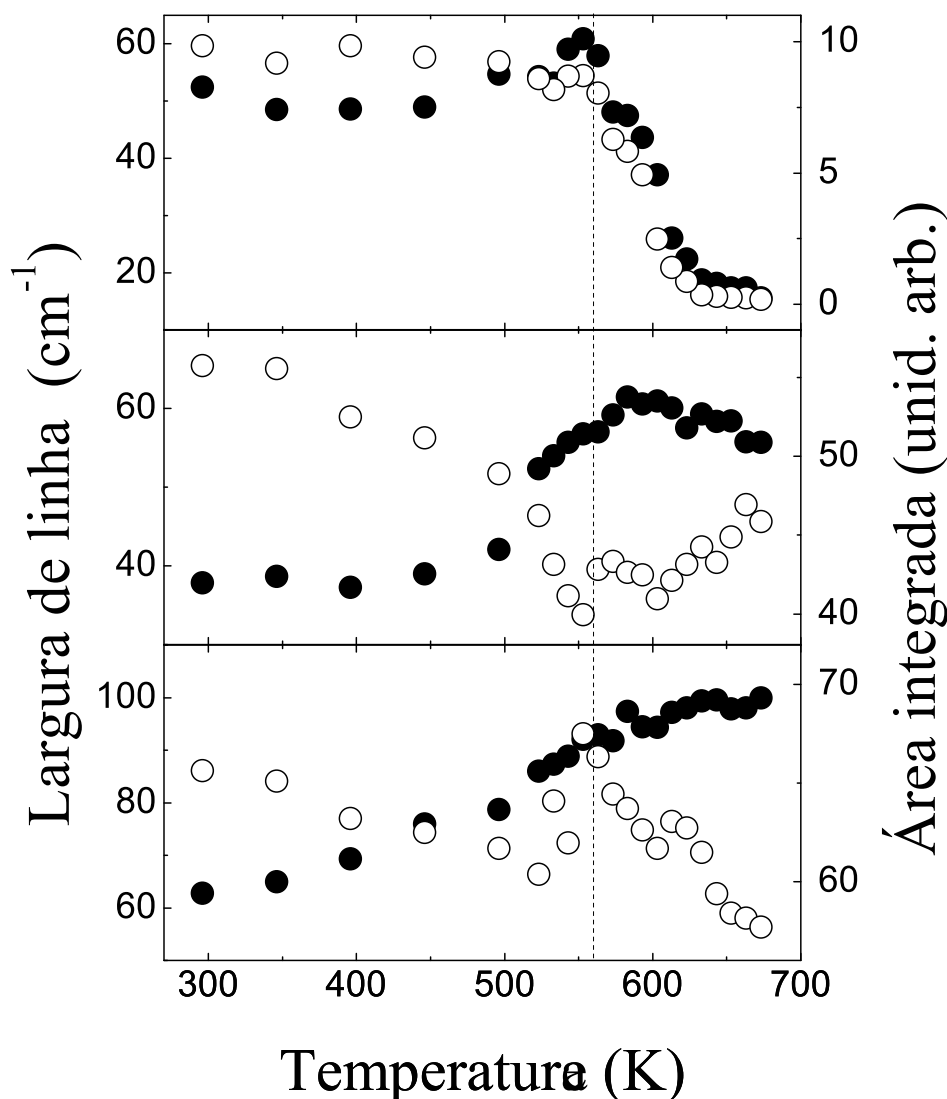


Figura 49: Dependência com a temperatura largura de linha e área integrada das bandas observadas no PBN60 a temperatura ambiente em (a) 103 cm^{-1} , (b) 257 cm^{-1} e (c) 649 cm^{-1} .

nha da banda de 103 cm^{-1} , respectivamente, decrescem e aumentam com a temperatura, e quase desaparecem na fase de alta temperatura. Esta banda poderia ser associada a uma representação irreduzível que passa a ser ativa no infravermelho ou silenciosa na fase paraelétrica. Siny *et al.* (35) e Xia *et al.* (36) identificaram nessa região várias bandas pertencentes a representações irreduzíveis do grupo C_{4v} as quais transformam em representações não ativas na espectroscopia Raman. Por outro lado, a largura de linha dos modos internos do tipo O-Nb-O e Nb-O, representados pelas bandas de 255 e 650 cm^{-1} , aumenta a altas temperaturas, como foi reportado previamente em outro compostos com estrutura tungstênio-bronze(35). Em oposição, a área integrada dessas bandas decresce, mas apresenta uma descontinuidade à temperatura da transição de fase. Tanto o incremento da largura de linha quanto as anomalias nas áreas integradas dos modos internos do

octaedro NbO_6 aparentam ser características intrínsecas dos ferroelétricos com estrutura tungstênio-bronze (28, 35, 115) e não podem ser explicadas usando modelos simples. Assim, o estudo detalhado destes efeitos anômalos pode fornecer informações relevantes para o entendimento do mecanismo de transição dos ferroelétricos do tipo tungstênio-bronze.

5.5 Transições de fase no PBN

Os resultados apresentados nas seções anteriores para o PBN (80, 116), junto com os reportados por outros autores, mostram que a espectroscopia Raman é suficientemente sensível para identificar as transições de fase estruturais de ferroelétricos com estrutura tipo tungstênio-bronze, tais como PBN (80, 116), SBN (23, 115), KNSBN (35), KLN (30) etc.

Em geral as transformações estruturais podem ser detectadas através de anomalias na dependência com a temperatura de alguns modos vibracionais. Ainda que, não seja freqüente observar o desaparecimento ou aparecimento abrupto de uma banda, há variações suaves. Este comportamento pode, possivelmente, ter sua origem no forte caráter difuso das transições de fase nestes sistemas.

O caráter difuso leva ao alargamento das transições de fases, que pode ser atribuído à desordem estrutural e também às flutuações composicionais que ocorrem nas soluções sólidas. Sistemas que são translacionalmente invariantes (tem uma perfeita ordem estrutural) têm necessariamente transições de fases melhor definidas. Quando a invariância translacional é destruída devido ao resultado da desordem composicional, o alargamento da transição de fase pode ocorrer dependendo do detalhe microscópico da desordem.

