

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Estudo das Transições de Fase em Cerâmicas
Ferroelétricas de PZT e PLZT Através de
Espectroscopia Mecânica*

Paulo Sergio da Silva Junior

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Odila Florêncio

São Carlos

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S586et

Silva Junior, Paulo Sergio da.

Estudo das transições de fase em cerâmicas ferroelétricas de PZT e PLZT através de espectroscopia mecânica / Paulo Sergio da Silva Junior. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

132 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Física da matéria condensada. 2. Transição de fase. 3. Cerâmicas ferroelétricas. 4. Comportamento anelástico . I. Título.

CDD: 530.41(20^a)

Paulo Sergio da Silva Junior

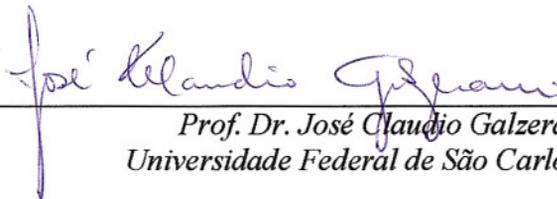
Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Aprovada em 08 de Outubro de 2008.

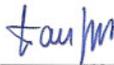
BANCA EXAMINADORA



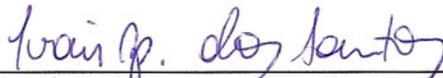
*Profa. Dra. Odila Florêncio
Universidade Federal de São Carlos - DF*



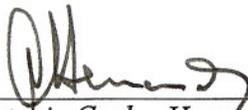
*Prof. Dr. José Claudio Galzerani
Universidade Federal de São Carlos - DF*



*Prof. Dr. Walter José Botta Filho
Universidade Federal de São Carlos - DEMa*



*Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
Universidade Estadual de Maringá - DFI*



*Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez
Universidade de São Paulo - IFSC*

Aos meus pais

Paulo e Marilene

e a minha esposa e filha

Silmara e Isabela

“Conhecer os outros é inteligência,
conhecer-se a si próprio é verdadeira sabedoria.
Controlar os outros é força,
controlar-se a si próprio é verdadeiro poder.”
(Lao Tsé)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a DEUS!

À Prof^ª. Dr^ª. Odila Florêncio pela confiança, apoio e incentivo desde o início de minha formação acadêmica e pela excelente orientação deste trabalho.

À minha esposa Silmara pelo carinho, incentivo, paciência, amor e apoio durante estes anos.

Aos meus pais Paulo e Marilene e minha irmã Lígia pelo apoio e por nunca me desanimar diante das dificuldades.

Aos meus avós José (in memorian) e Adair(in memorian), que sempre acreditaram em mim.

Ao Prof. Dr. José Antonio Eiras e à Prof^ª. Dr^ª. Ducinei Garcia pelas inúmeras discussões, além das facilidades oferecidas para a obtenção e caracterização das amostras estudadas.

Ao GCFerr pela infraestrutura e materiais oferecidos para a obtenção e caracterização das amostras.

Aos colegas do GCFerr, em especial ao Eriton e Fábio, e pelas preciosas discussões e facilidades oferecidas no decorrer deste trabalho, além é claro da paciência.

Aos colegas do Grupo de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica pela ajuda oferecida (principalmente no horário de almoço) para a obtenção dos espectros anelásticos deste trabalho.

Aos técnicos do DF-UFSCar, em especial ao José Carlos Ortega e Francisco José Picon, pela ajuda na confecção dos porta-amostras metálicos para o equipamento elastômetro acústico.

Ao DF-UFSCar pela utilização de sua infraestrutura para a realização deste doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFSCar pelo apoio a este trabalho.

Ao CNPq (processo 142535/2005-2) pela concessão inicial da bolsa de doutorado (de 08/2005 à 09/2006).

À FAPESP (processo 2005/00958-3) pela concessão da bolsa de doutorado (de 10/2006 a 10/2008).

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

As cerâmicas ferroelétricas de titanato zirconato de chumbo (PZT) e de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) apresentam grande interesse científico e tecnológico devido a possibilidade de suas propriedades físicas poderem ser otimizadas e adequadas para aplicações tecnológicas específicas. Cientificamente, a caracterização anelástica de suas transições de fase é de fundamental importância, pois possibilita uma maior compreensão do comportamento e da fenomenologia de suas propriedades intrínsecas. Neste trabalho, foram estudadas as transições de fase exibidas pelas cerâmicas de PZT e PLZT, com razões Zr/Ti de 40/60 e 65/35 para as cerâmicas de PZT, e para a razão Zr/Ti = 65/35 para o PLZT, variando-se o teor de lantânio entre 5%-mol e 9%-mol, através da técnica de espectroscopia mecânica. Os espectros anelásticos em função da temperatura e frequência foram obtidos utilizando-se do equipamento elastômetro acústico, operando num intervalo de temperatura entre 300 K e 770 K, com frequências da ordem de quilohertz, e taxa de aquecimento de 1 K/min e pressão melhor que 10^{-5} Torr. As caracterizações dielétricas para as cerâmicas de PZT 40/60 e PZT 65/35 demonstraram o comportamento ferroelétrico “normal” para a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Para as cerâmicas de PLZT as análises dielétricas demonstraram que o aumento do teor de lantânio neste sistema cerâmico levou a uma mudança do comportamento ferroelétrico “normal”, para o relaxor e difuso da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Os espectros anelásticos da cerâmica de PZT 40/60 apresentaram duas anomalias que foram associadas ao mecanismo de relaxação devido a interação entre paredes de domínios de 90^0 com vacâncias de Zr e Ti, e com a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, respectivamente. Para o PZT 65/35 os resultados anelásticos apontaram a presença de uma única anomalia associada com sua transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. As cerâmicas de PLZT 5/65/35 e PLZT 8/65/35 exibiram em seus espectros anelásticos a presença de duas anomalias independentes da frequência de análise, sendo associadas as transições de fase ferro-ferroelétrica e ferroelétrica-paraelétrica. O PLZT 9/65/35 apresentou em seu espectro anelástico a anomalia que foi associada a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. As análises tanto dos espectros anelásticos quanto dos dielétricos reproduzem o comportamento da dependência da temperatura da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica com a variação do teor de lantânio, onde observou-se a diminuição do valor da temperatura de transição em função do aumento do teor de lantânio. O efeito da mudança de simetria nas cerâmicas de PZT não evidenciou qualquer alteração no tipo de acoplamento eletromecânico deste sistema, sendo este acoplamento do tipo linear entre a deformação e a polarização. O aumento do teor de lantânio nas cerâmicas de PLZT levou a uma mudança “contínua” no tipo de acoplamento deste sistema, iniciando-se no acoplamento linear entre deformação e polarização (PZT 65/35) e alterando-se para um acoplamento linear com a deformação e quadrático com a polarização (PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35).

Palavras-chave: Espectroscopia Mecânica, Transições de Fase, Cerâmicas Ferroelétricas, PZT, PLZT.

Abstract

Lead titanate zirconate (PZT) and lanthanum-modified lead titanate zirconate (PLZT) ferroelectric ceramics have been great scientific and technologic interest, due to the possibility of your physics properties can be optimized and adequated for specific technologic applications. Scientifically, the anelastic characterization of the phase transitions have a fundamental importance to understand the phenomenology and behavior of the intrinsic properties. In this work, the phase transition exhibit by PZT and PLZT were studied, for Zr/Ti ratios of 40/60 and 65/35 for PZT, and Zr/Ti ratio 65/35 for PLZT, with lanthanum concentration between 5 mol-% and 9 mol-%, by mechanical spectroscopy technique. The anelastic spectra as a function of temperature and frequency were performed in acoustic elastometer equipment, operating in a temperature range of 300 K and 770 K, with frequencies in a kHz bandwidth, for heating rate of 1 K/min, under a pressure higher than 10^{-5} Torr. Dielectric characterizations of PZT 40/60 and PZT 65/35 ceramics showed the “normal” ferroelectric behavior of ferroelectric-paraelectric phase transition. Dielectric analysis of PLZT ceramics showed the change of the “normal” ferroelectric behavior to relaxor-like and diffusive behaviors for the ferroelectric-paraelectric phase transition with the increase of the lanthanum amount. Anelastic spectra of PZT 40/60 showed the presence of two anomalies associated with relaxation mechanism of interaction between 90° domain walls with Zr and Ti vacancies, and the ferroelectric-paraelectric phase transition, respectively. For PZT 65/35 the anelastic results appoint the presence of one single anomaly associated to ferroelectric-paraelectric phase transition. PLZT 5/65/35 and PLZT 8/65/35 showed in anelastic spectra two frequency-independent anomalies, associated to ferro-ferroelectric and ferroelectric-paraelectric phases transitions. In anelastic spectra of PLZT 9/65/35 was observed only one single anomaly associated to ferroelectric-paraelectric phase transition. The anelastic and dielectric spectra analysis showed the same behavior of temperature of ferroelectric-paraelectric phase transition with the change of lanthanum amount, where were observed the decrease of temperature of ferroelectric-paraelectric phase transition as a function of the increase of lanthanum amount. The effect of symmetry exchange in PZT ceramics not showed the change in electromechanical coupling type, being this linear coupling type between strain and polarization. The increase of lanthanum amount in PLZT ceramics showed a “continuum” change of electromechanical coupling type, starting with a linear coupling between strain and polarization (PZT 65/35) and changing to linear coupling in strain but quadratic in polarization (PLZT 8/65/35 and PLZT 9/65/35).

Keywords: Mechanical Spectroscopy, Phase Transitions, Ferroelectric Ceramics, PZT, PLZT.

Lista de Figuras

Figura 1.1	(a) Estrutura perovskita ideal (simetria cúbica) e (b) Octaedros de oxigênio na estrutura perovskita.	25
Figura 1.2	Simetrias da estrutura perovskita: (a) simetria cúbica, (b) simetria tetragonal e (c) simetria romboédrica, com os respectivos vetores polarização, P_S	26
Figura 1.3	Diagrama de fase dos sistemas PZT e da solução sólida de PLZT.	29
Figura 1.4	Representação esquemática dos domínios: (a) de 180^0 e (b) de 90^0 encontrados em cristais de simetria tetragonal.	31
Figura 1.5	Ilustração dos modelos de paredes de domínios de 90^0 propostos na literatura.	31
Figura 2.1	Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para os três tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos.	33
Figura 2.2	Partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência para o ferroelétrico relaxor PMN-PT.	35
Figura 3.1	Esquema do conceito de espectroscopia mecânica.	36
Figura 3.2	(a) Tensão constante (σ) aplicada entre os instantes t_1 e t_2 , (b) comportamento elástico ideal, (c) comportamento plástico e (d) comportamento anelástico.	38

Figura 3.3	Comportamento dinâmico de um sólido real (anelástico) quando submetido a uma tensão oscilante.	39
Figura 3.4	Relação de fase entre tensão, deformação, flexibilidade complexa e módulo elástico de rigidez complexo.	41
Figura 3.5	Comportamento geral do módulo elástico $c^{(Z)}$ para transições de fase contínuas, mostrando: (a) acoplamento linear entre deformação e parâmetro de ordem; (b) acoplamento quadrático entre parâmetro de ordem e linear com deformação e (c) acoplamento linear entre parâmetro de ordem e quadrático com deformação.	47
Figura 4.1	Fluxograma do procedimento de preparação e caracterização das cerâmicas de PZT e PLZT utilizadas neste projeto.	49
Figura 4.2	Difração de raios-X por um material cristalino.	52
Figura 4.3	Diagrama representativo do impedâncímetro utilizado para a caracterização dielétrica das amostras de PZT e PLZT.	55
Figura 4.4	Diagrama simplificado de blocos do equipamento elastômetro de decaimento livre, da Vibran Technologies.	56
Figura 4.5	Diagrama de aquisição de dados completo do equipamento elastômetro de decaimento livre, da Vibran Technologies.	58
Figura 5.1	Difratograma de raios-X para amostra cerâmica de PZT 40/60, obtido através do método do pó.	60
Figura 5.2	Difratograma de raios-X para amostra cerâmica de PZT 65/35, obtido através do método do pó.	61

Figura 5.3	Difratograma de raios-X para amostra cerâmica de PLZT 5/65/35, obtido através do método do pó.	61
Figura 5.4	Difratograma de raios-X para amostra cerâmica de PLZT 8/65/35, obtido através do método do pó.	62
Figura 5.5	Difratograma de raios-X para amostra cerâmica de PLZT 9/65/35, obtido através do método do pó.	62
Figura 5.6	Micrografia da superfície obtida no modo SEI, para a amostra PZT 40/60. ..	64
Figura 5.7	Micrografia da superfície obtida no modo BEI, para a amostra PZT 40/60. ..	65
Figura 5.8	Micrografia da superfície obtida no modo SEI, para a amostra PZT 65/35. ..	65
Figura 5.9	Micrografia da superfície obtida no modo BEI para a amostra PZT 65/35. ..	66
Figura 5.10	Micrografia obtida no modo SEI da amostra PLZT 5/65/35.	66
Figura 5.11	Micrografia da superfície no modo BEI da amostra PLZT 5/65/35.	67
Figura 5.12	Micrografia no modo SEI da cerâmica PLZT 8/65/35.	67
Figura 5.13	Micrografia da superfície obtida no modo BEI da amostra PLZT 8/65/35.	68
Figura 5.14	Micrografia no modo SEI da cerâmica PLZT 9/65/35.	68
Figura 5.15	Micrografia da superfície obtida no modo BEI da amostra PLZT 9/65/35.	69

Figura 5.16 Partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica para o PZT 40/60 em função da frequência e da temperatura.	72
Figura 5.17 Partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica para o PZT 65/35 em função da frequência e da temperatura.	72
Figura 5.18 Partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica para o PLZT 5/65/35 em função da frequência e da temperatura.	74
Figura 5.19 Partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica para o PLZT 8/65/35 em função da frequência e da temperatura.	74
Figura 5.20 Partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica para o PLZT 9/65/35 em função da frequência e da temperatura.	75
Figura 5.21 Curva da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para a frequência 1 MHz, para a cerâmica de PZT 40/60, ajustada utilizando a equação de Santos-Eiras.	77
Figura 5.22 Curva da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para a frequência 1 MHz, para a cerâmica de PZT 65/35, ajustada utilizando a equação de Santos-Eiras.	78
Figura 5.23 Curvas da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para a frequências de 1kHz e 1 MHz, para a cerâmica de PLZT 5/65/35, ajustadas utilizando a equação de Santos-Eiras.	78
Figura 5.24 Curvas da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para a frequências de 1kHz e 1 MHz, para a cerâmica de PLZT 8/65/35, ajustadas utilizando a equação de Santos-Eiras.	79

Figura 5.25 Curvas da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para as frequências de 1kHz e 1 MHz, para a cerâmica de PLZT 9/65/35, ajustadas utilizando a equação de Santos-Eiras.	79
Figura 5.26 Espectros de atrito interno em função da temperatura para amostras de PZT 40/60, para distintas frequências, apresentando as anomalias denotas pelas siglas Q_1 e Q_2	82
Figura 5.27 Comportamento da variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para duas frequências distintas, da cerâmica PZT 40/60, normalizado para temperatura de 770 K.	83
Figura 5.28 Dependência do tempo de relaxação em função do inverso da temperatura de pico para o mecanismo de relaxação associado a interação entre paredes de domínios de 90° com vacâncias de Zr e Ti para a cerâmica de PZT 40/60. ...	85
Figura 5.29 Espectros de atrito interno em função da temperatura para amostras de PZT 65/35, para distintas frequências, apresentando a anomalia Q_1 associada à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.	85
Figura 5.30 Comportamento da variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para duas frequências distintas, da cerâmica PZT 65/35, normalizado para temperatura de 770 K, onde está destacada a anomalia E_1	86
Figura 5.31 Espectros de relaxação anelástica (atrito interno e frequência de vibração) em função da temperatura para a cerâmica PLZT 5/65/35, apresentando as anomalias Q_1 e Q_2 na curva de atrito interno, e seus correspondentes E_1 e E_2 na curva de frequência.	87
Figura 5.32 Espectros de atrito interno em função da temperatura para a cerâmica PLZT 5/65/35, para distintas frequências, apresentando as anomalias Q_1 e Q_2	87

Figura 5.33 Diagrama de fase do sistema PLZT x/65/35.	88
Figura 5.34 Comportamento da variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para duas frequências distintas, da cerâmica PLZT 5/65/35, normalizado para temperatura de 770 K, apresentando as anomalias E_1 e E_2	89
Figura 5.35 Espectros de relaxação anelástica (atrito interno e frequência de vibração) em função da temperatura para a cerâmica PLZT 8/65/35, apresentando as anomalias Q_1 e Q_2 na curva de atrito interno, e seus correspondentes E_1 e E_2 na curva de frequência.	90
Figura 5.36 Espectros de atrito interno em função da temperatura para a cerâmica PLZT 8/65/35, para distintas frequências, apresentando as anomalias Q_1 e Q_2	91
Figura 5.37 Comportamento da variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para duas frequências distintas, da cerâmica PLZT 8/65/35, normalizado para temperatura de 770 K., onde estão destacadas as anomalias E_1 e E_2 . ..	92
Figura 5.38 Espectros de relaxação anelástica (atrito interno e frequência de vibração) em função da temperatura para a cerâmica PLZT 9/65/35, apresentando as anomalias Q_1 e E_1 , associadas a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.	92
Figura 5.39 Espectros de atrito interno em função da temperatura para a cerâmica PLZT 9/65/35, para distintas frequências, apresentando a anomalia Q_1 associada à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.	93
Figura 5.40 Comportamento da variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para duas frequências distintas, da cerâmica PLZT 9/65/35, normalizado para temperatura de 770 K, onde está destacada a anomalia E_1	94
Figura 5.41 Dependência da temperatura de máximo da parte real da permissividade dielétrica	

e da temperatura de mínimo da variação relativa de módulo elástico em função do teor de lantânio para a transição ferroelétrica-paraelétrica.	95
Figura 5.42 Comportamento da variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para a cerâmicas de PZT e PLZT, normalizado para temperatura de 770 K.	96
Figura A.1 Diferentes tipos de transições de fase: (a) transição de primeira ordem e (b) transição de segunda ordem.	102
Figura A.2 Evolução do potencial termodinâmico g ao redor da temperatura de transição durante uma transição de fase de segunda ordem.	108
Figura A.3 Potencial termodinâmico g para $T = T_c$ e $T = T_{eq}$ para uma transição de fase de primeira ordem.	109
Figura A.4 Função de Gibbs por unidade de volume g como função de ξ para distintos valores de temperatura para uma transição de fase de primeira ordem: (a) $T < T_c$; (b) $T = T_c$; (c) $T = T_{eq}$; (d) $T = T_h$ e (e) $T > T_h$	110
Figura C.1 Controle de temperatura com os valores padrão de PID fornecidos com o equipamento elastômetro de decaimento livre.	121
Figura C.2 Controle de temperatura com os valores otimizados de PID.	122
Figura C.3 Espectro de relaxação anelástica (atrito interno e frequência de vibração) em função da temperatura para a amostra de PZTN 53/47, mostrado a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica em torno de 360 °C.	122
Figura D.1 Espectros não normalizados de atrito interno em função da temperatura para amostras de PZT 40/60, para distintas frequências.	125

Figura D.2 Espectros não normalizados de atrito interno em função da temperatura para amostras de PZT 65/35, para distintas frequências.	125
Figura D.3 Espectros não normalizados de atrito interno em função da temperatura para amostras de PLZT 5/65/35, para distintas frequências.	126
Figura D.4 Espectros de relaxação anelástica em função da temperatura para a cerâmica de PZT 40/60, para três medidas sucessivas efetuadas com a mesma frequência.	126

Lista de Tabelas

Tabela 4.1	Fabricante, pureza e condições de tratamento térmico dos precursores utilizados na preparação de cerâmicas de PZT e PLZT.	49
Tabela 5.1	Resultados dos parâmetros de rede a e c da cerâmica de PZT 65/35, obtidos através do método de mínimos quadrados.	63
Tabela 5.2	Resultados dos parâmetros de rede a e γ das cerâmicas PZT 40/60, PLZT 5/65/35, PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35, obtidos através do método de mínimos quadrados.	63
Tabela 5.3	Densidade das cerâmicas de PZT e PLZT obtida pelo princípio de Arquimedes, comparado com os valores teóricos.	63
Tabela 5.4	Tamanho médio de grãos das amostras cerâmicas de PZT e PLZT.	69
Tabela 5.5	Quantificação dos elementos químicos Pb, Zr e Ti presentes nas amostras cerâmicas de PZT 40/60 e PZT 65/35 obtidos por EDX-RF, comparado com os valores teóricos.	70
Tabela 5.6	Quantificação dos elementos químicos Pb, La, Zr e Ti presentes nas amostras cerâmicas de PLZT 5/65/35, PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35, obtidos por EDX-RF, comparado com os valores teóricos.	70
Tabela 5.7	Parâmetros característicos de condutividade elétrica das amostras cerâmicas de PZT e PLZT em altas temperaturas e baixas frequências.	76

Tabela 5.8 Parâmetros de ajuste obtidos através da equação Santos-Eiras, das curvas da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura (em diferentes frequências), para temperaturas ao redor e superiores a T_m , para as cerâmicas de PZT e PLZT estudadas neste trabalho. 80

Conteúdo

Introdução	21
1 Fundamentos Teóricos	23
1.1 Ferroeletricidade	23
1.2 Cerâmicas Ferroelétricas	24
1.3 A Estrutura Perovskita	24
1.4 Influência da Adição de Elementos Heterovalentes nas Propriedades Físicas de Cerâmicas Ferroelétricas de PZT	25
1.4.1 O Grupo dos Doadores	26
1.4.2 O Grupo dos Aceitadores	27
1.5 Cerâmicas Ferroelétricas de Titanato Zirconato de Chumbo Modificado com Lantânio (PLZT)	27
1.6 Domínios Ferroelétricos e Paredes de Domínios	30
2 Transições de Fase em Materiais Ferroelétricos	32
2.1 Ferroelétricos Relaxores	33
2.2 Transição de Fase Difusa e Comportamento Relaxor	34
3 A Espectroscopia Mecânica em Materiais	36
3.1 Caracterização do Comportamento Anelástico	37
3.2 O Atrito Interno	39
3.3 Análise de Transições de Fase por Espectroscopia Mecânica: Acoplamento entre Deformação e Parâmetro de Ordem	42
3.3.1 Acoplamento Linear entre Parâmetro de Ordem e Deformação	45

3.3.2	Acoplamento Quadrático entre Parâmetro de Ordem e Linear com Deformação . . .	45
3.3.3	Acoplamento Linear entre Parâmetro de Ordem e Quadrático com Deformação . . .	46
4	 Materiais e Métodos Experimentais	 48
4.1	Processamento do Pó	48
4.2	Tratamento Térmico dos Precursores	48
4.3	Mistura dos Óxidos	48
4.4	Calcinação	50
4.5	Moagem do Material	50
4.6	Conformação	50
4.7	Sinterização	51
4.8	Difração de raios-X	51
4.9	Microscopia Eletrônica de Varredura	53
4.10	Caracterização por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX-RF)	53
4.11	Caracterização Dielétrica	54
4.12	Caracterização Anelástica	55
4.12.1	A Técnica de Frequência Modulada	56
4.12.2	Determinação dos Parâmetros Anelásticos em Métodos Flexurais	57
5	 Resultados e Discussões	 60
5.1	Caracterização das Cerâmicas de PZT e PLZT	60
5.1.1	Difração de Raios-X	60
5.1.2	Medidas de Densidade	62
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	64
5.1.4	Caracterização por EDX-RF	69
5.1.5	Medidas Dielétricas	71
5.2	Espectroscopia Mecânica em PZT e PLZT	80

6	Conclusões	98
	Apêndice A – Termodinâmica das Transições de Fase	100
A.1	Classificação das Transições de Fase	100
A.2	Considerações Termodinâmicas do Comportamento Anelástico	103
A.3	A Teoria de Landau para Transições de Fase	105
A.3.1	A Teoria para Transições de Fase de 2 ^a Ordem	106
A.3.2	A Teoria para Transições de Fase de 1 ^a Ordem	108
	Apêndice B – Modelos Teóricos Sobre Transição de Fase Difusa e Comportamento Relaxor em Materiais Ferroelétricos	112
B.0.3	Modelo de Flutuação Composicional	113
B.0.4	Modelo da Superparaeletricidade	115
B.0.5	Modelo de Vidros de Spin	116
B.0.6	Modelo de Campos Elétricos Aleatórios	117
B.0.7	Modelo de Campos e Interações Aleatórias	118
	Apêndice C – Problemas Enfrentados para Tornar o Equipamento Elastômetro Acústico Operacional	120
	Apêndice D – Espectros Experimentais de Relaxação Anelástica em Cerâmicas Ferroelétricas de PZT e PLZT	124
	Referências	127

Introdução

Cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) representam um sistema pseudo-binário formado pela solução sólida dos sistemas antiferroelétrico PbZrO_3 , com simetria romboédrica e ferroelétrico PbTiO_3 , com simetria tetragonal. Este sistema cerâmico tem sido amplamente estudado e utilizado em aplicações tecnológicas devido às suas excelentes propriedades dielétricas, ferroelétricas e piroelétricas^[1].