Ainda que do ponto de vista da espectroscopia vibracional uma transição de fase é univocamente identificada, só através de mudanças no número de fônons ou nas regras de seleção associadas aos mesmos, evidências de transformação estrutural também podem ser encontradas nas intensidades e larguras das bandas presentes nos espectros. Este é o caso em quase todos os ferroelétricos tipo tungstênio-bronze. A evolução anômala da intensidade não caracteriza uma transição por si só, mas ela costuma estar acompanhada por mudanças na largura de linha. Este efeito é bem evidente na banda de $\sim 235 \text{ cm}^{-1}$ a qual perde, quase completamente, sua estrutura na fase paraelétrica, como pode ser observado na Figura 50, na qual comparamos os espectros Raman das três concentrações estudadas após a transição de fase. Um modo de caracterizar este processo, que foi utilizado várias vezes neste trabalho, foi através da meia largura efetiva dessa banda, a

qual exibe descontinuidades nas transições de fase.

A origem da largura anômala das bandas não é muito clara. Dois modelos podem ser considerados para isto, isto é, um alargamento dinâmico ou um efeito de desordem (35). A desordem estrutural, leva a um relaxamento da simetria translacional e do centro de inversão. Como consequência, o espectro Raman pode receber contribuições de fora do centro da zona de Brillouin tanto quanto de modos ativos só no infravermelho quanto dos silenciosos. Estes tipos de efeitos são característicos de perovskitas complexas tais como PZT (117) ou $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (118), devido a estes sistemas serem soluções sólidas. No entanto, por analogia com a família das perovskitas, também caracterizadas por octaedro de oxigênio, a contribuição da desordem estática pode ser considerada insignificante. Por outro lado, um mecanismo de alargamento dinâmico, típico de relaxores ferroelétricos como o PMN e PST, foi considerado por Siny *et. al* para justificar a existência de alguns modos vibracionais na fase paraelétrica de outros ferroelétricos tipo tungstênio-bronze, como o KNSBN (35). Com base neste modelo, alguns modos adicionais podem aparecer devido à relaxação da simetria de inversão. Assim, ainda um fraco efeito de relaxação das regras de seleção pode induzir fortemente às intensidades dos modos de baixa energia devido a densidade de fônons em alguns pontos da zona de Brillouin serem muito maior que a do centro.

Por analogia com outros relaxores, como PMN e PST, podemos supor que os efeitos anômalos observados tanto na intensidade quanto na largura das bandas Raman do PBN estão correlacionados com a quebra das regras de seleção para o vetor de onda e , como consequência, pontos sobre as bandas de fônons ópticos da zona de Brillouin contribuem para espalhamento Raman em volta dos modos do centro da mesma.

5.6 O diagrama de fases do PBN

O PBN tem sido estudado através de diferentes técnicas experimentais, dando origem à variadas interpretações para as propriedades dielétricas deste sistema. Assim, por exemplo, Santos *et al* (37) estudaram as propriedades dielétricas em cerâmicos de PBN e seus resultados indicaram que o PBN não possui uma transição de fase completamente difusa, e que o grau de difusividade dessa transição está associado à quantidade de íons de chumbo Pb^{+2} na composição do PBN. Amostras que possuem uma menor quantidade de chumbo na composição apresentam uma maior difusividade na transição de fase e mais elevadas temperaturas de máxima constante dielétrica. Esse efeito pode ser atribuído ao

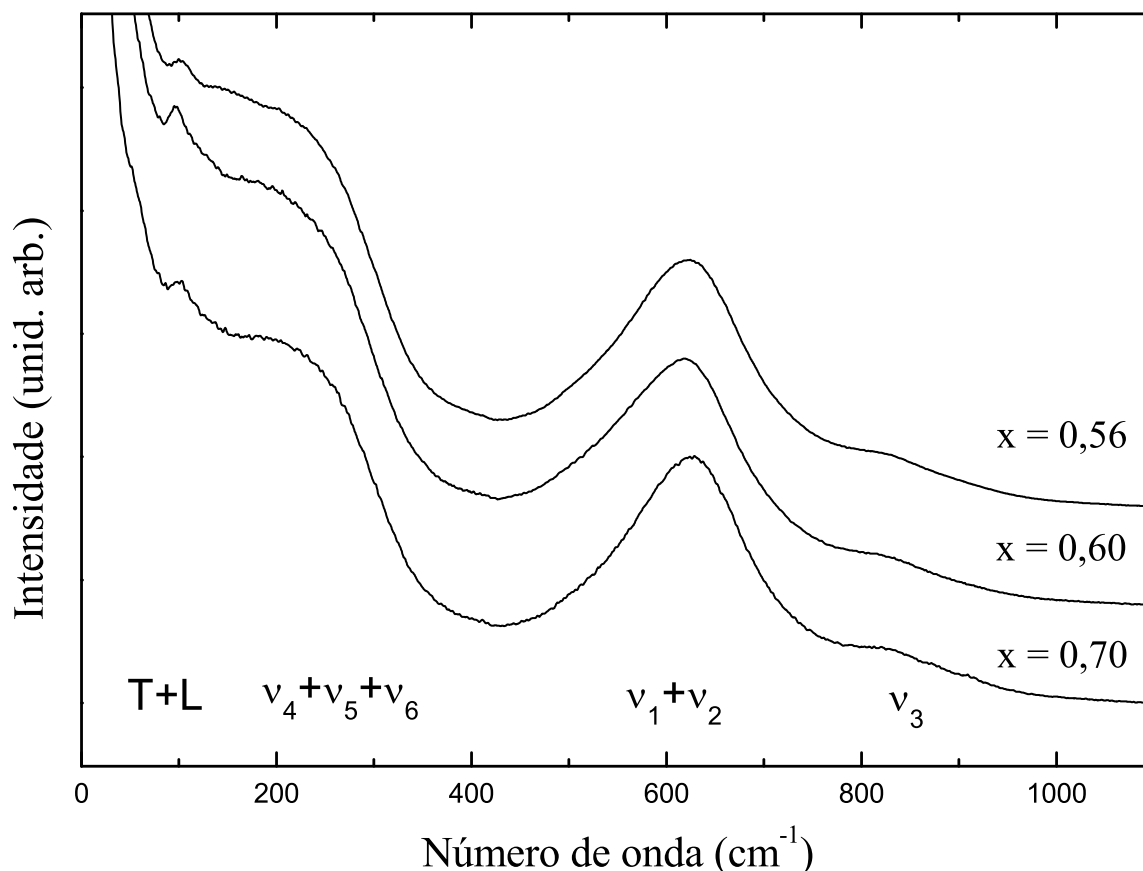


Figura 50: Espectro Raman do PBN na fase de alta temperatura para as concentrações $x = 0,56$; $0,60$ e $0,70$.

aumento da amplitude e mobilidade da polarização da célula unitária com a proximidade do contorno de fase morfotrópico (55). Por outro lado, Guo e colaboradores (56), estudando as propriedades dielétricas e piezoelétricas de monocristais de PBN, enfatizam que o PBN é um tipo diferente de relaxador ferroelétrico, pois um relaxador é usualmente considerado como tendo micro-regiões polares locais (10-100 nm) em uma matriz paraelétrica. Em seus trabalhos, consideraram uma matriz polar com perturbação local. Uma pequena componente de polarização foi detectada na direção não polar à baixa temperatura, mas eles não encontraram evidências de transição de fase ferroelétrica a baixa temperatura no PBN.

No que diz respeito ao diagrama de fases, este foi estabelecido através dos resultados obtidos por diferentes autores (111–114). Como já foi discutido em várias oportunidades, a característica principal deste diagrama é a existência de um contorno de fases morfotrópico em volta da concentração $x \sim 0,63$. Ainda que alguns autores propuseram que o MPB não é vertical (57), a extensão do mesmo ainda não foi elucidada. Além

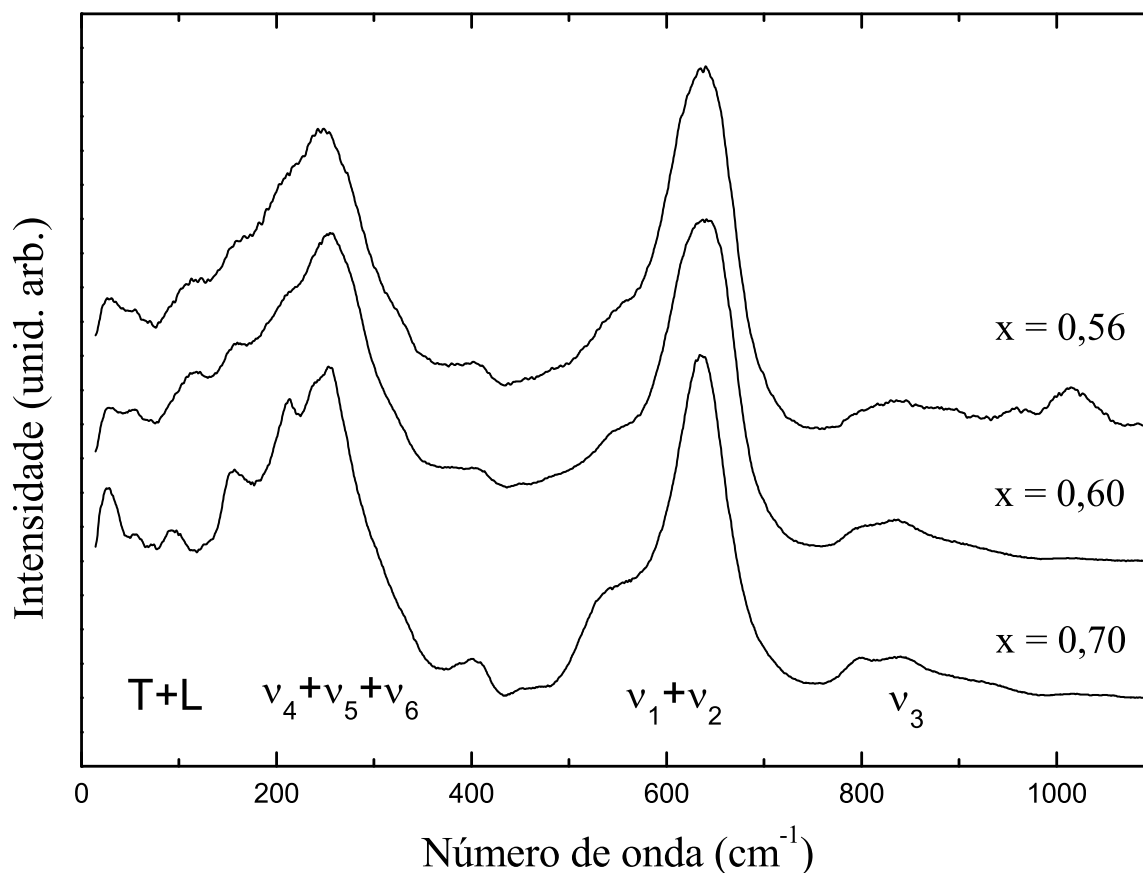


Figura 51: Espectro Raman do PBN a 10 K para as concentrações $x = 0,56$; $0,60$ e $0,70$.

disto, a literatura apresenta resultados contraditórios com relação à existência ou não de transições de fase a baixas temperaturas. A interpretação mais plausível para as anomalias de baixa temperatura nas propriedades dielétricas, com base nas quais se propuseram novas transições de fase, são processos dinâmicos associados à polarização e às paredes de domínios (56).

Nos resultados apresentados neste trabalho podemos constatar que as três concentrações estudadas exibem anomalias nos espectros Raman que podem ser associadas à transições de fases. No começo deste capítulo, comparamos os espectros Raman das três amostras investigadas (Figura 34), e verificamos as diferenças entre os do PBN70 e PBN56, confirmando que encontram nas fases ferroelétricas ortorrômbica e tetragonal, respectivamente. O PBN60, por outro lado, exhibe claramente as mesmas características que o PBN56. Portanto, nós assumimos que ele também cristaliza-se na estrutura tetragonal $4mm$.

Seguindo com a identificação das fases, na figura 50 comparamos os espectros das

três amostras na fase de alta temperatura. Diferente do que foi observado à temperatura ambiente, os três espectros possuem as mesmas características, isto é:

- o quase desaparecimento dos modos do tipo ν_3 ($\sim 830 \text{ cm}^{-1}$),
- alargamento da banda associada aos modos ν_1 e ν_2 ($\sim 620 \text{ cm}^{-1}$),
- o desaparecimento do ombro de $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ da banda associada aos modos ν_1 e ν_2 ($\sim 620 \text{ cm}^{-1}$),
- alargamento da banda associada aos modos ν_4 , ν_5 e ν_6 ($\sim 240 \text{ cm}^{-1}$),
- a perda quase total da estrutura de baixa energia da banda de 240 cm^{-1} (modos translacionais e libracionais), só restando uma banda aproximadamente a 100 cm^{-1} .