Com o intuito de otimizar e adequar algumas de suas propriedades para aplicações específicas, as cerâmicas ferroelétricas de PZT podem ser modificadas através da dopagem com diferentes aditivos (dopantes iso- ou heterovalentes). Um dos sistemas que abrange um amplo espectro composicional é o sistema PLZT (PZT modificado com lantânio). A adição do lantânio na estrutura do PZT tem possibilitado efeitos positivos em algumas das propriedades básicas do material, tais como o alargamento do ciclo de histerese, diminuição do campo coercitivo (E_c), aumento da constante dielétrica, comportamento difuso da transição de fase, máximo fator de acoplamento e aumento da transparência óptica^[1]. Essas propriedades tem possibilitado aumentar consideravelmente o campo de aplicabilidade destes materiais em dispositivos ópticos e eletrônicos, tais como capacitores dielétricos, sensores e atuadores assim como em janelas ópticas^[2, 3].

Na atualidade, um grande número de pesquisas, envolvendo o estudo de cerâmicas de PLZT, tem sido realizadas, resultando em grande avanço no entendimento das principais propriedades e fenômenos associados a estes materiais. Conseqüentemente, existe no momento um crescente interesse nos dispositivos controlados eletronicamente. Não obstante, prevalece ainda uma grande preocupação e interesse na melhoria da qualidade e desempenho destes materiais como exigências para aplicações futuras.

Os sistemas cerâmicos de PZT e PLZT são de grande interesse científico e tecnológico, pois suas propriedades piezoelétricas, piroelétricas, dielétricas, eletro-ópticas e eletromecânicas podem ser otimizadas e adequadas para aplicações tecnológicas específicas, como transdutores, guias de onda, janelas ópticas, etc.. Do ponto de vista científico, a caracterização física destes sistemas possibilita uma maior compreensão da fenomenologia e do comportamento de suas propriedades intrínsecas em função de diferentes variáveis externas.

As estruturas cristalinas do PZT e PLZT apresentam uma cela unitária típica de cerâmicas perovskitas, do tipo ABO_3 , designada também como do tipo octaedro de oxigênio^[4, 5] de simetria cúbica para temperaturas superiores à temperatura de transição de fase. Em temperaturas inferiores à temperatura de transição de fase, a cela unitária distorce-se, passando para simetrias tetragonal, romboédrica ou ortorrômbica, dependendo da razão Zr/Ti e do teor de lantânio.

O PLZT forma soluções sólidas em todo o intervalo de concentrações Zr/Ti, apresentando as mais variadas propriedades ferroelétricas, eletromecânicas e eletro-ópticas. Tais soluções sólidas particularmente podem apresentar uma característica atípica aos dos ferroelétricos considerados “normais”, sendo um destes o comportamento reconhecido como sendo de materiais ferroelétricos relaxores e tem sido objeto de estudos nos últimos anos^[6-8].

As propriedades elásticas de sistemas cerâmicos são muito sensíveis às modificações de simetria ou de fase, deste modo a técnica de espectroscopia mecânica além de trazer informações essenciais para a sua caracterização eletromecânica, possibilita o estudo de transições de fase, como a transição de fase ferro-ferroelétrica e ferroelétrica-paraelétrica apresentada pelos sistemas cerâmicos estudados neste trabalho. A respeito das propriedades elásticas dos sistemas cerâmicos de PZT e PLZT, alguns trabalhos podem ser encontrados na literatura nas últimas décadas^[9-22].

Entre as informações adicionais que a espectroscopia mecânica pode fornecer a respeito de materiais ferroelétricos, destaca-se a obtenção de transições de fase entre fases ferroelétricas de mesma simetria (transições de fase displacivas) e a análise do acoplamento entre a deformação mecânica e o parâmetro de ordem da transição de fase, ou seja, o acoplamento eletromecânico entre deformação e polarização. De modo geral, a análise do acoplamento eletromecânico não é tratada em outros estudos. Na literatura, a discussão referente a análise do acoplamento entre deformação e polarização é pouco conclusiva e realizada em alguns monocristais.

O objetivo deste trabalho foi estudar as transições de fase exibidas pelos dos sistemas cerâmicos de PZT e PLZT, nas concentrações Zr/Ti de 40/60 e 65/35 para o PZT e para razão Zr/Ti de 65/35 com teores de lantânio de 5%-mol, 8%-mol e 9%-mol para o PLZT, através da técnica de espectroscopia mecânica, utilizando-se do método de vibrações flexurais, e compará-las com dados dielétricos para estes materiais. Além disso, estudar o acoplamento entre deformação e polarização em função da concentração de lantânio para o PLZT e para diferentes simetrias para o PZT.

1 Fundamentos Teóricos

1.1 Ferroeletricidade

Os *materiais dielétricos* possuem a característica de armazenar carga elétrica devido a sua *polarização dielétrica*, que pode ser definida como o dipolo elétrico induzido por unidade de volume. A polarização pode ocorrer em alguns materiais dielétricos quando uma tensão mecânica é aplicada: a este grupo de materiais dielétricos dá-se o nome de *piezoelétricos*.

Entre as 32 classes cristalinas, somente 20 classes apresentam a característica dos piezoelétricos. A sub-classe dos cristais piezoelétricos, que tem por característica a pré-existência de polarização espontânea, dependente da temperatura, é denominada de cristais *piroelétricos*, sendo que das 20 classes de cristais piezoelétricos somente 10 são piroelétricos.

Alguns cristais piroelétricos apresentam uma polarização espontânea para um determinado intervalo de temperatura, sendo denominados de cristais polares^[4]. Uma classe pertencente a estes materiais pode ter sua polarização espontânea invertida sob a ação de um campo elétrico. Os estados de polarização são idênticos, diferindo somente na direção do vetor polarização^[1]. Tal fenômeno foi descoberto em 1920^[23] e recebeu o nome de *ferroeletricidade* através da analogia do comportamento elétrico dos materiais dielétricos e do comportamento magnético de compostos ferromagnéticos, de modo que um material ferroelétrico poderia ser considerado como um ímã elétrico.

Na ferroeletricidade exibida pelas cerâmicas de PZT e PLZT, a polarização espontânea reside na estrutura cristalina do material. Assim, um cristal que apresenta polarização espontânea pode ser visualizado como sendo um composto de íons positivos e negativos, onde em um certo intervalo de temperatura a posição de equilíbrio desses íons *não é centro-simétrica*, formando, assim, um dipolo elétrico^[24].

No intervalo de temperatura em que a posição de equilíbrio dos íons *não é centro-simétrica*, diz-se que o cristal está na fase *ferroelétrica*. Fora deste intervalo, as cargas positivas e negativas são centro-simétricas e o cristal não apresenta polarização, sendo tal fase denominada

paraelétrica. A temperatura que separa as fases ferroelétrica-paraelétrica é denominada de temperatura de Curie (T_c). Na fase ferroelétrica, o cristal é composto por regiões com polarização uniforme (em direção e sentido) de espessura da ordem de microns denominadas *domínios ferroelétricos*, cuja configuração pode exercer grande influência nas propriedades físicas do material ferroelétrico.

1.2 Cerâmicas Ferroelétricas

O interesse em cerâmicas ferroelétricas, em particular naquelas baseadas no titanato zirconato de chumbo (PZT), tem crescido a cada ano devido a suas propriedades piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas^[1]. Tais materiais são obtidos em forma de corpos cerâmicos sinterizados com forma e geometria específicas, de acordo com cada aplicação desejada, tornando-os mais versáteis em comparação aos monocristais^[4]. Existe um interesse específico na utilização de materiais ferroelétricos para a construção de memórias desde a década de 50, devido ao fato da polarização remanescente do material ser eletricamente reversível, podendo ser utilizada para o armazenamento de dados na forma binária^[25].

Existem quatro grupos de materiais ferroelétricos de acordo com sua estrutura cristalina: *octaedro de oxigênio* ou *perovskita*, *tungstênio-bronze*, *pirocloro* e *camada de bismuto*^[26]. O grupo com estrutura cristalina perovskita é a cerâmica ferroelétrica mais explorada comercialmente na atualidade, e será discutida nas seções seguintes.

1.3 A Estrutura Perovskita

Entre as principais cerâmicas ferroelétricas encontram-se as que possuem uma estrutura chamada *perovskita*, que apresenta simetria cúbica formada por octaedros de oxigênio. Tal estrutura cristalina pode ser descrita, na fase paraelétrica, como sendo uma cela cúbica contendo cátions com maior raio iônico nos vértices do cubo, um cátion menor no centro e átomos de oxigênio centrados nas faces, formando um octaedro^[4].

A estrutura perovskita apresentada pela Figura 1.1 possui uma fórmula geral bem simples, ABO_3 , sendo A um metal mono ou divalente (como o Pb^{+2} , Ba^{+2}) e B um outro metal tetra ou pentavalente (Ti^{+4} , Zr^{+4}). Por volta de 1940 Wainer e Salomon^[27] descobriram o primeiro material cerâmico ferroelétrico estrutura de octaedros de oxigênio, o titanato de bário ($BaTiO_3$).

Abaixo da temperatura de Curie, a estrutura cristalina se distorce, aparecendo uma polarização espontânea, ficando a simetria do cristal indistinta da cúbica^[26] e o material passa a ser

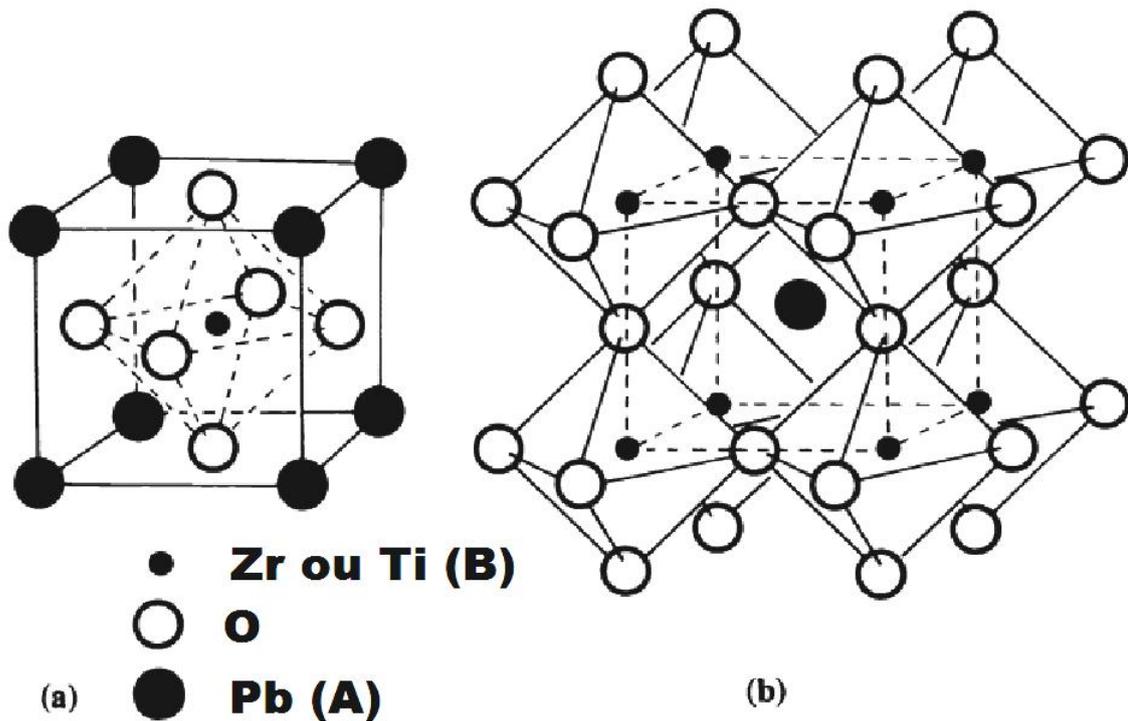


Figura 1.1: (a) Estrutura perovskita ideal (simetria cúbica) e (b) Octaedros de oxigênio na estrutura perovskita, adaptado de ^[2].

ferroelétrico.

Na fase ferroelétrica a estrutura perovskita pode apresentar, por exemplo, as simetrias tetragonal e romboédrica. A fase tetragonal pertence ao grupo espacial $4mm$ com a direção de polarização ao longo do eixo-x, com $a = b \neq c$. A fase romboédrica possui $a = b = c$ e $\alpha \neq 90^\circ$, correspondente ao grupo espacial $3m$, com o eixo polar na direção $[111]$. As Figuras 1.2(a), (b) e (c) apresentam as celas unitárias na fase paraelétrica cúbica e nas fases ferroelétrica tetragonal e romboédrica da estrutura perovskita, respectivamente.

1.4 Influência da Adição de Elementos Heterovalentes nas Propriedades Físicas de Cerâmicas Ferroelétricas de PZT

São inúmeras as possíveis aplicações de cerâmicas ferroelétricas na indústria eletro-eletrônica. Devido a esta vasta aplicabilidade, a maximização de certas propriedades físicas destes materiais torna-se muitas vezes necessária. Entre as vantagens dos materiais cerâmicos, como o PZT, pode-se destacar a possibilidade de modificação de suas características piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas, através da modificação da estrutura gerada pela adição da impureza.

Deste modo, a introdução de elementos heterovalentes na estrutura cristalina pode modificar

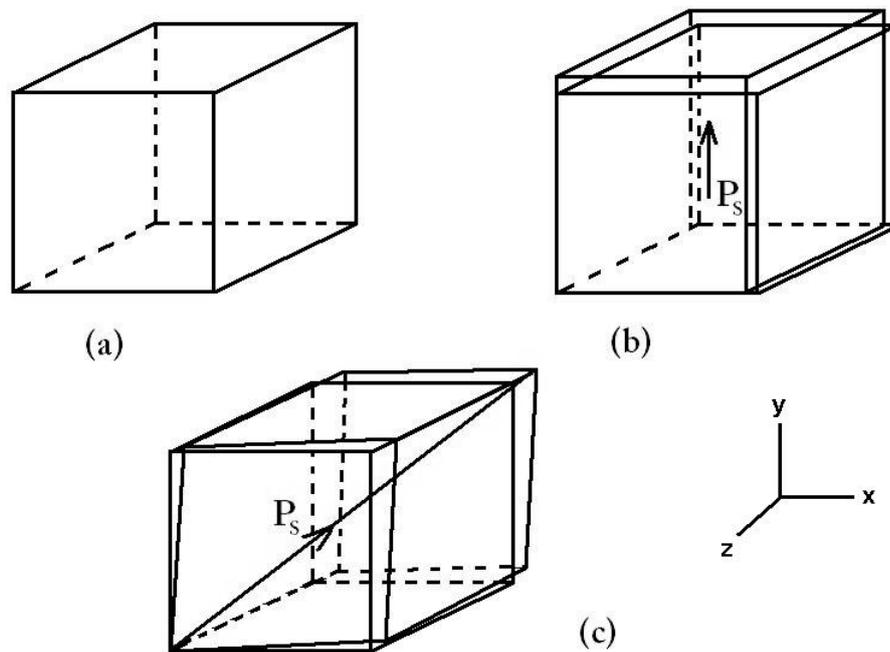


Figura 1.2: Simetrias da estrutura perovskita: (a) simetria cúbica, (b) simetria tetragonal e (c) simetria romboédrica, com os respectivos vetores polarização, P_s , adaptada de Xu^[1].

uma determinada propriedade, especificamente. Tais elementos, quando adicionados ao PZT são incorporados pelos sítios *A* e/ou *B* (vide Figura 1.1) da rede cristalina, respeitando-se o limite de solubilidade de cada impureza adicionada^[4].

Na ocorrência de substituições de íons da rede por elementos heterovalentes, estes podem ser classificados, de modo análogo à nomenclatura utilizada na física de semicondutores, em dois grupos: os *doadores* e os *aceitadores*.

1.4.1 O Grupo dos Doadores

Neste grupo, os elementos incorporados na estrutura cristalina do material possuem valência maior que a do cátion substituído. Estes elementos quando incorporados na estrutura cristalina induzem a formação de vacâncias de chumbo, $(V_{Pb})^{2+}$, para a manutenção da neutralidade elétrica da cela unitária^[4, 28–30].

Entre os elementos que fazem parte deste grupo pode-se citar o La^{3+} , Bi^{3+} e Th^{4+} , que são incorporados no sítio *A* da estrutura perovskita. Os elementos como o Nb^{5+} , Ta^{5+} e W^{6+} são incorporados em sítios do tipo *B*.

As principais modificações introduzidas nas propriedades físicas das cerâmicas ferroelétricas dopadas com estes elementos, em relação ao PZT puro são^[4, 28–31]:

- aumento da constante dielétrica;
- aumento nas polarizações de saturação e remanescente;
- decréscimo no campo coercitivo e na condutividade elétrica;
- diminuição no efeito de envelhecimento.

1.4.2 O Grupo dos Aceitadores

A este grupo pertencem os elementos que são incorporados com valência menor que a do cátion substituído. A introdução destes elementos na estrutura cristalina induz a formação de vacâncias de oxigênio, $(V_O)^{2-}$, para que se mantenha o equilíbrio elétrico^[4, 28, 31].

Elementos deste grupo como o K^{1+} e Na^{1+} são incorporados nos sítios *A*, enquanto elementos como Fe^{3+} e Al^{3+} são incorporados nos sítios *B* da estrutura perovskita.

As alterações introduzidas na propriedades físicas deste materiais, em relação ao PZT puro são as seguintes^[4, 28-31]:

- diminuição da constante dielétrica;
- diminuição nas polarizações de saturação e remanescente;
- aumento no campo coercitivo e na condutividade elétrica;
- aumento no efeito de envelhecimento.

1.5 Cerâmicas Ferroelétricas de Titanato Zirconato de Chumbo Modificado com Lantânio (PLZT)

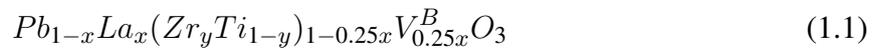
O titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) faz parte do grupo de materiais ferroelétricos de estrutura cristalina do tipo perovskita. Este material cerâmico foi inicialmente estudado por Haertling e Land^[32] no final da década de 60.

Para composições que possuem baixas concentrações de lantânio, o PLZT apresenta as características das cerâmicas de titanato zirconato de chumbo (PZT), tais como altas temperaturas de Curie, com as vantagens de maior facilidade na polarização e sinterização em temperaturas inferiores.

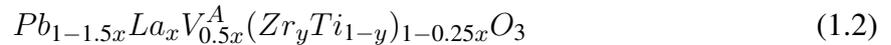
Estes efeitos benéficos são associados ao fato que os íons La^{3+} substituem os íons Pb^{2+} nos sítios A da cela unitária da estrutura perovskita, gerando vacâncias que facilitam a difusividade iônica volumétrica (justificando a necessidade de menores temperaturas de sinterização) e a orientação dos domínios ferroelétricos sob a ação de campo elétrico externo^[2, 33].

Em maiores concentrações, a adição dos íons La^{3+} ao titanato zirconato de chumbo (PZT) possibilita também a obtenção de corpos cerâmicos altamente densos e transparentes^[2].

As fórmulas gerais estequiométricas adotadas para a obtenção do titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) são as seguintes^[34]:



onde considera-se que a presença do lantânio cria vacâncias no sítios B (V^{B}) da estrutura do tipo ABO_3 , e



considerando-se que apenas vacâncias nos sítios A (V^{A}) são formadas. Entretanto, a fórmula apresentada na equação 1.1 é a mais utilizada por proporcionar cerâmicas mais densas e transparentes quando do caso de processamentos adequados.

A Figura 1.3 ilustra os diagramas de fase dos sistemas cerâmicos PZT e PLZT^[2], onde pode-se observar as diferentes características estruturais e elétricas com a variação do teor do elemento lantânio.

As áreas coloridas destes diagramas são identificadas da seguinte forma: as fases ferroelétricas tetragonal (FE_{Tet}) e romboédrica (FE_{Rh}) são mostradas em laranja; em roxo é apresentada a fase antiferroelétrica ortorrômbica ($\text{AFE}_{\text{Ortho}}$); a fase paraelétrica cúbica (PE_{cubic}) é representada pela cor branca; em rosa apresenta-se o contorno de fase morfotrópico (MPB); as composições próximas de PbTiO_3 que são utilizadas para aplicações piroelétricas são mostradas em azul. A maioria das composições de cerâmicas de PZT e PLZT que atualmente são exploradas comercialmente como transdutores estão nas proximidades de MPB e são representadas neste diagrama pela cor verde; a região cinza refere-se a área composicional de AFE para FE sendo que os círculos amarelos representam composições específicas de cada aplicação.

Pode-se observar deste diagrama de fase que os efeitos da adição de lantânio no sistema PZT

são os seguintes: (1) leva o sistema a apresentar uma solução sólida completa, (2) o aumento do teor de lantânio leva a uma diminuição da estabilidade da fase ferroelétrica em favor das fases paraelétrica e anti-ferroelétrica, como mostra a linha vermelha do diagrama, que apresenta a redução da temperatura crítica (T_c) com o aumento do teor de lantânio.

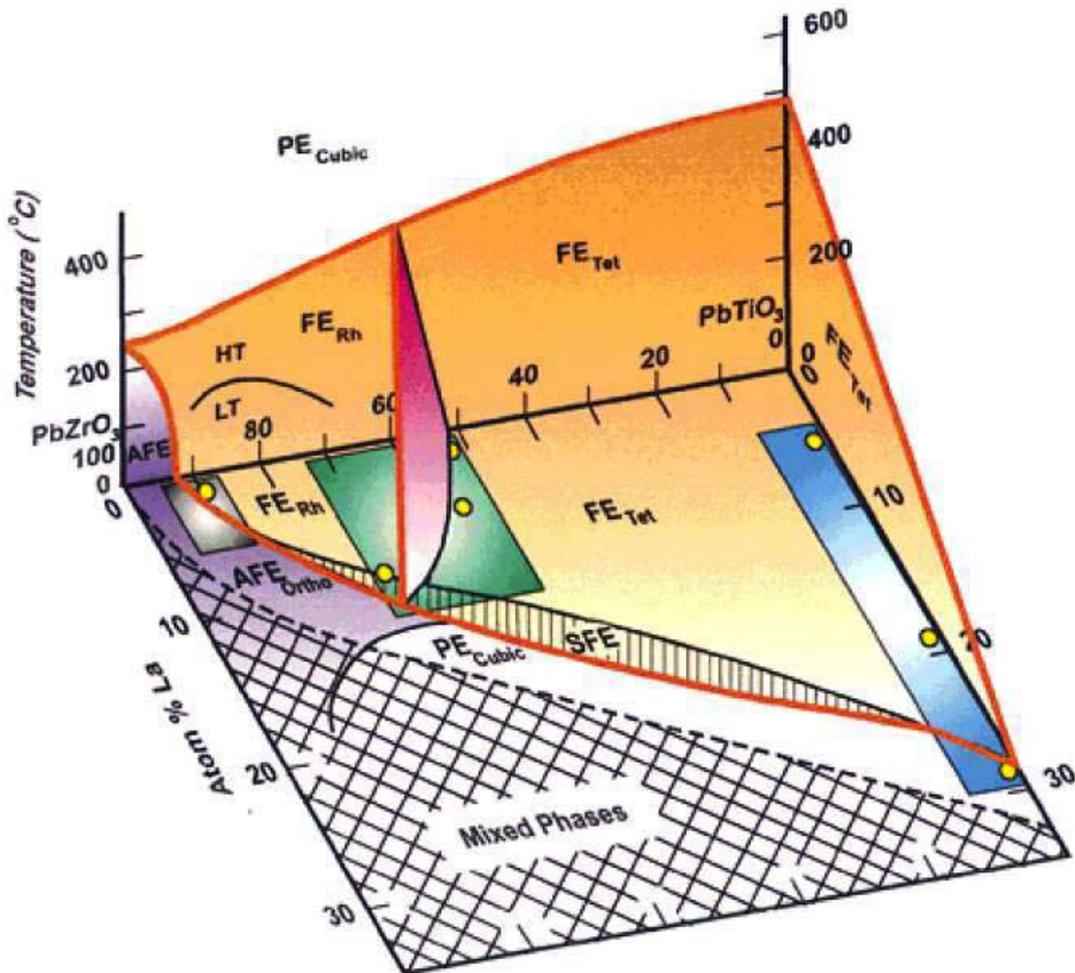


Figura 1.3: Diagrama de fase dos sistemas PZT e da solução sólida de PLZT^[2].

Para a razão de zirconato de chumbo (PZ) e titanato de chumbo (PT) de 65/35, nota-se que para a concentração de 9% em mol de lantânio (conhecido como PLZT 9/65/35) reduz-se a temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica para as proximidades da temperatura ambiente, sendo que a polarização ferroelétrica estável é reduzida para abaixo da temperatura ambiente, resultando em um material que é não-ferroelétrico (paraelétrico) e cúbico no estado original.

A área hachurada, apresentada na Figura 1.3, que existe ao longo do contorno de fase ferroelétrica-paraelétrica (FE-PE) denota uma região difusa, com fases relaxoras metaestáveis que podem ser eletricamente induzidas para a fase ferroelétrica.

A solubilidade do lantânio na rede do PZT é função da composição e está diretamente relacionada com a quantidade de PT existente. O limite de solubilidade de lantânio é indicado pela linha tracejada adjacente a região de mistura de fases, mostrada pela Figura 1.3.

1.6 Domínios Ferroelétricos e Paredes de Domínios

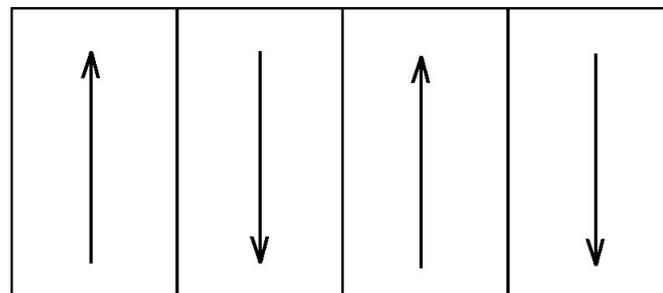
Um cristal que possua polarização espontânea pode ser visualizado como sendo composto de íons positivos e negativos. Em um certo intervalo de temperatura, a posição de equilíbrio desses íons não são centro-simétricas, formando um dipolo elétrico. Uma região que apresente um alinhamento uniforme desses dipolos é denominada de **domínio ferroelétrico**^[1, 35]. A estrutura dos domínios depende da estrutura do cristal, ou seja, da simetria de sua cela unitária.

Os domínios ferroelétricos são classificados de acordo com o ângulo que formam com os domínios adjacentes. Para a simetria tetragonal os domínios adjacentes formam entre si ângulos de 90° ou 180° enquanto que para a simetria romboédrica formam ângulos de 180° , 71° e 109° ^[36, 37]. Estes domínios são denominados domínios de 90° , 180° , 71° e 109° , respectivamente.

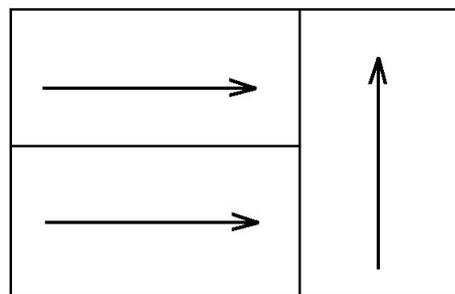
Nas Figuras 1.4-(a) e 1.4-(b) são ilustrados esquematicamente domínios de 180° e 90° encontrados em cristais com simetria tetragonal, respectivamente. Em cerâmicas ferroelétricas com simetria tetragonal atribui-se que $1/3$ dos domínios são de 180° e $2/3$ são de 90° ^[38].

Existindo dois ou mais domínios ferroelétricos, ocorrerá uma região de transição entre estes domínios denominada de **parede de domínios**^[24]. Dois modelos descrevem as paredes de domínios^[24, 35, 40]. O primeiro modelo atribui uma rotação gradual do vetor polarização, entre dois domínios adjacentes, sem a mudança de sua magnitude^[24]. O segundo modelo considera que há uma queda do vetor polarização passando pelo zero, sem haver rotação, e então passa a aumentar sua magnitude na direção do segundo domínio^[40].

As Figuras 1.5-(a) e 1.5-(b) representam dois domínios de 90° e sua parede de domínios, onde na Figura 1.5-(a) é representado o modelo em que há apenas variação na magnitude dos dipolos, enquanto na Figura 1.5-(b) o modelo em que ocorre uma rotação desses dipolos.



(a)



(b)

Figura 1.4: Representação esquemática dos domínios: (a) de 180° e (b) de 90° encontrados em cristais de simetria tetragonal, adaptada de ^[39].

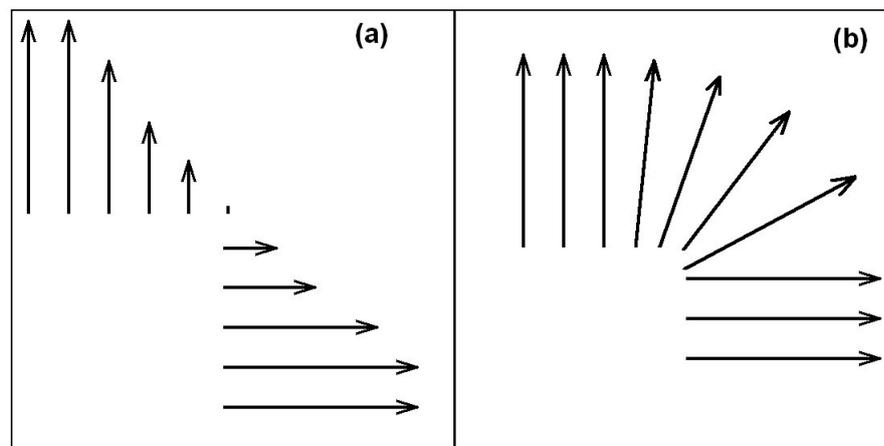


Figura 1.5: Ilustração dos modelos de paredes de domínios de 90° propostos na literatura, adaptado de ^[39].

2 *Transições de Fase em Materiais Ferroelétricos*

Ferroelétricos “normais”, tais como titanato de bário ($BaTiO_3$) ou titanato de chumbo ($PbTiO_3$), apresentam transições de fase de primeira ou segunda ordem (segundo a fenomenologia proposta por Devonshire^[41–43]) entre as fases paraelétrica e ferroelétrica em temperaturas bem definidas (temperatura de Curie, T_c). Além disso, a mudança com a temperatura da polarização espontânea do material (que é o parâmetro de ordem para a transição de fase ferroelétrica) também é outra característica importante desses materiais.

Especificamente, com o aumento da temperatura da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, a curva de permissividade dielétrica em função da temperatura apresenta uma anomalia em T_c , enquanto a curva de polarização espontânea em função da temperatura decai a zero abruptamente, ou lentamente, em transições de fase de primeira ou segunda ordem, respectivamente, nessa mesma temperatura.

A Figura 2.1 ilustra o comportamento da polarização espontânea e da constante dielétrica para ferroelétricos normais com transição de fase de primeira (Figura 2.1 - a) e segunda (Figura 2.1 - b) ordens, assim como para ferroelétricos que apresentam transição de fase difusa (Figura 2.1 - c).

Além disso, as curvas de inverso da constante dielétrica relativa em função da temperatura seguem um comportamento linear (tipo Curie-Weiss) a temperaturas superiores a T_c em materiais que apresentam transição de fase de primeira ou segunda ordem. Vale ressaltar que as curvas da parte imaginária da constante dielétrica, onde estão embutidas as perdas de energia relacionadas tanto a reorientação da polarização espontânea (P_s) quanto ao movimento de paredes de domínios, para transições de primeira ou segunda ordens, também apresentam uma anomalia em T_c , alcançando seus máximos valores nessa temperatura.

Por outro lado, em materiais que apresentam transição de fase difusa, e especificamente no caso dos relaxores ferroelétricos, o comportamento tipo Curie-Weiss só é observado a temperaturas muito superiores à temperatura de máxima constante dielétrica (T_m). Além disso, as

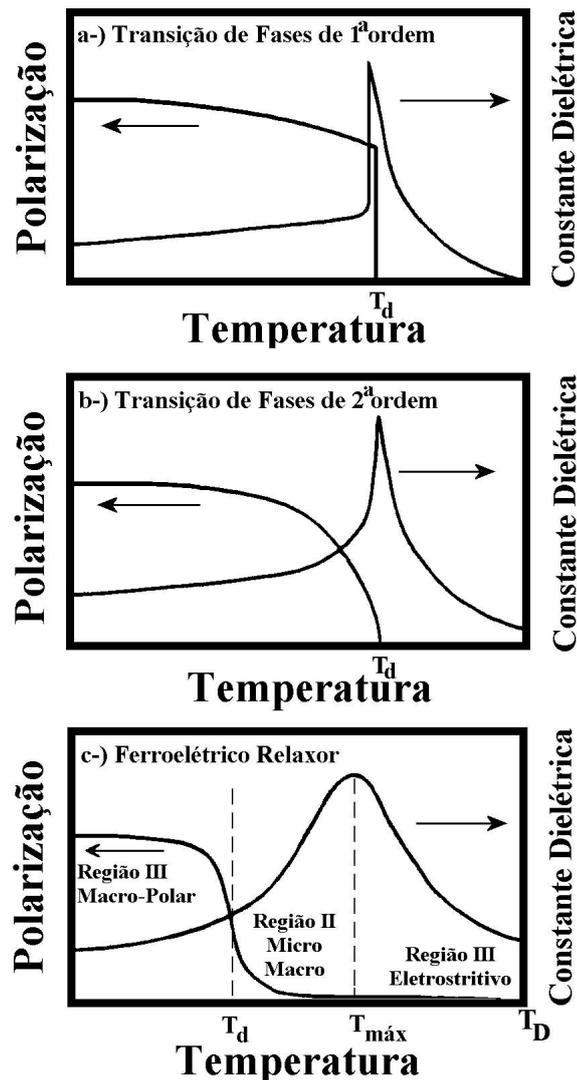


Figura 2.1: Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para os três tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos, adaptada de ^[44].

temperaturas de máximo das partes real e imaginária da constante dielétrica não são coincidentes.

2.1 Ferroelétricos Relaxores

Sem dúvida, as características físicas que mais acentuam as muitas particularidades dos materiais ferroelétricos relaxores em comparação a outros ferroelétricos são aquelas relacionadas às suas propriedades dielétricas. De fato, a anomalia observada nas curvas de permissividade dielétrica em função da temperatura em ferroelétricos “normais” não é verificada em curvas similares obtidas para os relaxores. Ainda, os relaxores apresentam a chamada transição de fase

difusa e uma forte dependência das temperaturas de máxima constante dielétrica (T_m) com a frequência de medida, que é a característica mais marcante desses materiais.

A Figura 2.1 - (c) ilustra o comportamento típico da constante dielétrica e da polarização para um ferroelétrico relaxor. As principais características que distinguem esses materiais de outros ferroelétricos “normais” estão ilustradas nessa figura. Como pode-se perceber, nesses materiais pode-se definir uma constante dielétrica máxima, κ'_m , com sua correspondente temperatura de máximo, T_m . Nos relaxores, um comportamento tipo Curie-Weiss para as curvas de inverso da parte real da permissividade dielétrica ($1/\epsilon'$) versus a temperatura somente é observado a temperaturas muito superiores a T_m . Com o resfriamento, um desvio muito acentuado desse comportamento é usualmente observado, principalmente à medida que a temperatura se aproxima de T_m .

Nesses materiais, o comportamento da polarização versus campo elétrico apresenta características similares a ferroelétricos normais somente em temperaturas muito inferiores a T_m , ou seja, curvas típicas de histerese ferroelétrica são obtidas nessa região (Regiões II e III da Figura 2.1 - c). Especificamente na região III (abaixo de T_d), os ferroelétricos relaxores podem ser polarizados com a aplicação de campos elétricos estáticos externos, formando uma estrutura de macrodomínios^[45]. Dentro da região II, microdomínios podem interagir, no sentido de se formar macrodomínios, sob a ação de um campo elétrico estático aplicado. Nessa região, as curvas de histerese ferroelétrica decaem continuamente com o aumento da temperatura no intervalo compreendido entre T_d e T_m . Como podemos observar, a polarização não decai a zero abruptamente em T_m , como no caso de transições de primeira ordem em T_c . Na verdade, ela decai continuamente e lentamente até atingir um valor nulo em T_d , que é a temperatura de despolarização.

2.2 Transição de Fase Difusa e Comportamento Relaxor

Os ferroelétricos relaxores apresentam a chamada transição de fase difusa (TFD). Esse tipo de transição estende-se num amplo intervalo de temperaturas distribuído em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m), como pode ser observado nas Figuras 2.1 - (c) e 2.2. Dentro desse intervalo, esses materiais têm suas propriedades físicas intensificadas, o que os torna altamente visados para aplicações tecnológicas. Além disso, dentro da região de TFD, as curvas de permissividade dielétrica (partes real e imaginária), no regime de resposta linear, apresentam uma considerável dispersão com a frequência.

A identificação da origem da transição de fase difusa, assim como do comportamento relaxor, também tem sido objeto de intensas pesquisas nas últimas décadas^[6]. As principais ca-

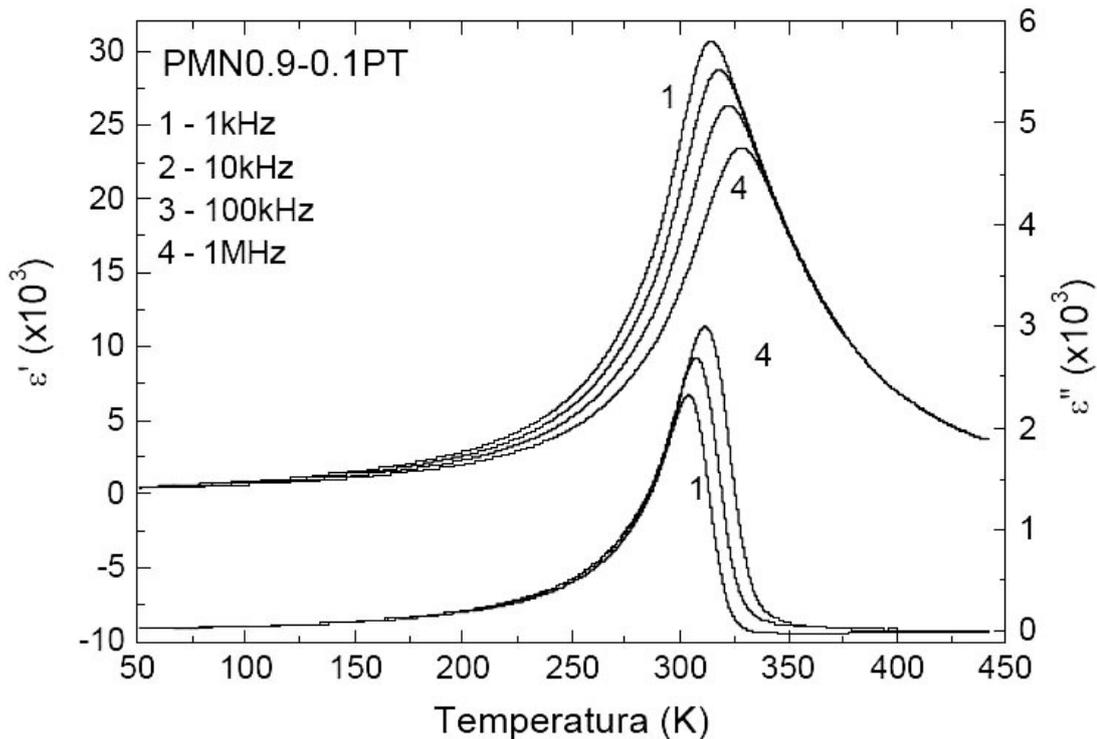


Figura 2.2: Partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência para o ferroelétrico relaxor PMN-PT, adaptado de ^[44].

racterísticas físicas dos ferroelétricos relaxores podem ser descritas sucintamente na forma:

- Dispersão da constante dielétrica num amplo intervalo de frequências (mili a gigahertz) ^[46, 47] e quebra de ergodicidade, com ausência de interação de longo alcance, a uma determinada temperatura T_f (que é a temperatura de congelamento - com $T_f < T_m$) ^[7, 8], como consequência do congelamento do espectro de tempos de relaxação ^[48];
- Transição de fase (levando o material para um estado ferroelétrico) em torno da temperatura de congelamento (T_f) induzida pela aplicação de um campo elétrico estático (para ferroelétricos relaxores com estrutura perovskita esse campo elétrico é da ordem ou superior ao campo coercitivo do material analisado) ^[49, 50].