Como conseqüência destas semelhanças, podemos confirmar que todas as amostras investigadas transformam para a mesma estrutura cristalina a alta temperatura, a fase tetragonal paraelétrica $4/mmm$.

Finalmente, na Figura 51, comparamos todas as concentrações a 10 K. Novamente podemos conferir que as concentrações correspondentes ao PBN56 e PBN70 exibem espectros qualitativamente diferentes. Assim, a estrutura associada aos modos externos e libracionais está melhor definida no PBN70. O mesmo acontece com a banda de aproximadamente $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ e o ombro de aproximadamente $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$. Além disto, note que a banda de aproximadamente $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ é bem simétrica com um máximo bem definido no PBN70. Por outro lado, no PBN56, esta banda é mais arredondada, provavelmente devido a que seja uma combinação de dois modos não resolvidos. Como a evolução com a temperatura dos espectros Raman à baixa temperatura não sugeriu a existência de transições de fase até 10 K, podemos concluir que as amostras PBN70 e PBN56 possuem as estruturas ferroelétricas ortorrômbica e tetragonal, respectivamente. Na comparação do PBN60 com as outras amostras, podemos observar que seu espectro possui as mesmas características que o do PBN56. A única diferença está na banda observada a aproximadamente $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ no PBN56. No entanto, considerando que nossos resultados não mostram evidências de uma transição de fase a baixas temperaturas podemos assumir que o PBN60 possui a estrutura tetragonal ferroelétrica $4mm$ igual a do PBN56.

Tendo em vista as estruturas das amostras investigadas neste trabalho, podemos comparar nossos resultados com os previamente publicados (111–114). Deste modo, na Figura 52 apresentamos a modificação do diagrama de fases do PBN de acordo com os resultados

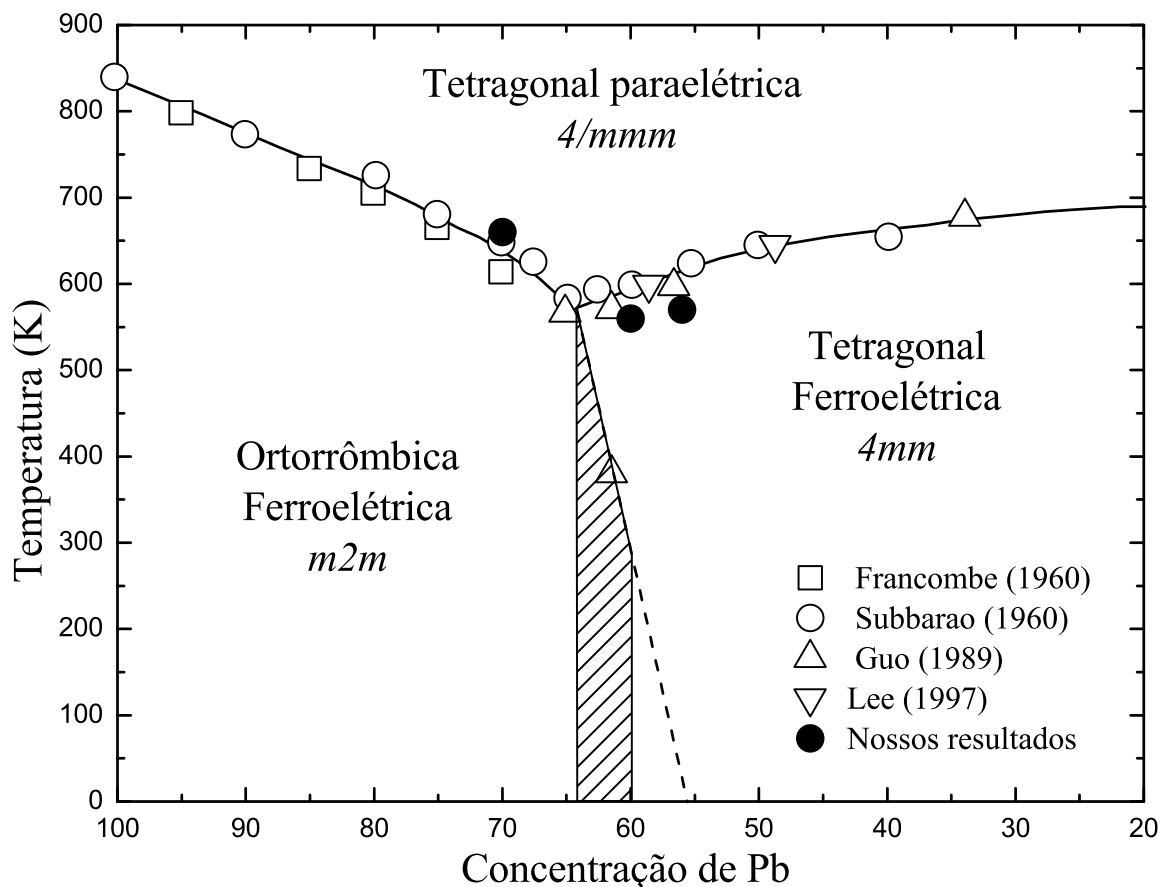


Figura 52: Modificação do diagrama de fases do PBN

obtidos neste trabalho de Tese. No que diz respeito à transição ferroelétrica-paraelétrica, podemos notar que as temperaturas críticas obtidas através da espectroscopia Raman estão em bom acordo com os dados já publicados, sendo que as pequenas diferenças observadas podem ser facilmente associadas aos diferentes métodos experimentais empregados para obter o diagrama de fases.

A ausência de transições de fase na região de baixas temperaturas é, talvez, um dos resultados mais relevantes deste trabalho. Tendo em vista o diagrama estabelecido, o MPB se estenderia até $x \sim 0,55$ a 10 K. Assim, o PBN60 e, possivelmente, o PBN56 deveriam apresentar a estrutura ortorrômbica a essa temperatura. Contudo, nossos resultados mostram claramente que ambas as amostras estão na fase tetragonal, mantendo a estrutura de temperatura ambiente. Como consequência, o caráter vertical ou não do MPB (região tracejada na Figura 52) deve ser melhor investigado, a fim de se determinar a real extensão do mesmo.