Pode-se encontrar uma grande quantidade de trabalhos reportando e/ou discutindo as principais características físicas dos relaxores com estrutura perovskita, como o PLZT, mas ainda não existe uma teoria que consiga, de maneira única e consistente, explicar todas as propriedades físicas dos ferroelétricos relaxores.

No Apêndice B, são apresentados alguns modelos teóricos para o comportamento relaxor e transição de fase difusa de materiais ferroelétricos.

3 *A Espectroscopia Mecânica em Materiais*

Medidas de relaxações anelásticas são obtidas através da técnica de espectroscopia mecânica, que pode ser definida como uma técnica de espectroscopia de absorção, onde ondas de tensão mecânica interagem com um sólido, resultando na absorção (ou seja, na transformação) de energia mecânica, conhecida como atrito interno, decorrente de interações da rede com defeitos no interior do sólido.

A espectroscopia mecânica é uma técnica muito sensível a transições de fase e processos dinâmicos devido ao fato da obtenção simultânea do espectro anelástico característico do material (atrito interno e módulo elástico) em função de duas variáveis diferentes, a frequência e a temperatura, ao invés de uma única como a maior parte de outras técnicas^[51].

Entre os métodos experimentais que se utilizam da espectroscopia mecânica podem ser destacados os equipamentos: de ultra-som (com ondas de frequência acima de 20kHz), flexurais (com frequências em torno quilohertz) e pêndulos de torção (operando com frequências de oscilação da ordem de hertz).

A Figura 3.1 é uma representação esquemática da técnica de espectroscopia mecânica^[52].

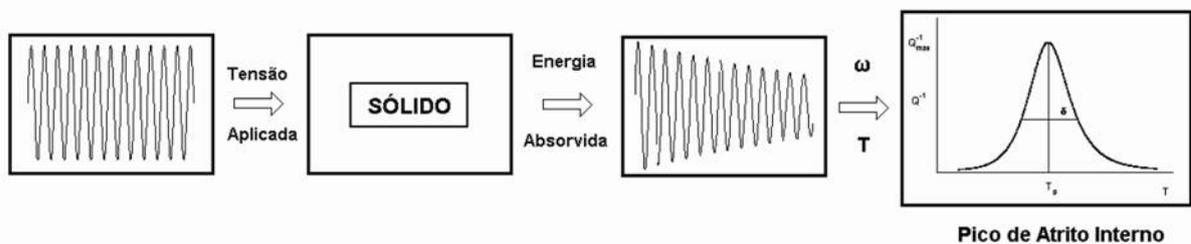


Figura 3.1: Esquema do conceito de espectroscopia mecânica, adaptada de Schaller et al.^[52]

Em métodos flexurais, o atrito interno do material é determinado através do decremento logarítmico das oscilações livres do material, ou seja, através da razão entre as amplitudes de oscilação durante certo intervalo de tempo, e o módulo de elástico dinâmico pode ser determi-

nado a partir da frequência de vibração do material^[53].

3.1 Caracterização do Comportamento Anelástico

A teoria da elasticidade formulada por Hooke considera o comportamento de um sólido elástico *ideal*, ou seja, quando neste sólido é aplicada uma tensão mecânica (σ), a deformação (ε) nele produzida é proporcional a carga aplicada.

Assim a relação entre a tensão e a deformação pode ser escrita como:

$$\sigma = M\varepsilon \quad (3.1)$$

$$\varepsilon = J\sigma \quad (3.2)$$

onde M é o módulo elástico de rigidez (“*stiffness*”) do material e $J = M^{-1}$ é conhecido como módulo elástico de flexibilidade (“*compliance*”) do material.

Para o caso mais geral a tensão (σ) e a deformação (ε) são tensores de segunda ordem e o módulo elástico (M) e a flexibilidade (J) do material são tensores de quarta ordem. Assim as equações 3.1 e 3.2 são escritas na forma tensorial como:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (3.3)$$

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (3.4)$$

onde C_{ij} e S_{ij} são os tensores módulo elástico de rigidez (“*stiffness*”) e o módulo elástico de flexibilidade (“*compliance*”), respectivamente.

As condições que definem o *comportamento elástico* ideal estão implícitas nas equações 3.1 e 3.2 e são:

- i) Para cada nível de tensão aplicada a resposta da deformação corresponde a um único valor de equilíbrio e vice-versa;

- ii)* O equilíbrio é alcançado instantaneamente;
- iii)* A relação entre tensão e deformação é linear.

Um aspecto característico do comportamento elástico é a completa recuperação da condição inicial após a retirada da tensão aplicada.

Mas se somente a condição *ii)* não for satisfeita, de forma que exista uma *dependência temporal na resposta*, o sólido terá o comportamento denominado *anelástico*.

A Figura 3.2 apresenta os distintos comportamentos de materiais quando são submetidos a uma tensão mecânica constante durante um certo tempo.

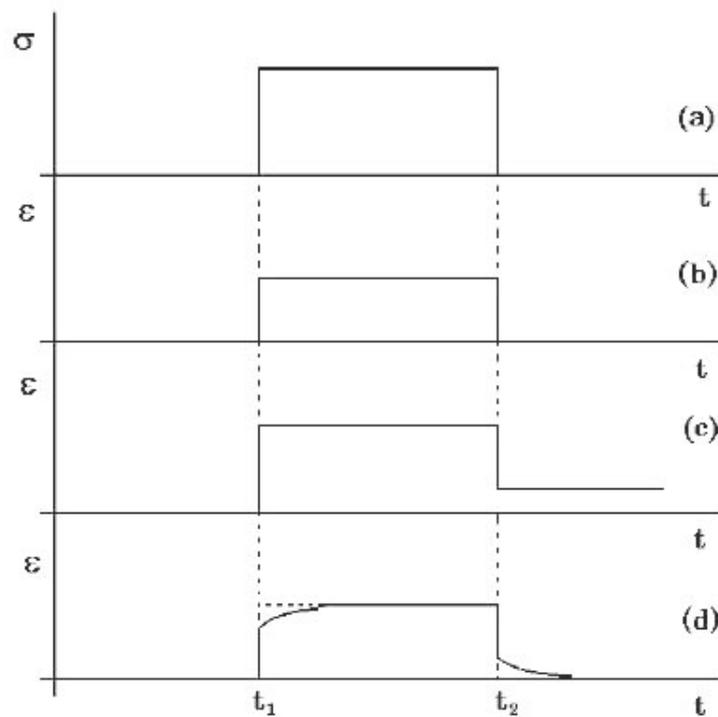


Figura 3.2: (a) Tensão constante (σ) aplicada entre os instantes t_1 e t_2 , (b) comportamento elástico ideal, (c) comportamento plástico e (d) comportamento anelástico, adaptada de Fast^[54].

A relaxação é definida como o auto-ajuste de um sistema termodinâmico no tempo para um novo estado de equilíbrio, como resposta a uma mudança de uma variável externa^[53]. Se a variável externa é de origem mecânica (tensão ou deformação) o fenômeno é conhecido como *relaxação anelástica* ou *mecânica*.

3.2 O Atrito Interno

Sob a aplicação de uma tensão mecânica estática o material responde na forma de uma deformação estática. Mas se a tensão aplicada for alternada (tensão periódica e temporal), a resposta do material é alternada, através de uma deformação alternada, que se apresenta defasada da tensão por um ângulo (ϕ). A diferença de fase observada entre tensão-deformação é explicada pela transformação de energia vibracional em energia térmica de processos internos. Assim, o atrito interno é uma manifestação macroscópica do comportamento anelástico exibido por sólidos reais.

A Figura 3.3 apresenta o comportamento dinâmico de um sólido real quando submetido a uma tensão mecânica alternada, mostrando a diferença de fase entre a tensão aplicada e a resposta do material

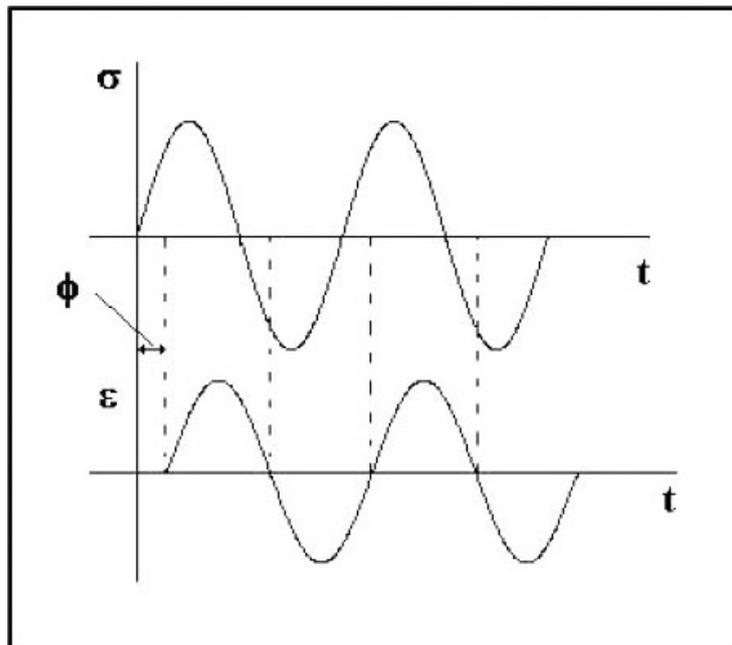


Figura 3.3: Comportamento dinâmico de um sólido real (anelástico) quando submetido a uma tensão oscilante^[54].

Usando a notação complexa, a tensão periódica ($\sigma(t)$) aplicada ao material pode ser descrita como:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp[i\omega t] \quad (3.5)$$

onde σ_0 é amplitude da tensão e ω é a frequência angular de vibração do sistema ($\omega = 2\pi f$).

Da condição de linearidade entre tensão e deformação, assegura-se que a deformação sofrida

pelo material é periódica ($\varepsilon(t)$), possuindo a seguinte forma:

$$\varepsilon(t) = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) \exp[i\omega t] \quad (3.6)$$

onde ε_1 é a componente da amplitude de deformação em fase com a tensão e ε_2 é a componente da amplitude que está defasada de 90° da tensão aplicada.

Dividindo-se as equações 3.6 e 3.5 e lembrando-se da equação 3.2, pode-se escrever a seguinte relação para a flexibilidade complexa ($J^*(\omega)$):

$$J^*(\omega) = \frac{\varepsilon_1}{\sigma_0} - i \frac{\varepsilon_2}{\sigma_0} = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \quad (3.7)$$

onde a parte real ($J_1(\omega)$) é conhecida como *flexibilidade armazenada* e a parte imaginária ($J_2(\omega)$) é conhecida como *flexibilidade de perda*.

De modo análogo à expressão obtida para a flexibilidade complexa ($J^*(\omega)$), pode-se escrever a seguinte relação para o módulo elástico de rigidez complexo ($M^*(\omega)$):

$$M^*(\omega) = M_1(\omega) + iM_2(\omega) \quad (3.8)$$

onde a parte real ($M_1(\omega)$) está relacionada com a energia armazenada e a parte imaginária ($M_2(\omega)$) com a energia dissipada.

A Figura 3.4 é uma representação do plano complexo para a flexibilidade e para o módulo elástico de rigidez.

A tangente do ângulo de fase entre a flexibilidade de perda e a flexibilidade armazenada é:

$$\text{tg}(\phi) = \frac{J_2}{J_1} = \frac{M_2}{M_1} \quad (3.9)$$

O significado das quantidades $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ é obtido pelo cálculo das energias armazenada e dissipada por ciclo de vibração. A energia dissipada (ΔW) por unidade de volume em um ciclo completo é:

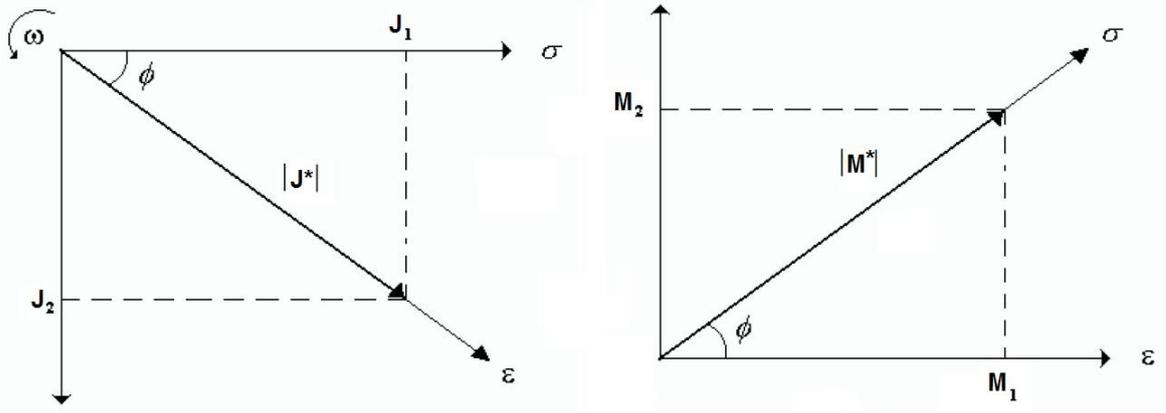


Figura 3.4: Relação de fase entre tensão, deformação, flexibilidade complexa e módulo elástico de rigidez complexo^[53].

$$\Delta W = \oint \sigma d\varepsilon = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} dt = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (3.10)$$

Por outro lado, a máxima energia armazenada (W) por unidade de volume é dada por:

$$W = \int_{\omega t=0}^{\omega t=\pi/2} \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (3.11)$$

A fração de energia perdida por ciclo é obtida pela divisão das equações 3.10 e 3.11, e seu resultado é também denominado *capacidade específica* de saltos.

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \frac{J_2}{J_1} = 2\pi \operatorname{tg}(\phi) \quad (3.12)$$

A cada ciclo, uma quantidade igual de energia deve ser fornecida de fora do sistema para que sua amplitude seja mantida constante. Devido ao fato que $\operatorname{tg}(\phi)$ fornece a medida da fração de perda de energia por ciclos, gerado pelo comportamento anelástico do material, $\operatorname{tg}(\phi)$ é denominado de **atrito interno** (Q^{-1}) do material.

$$Q^{-1} = \operatorname{tg}(\phi) \quad (3.13)$$

No caso de oscilações livres, a dissipação de energia como representada pela equação 3.12 causará uma redução gradual da amplitude de oscilação, isto é, um amortecimento. Neste caso ΔW não representa mais uma energia fornecida de fora do sistema, mas a redução por ciclos da energia de oscilação. Dentro deste contexto, ϕ e $\frac{\Delta W}{W}$ são muito pequenos e, assim, pode-se escrever que ^[54]:

$$\frac{\Delta W}{W} \approx \ln \left[1 + \frac{\Delta W}{W} \right] = \ln \left[\frac{W_t}{W_{t+T}} \right] \quad (3.14)$$

onde W_t e W_{t+T} são energias de oscilação da oscilação livre em dois instantes de tempo separados por um ciclo T . Para pequenos valores de ϕ a energia da oscilação (W) é proporcional ao quadrado da amplitude σ_0 , conforme mostra a equação 3.11. Então a equação 3.14 pode escrita como^[54]:

$$\frac{\Delta W}{W} = \ln \left[\frac{W_t}{W_{t+T}} \right] = 2 \ln \left[\frac{(\sigma_0)_t}{(\sigma_0)_{t+T}} \right] \quad (3.15)$$

Este logaritmo natural da razão de dois valores de amplitude (σ_0) num ciclo é denominado *decremento logarítmico* (Λ) da oscilação livre, e sua relação com o atrito interno é:

$$\Lambda = \frac{1}{2} \frac{\Delta W}{W} = \pi Q^{-1} \quad (3.16)$$

Da relação acima pode concluir que a dissipação de energia pode ser determinada pela medida do decremento logarítmico (Λ) das oscilações livres.

3.3 Análise de Transições de Fase por Espectroscopia Mecânica: Acoplamento entre Deformação e Parâmetro de Ordem

O parâmetro de ordem é a quantidade que sofre alteração durante uma transição de fase. Normalmente o parâmetro de ordem é definido em escala atômica, mas em muitos casos as quantidades macroscópicas medidas são diretamente proporcionais ao parâmetro de ordem, onde estas grandezas macroscópicas são freqüentemente denominadas de *parâmetros de transição*^[55].

No caso de transições estruturais, ou mais precisamente, transições “distorcivas” em sólidos, dois casos limites são conhecidos:

- A simetria do cristal é diminuída por um deslocamento espontâneo relativo de subredes (transformação displaciva), ou
- Certos átomos ou grupo de átomos possuem várias posições (espaciais e direcionais), onde na fase desordenada estas posições são ocupadas aleatoriamente e na fase ordenada um ordenamento espontâneo em uma das posições ocorre (transformação ordem-desordem).

Na natureza, entretanto, existem muitos casos intermediários.

Na linguagem de teoria de grupos, o parâmetro de ordem é uma quantidade tensorial, que transforma-se de acordo com uma de suas representações irredutíveis do grupo cristalográfico de alta simetria, ou seja, da fase desordenada do cristal, caracterizando a chamada *fase protótipo*. São exemplos, a polarização elétrica (vetor polarização), a rotação de um grupo atômico (vetor axial) e a deformação espontânea (tensor simétrico de segunda ordem).

A fase protótipo apresenta como característica que sua representação irredutível leva a uma representação identidade no grupo de simetria da fase ordenada. Esta afirmação somente é verdadeira para transições de fase contínuas (de segunda ordem), onde o grupo espacial da fase ordenada tem que ser sempre um subgrupo do grupo espacial protótipo. Mas muitas transições descontínuas (primeira ordem) estudadas mostram uma pequena descontinuidade na dependência do parâmetro de ordem com a temperatura, de modo que o formalismo que descreve as transições contínuas pode ser estendido para transições de primeira ordem.

Usando o formalismo desenvolvido por Landau e Devonshire para transições de fase, descrito no Apêndice A, pode-se reescrever a expansão em série da energia livre de Gibbs em potências das componentes do parâmetro de ordem (ξ_i), de seu gradiente espacial e das componentes do tensor deformação (ε_k):

$$g(\xi_i, \varepsilon_k, T) = g_0(T) + \frac{1}{2}\beta(T)\xi_i^2 + \frac{1}{2}\gamma\xi_i^4 + \frac{1}{2}\kappa\xi_i^6 + \dots \\ + \frac{1}{2}b(\Delta\xi)^2 + \dots + G_m(\varepsilon_k) + G_c(\xi_i, \varepsilon_k) \quad (3.17)$$

Nesta equação o termo puramente elástico é denominado $G_m(\varepsilon_k)$, sendo que os demais coeficientes dependem fracamente da temperatura, com excessão do termo $\beta = a(T - T_c)$ que tende a zero quando a temperatura aproxima-se da temperatura de transição (T_c).

Conforme discutido no Apêndice A, uma transição de fase contínua (segunda ordem) ocorre quando o termo $\gamma > 0$, sendo, neste caso, desprezados os termos de ordem superior na expansão em série de potências. De modo análogo, quando $\gamma < 0$, $\kappa > 0$ e $a > 0$, temos a característica de uma transição de fase de primeira ordem.

O termo de acoplamento, $G_c(\xi_i, \varepsilon_k)$, descreve a interação entre a deformação e o parâmetro de ordem. Além disso, este termo é responsável pela deformação espontânea que surge em conexão com o processo de ordenamento. Outra característica deste termo é que ele também descreve o efeito de uma deformação externa sobre o parâmetro de ordem, de modo análogo a dependência do volume em quantidades físicas em um gás ou líquido. Deste modo, o termo de acoplamento $G_c(\xi_i, \varepsilon_k)$ conecta o comportamento do parâmetro de ordem com as grandezas observáveis em experimentos de relaxação anelástica (módulo elástico, frequência, atrito interno).

As constantes elásticas $c_{mn} = \partial^2 g / \partial \varepsilon_m \partial \varepsilon_n$, ou de modo mais geral, o módulo elástico, é usualmente determinado sob a condição de que o parâmetro de ordem possa mover-se livremente sob a influência da deformação externa aplicada, ou seja, de modo que a força conjugada $Z_k = \partial g / \partial \xi_k$ seja nula.

As constantes elásticas estão implícitas no termo puramente elástico da equação 3.3 $G_m(\varepsilon_k)$, onde são determinadas sob a condição de $\xi_k = 0$. Assim, a diferença entre as constantes elásticas $c_{mn}^{(Z)} - c_{mn}^{(\xi)}$ é devido ao movimento do parâmetro de ordem, gerado pela deformação externa, e sua tensão restauradora^[55]:

$$c_{mn}^{(Z)} - c_{mn}^{(\xi)} = -\Delta c_{mn} = -\sum_{k,l} \frac{\partial^2 G_c}{\partial \varepsilon_m \partial \xi_k} \chi_{kl}^{(\varepsilon)} \frac{\partial^2 G_c}{\partial \varepsilon_n \partial \xi_l} \quad (3.18)$$

A resposta do parâmetro de ordem é obtida através de sua susceptibilidade “bloqueada”:

$$\chi_{kl}^{(\varepsilon)} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_k \partial \xi_l} \right)_\varepsilon^{-1} = \left(\frac{\partial Z_k}{\partial \xi_l} \right)_\varepsilon^{-1} = \left(\frac{\partial Z_l}{\partial \xi_k} \right)_\varepsilon^{-1} \quad (3.19)$$

De modo geral, o termo de acoplamento é descrito em termos da expansão em série de potências da deformação (ε) e do parâmetro de ordem (ξ), da seguinte forma:

$$G_c(\varepsilon_i, \xi_k) = \mu_{ij} \xi_i \varepsilon_j + \nu_{ijk} \xi_i \xi_j \varepsilon_k + \delta_{ijk} \xi_i \varepsilon_j \varepsilon_k + \dots \quad (3.20)$$

onde a simetria determina quais coeficientes μ , ν e δ são distintos de zero.

Após esta breve discussão teórica sobre a observação do parâmetro de ordem através de

medidas de relaxações anelásticas em materiais, serão discutidos alguns casos simples sobre o comportamento do módulo elástico nas proximidades de uma transição de fase.

3.3.1 Acoplamento Linear entre Parâmetro de Ordem e Deformação

Se a deformação e o parâmetro de ordem apresentarem um acoplamento linear, ou seja, $G_c = \mu\xi\varepsilon$, e a transição de fase for contínua ($\gamma > 0$ e $\kappa = 0$), podemos escrever o seguinte comportamento para diferença entre o módulo elástico, ou constantes elásticas (Δc):

$$\Delta c = \mu^2 \chi^{(\varepsilon)} = \frac{\mu^2}{a(T-T_c)}, \quad \text{Para } T > T_c \quad (3.21)$$

$$\Delta c = \frac{\mu^2}{2a(T-T_c)}, \quad \text{Para } T < T_c \quad (3.22)$$

Quando a deformação e o parâmetro de ordem são acoplados linearmente, não é possível distinguí-los, pois ambas quantidades possuem o mesmo tipo de simetria e sua dependência com a temperatura são iguais. Deste modo, trata-se de uma escolha arbitrária qual das quantidades deverá ser usada como parâmetro de ordem. Este fato também manifesta-se na instabilidade elástica, uma intensa diminuição da constante elástica ($c^{(Z)}$) para o valor zero na transição de fase.

A Figura 3.5(a) apresenta o comportamento geral do módulo elástico ($c^{(Z)}$) em uma transição de fase contínua, com acoplamento linear entre a deformação e o parâmetro de ordem.

3.3.2 Acoplamento Quadrático entre Parâmetro de Ordem e Linear com Deformação

No caso do acoplamento quadrático entre o parâmetro de ordem e linear com a deformação, ou seja, $G_c = \nu\xi^2\varepsilon$, em transições de fase contínuas, a diferença entre o módulo elástico é dada por:

$$\Delta c = \nu^2 \chi^{(\varepsilon)} \langle \xi \rangle^2 \quad (3.23)$$

onde $\langle \xi \rangle$ é o valor “estático” do parâmetro de ordem, ou seja, quando não há variação de c na fase protótipo.

No intervalo de validade da teoria de Landau, as variações com a temperatura dos valores

de $\chi^{(\varepsilon)}$ e $\langle \xi \rangle^2$ se cancelam para $T < T_c$, e o módulo elástico apresenta um decréscimo tipo degrau (conforme Figura 3.5-(b)) devido a cooperação do parâmetro de ordem, com a seguinte intensidade:

$$\Delta c = \frac{\nu^2}{2\gamma} \quad (3.24)$$

Se este tipo de acoplamento estiver incluso no comportamento do parâmetro de ordem, isto levará a uma renormalização do coeficiente γ . Neste tipo de interação, a deformação espontânea e sua 'susceptibilidade', os coeficiente elásticos, apresentam uma dependência com a temperatura mais fraca que ξ e χ , indicando que a deformação espontânea é somente um efeito secundário.

3.3.3 Acoplamento Linear entre Parâmetro de Ordem e Quadrático com Deformação

Para o caso do acoplamento linear entre o parâmetro de ordem e quadrático com a deformação, ou seja, $G_c = \delta\xi\varepsilon^2$, sendo a transição de fase contínua, o fator $\delta\langle \xi \rangle$ simplesmente adiciona a quantidade $c^{(\xi)}$ no módulo elástico, sendo dado um incremento proporcional ao parâmetro de ordem, do seguinte modo:

$$c^{(Z)} = c^{(\xi)} + 2\delta\langle \xi \rangle \quad (3.25)$$

O comportamento exibido por este tipo de acoplamento pode ser observado graficamente na Figura 3.5-(c).

Para este tipo de acoplamento, as constantes elásticas podem ser derivadas diretamente da densidade de energia livre, pois são quantidades isotérmicas.

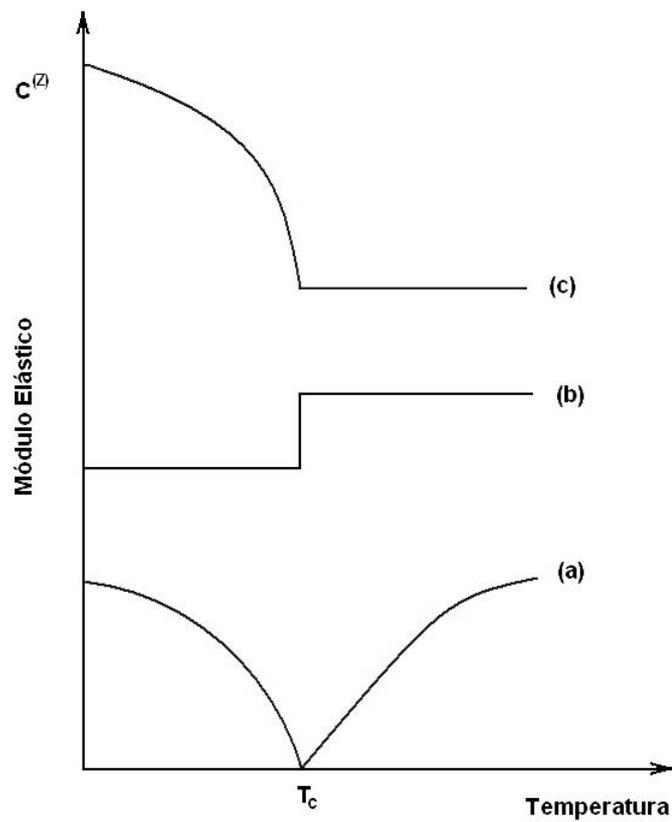


Figura 3.5: Comportamento geral do módulo elástico $c^{(Z)}$ para transições de fase contínuas, mostrando: (a) acoplamento linear entre deformação e parâmetro de ordem; (b) acoplamento quadrático entre parâmetro de ordem e linear com deformação e (c) acoplamento linear entre parâmetro de ordem e quadrático com deformação, adaptado de ^[55]

4 Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo serão abordados a forma de processamento e obtenção das cerâmicas ferroelétricas de PZT e PLZT utilizadas neste trabalho, além de uma breve descrição dos métodos experimentais empregados na análise e caracterização destes materiais.

4.1 Processamento do Pó

As etapas do processamento dos pós cerâmicos de PZT e PLZT realizados neste trabalho estão apresentadas no fluxograma apresentado na Figura 4.1, onde cada etapa será discutida nas seções seguintes.

4.2 Tratamento Térmico dos Precursores

Antes do processo de mistura dos óxidos, os precursores PbO, ZrO₂, TiO₂ e La₂O₃ foram submetidos a tratamentos térmicos. Tal procedimento teve como finalidade a busca da reprodutibilidade das características do produto final, realizando-se a retirada de impurezas orgânicas dos precursores, a cristalização de materiais amorfizados, como o caso do TiO₂, e a obtenção de apenas uma fase polimorfa, como no caso do PbO e do TiO₂, em que optou-se pela fase *litargírio* e *rutilo*, respectivamente.

As características dos precursores óxidos comerciais utilizados, assim como as condições de tratamento térmico a que foram submetidos estão apresentados na Tabela 4.1

4.3 Mistura dos Óxidos

Após os respectivos tratamentos térmicos, os precursores PbO, ZrO₂, TiO₂ e La₂O₃, foram pesados seguindo a fórmula estequiométrica dada pela equação 1.1, para a razão Zr/Ti = 65/35 variando-se o teor de lantânio ($x = 0\%$ (PZT), 5%, 8% e 9% em mol) e para a razão Zr/Ti = 40/60

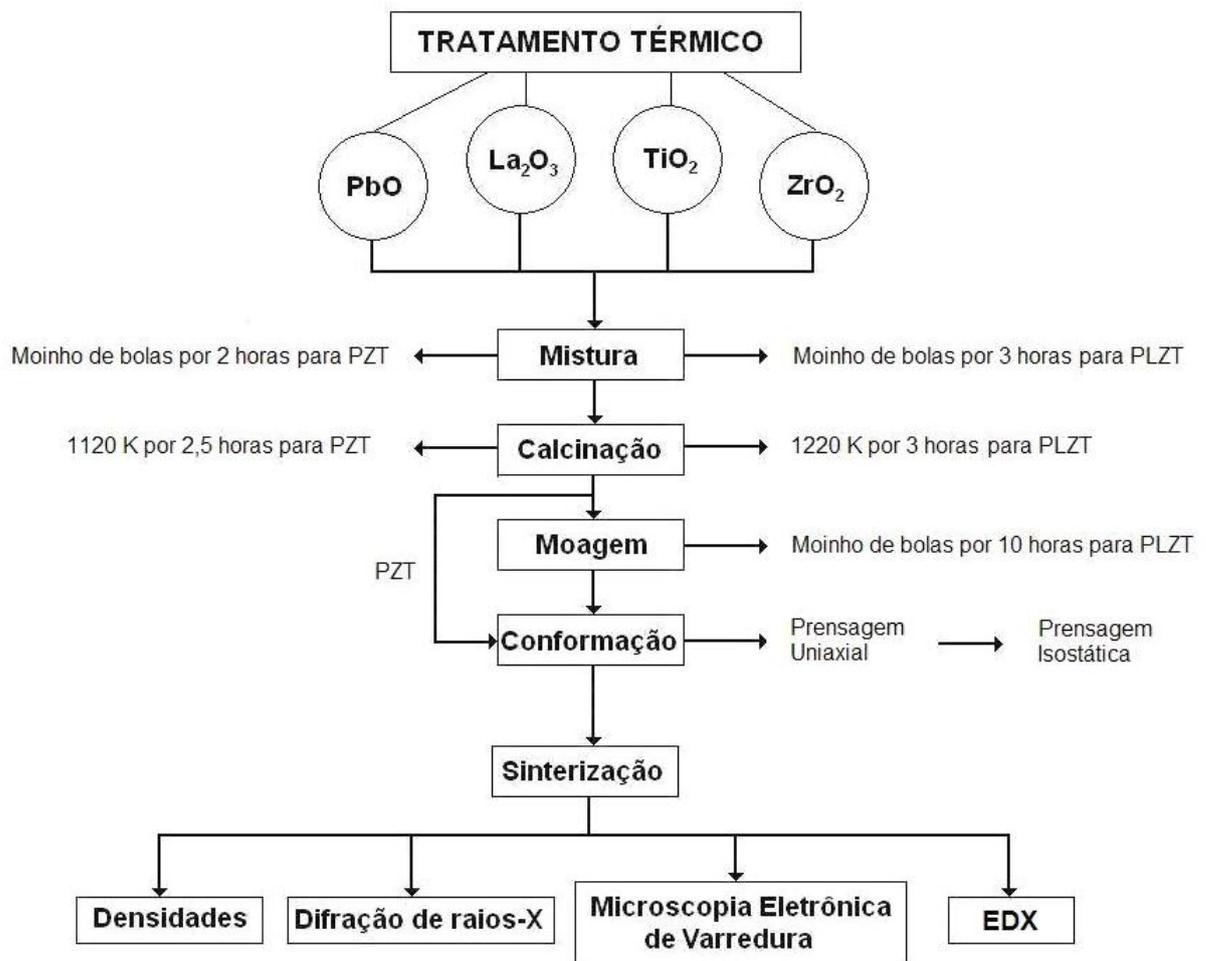


Figura 4.1: Fluxograma do procedimento de preparação e caracterização das cerâmicas de PZT e PLZT utilizadas neste projeto.

Tabela 4.1: Fabricante, pureza e condições de tratamento térmico dos precursores utilizados na preparação de cerâmicas de PZT e PLZT.

Precursor	Fabricante	Pureza	Condições de Tratamento	
			Temperatura [K]	Tempo [min]
PbO	NGK	99,3%	920	180
ZrO ₂	TAM	Alta Pureza	920	180
TiO ₂	Alpha Aeser	99,7%	1270	180
La ₂ O ₃	Aldrich	99,9%	920	180

sem lantânio (PZT), utilizando-se de uma balança analítica (Marca Mettler Toledo, modelo XS205 Dual Range com precisão de 0,1mg).

Convém ressaltar que para o caso das amostras de PZT foi utilizado 2% em mol de excesso de chumbo.

A mistura dos precursores foi realizada em um moinho de bolas, utilizando-se potes de polietileno com cilindros de zircônia e água destilada. Para a obtenção das amostras de PZT, os pós foram misturados no moinho de bolas por 2 horas com uma velocidade de rotação de 200 rpm. Para as amostras de PLZT, os pós permaneceram no moinho por 3 horas com uma velocidade de rotação de 250 rpm, a fim de garantir uma melhor homogeneização da mistura. A massa resultante foi seca em uma estufa a aproximadamente 400 K.

4.4 Calcinação

Após a secagem, os pós foram macerados em almofariz de ágata e peneirados em peneira de 60 MESH. Após tal procedimento, eles foram calcinados em cadinhos refratários de alumina a uma temperatura de 1120 K durante 2,5 horas para as amostras de PZT e em 1220 K durante 3 horas para o PLZT. Os principais objetivos da calcinação são reagir termo-quimicamente os óxidos constituintes para a formação da solução sólida desejada, remover água e dióxido de carbono (CO_2) dos pós ou alguma impureza volátil^[4].

É ideal que a temperatura de calcinação seja alta o suficiente para causar uma completa reação e, ao mesmo tempo, baixa o suficiente para permitir uma subsequente moagem e evitar a volatilização de reagentes, como por exemplo o PbO .

4.5 Moagem do Material

Após a calcinação dos pós de PLZT, estes foram novamente colocados em potes de polietileno com água destilada em moinho de bolas, por 10 horas a uma velocidade de 250 rpm. A massa resultante foi novamente seca em estufa (~ 400 K), sendo que após a secagem os pós foram novamente macerados em almofariz de ágata e peneirados em peneira de 60 MESH.

4.6 Conformação

Para a conformação dos pós cerâmicos de PZT e PLZT foi adicionado 3% em peso de um material ligante, o Polivinil Butiral (PVB) diluído em acetona, com a finalidade de diminuir a formação de defeitos decorrentes da conformação, como o microcisalhamento. Os pós foram então dispostos em um molde de aço em formato cilíndrico e prensados uniaxialmente a frio, com uma pressão de aproximadamente 75 MPa.

Após o processo de conformação por prensagem uniaxial a frio foi realizado o processo de

prensagem isostática, que consiste na aplicação de uma pressão uniforme no material. Neste processo as amostras foram colocadas no interior de um bulbo de óleo sujeito a alta pressão, onde a transferência de pressão para a amostra é garantida pela lei de Pascal. A fim de evitar a contaminação do material com o óleo usado no processo, as amostras foram envolvidas por um invólucro de látex evacuado. A pressão aplicada foi da ordem de 100 MPa.

Após o processo de prensagem isostática, o material ligante foi retirado submetendo-se as amostras, agora denominadas de amostras “verdes”, a uma temperatura de 770 K durante 3 horas. É importante salientar que esta temperatura não é suficiente para a ocorrência de reações termoquímicas, e não se inicia o processo de sinterização dos materiais em estudo.

4.7 Sinterização

A sinterização das amostras “verdes” ocorreu em forno convencional (tipo mufla). Elas foram colocadas em uma base de alumina (Al_2O_3) sobre pó de mesma composição, a fim de evitar contaminações, cobertas com um cadinho refratário também de alumina. Este conjunto foi selado com zirconato de chumbo modificado com óxido de zircônio (PZ+Z) com uma solução de álcool polivinílico, promovendo uma atmosfera rica em chumbo, evitando a perda de massa por volatilização de PbO . Tal procedimento visa o controle de estequiometria e evita alterações no valor da densidade, já que estes processos são realizados em temperaturas de ordem de 1670 K para o PZT e 1470 K para o PLZT, por um longo período de tempo.

4.8 Difração de raios-X

Os raios-X são ondas eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda entre 0,01 e 100 Å. Esse comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interplanares dos cristais, agindo como uma fonte secundária de raios-X espalhados, quando incidem sobre um cristal, gerando interferências construtivas e destrutivas no feixe espalhado, a esse padrão de interferência construtivas e destrutivas observado dá-se o nome de **difração de raios-X (DRX)**.

A lei de Bragg^[56] é observada quando a diferença de fase entre o feixe que sofreu espalhamento por um plano hkl mais externo do cristal e o feixe que sofre espalhamento num plano cristalino interior do material, ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe, sendo a distância entre os dois planos representada por d_{hkl} .

A Figura 4.2 é uma representação do fenômeno de difração de raios-X num cristal, onde

estão selecionados apenas dois feixes em fase da frente de onda incidente no cristal. Observando-se que o feixe 2 tem que percorrer uma distância (SQT) maior que o feixe 1. A condição para que após a reflexão os feixes constituam uma interferência construtiva é que a distância percorrida a mais pelo feixe 2 seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação (λ).

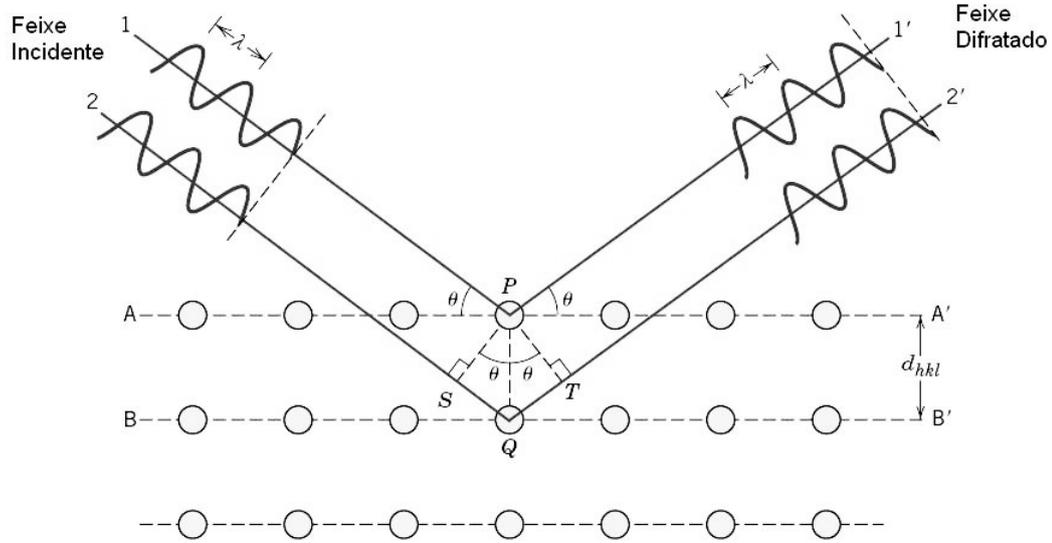


Figura 4.2: Difração de raios-X por um material cristalino^[57].

Assim, por geometria pode-se observar da Figura 4.2 que:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (4.1)$$

A lei de Bragg (equação 4.1) nos permite, uma vez conhecido o comprimento de onda da radiação incidente e medindo θ , calcular a distância interplanar, determinando as dimensões da cela unitária do cristal. Os índices h, k, l são os índices de Miller referentes a uma dada reflexão.

As análises de difratometria de raios-X deste trabalho foram obtidas utilizando-se um difratômetro automático para pó da marca Rigaku, pertencente ao Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos - USP. Foram obtidos espectros de difração de raios-X para cada uma das composições das amostras em estudo, utilizando a radiação K_{α} do cobre, de comprimento de onda $1,5406 \text{ \AA}$, com 2θ entre 20° e 60° , utilizando-se de filtro de Ni, à temperatura ambiente.

A técnica de difratometria de raios-X utilizada neste trabalho foi o método do pó^[56], que consiste em considerar cada partícula deste pó cerâmico um pequeno cristal, com orientação

aleatória em relação ao feixe de raios-X incidente.

Para a determinação das fases constituintes utilizou-se fichas padrões do JCPDS dos reagentes e dos compostos analisados. Também determinou-se os parâmetros de rede da fase perovskita de cada composição, através do método de mínimos quadrados^[58], utilizando-se os ângulos de Bragg dos picos de difração já indexados. Com os parâmetros de rede determinados através dos perfis de difração de raios-X, foram calculadas as densidades teóricas para cada composição de cerâmicas de PZT e PLZT estudadas.

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização microestrutural das cerâmicas de PZT e PLZT deste trabalho foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800 LV, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar, onde foram observados os grãos e o aspecto composicional das amostras após sua sinterização.

Para a obtenção destas análises foi utilizado uma aceleração de tensão (ACCV) de 15 kV, onde foram obtidas imagens provenientes de elétrons secundários (modo SEI) para a observação da característica microestrutural da superfície, e os elétrons retro-espalhados (modo BEI) para avaliar a característica composicional através das imagens.

A preparação das amostras de PZT e PLZT para a obtenção das imagens microscópicas consistiu em polimentos óticos utilizando-se de pasta de diamante com diferentes granulações ($3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ e $1/4\mu\text{m}$) e seu subsequente ataque térmico para revelar os contornos de grãos. Os ataques térmicos foram realizados em temperaturas menores que a de sinterização das amostras.

4.10 Caracterização por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX-RF)

A espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX-RF) possibilita a determinação *qualitativa e quantitativa* dos elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios-X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios-X fluorescentes emitidos. A técnica de fluorescência de raios-X é não-destrutiva para todos os tipos de amostras, incluindo sólidos, líquidos, pós, discos, etc..

Com a finalidade de determinar as quantidades dos elementos Pb, La, Zr, Ti presentes nas amostras cerâmicas deste trabalho, foi utilizado um espectrômetro de EDX-RF, marca Shi-

madzu, modelo 800HS, pertencente ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do DF-UFSCar.

4.11 Caracterização Dielétrica

Uma característica importante de materiais ferroelétricos é o comportamento da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência. Para que se obtenha a permissividade dielétrica, as amostras são geralmente preparadas em forma de discos de superfícies planas, com área S (faces do disco), separadas por uma distância d . Nestas superfícies são depositados eletrodos, cujos contatos sejam considerados ôhmicos. Desta forma, cada amostra pode ser considerada como um capacitor de placas paralelas, onde a capacitância C , é dada por:

$$C = \epsilon_0 \epsilon' \frac{S}{d} \quad (4.2)$$

onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, ϵ' é a permissividade dielétrica do material.