Conclusões

Ao longo deste trabalho de tese investigamos o diagrama de fases de cerâmicos de niobato de chumbo e bário, $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN), que é um ferroelétrico pertencente à família dos tungstênio-bronze. A técnica experimental escolhida para realizar estes estudos foi a espectroscopia Raman, dado sua comprovada eficiência na identificação de transições de fase estruturais em óxidos cerâmicos. Contudo, a complexidade intrínseca dos espectros Raman do PBN nos levaram a realizar uma cuidadosa discussão do método mais adequado para o tratamento de dados. A metodologia empregada foi a do cálculo dos espectros reduzidos apresentada na seção 3.6. Como uma parte complementar, no intuito de mostrar que o cálculo do espectro reduzido é uma boa ferramenta para o estudo de outros materiais ferroelétricos com um comportamento semelhante ao PBN, estudamos também um outro ferroelétrico da família de Aurivillius, o $\text{Bi}_{1,75}\text{Te}_{0,25}\text{SrNb}_{1,75}\text{Hf}_{0,25}\text{O}_9$.

Os estudos de espalhamento Raman do $\text{Bi}_{1,75}\text{Te}_{0,25}\text{SrNb}_{1,75}\text{Hf}_{0,25}\text{O}_9$ revelaram que a transição de fase difusa observada aproximadamente a 600 K, a qual é governada por um modo soft de baixa frequência (A_1). O cálculo dos espectros reduzidos nos permitiu identificar claramente o modo soft. Além de determinar a dependência com a temperatura de sua energia e parâmetro de amortecimento. Sendo que os dois exibem os comportamentos preditos pela teoria das transições de fases displacivas, o caráter de modo soft desta vibração. A transição de fase também é evidenciada pela divisão de um modo semelhante a E_g em volta de 575 cm^{-1} que pode estar associado com a vibração do oxigênio axial no plano xy da fase tetragonal. Além do mais, a técnica de correlações angulares perturbadas também foi empregada para investigar esta transição de fase. Dos resultados desta técnica é possível inferir que a alta frequência quadrupolar está relacionada com a forte distorção dos octaedros de oxigênio. Por outro lado, a estreita largura de linha da interação hiperfina permitiu-nos propor que a origem do alargamento da constante dielétrica a T_C está associada principalmente, à desordem das camadas de Bi_2O_2 .

No que diz respeito ao PBN, amostras com $x = 0,56$, $x = 0,60$ e $x = 0,70$ foram utilizadas neste trabalho. Este conjunto de amostra nos forneceu uma boa imagem do diagrama de fases do PBN, já que a primeira e a terceira se encontram em regiões próximas ao contorno de fases morfotrópico, mas possuem uma composição monofásica. Por outro

lado, a amostra com $x = 0,60$, se encontra na região do MPB e poderia exibir comportamentos anômalos. Na análise dos resultados de espalhamento Raman no PBN da região de baixa temperatura entre 10 K e 300 K, observamos que nenhuma das três amostras apresentou alguma anomalia que pudesse estar associado a alguma mudança estrutural de fase. No entanto, na região de alta temperatura o PBN56 apresentou anomalias em algumas bandas em torno de 570 K, as quais estão associadas à transição de fase $4mm \rightarrow 4/mmm$ de acordo com o diagrama de fases. A análise dos espectros Raman do PBN70 mostrou que à alta temperatura a dependência com a temperatura da energia de vários modos vibracionais exibe anomalias tais como: descontinuidades ou desaparecimento de algumas bandas aproximadamente em 660 K. Essas mudanças de comportamento sugerem uma transformação estrutural no PBN70 $m2m \rightarrow 4/mmm$, de acordo com o diagrama de fases. Por fim, para a concentração que está localizada na região do contorno de fases morfotrópico, PBN60, foi possível identificarmos mudanças por volta de 560 K onde a transição é esperada. Todas estas transições estão em bom acordo com as reportadas na literatura.

Baseados em nossos resultados, o diagrama de fases do PBN foi rediscutido e uma nova versão do MPB foi apresentada. A partir da extrapolação de medidas acima da temperatura ambiente, foi reportado que o MPB se estenderia até $x \sim 0,55$ a 10 K. Logo as composições $x = 0,60$ e $0,56$ apresentariam uma transição de fase para uma estrutura ortorrômbica. Contudo, nossos resultados mostraram que ambas amostras mantêm a estrutura tetragonal a baixas temperaturas. Portanto, o caráter vertical ou não do contorno de fases morfotrópico deve ser melhor investigado. Trabalhos nesta linha de pesquisa já se encontram em consideração. O mesmos incluem tanto o mapeamento de mais pontos do diagrama de fases através da síntese de novas amostras, quanto ao uso de técnicas experimentais complementares (difração de raios X, espectroscopia no infravermelho) que possam fornecer informação adicional para a solução deste problema.

Referências

- 1 VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Phys. Rev.*, v. 17, n. 4, p. 475–481, April 1921.
- 2 BLINC, R. Ferroelectrics 1966–2001: an overview. *Ferroelectrics*, v. 267, p. 3–22, 2002.
- 3 PARK, S.-E.; HACKENBERGER, W. *Curr. Opin. Sol. State Mat. Science*, A ser publicado, 2002.
- 4 LIMA-SILVA, J. J. de. *Estudo das Transições de Fase no Sistema (1 – x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - xPbTiO₃*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, Dezembro 2002.
- 5 MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. *Electroceramics: Materials - Properties - Applications*. London: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- 6 RAVEZ, J. Ferroelectricity in solid state chemistry. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie/Chemistry*, v. 3, p. 267–283, 2000.
- 7 BRUCE, A. D. *Adv. Phys.*, v. 29, p. 111, 1980.
- 8 COWLEY, R. A. *Adv. Phys.*, v. 29, p. 1, 1980.
- 9 BRUCE, A. D.; COWLEY, R. A.; MURRAY, A. F. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 11, p. 3591, 1978.
- 10 NASCIMENTO D. S. DE VASCONCELOS, J. F. M. R. e. A. R. F. E. M. do. Sistemas incommensuráveis e a equação de seno-gordon (i). *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 20, n. 1, p. 11–18, Março 1998.
- 11 KUHN, A. et al. New protonic solid electrolyte with tetragonal tungsten bronze structure obtained through ionic exchange. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 2366–2372, 2004.
- 12 RAO, K. S.; YOON, K. H. Review of electrooptic and ferroelectric properties of barium sodium niobate single crystals. *J. Mat. Science*, v. 38, p. 391–400, 2003.
- 13 JAMIESON, P. B.; ABRAHAMS, S. C.; BERNSTEIN, J. L. Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. i. barium strontium niobate Ba_{0.27}Sr_{0.76}Nb₂O_{5.78}. *The Journal of Chemical Physics*, v. 48, n. 11, p. 5048–5057, June 1968.
- 14 ROSS, S. D. The vibrational spectra of lithium niobate, barium sodium niobate and barium sodium tantalate. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, v. 3, p. 1785–1790, 1970.