De modo simples, pode-se considerar a amostra como sendo um circuito RC em paralelo. Assim, medindo-se a admitância complexa (Y), sob a influência de um campo elétrico tem-se que:

$$Y = G + iB \quad (4.3)$$

com a susceptância $B = \omega C$ e a condutância $G = \beta(S/d)$, obtém-se que:

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\omega S \epsilon_0} \quad (4.4)$$

$$\epsilon'' = \frac{Gd}{\omega S \epsilon_0} \quad (4.5)$$

onde ω é a frequência angular do campo elétrico aplicado e β é a condutividade elétrica complexa. A razão ϵ''/ϵ' é conhecida como fator de dissipação ou $\text{tg}\delta$ e indica o quanto o material está dissipando energia, ou seja, é o análogo dielétrico para o atrito interno.

Para a realização das medidas foi utilizado um analisador de impedância Hewlett Packard 4194A interfaceado a um microcomputador, pertencente ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do DF-UFSCar, que mede as grandezas condutância G e susceptância B em função da tem-

peratura e frequência, e portanto determina-se as partes real e imaginária das permissividade dielétrica das amostras, através das equações descritas (eqs. 4.4, 4.5).

A Figura 4.3 é uma representação esquemática do sistema de caracterização dielétrica que está sendo utilizado neste trabalho.

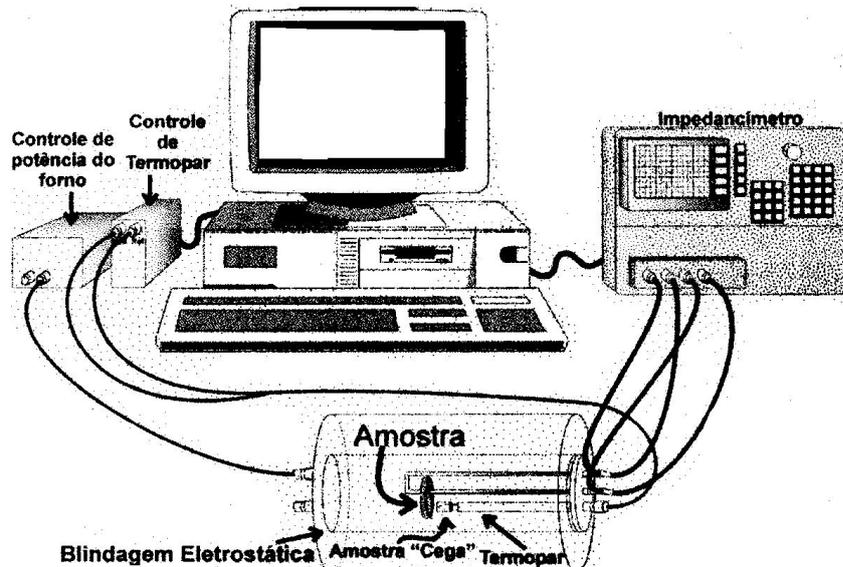


Figura 4.3: Diagrama representativo do impedâncímetro utilizado para a caracterização dielétrica das amostras de PZT e PLZT^[59].

4.12 Caracterização Anelástica

O equipamento utilizado para a caracterização anelástica das amostras cerâmicas de PZT e PLZT é chamado de *elastômetro acústico*. Tal equipamento foi produzido pela empresa Vibran Technologies e opera no intervalo de frequência de 20 Hz a 20 kHz, com resolução de frequência menor que 10^{-6} , amplitude de deformação entre 10^{-7} e 10^{-5} , medindo o amortecimento mecânico entre 10^{-6} e 10^{-1} , com resolução de amortecimento mecânico menor que 1%, no intervalo de temperaturas entre 300 K e 870 K^[60], sendo neste trabalho o intervalo de temperaturas limitado em 770 K.

A determinação das propriedades anelásticas dos materiais em análise no elastômetro acústico se dá através das técnicas de *frequência modulada* e *variação de capacitância*.

A vibração da amostra induz uma modulação do sinal de alta frequência, através da qual é possível a determinação da variação capacitância entre uma das faces da amostra e o sensor capacitivo (capacitor de placas paralelas), devido ao amortecimento que a amostra apresenta durante o processo de aquisição de dados. Este método de aquisição foi inicialmente desenvolvido

por Vernon^[61], Pursey^[62] e Harlow^[63].

A Figura 4.4 é uma representação em diagrama de blocos do equipamento elastômetro de decaimento livre.

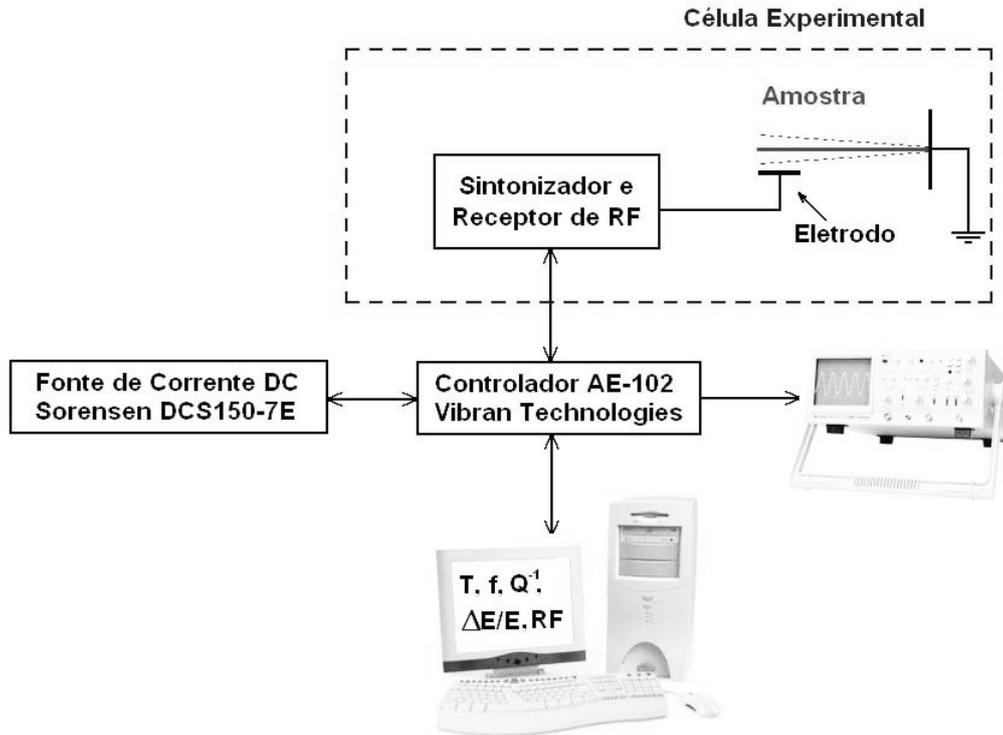


Figura 4.4: Diagrama simplificado de blocos do equipamento elastômetro de decaimento livre, da Vibran Technologies.

4.12.1 A Técnica de Frequência Modulada

A técnica de frequência modulada consiste basicamente num receptor FM, ou seja, um circuito capaz de sintonizar, demodular e amplificar sinais modulados em frequência.

Existem, basicamente, três tipos de receptores FM : *O receptor de conversão direta*; *o super-regenerativo* e *o super-heteródino*. Este último é o tipo normalmente disponível comercialmente, e é o que existe no equipamento elastômetro de decaimento livre.

O circuito básico utilizado no elastômetro de decaimento livre pode ser dividido nos seguintes blocos: *sintonia*, *oscilador local*, *misturador* e *amplificador de frequência intermediária*.

A vibração da amostra gera uma modulação do sinal de alta frequência (entre 75MHz e 95MHz), sendo tal que os sinais captado e sintonizado pelo receptor, são misturados com um sinal gerado no oscilador local no misturador. O produto obtido no misturador é composto

de dois sinais, resultado de um fenômeno conhecido como *batimento*. Um dos sinais tem a frequência que é soma das frequências do sinal sintonizado e do sinal gerado localmente. O outro sinal, obtido do misturador, possui frequência que é a diferença entre a frequência do sinal sintonizado e do sinal gerado localmente. Este sinal é o alvo de interesse nesta etapa.

O circuito de sintonia está acoplado ao oscilador local para que a frequência do oscilador local varie com o diferentes sinais sintonizados de forma que o sinal de diferença esteja sempre na mesma frequência, entre 1MHz e 1,2MHz, para o elastômetro de decaimento livre. Esta frequência é chamada de **frequência intermediária**.

O sinal obtido da diferença entre as frequências sintonizada e a gerada localmente, ou seja, a própria frequência intermediária é amplificada e assim obtém-se as grandezas físicas de interesse no sistema, como a frequência de vibração da amostra, a amplitude de oscilação, o amortecimento mecânico (atrito interno), frequência do sinal de RF, etc.

A Figura 4.5 é uma representação em diagrama de blocos do sistema de aquisição de dados do equipamento elastômetro de decaimento livre, onde são destacadas todas as etapas de tratamento de sinal realizados pelo equipamento.

4.12.2 Determinação dos Parâmetros Anelásticos em Métodos Flexurais

Em medidas dinâmicas, através de oscilações livres, o atrito interno pode ser determinado a partir do decremento logarítmico das oscilações, que pode ser definido como o logaritmo natural da razão entre amplitudes de oscilação em decaimento livre. Então:

$$\Lambda = \ln \left[\frac{A_i}{A_{i+N}} \right] = N\pi Q^{-1} \quad (4.6)$$

onde A_i e A_{i+N} são, respectivamente, a i -ésima e a $(i+N)$ -ésima amplitudes em decaimento livre.

Em medidas flexurais, o módulo elástico de rigidez (M) do material torna-se o próprio módulo de Young (E), sendo que a determinação deste módulo dinâmico ocorre através da frequência natural de vibração do material. Para a configuração de operação do sistema elastômetro acústico, onde a amostra é presa em uma de suas extremidades e livre na outra, sendo tal material submetido a uma tensão flexural em seu extremo livre, uma solução pode ser observada para a dependência da frequência natural (f_n) de vibração para um dado modo normal vibração n do material e seu respectivo módulo de Young é a seguinte^[53]:

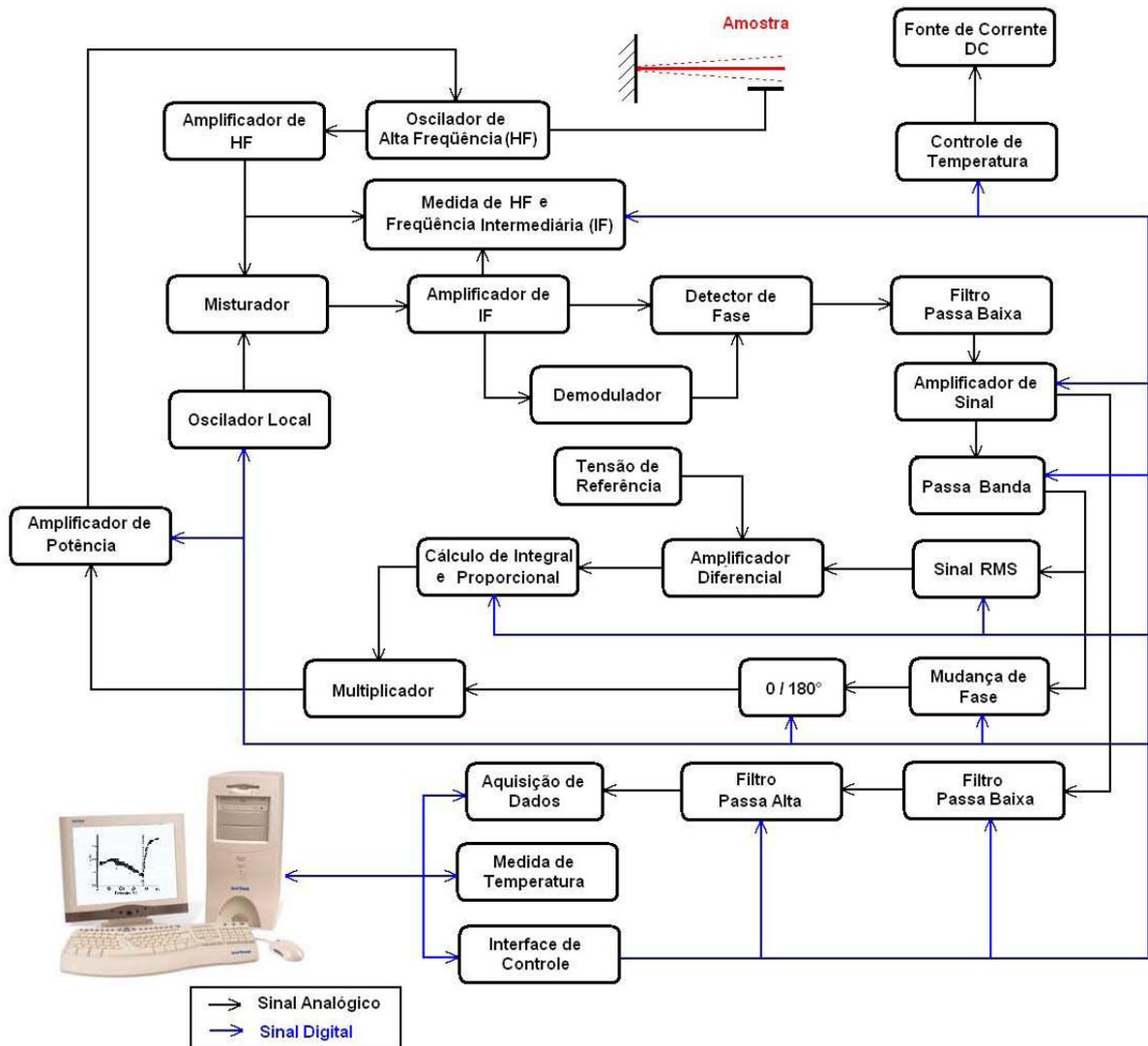


Figura 4.5: Diagrama de aquisição de dados completo do equipamento elastômetro de decaimento livre, da Vibran Technologies.

$$f_n = C_n \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (4.7)$$

onde C_n é uma constante de proporcionalidade que depende das posições modais para as vibrações flexurais, do comprimento e espessura da amostra, entre outras variáveis, e ρ é a densidade do material.

A obtenção de grandezas adimensionais é muitas vezes conveniente quando trata-se de medidas de grandezas relativas, como o módulo elástico de rigidez. Para o módulo elástico (ou módulo de Young) será utilizado não o seu valor absoluto, mas sua variação relativa, normalizada a temperatura de 770 K, dada pela seguinte relação:

$$\frac{E(T)}{E(T_{ref})} = \left[\frac{f(T)}{f(T_{ref})} \right]^2 \quad (4.8)$$

onde $f(T)$ representa a frequência de vibração da amostra e $f(T_{ref})$ o valor da frequência para uma dada temperatura T_{ref} .

5 *Resultados e Discussões*

5.1 Caracterização das Cerâmicas de PZT e PLZT

5.1.1 Difração de Raios-X

As Figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras cerâmicas de PZT 40/60, PZT 65/35, PLZT 5/65/35, PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35, respectivamente, onde são somente observadas reflexões referentes a uma única fase cristalina perovskita: de simetria romboédrica (ou pseudo cúbica) ($a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) para o PZT 40/60, PLZT 5/65/35, PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35; e de simetria tetragonal ($a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) para a cerâmica de PZT 65/35.

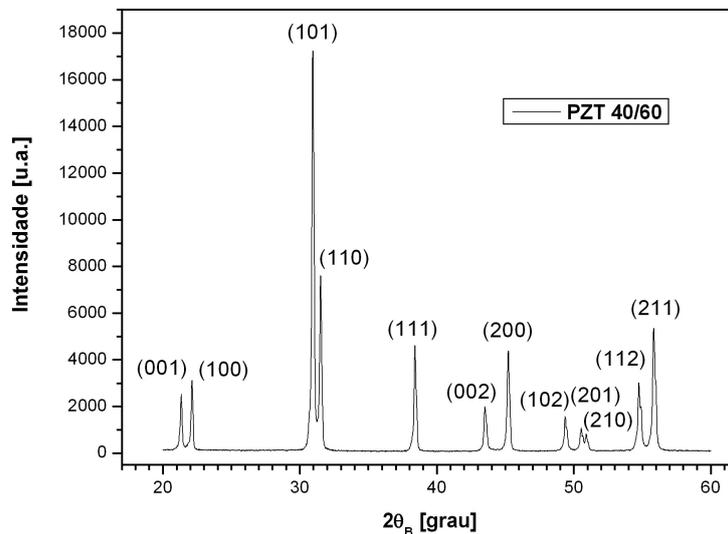


Figura 5.1: Difratograma de raios-X para amostra cerâmica de PZT 40/60, obtido através do método do pó.

Os parâmetros de rede das amostras cerâmicas de PZT e PLZT estudadas foram determinados através dos difratogramas de DRX utilizando-se um programa especialmente desenvolvido

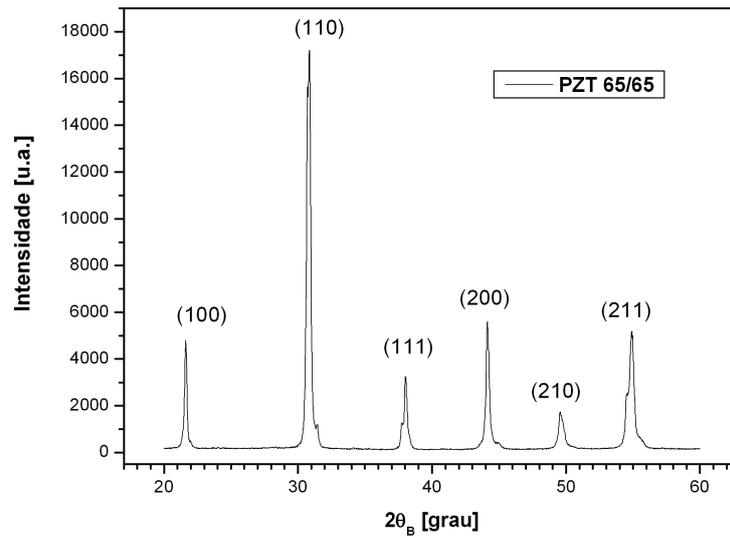


Figura 5.2: Difratoograma de raios-X para amostra cerâmica de PZT 65/35, obtido através do método do pó.

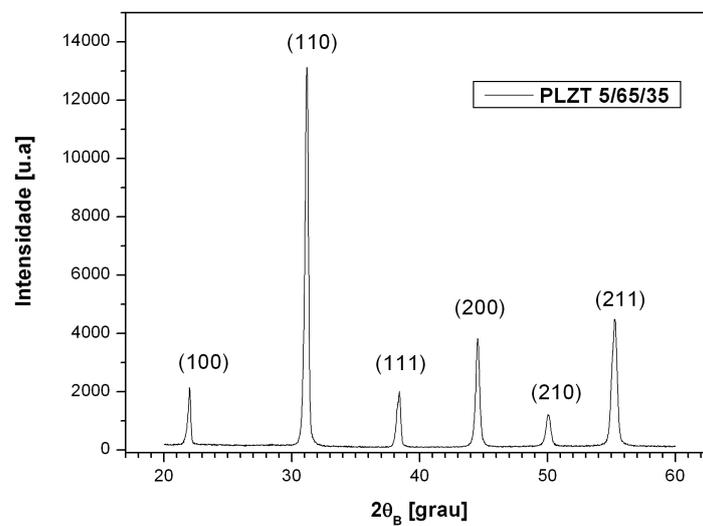


Figura 5.3: Difratoograma de raios-X para amostra cerâmica de PLZT 5/65/35, obtido através do método do pó.

para este fim^[58], baseado no método de mínimos quadrados, onde os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2. Convém ressaltar, que para todos os casos analisados a simetria observada apresenta a característica de ser *indistinta da simetria cúbica*.

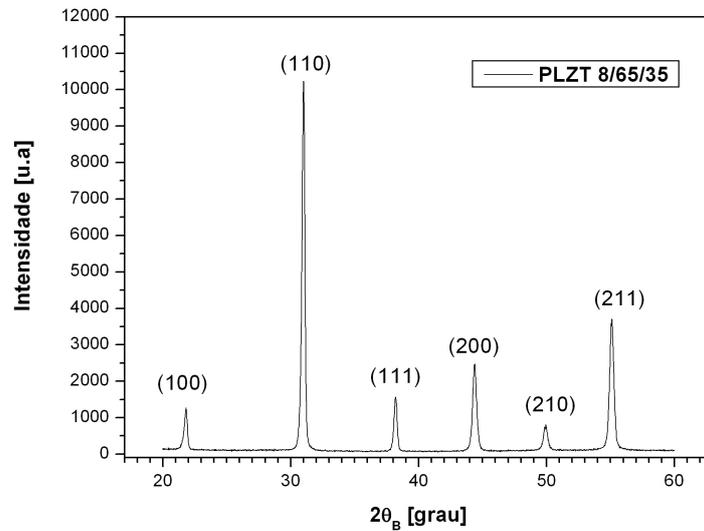


Figura 5.4: Difratoograma de raios-X para amostra cerâmica de PLZT 8/65/35, obtido através do método do pó.

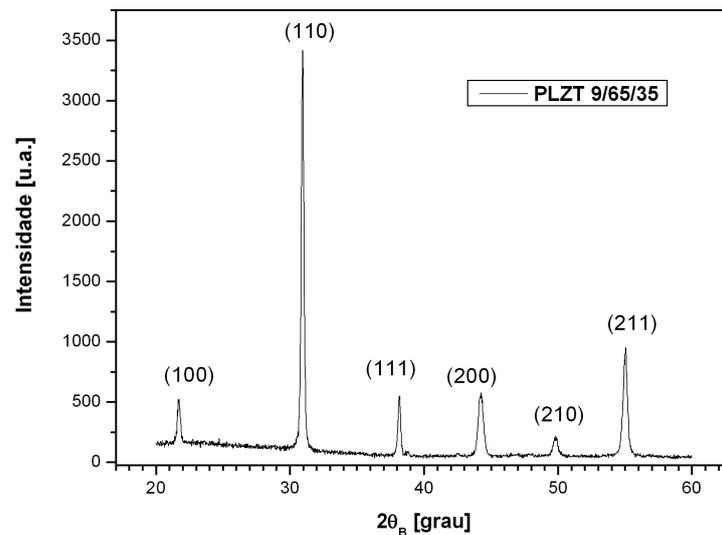


Figura 5.5: Difratoograma de raios-X para amostra cerâmica de PLZT 9/65/35, obtido através do método do pó.

5.1.2 Medidas de Densidade

Na determinação da densidade das amostras cerâmicas de PZT e PLZT, à temperatura ambiente, utilizou-se um sistema comercial marca Sartorius, modelo YDK 01-QD, acoplado a uma balança Sartorius, modelo BP 210D, pertencente ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do DF-UFSCar, onde através do princípio de Arquimedes foi possível a determinação da densi-

Tabela 5.1: Resultados dos parâmetros de rede a e c da cerâmica de PZT 65/35, obtidos através do método de mínimos quadrados.

Amostra	Simetria	Parâmetros de Rede	
		a [Å]	c [Å]
PZT 65/35	Tetragonal	$4,10 \pm 0,01$	$4,11 \pm 0,04$

Tabela 5.2: Resultados dos parâmetros de rede a e γ das cerâmicas PZT 40/60, PLZT 5/65/35, PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35, obtidos através do método de mínimos quadrados.

Amostra	Simetria	Parâmetros de Rede	
		a [Å]	γ [graus]
PZT 40/60	Romboédrica	$4,07 \pm 0,03$	$90,00 \pm 0,01$
PLZT 5/65/35	Romboédrica	$4,076 \pm 0,005$	$90,000 \pm 0,002$
PLZT 8/65/35	Romboédrica	$4,089 \pm 0,002$	$90,0007 \pm 0,0006$
PLZT 9/65/35	Romboédrica	$4,098 \pm 0,001$	$90,0020 \pm 0,0003$

dade aparente das amostras. O fluido utilizado nestas análises foi água destilada à temperatura ambiente.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos para as densidades das amostras cerâmicas de PZT 40/60, PZT 65/35, PLZT 5/65/35, PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35, com as suas respectivas condições de sinterização, onde os resultados obtidos são comparados com valores “teóricos” de densidade determinados através dos parâmetros de rede obtidos por difração de raios-X. Além disso, também é apresentada na Tabela 5.3 os valores de densidade relativa observada.

Tabela 5.3: Densidade das cerâmicas de PZT e PLZT obtida pelo princípio de Arquimedes, comparado com os valores teóricos.

Amostra	Condições de Sinterização		Densidade [g/cm ³]	Densidade “Teórica” [g/cm ³]	Densidade Relativa [%]
	Temperatura [K]	Tempo [h]			
PZT 40/60	1670	4,5	$7,51 \pm 0,08$	$7,90 \pm 0,01$	95 ± 1
PZT 65/35	1620	5	$7,69 \pm 0,06$	$7,964 \pm 0,005$	$96,5 \pm 0,8$
PLZT 5/65/35	1150	5	$7,52 \pm 0,05$	$7,997 \pm 0,006$	$94,0 \pm 0,7$
PLZT 8/65/35	1200	3	$7,53 \pm 0,03$	$7,915 \pm 0,004$	$95,1 \pm 0,4$
PLZT 9/65/35	1200	3	$7,50 \pm 0,07$	$7,847 \pm 0,005$	$95,6 \pm 0,9$

Conforme pode-se observar dos resultados apresentados na Tabela 5.3, as amostras cerâmicas de PZT e PLZT, obtidas pelo método convencional, apresentaram boa densificação, pois os valores obtidos são maiores que 94% da densidade teórica calculada para cada uma das com-

posições estudadas.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens microscópicas das amostras de PZT e PLZT foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), provenientes de elétrons secundários (modo SEI) para a observação da característica microestrutural da superfície e os elétrons retro-espalhados (modo BEI) para avaliar a característica composicional.

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam as micrografias obtidas para a cerâmica de PZT 40/60, nos modos SEI e BEI, respectivamente, onde observa-se uma presença maior de poros no material devido a dificuldade encontrada em sua densificação, além da presença de uma única fase composicional, resultado este já evidenciado pela curva de difração de raios-X. O tamanho médio dos grão da amostra de PZT 40/60 foi estimado, e seu resultado está apresentado na Tabela 5.4.

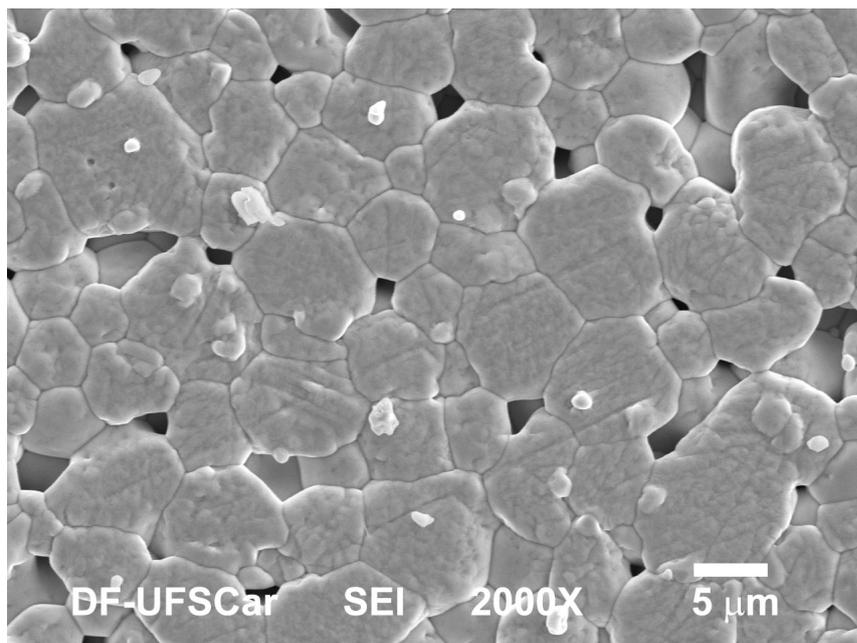


Figura 5.6: Micrografia da superfície obtida no modo SEI, para a amostra PZT 40/60.

As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam as micrografias obtidas para a cerâmica de PZT 65/35, nos modos SEI e BEI, respectivamente, onde observa-se uma microestrutura com distribuição regular de grãos, além da imagem composicional apresentar uma única fase no material, concordando com os dados obtidos por difração de raios-X. O resultado obtido para o tamanho médio de grãos está apresentado na Tabela 5.4.

As Figuras 5.10 e 5.10 apresentam as micrografias obtidas para cerâmica de PLZT 5/65/35, onde são mostrados imagens da superfície do material, utilizando-se dos modos SEI e BEI,

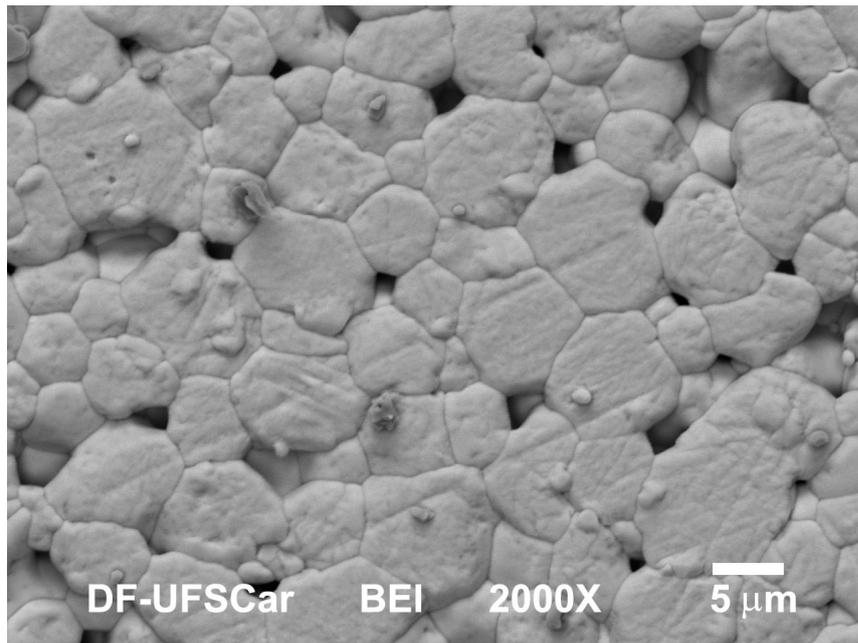


Figura 5.7: Micrografia da superfície obtida no modo BEI, para a amostra PZT 40/60.

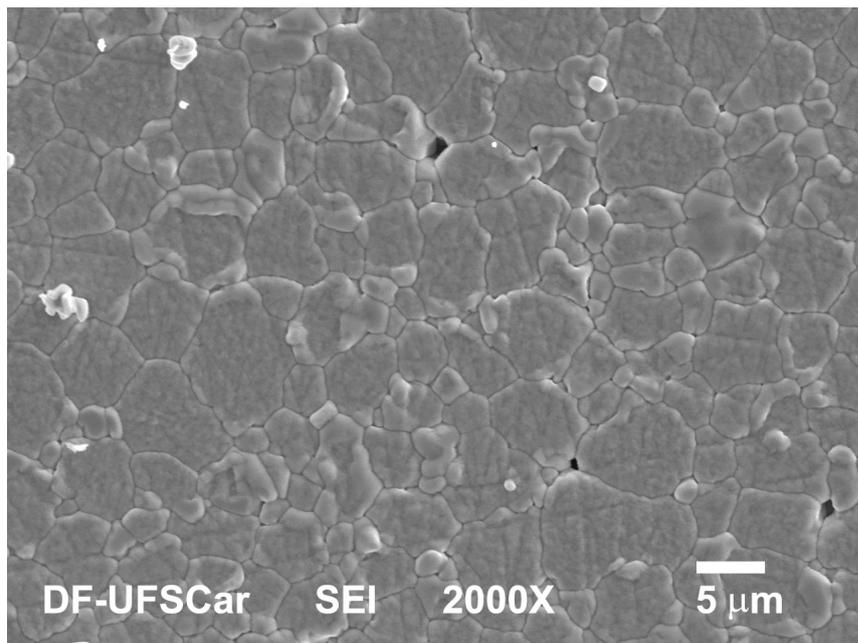


Figura 5.8: Micrografia da superfície obtida no modo SEI, para a amostra PZT 65/35.

respectivamente. A microestrutura observada em tais imagens apresentam uma distribuição regular de tamanhos de grãos, com a presença de poucos poros, e uma única fase composicional, concordando com o perfil de difração de raios-X obtido. O resultado obtido para o tamanho médio de grão está apresentado na Tabela 5.4.

As Figuras 5.12 e 5.13 são as micrografias obtidas para o PLZT 8/65/35 observando-se, respectivamente, uma imagem de característica microestrutural (SEI) e outra composicional

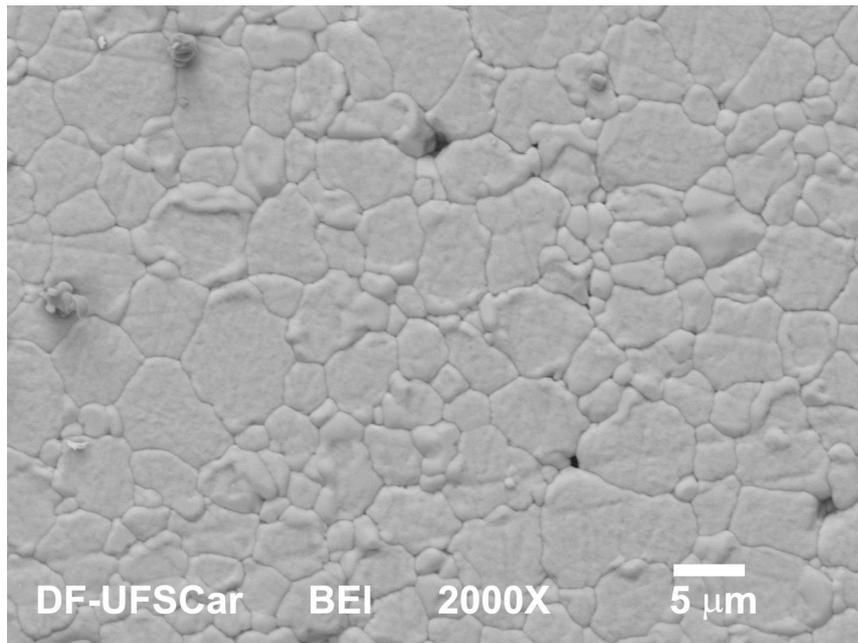


Figura 5.9: Micrografia da superfície obtida no modo BEI para a amostra PZT 65/35.

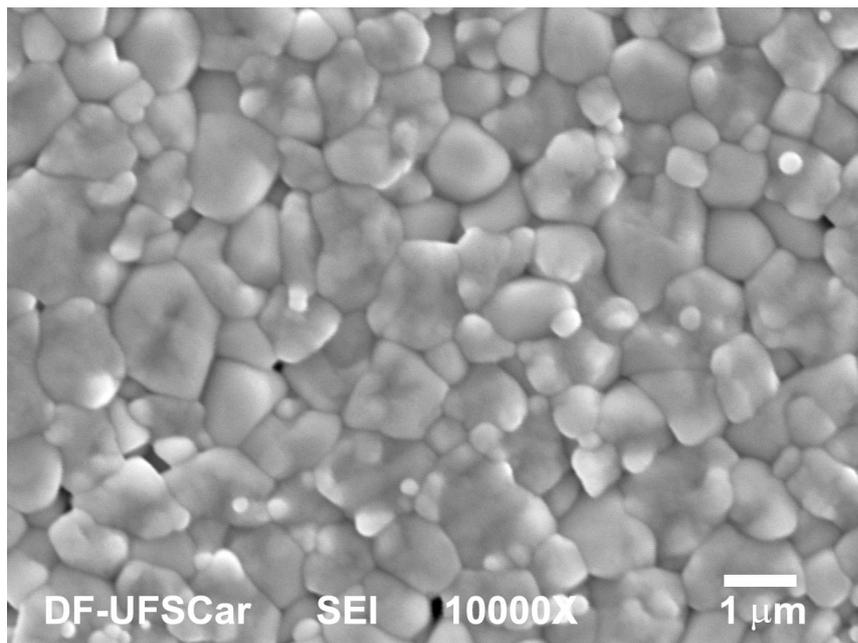


Figura 5.10: Micrografia obtida no modo SEI da amostra PLZT 5/65/35.

(BEI). A microestrutura obtida para o PLZT 8/65/35 apresenta uma distribuição irregular de tamanhos de grãos, sendo esta característica possivelmente relacionada com a dificuldade na realização do polimento ótico neste material, seguido pela possível perda de chumbo durante o ataque térmico realizado para a revelação de contornos de grãos, efetuado neste material para a temperatura de 1370 K. Apesar destas dificuldades, o aspecto composicional observado está em concordância com as caracterizações por difração de raios-X, onde somente uma única fase

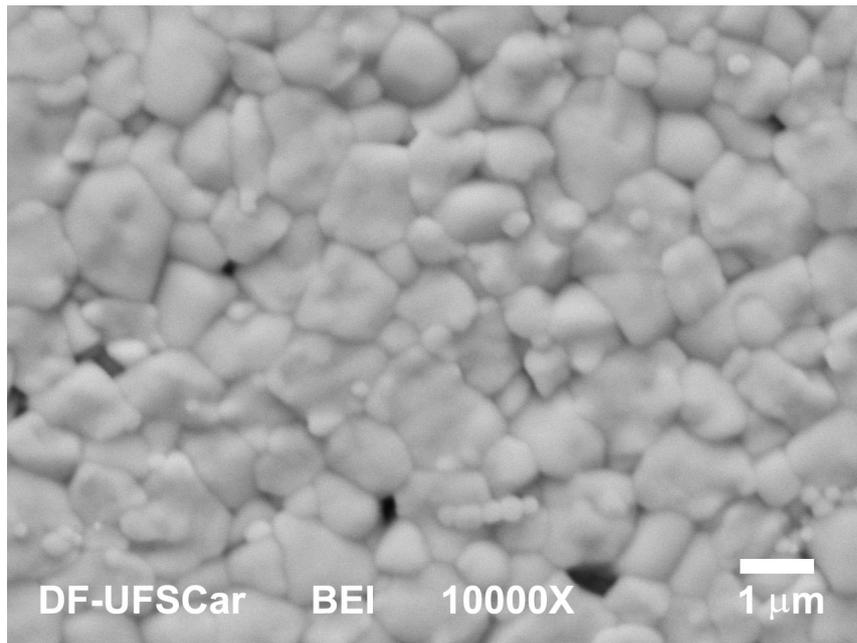


Figura 5.11: Micrografia da superfície no modo BEI da amostra PLZT 5/65/35.

foi observada. O tamanho médio de grãos para o PLZT 8/65/35 foi estimado e seu valor é apresentado na Tabela 5.4.

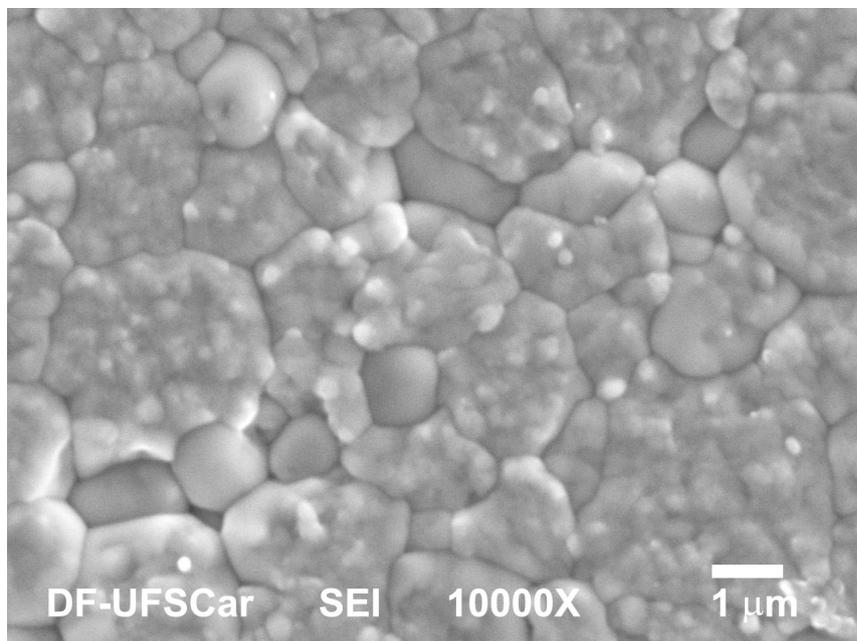


Figura 5.12: Micrografia no modo SEI da cerâmica PLZT 8/65/35.

As Figuras 5.14 e 5.15 são as micrografias obtidas para o PLZT 9/65/35 no modo SEI e BEI, respectivamente. A microestrutura observada para o PLZT 9/65/35 apresenta uma distribuição regular de tamanhos de grãos com baixa densidade de poros, evidenciando a boa densificação do material, além da presença de uma única fase em sua composição, concordando com o espectro

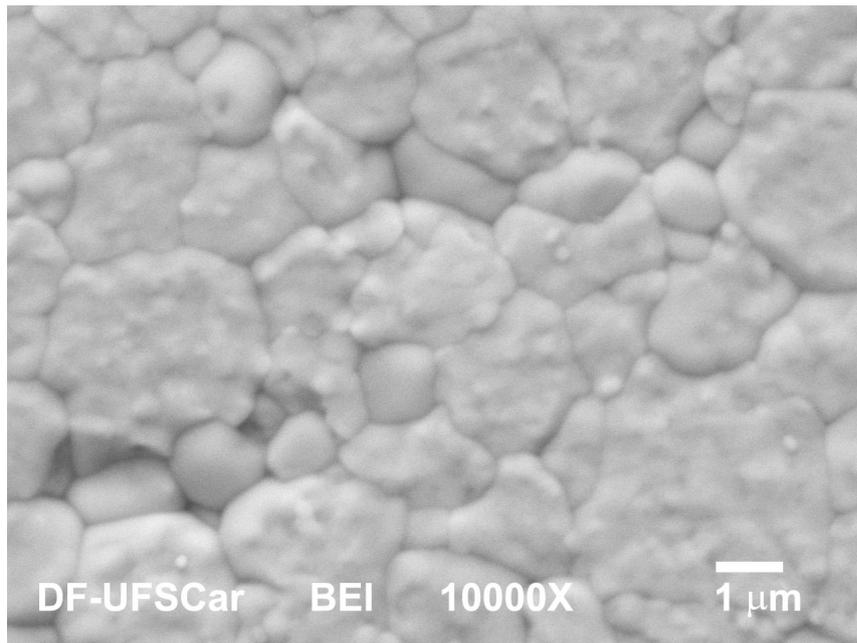


Figura 5.13: Micrografia da superfície obtida no modo BEI da amostra PLZT 8/65/35.

de difração de raios-X. O resultado obtido para o tamanho médio de grãos para o PLZT 9/65/35 esta apresentado na Tabela 5.4.

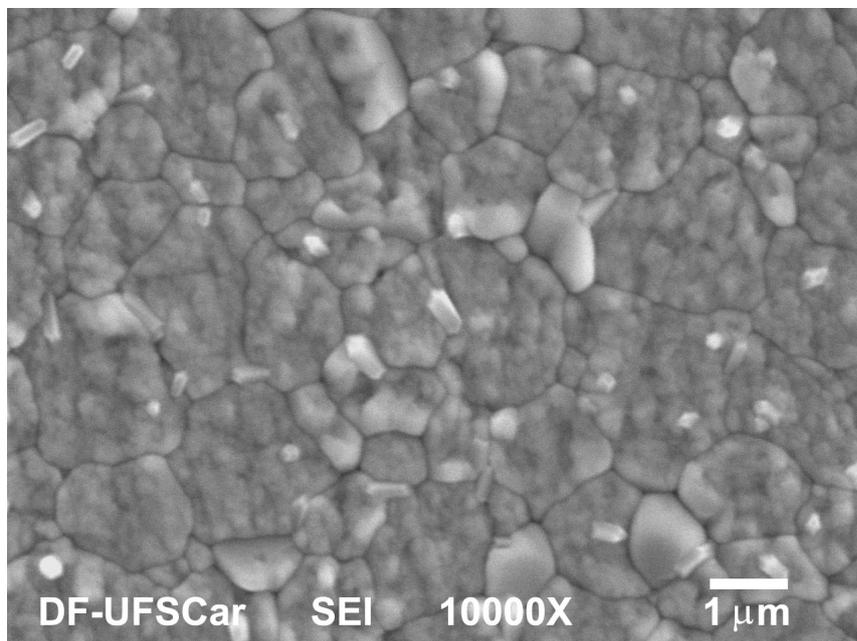


Figura 5.14: Micrografia no modo SEI da cerâmica PLZT 9/65/35.