- 15 RUBIN, J. J.; UITERT, L. G. V.; LEVINSTEIN, H. J. The growth of single crystal niobates for electro-optic and non-linear applications. *J. Cryst. Growth*, v. 1, n. 5, p. 315, December 1967.
- 16 BURGEAT, J.; TOLEDANO, J. C. *Solid State Comm.*, v. 20, p. 281, 1976.
- 17 YAMADA, T.; IWASAKI, H.; NIIZAKI, N. *J. Appl. Phys.*, v. 41, p. 4141, 1970.
- 18 TOLEDANO, J. C. Theory of the ferroelastic transition in barium sodium niobate. *Phys. Rev. B*, v. 12, n. 3, p. 943–950, August 1975.
- 19 AMODEI, J. J.; STAEBLER, D. L. Holographic pattern fixing in electro-optic crystals. *Appl. Phys. Letters*, v. 18, n. 12, p. 540–542, June 1971.
- 20 BURNS, G.; AXE, J. D.; O’KANE, D. F. Raman measurements of $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. *Solid State Commun.*, v. 7, n. 13, p. 933–936, 1969.
- 21 BOUDOU, A.; SAPRIEL, J. Raman-scattering investigations in tetragonal tungsten bronze compounds. i. $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ and related crystals. *Phys. Rev. B*, v. 21, n. 1, p. 61–69, January 1980.
- 22 GLASS, A. M. Ferroelectric $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ as a fast and sensitive detector of infrared radiation. *Appl. Phys. Letters*, v. 15, n. 4, p. 147–149, August 1968.
- 23 JIANG, F. M.; KO, J.-H.; KOJIMA, S. Central peaks and brillouin scattering in uniaxial relaxor single crystals of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$. *Phys. Rev. B*, n. 66, p. 184301–1–184301–7, 2002.
- 24 FISHER, B. et al. *Appl. Phys. Letters*, n. 40, p. 863, 1982.
- 25 SALAMON, G. et al. *Opt. Commun.*, n. 59, p. 417, 1986.
- 26 BURSILL, L. A.; LIN, P. J. Incommensurate superstructures and phase transition of strontium barium niobate (SBN). *Acta Cryst.*, n. B43, p. 49–56, 1987.
- 27 WOIKE, T. et al. The modulated structure of $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$. I. harmonic solution. *Acta Cryst.*, n. B59, p. 28–35, 2003.
- 28 WILDE, R. E. Raman spectrum of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$. *J. Raman Spectr.*, v. 22, 1991.
- 29 AMZALLAG, E. et al. Raman scattering by $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. *J. Appl. Phys.*, v. 42, n. 8, p. 3254–3256, July 1971.
- 30 XIA, H. R. et al. Raman and infrared reflectivity spectra of potassium lithium niobate single crystals. *Phys. Rev.*, v. 55, n. 22, p. 14892–14898, June 1997.
- 31 XIA, H. R. et al. Effect of Cu ions on the polarization and polar lattice vibrations of potassium sodium strontium barium niobate single crystals. *Phys. Rev. B*, v. 54, n. 13, p. 8954–8957, October 1996.
- 32 JIANG, Q. et al. *Phys. Rev. B*, v. 50, p. 4185, 1994.
- 33 YUE, X. et al. *Appl. Phys. B*, v. 53, p. 319, 1991.

- 34 XIA, H. R. et al. Photorefractive properties of manganese-modified potassium sodium strontium barium niobate crystals. *Phys. Rev. B*, v. 55, n. 3, p. 1292–1294, January 1997.
- 35 SINY, I. G. et al. Light scattering from $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.2}(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_{0.9}\text{Nb}_2\text{O}_6$ with the tungsten bronze structure: An analogy with relaxor ferroelectrics. *J. Appl. Phys.*, v. 89, n. 3, p. 1671–1678, February 2001.
- 36 XIA, H. et al. Vibrational spectra of a $\text{K}_{0.30}\text{Na}_{0.10}\text{Sr}_{0.48}\text{Ba}_{0.32}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystal studied by raman and infrared reflectivity spectroscopy. *Phys. Stat. Sol.*, v. 210, p. 47–59, 1998.
- 37 SANTOS, I. A.; ARANTES, V. L.; EIRAS, J. A. Transição de fase difusa e propriedades dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$. *J. Mat. Res.*, v. 5, n. 1, p. 13–19, 2002.
- 38 RANDAL, C. A. et al. Microstructure-property relations in tungsten bronze lead barium niobate, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$. *Mat. Res.*, v. 6, n. 8, p. 1720, 1991.
- 39 ISUPOV, V. A. *Soviet Phys. Sol. State*, v. 10, p. 989, 1968.
- 40 ISUPOV, V. A. *Soviet Phys. Sol. State*, v. 12, p. 1084, 1970.
- 41 CARL, K.; HARFTL, K. K. *Phys. State Sol. (a)*, v. 8, n. 87, p. 989, 1971.
- 42 BENGUIGUI, L. *Sol. State Comm.*, v. 11, p. 825, 1972.
- 43 CAO, W.; CROSS, L. E. *J. Appl. Phys.*, v. 73, p. 3250, 1993.
- 44 GUO, R. et al. Polarization mechanisms of morphotropic phase boundary lead barium niobate (PBN) compositions. *J. Appl. Phys.*, v. 67, n. 3, p. 1453–1460, February 1990.
- 45 LANCIOTTI-JR, F. et al. Raman scattering investigation on the phase evolution of ferroelectric lead barium niobate. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 62, p. 1247–1250, 2001.
- 46 GUO., R. *Ferroelectric properties of lead barium niobate near the morphotropic phase boundary*. Tese (Doutorado) — Pennsylvania State University, 1990.
- 47 LEE, M.; FEIGELSON, R. S. Growth of lead barium niobate ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$) crystals by the vertical bridgman method II. $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -seeded growth. *J. Crystal Growth*, v. 193, n. 3, p. 355–363, October 1998.
- 48 LIU, A. Y. et al. Observation and thermal fixing of holographic gratings in lead barium niobate crystal. *Opt. Lett.*, v. 22, n. 3, p. 187–189, February 1997.
- 49 GUO, R. et al. Electrooptic properties and their temperature dependence in single crystals of lead barium niobate and strontium barium niobate. *Mat. Lett.*, v. 42, p. 230–135, January 2000.
- 50 LEE, M. et al. Photorefractive properties of tungsten bronze ferroelectric lead barium niobate ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$) crystals. *J. Appl. Phys.*, v. 83, n. 11, p. 5967–5972, June 1998.

- 51 LEE, M.; FEIGELSON, R. S.; ROUTE, R. K. Growth of lead barium niobate ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$) crystals by the vertical bridgman method i. self-seeded growth. *J. Crystal Growth*, v. 193, n. 3, p. 347–354, October 1998.
- 52 LEE, M.; FEIGELSON, R. S.; ROUTE, R. K. Optical properties of lead barium niobate ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$) crystals. *J. Appl. Phys.*, v. 81, n. 2, p. 917–923, January 1997.
- 53 SANTOS, I. A. et al. Densificação e evolução microestrutural de cerâmicas $\text{Pb}_{0,59}\text{Ba}_{0,41}\text{Nb}_2\text{O}_6$. *Cerâmica*, v. 46, n. 299, p. 152–155, 2000.
- 54 CARMO, C. V. do et al. Phase evolution and densification behavior of pbn ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.*, v. 19, p. 1057–1060, 1999.
- 55 SANTOS, I. A. et al. Features of diffuse phase transition in lead barium niobate ferroelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, v. 93, n. 3, p. 1701–1706, February 2003.
- 56 GUO, R. et al. Dielectric and pyroelectric properties of the morphotropic phase boundary lead barium niobate (PBN) single crystals at low temperature (10–300K). *J. Appl. Phys.*, v. 67, n. 10, p. 6405–6410, May 1990.
- 57 BURNS, G. et al. Ferroelectric $(\text{Pb,Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ near the morphotropic phase boundary. *Appl. Phys. Lett.*, v. 57, n. 6, p. 543–544, August 1990.
- 58 XIAO, X. et al. The role of ordered a1-site vacancies in belt nano-domains of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN) solid solution. *J. Mat. Res.*, v. 11, n. 3, p. 650–656, March 1996.
- 59 XIAO, X. et al. Effect of A-site vacancy order-disorder states on diffuse phase transition of the morphotropic phase boundary $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ferroelectrics. *J. Mat. Res.*, v. 11, n. 9, p. 2302–2308, September 1996.
- 60 XU, Y. et al. Phase transition of some ferroelectric niobate crystals with tungsten-bronze structure at low temperatures. *Phys. Rev B*, v. 40, n. 17, p. 11902–11908, December 1989.
- 61 MORENO-GOBBI, A. et al. Ultrasound studies of phase transitions in tungsten bronze ferroelectric materials. *J. Alloys Comp.*, v. 310, p. 29–31, 2000.
- 62 LEE, M.; FEIGELSON, R. S. Effects of reduction treatment on the photorefractive properties of $\text{Pb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$. *Optical Mat.*, v. 21, p. 759–764, 2003.
- 63 HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. *Symmetry and Spectroscopy - An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. [S.l.]: Dover Publications, Inc., 1989.
- 64 SMEKAL, A. *Naturwiss.*, v. 873, 1923.
- 65 RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature*, v. 121, p. 501, March 1928.
- 66 RAMAN, C. V. The molecular scattering of light. *Proceedings of the Indian Academy of Science*, v. 37, p. 343, 1943.
- 67 LONG, D. A. *Raman Spectroscopy*. [S.l.]: Mc Graw-Hill, 1977.

- 68 TURRELL, G. *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. [S.l.]: Academic Press - London and New York, 1972.
- 69 SCHRADER, B. *Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications*. [S.l.]: VCH, 1995.
- 70 SUSHCHINSKII, M. M. *Raman Spectra of Molecules and Crystals*. [S.l.]: Israel Program for Scientific Translations LTD, 1972.
- 71 HOROWITZ, C. et al. *Ferroelectrics*, v. 269, p. 117, 2002.
- 72
- 73 ALONSO, R. E. et al. The orthorhombic to tetragonal phase transition in $\text{Bi}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{SrNb}_{1.75}\text{Hf}_{0.25}\text{O}_9$. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, p. 4139–4148, May 2004.
- 74 KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Quinta. [S.l.]: Guanabara Dois, 1978.
- 75 SHUKER, R.; GAMMON, R. W. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials. *Phys. Rev. Lett.*, v. 25, n. 4, p. 222–225, July 1970.
- 76 HOVE, L. V. Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles. *Phys. Rev.*, v. 95, n. 1, p. 249–262, July 1954.
- 77 MARADUDIN, A. A.; MONTROLL, E. W.; WEISS, G. W. *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*. New York: [s.n.], 1963.
- 78 HASS, M. *Solid State Commun.*, v. 7, p. 1069, 1969.
- 79 DUJOVNE, I. et al. Soft vibration and acoustic-optic mode couplings in ferroelectrics with large piezoelectric responses. *Phys. Rev. B*, v. 66, n. 6, p. 64110–64113, August 2002.
- 80 LIMA-SILVA, J. J. et al. The ferro-paraelectric phase transition of $\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ investigated by raman scattering. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, v. 241, n. 8, p. 2001–2006, 2004.
- 81 DEARAUJO, C. A. P. et al. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum-electrodes. *Nature*, v. 374, n. 6523, p. 627–629, 1995.
- 82 CASTRO, A. et al. Substitutions for Bi^{3+} into $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ layers of the aurivillius $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$ oxides. *Solid State Ionics*, v. 63-5, p. 897–901, 1993.
- 83 RAMIREZ, A. et al. Compensated doping between layers in aurivillius oxides. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, v. 31, n. 2, p. 173–185, 1994.
- 84 MILLAN, P.; RAMIREZ, A.; CASTRO, A. Substitutions of smaller Sb^{3+} and Sn^{2+} cations for Bi^{3+} in aurivillius-like phases. *Journal of Materials Science Letters*, v. 14, n. 23, p. 1657–1660, 1995.
- 85 GRAVES, P. R. et al. The raman modes of the aurivillius phases - temperature and polarization dependence. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 114, n. 1, p. 112–122, 1995.

- 86 RAE, A. D.; THOMPSON, J. G.; WITHERS, R. L. Structure refinement of commensurately modulated bismuth strontium tantalate, $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 48, p. 418–428, 1992.
- 87 WITHERS, R. L.; THOMPSON, J. G.; RAE, A. D. The crystal-chemistry underlying ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, and Bi_2WO_6 . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 94, n. 2, p. 404–417, 1991.
- 88 FUNAKUBO, H. et al. Property design of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based thin films using a site-engineered concept. *Journal of Crystal Growth*, v. 248, p. 180–185, 2003.
- 89 DURAN-MARTIN, P. et al. Preparation, structural characterization and ferroelectric properties of compensated Te-doped n=2 aurivillius oxides ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 61, n. 9, p. 1423–1431, 2000.
- 90 DOBAL, P. S.; KATIYAR, R. S. Studies on ferroelectric perovskites and Bi-layered compounds using micro-raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 33, n. 6, p. 405–423, 2002.
- 91 SHANNON, R. D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. SEP1, p. 751–767, 1976.
- 92 CARVAJAL-RODRÍGUEZ, J. Fullprof program for rietveld refinement and pattern matching analysis. In: *15th Congr. Int. Union Crystallography*. (Toulouse, France) www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm: [s.n.], 1990.
- 93 HERVOCHES, C. H. et al. Structural behavior of the four-layer aurivillius-phase ferroelectrics $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 164, n. 2, p. 280–291, 2002.
- 94 SNEDDEN, A.; HERVOCHES, C. H.; LIGHFOOT, P. Ferroelectric phase transitions in $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ and $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$: A powder neutron diffraction study. *Phys. Rev. B*, v. 67, n. 9, p. 92102–92105, March 2003.
- 95 LIU, J. J. et al. The soft mode phase-transition of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. *Solid State Communications*, v. 90, n. 6, p. 365–367, May 1994.
- 96 LOPEZ-GARCIA, A.; PRESA, P. de la; AYALA, A. Temperature dependence of the hyperfine interaction at ^{181}Ta in SrHfO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 159, n. 1, p. 1–6, 2001.
- 97 BLAKE, S. M. et al. Cation disorder in ferroelectric aurivillius phases of the type $\text{Bi}_2\text{ANb}_2\text{O}_9$ (A=Ba, Sr, Ca). *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 8, p. 1609–1613, 1997.
- 98 SHIMAKAWA, Y. et al. Structural distortion and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$. *Applied Physics Letters*, v. 77, n. 17, p. 2749–2751, 2000.
- 99 ALONSO, R. E. et al. Second order tetragonal-to-cubic phase transition in $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{HfO}_3$. *Solid State Communications*, v. 120, n. 5-6, p. 205–210, 2001.

- 100 AYALA, A.; ALONSO, R.; LOPEZGARCIA, A. Temperature-dependence of the hyperfine electric-field-gradient tensor at ^{181}Ta in HfO_2 . *Physical Review B*, v. 50, n. 6, p. 3547–3552, August 1994.
- 101 ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. *J. Raman Spectroscopy*, v. 10, p. 253–290, 1981.
- 102 XIA, H. R. et al. *Acta Phys. Sin.*, v. 45, p. 232, 1996.
- 103 SCHAUFLELE, R. F.; WEBER, M. J. Raman scattering by lithium niobate. *Phys. Rev.*, v. 152, n. 2, p. 705–708, December 1966.
- 104 FARIA, J. L. B. de. *Estudo dos modos vibracionais do $\text{Ba}_{0,34}\text{Sr}_{0,66}\text{Nb}_2\text{O}_6$ através de espectroscopia Raman*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, Dezembro 2000.
- 105 XIA, H. R. et al. Raman and infrared spectra of Nd-doped barium sodium niobate crystals. *Cryst. Res. Technol.*, v. 34, n. 7, p. 901–910, 1999.
- 106 JUANG, Y. D. et al. Low temperature phase transition of $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{NbO}_3$ studied by raman scattering. *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 2, p. 742–745, 2000.
- 107 MARSSI, M. E. et al. A raman scattering study of the ferroelectric ordering in rhombohedral and tetragonal la-modified lead zirconate titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 80, p. 1079–1084, July 1996.
- 108 POSTNIKOV, A. V. et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 61, p. 295, 2000.
- 109 CACIUC, V. et al. Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO_3 . *Physical Review B*, v. 61, n. 13, p. 8806–8813, April 2000.
- 110 PARLINSKI, K. et al. *Physical Review B*, v. 61, p. 272, 2000.
- 111 LEE, M.; FEIGELSON, R. S. Ferroelectric properties of tetragonal lead barium niobate ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$) crystals near the morphotropic phase boundary. *Journal of Materials Research*, v. 13, n. 5, p. 1345–1350, 1998.
- 112 GUO, R. et al. Properties of morphotropic phase-boundary lead barium niobate (PBN) compositions. *Ferroelectrics*, v. 93, p. 193–201, 1989.
- 113 SUBBARAO, E. C.; SHIRANE, G.; JONA, F. X-ray, dielectric, and optical study of ferroelectric lead metatantalate and related compounds. *Acta Crystallographica*, v. 13, n. 3, p. 226–231, 1960.
- 114 FRANCOMBE, M. H. The relation between structure and ferroelectricity in lead barium and barium strontium niobates. *Acta Crystallographica*, v. 13, n. 2, p. 131–140, 1960.
- 115 FARIA, J. L. B. et al. Low-temperature raman spectra of $\text{Sr}_{0,66}\text{Ba}_{0,34}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single-crystal fibers. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 34, n. 10, p. 826–830, 2003.
- 116 AYALA, A. P. et al. Raman scattering investigations on the PBN phase diagram. *Ferroelectrics*, v. 303, p. 787–791, 2004.

- 117 LIMA, K. C. V. et al. Raman study of morphotropic phase boundary in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ at low temperatures. *Physical Review B*, v. 63, n. 18, p. 184105–184110, May 2001.
- 118 MANLIEF, S. K.; FAN, H. Y. Raman spectrum of $\text{KTa}_{0.64}\text{Nb}_{0.36}\text{O}_3$. *Physical Review B*, v. 5, n. 10, p. 4046–4048, 1972.

Apêndice: Artigos publicados