A Tabela 5.4 apresenta os resultados obtidos para o tamanho médio dos grãos das amostras de PZT e PLZT deste trabalho, através do método da interceptação linear descrito na norma ASTM E 112-95^[64], onde observa-se que a presença do elemento modificante lantânio nestes materiais cerâmicos leva a um decréscimo do tamanho médio dos grãos em comparação aos

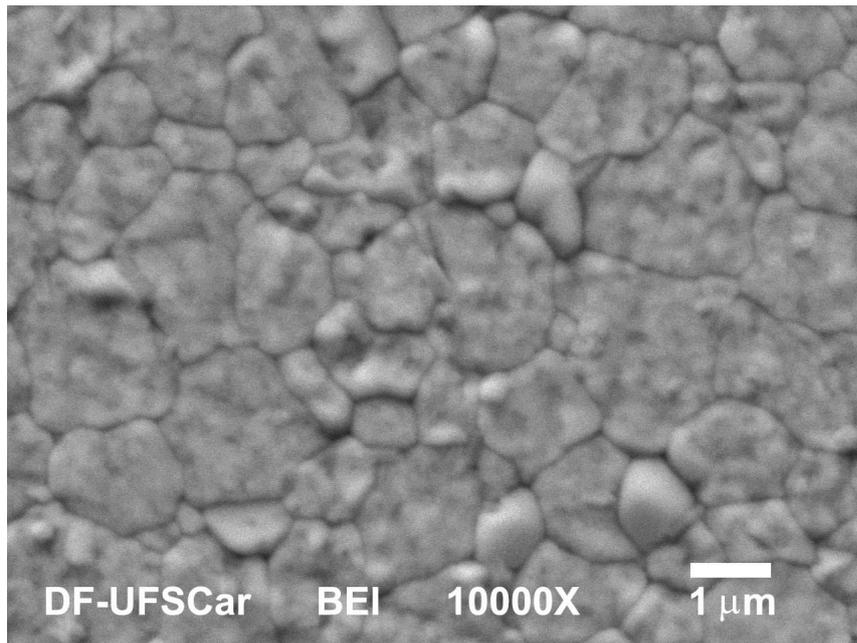


Figura 5.15: Micrografia da superfície obtida no modo BEI da amostra PLZT 9/65/35.

materiais puros (PZT).

Tabela 5.4: Tamanho médio de grãos das amostras cerâmicas de PZT e PLZT.

Amostra	Tamanho Médio [μm]
PZT 40/60	10 ± 2
PZT 65/35	6 ± 1
PLZT 5/65/35	$1,5 \pm 0,3$
PLZT 8/65/35	$2,0 \pm 0,6$
PLZT 9/65/35	$2,1 \pm 0,4$

5.1.4 Caracterização por EDX-RF

As caracterizações quantitativas dos elementos *chumbo*, *lantânio*, *zircônio* e *titânio*, das amostras cerâmicas deste trabalho foram realizadas através da espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX-RF), usando o espectromômetro de EDX-RF pertencente ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétrica do DF-UFSCar.

Os resultados que serão apresentados abaixo para as amostras de PZT e PLZT são valores médios obtidos após 5 (cinco) tomadas de dados consecutivas de cada amostra, para que fosse obtido um resultado quantitativo de maior precisão.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados médios obtidos para os teores de Pb, Zr e Ti nas

amostras de PZT 40/60 e PZT 65/35, respectivamente, comparados com os valores teóricos calculados.

Tabela 5.5: Quantificação dos elementos químicos Pb, Zr e Ti presentes nas amostras cerâmicas de PZT 40/60 e PZT 65/35 obtidos por EDX-RF, comparado com os valores teóricos.

Amostra	Elemento	Valor EDX-RF [%-p]	Valor Teórico [%-p]
PZT 40/60	Pb	72,3±0,8	69,66
	Zr	16,2±0,6	15,38
	Ti	11,1±0,5	14,96
PZT 65/35	Pb	70,0±0,8	67,38
	Zr	21,6±0,6	24,18
	Ti	7,4±0,5	8,44

Conforme observa-se nos resultados de caracterização quantitativa das amostras de PZT 40/60 e PZT 65/35 obtidos por EDX-RF, apresentados pela Tabela 5.5, estão de bom acordo com os valores teóricos esperados, uma vez que as amostras de PZT são obtidas com excesso de chumbo, explicando assim a diferença observada entre os valores medidos e esperados.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados médios obtidos para as quantidades de Pb, La, Zr e Ti nas amostras de PLZT 5/65/35, PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35, comparados com os valores teóricos calculados para cada estequiometria.

Tabela 5.6: Quantificação dos elementos químicos Pb, La, Zr e Ti presentes nas amostras cerâmicas de PLZT 5/65/35, PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35, obtidos por EDX-RF, comparado com os valores teóricos.

Amostra	Elemento	Valor EDX-RF [%-p]	Valor Teórico [%-p]
PLZT 5/65/35	Pb	67,1±0,9	65,47
	La	3±2	4,98
	Zr	22,9±0,7	24,19
	Ti	7,0±0,5	8,44
PLZT 8/65/35	Pb	65,2±0,5	63,11
	La	5,3±0,3	8,01
	Zr	22,4±0,7	24,37
	Ti	7,1±0,5	8,51
PLZT 9/65/35	Pb	62,8±0,9	62,8
	La	8±2	9,07
	Zr	23,0±0,7	24,21
	Ti	6,2±0,8	8,45

As diferenças nas quantificações dos elementos Ti e La nas amostras de PLZT estudadas podem ser justificadas pela dificuldade do equipamento em resolver as linhas espectrais refe-

rentes a estes elementos, pois seus valores são bem próximos (4,6 eV para Ti e 4,65 eV para o La), apesar do sistema possuir uma metodologia de deconvolução estes picos em seus dois constituintes, tal procedimento leva a possíveis diferenças entre os valores esperados e medidos.

As demais concentrações de elementos químicos das amostras de PZT e PLZT estão de bom acordo com os resultados teóricos esperados, conforme pode-se observar nas Tabelas 5.5 e 5.6.

5.1.5 Medidas Dielétricas

A caracterização dielétrica em função da temperatura e da frequência foi realizada num analisador impedância Hewlett Packard 4194A interfaceado a um microcomputador, pertencente ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do DF-UFSCar. Tais medidas foram efetuadas para analisar o comportamento da permissividade dielétrica relativa em função da temperatura e frequência das amostras de PZT e PLZT, com o intuito de analisar as transições de fase exibidas por estes materiais cerâmicos.

Antes da realização das medidas dielétricas, as amostras cerâmicas foram submetidas a um tratamento térmico em 770 K por 1 hora para alívio de tensões mecânicas, originadas pelo polimento mecânico efetuado com SiC para tornar as faces das amostras paralelas.

As medidas dielétricas foram realizadas durante o ciclo de aquecimento e resfriamento, onde foram medidas a condutância (G) e susceptância (B), em função da frequência (entre 100 Hz e 10 MHz) e em função da temperatura (300 K a 770 K), com taxa de aquecimento de 1 K/min.

Para a obtenção dos dados, o software de aquisição de dados utiliza a matriz G e B para convertê-los nas componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica, utilizando as dimensões da amostra.

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica relativa em função da temperatura, para diferentes frequências, para as amostras de PZT 40/60 e PZT 65/35. Nota-se que tanto o PZT 40/60 quanto o PZT 65/35 apresentam uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica bem característica de materiais ferroelétricos “normais”.

Observando-se as Figuras 5.16 e 5.17, as intensidades dos picos da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica exibida pela parte imaginária da permissividade dielétrica apresentaram uma forte dependência com a frequência. Esta dependência pode ser justificada através da

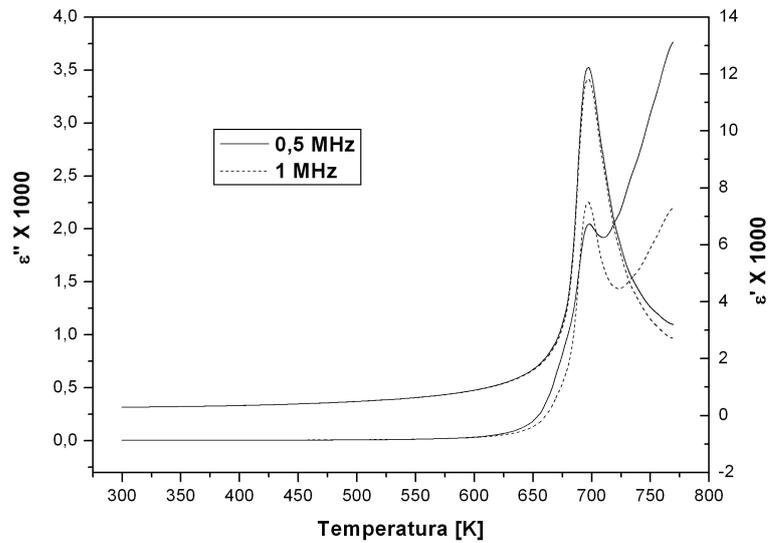


Figura 5.16: Partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica para o PZT 40/60 em função da frequência e da temperatura.

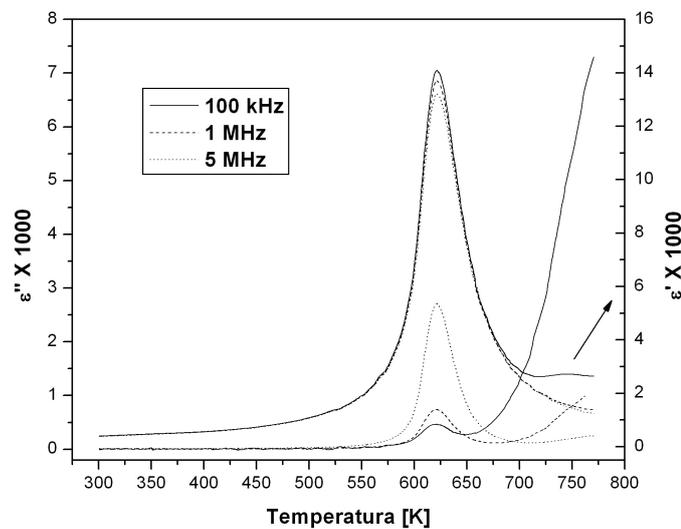


Figura 5.17: Partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica para o PZT 65/35 em função da frequência e da temperatura.

análise do comportamento de condução elétrica para altas temperaturas e baixas frequências.

Para o PZT 40/60, devido a sua baixa densificação e a pela presença de grande densidade de poros, levou este material a apresentar um elevado valor de condutividade elétrica para altas temperaturas e baixas frequências, pois a alta densidade de poros facilita a difusão com a temperatura dos átomos do eletrodo de platina utilizado na amostra.

A condutividade elétrica (σ) do material é fortemente dependente da temperatura, uma vez que este comportamento é o mesmo dos materiais semicondutores, caracterizado pelo movimento dos portadores dentro do material. Em geral, a condutividade elétrica pode ser expressa como^[65]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{U_0}{k_B T} \right] \quad (5.1)$$

onde σ_0 é uma constante independente da temperatura, U_0 é a energia de ativação do material, ou seja, a energia necessária para que condução elétrica ocorra, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Quando existe mais de um portador de carga, com energia diferente dos outros portadores, é realizada a soma das contribuições de cada portador para a condutividade.

A relação entre condutividade elétrica e permissividade dielétrica relativa, ocorre através de sua dependência com a componente imaginária da permissividade, sendo dada pela seguinte equação^[66]:

$$\sigma = \omega \epsilon'' \quad (5.2)$$

Através da equação 5.1, foram realizados ajustes de condutividade nas curvas de baixa frequência apresentadas para a parte imaginária da constante dielétrica, sendo que os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.7.

A Figura 5.18 apresenta o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica relativa em função da temperatura, para diferentes frequências, para a cerâmica de PLZT 5/65/35. A intensidade do pico exibido pela parte imaginária da permissividade dielétrica, relacionado com a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, mostrou-se dependente da frequência, devido ao comportamento de condução elétrica para altas temperaturas e baixas frequências neste material.

Os valores obtidos através de ajustes das curvas experimentais de parte imaginária da permissividade dielétrica com a equação 5.1 para a condutividade em PLZT 5/65/35 a partir da Figura 5.18, são apresentados na Tabela 5.7.

A Figura 5.19 apresenta o comportamento das partes real e imaginária da permissividade dielétrica relativa em função da temperatura, para diferentes frequências, para a cerâmica de PLZT 8/65/35, onde nota-se o comportamento condutivo deste material para altas temperaturas e baixas frequências.

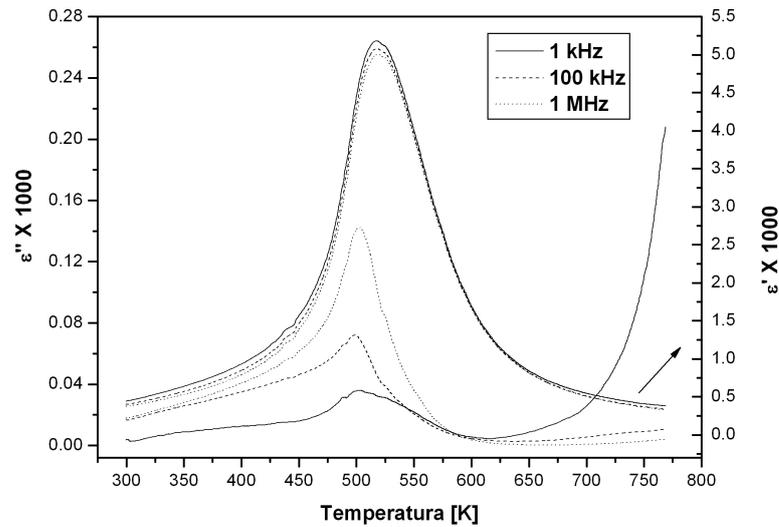


Figura 5.18: Partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica para o PLZT 5/65/35 em função da frequência e da temperatura.

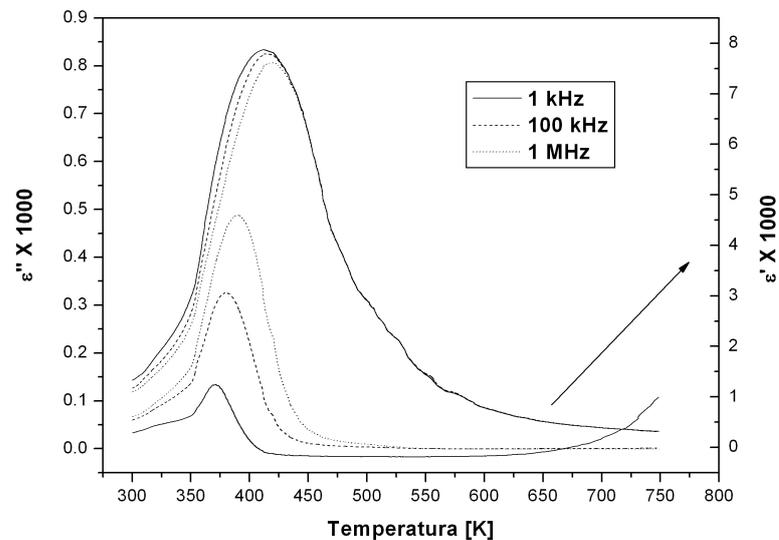


Figura 5.19: Partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica para o PLZT 8/65/35 em função da frequência e da temperatura.

Comparando-se os espectros de permissividade dielétrica relativa obtidos para o PLZT 8/65/35 e PLZT 5/65/35, verifica-se que o aumento da concentração de lantânio leva a um deslocamento da temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica para mais baixas temperaturas. Além disso, para a composição 8/65/35, observa-se o comportamento característico dos relaxores ferroelétricos, onde nota-se um deslocamento para altas temperaturas dos picos da parte real da permissividade dielétrica relativa, seguido por uma diminuição de sua

intensidade, com o aumento da frequência.

Os parâmetros ajustados de condutividade elétrica do PLZT 8/65/35 são apresentados na Tabela 5.7.

A Figura 5.20 apresenta o espectros de permissividade dielétrica em função da temperatura, para diferentes frequências, para a cerâmica de PLZT 9/65/35, onde observa-se o comportamento relaxor e difuso apresentado pelas curvas de permissividade dielétrica relativa.

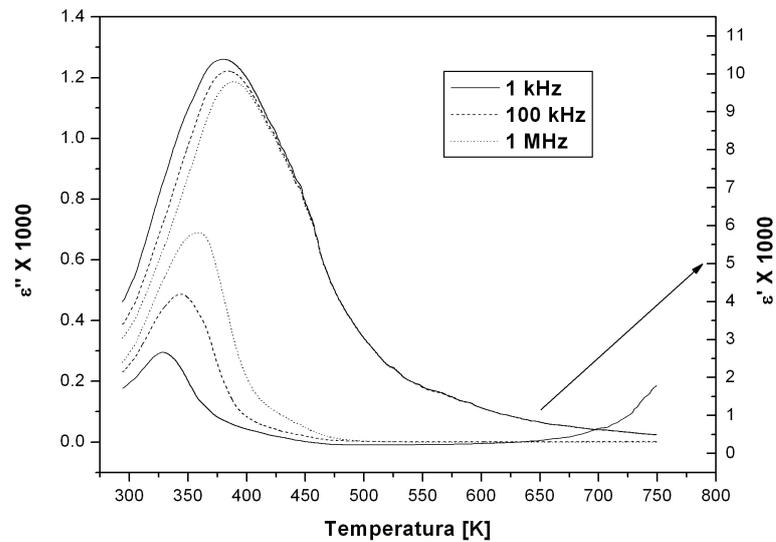


Figura 5.20: Partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica para o PLZT 9/65/35 em função da frequência e da temperatura.

O comportamento característico do aumento da concentração de lantânio em amostras de PLZT, foi observado, onde verifica-se o deslocamento da temperatura de transição de fase ferro-elétrica-paraelétrica para um pouco acima da temperatura ambiente para o PLZT 9/65/35, concordando com os resultados observados pela literatura^[2].

O efeito de condutividade elétrica para altas temperaturas e baixas frequências também foi observado no PLZT 9/65/35, de modo similar ao PLZT 8/65/35, sendo que os parâmetros característicos de condutividade elétrica para o PLZT 9/65/35 estão apresentados pela Tabela 5.7.

De ponto de vista do comportamento relaxor e da transição de fase difusa (TFD) em materiais ferroelétricos, muitos modelos foram propostos na tentativa de explicar o comportamento relaxor e a TDF, conforme observa-se no Apêndice B. Uma das formas de estudar o problema da TFD é tentar parametrizar as curvas de ϵ' em função da temperatura, para temperaturas acima de T_m onde não observa-se dispersão com a frequência. Com este intuito, diversas

Tabela 5.7: Parâmetros característicos de condutividade elétrica das amostras cerâmicas de PZT e PLZT em altas temperaturas e baixas frequências.

Amostra	σ_0 [S/m]	U_0 [eV]
PZT 40/60	$(21 \pm 3) \times 10^{18}$	$0,96 \pm 0,03$
PZT 65/35	$(14 \pm 2) \times 10^{17}$	$1,1 \pm 0,1$
PLZT 5/65/35	$(9 \pm 1) \times 10^{16}$	$1,65 \pm 0,03$
PLZT 8/65/35	$(2,9 \pm 0,4) \times 10^{13}$	$1,08 \pm 0,01$
PLZT 9/65/35	$(8 \pm 2) \times 10^{13}$	$1,18 \pm 0,05$

equações fenomenológicas surgiram na literatura, como por exemplo, a de Kirilov e Isupov^[67] pela equação B.1 (vide Apêndice B), que baseia-se no modelo de flutuação composicional proposto por Smolenski e Agranovska^[68].

Mais recentemente, Santos e Eiras^[44, 69] propuseram a seguinte equação fenomenológica:

$$\epsilon' = \frac{\epsilon'_m}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta}\right)^\Omega} \quad (5.3)$$

que ajusta as curvas da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, tanto em torno, quanto para temperaturas superiores a T_m , independente da frequência medida, através dos parâmetros de ajuste Δ e Ω que estão relacionados com o grau de difusividade da transição e com o caráter da transição, respectivamente. O valor do expoente Ω está relacionados com o tipo de transição de fase, ou seja, para valores próximos a 1, tem-se uma transição de fase “normal”, que é descrita para aproximação proposta pela teoria de Landau e Devonshire^[41–43] para transições de fase ferroelétricas. Por outro lado, para valores de Ω próximos a 2 tem-se uma transição de fase difusa (TFD) “completa”. Entretanto, valores de Ω entre os limites 1 e 2 indicam uma TFD “incompleta”, onde a interação entre os “clusters” ferroelétricos deve ser considerada.

A partir da equação fenomenológica proposta por Santos e Eiras foram efetuados ajustes desta equação com os dados experimentais da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para distintas frequências, para os sistemas cerâmicos estudados neste trabalho.

Estes ajustes foram realizados através de um programa baseado no método de mínimos quadrados, desenvolvido em linguagem Matlab, especificamente para este fim.

Conforme apresentado pela Figuras 5.16 e 5.17, as cerâmicas de PZT 40/60 e PZT 65/35 apresentaram uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica do tipo “normal”. Para estes ma-

teriais os ajustes teóricos das curvas experimentais com a equação 5.3 somente foram possíveis para de altas frequências (como, 1 MHz), devido ao efeito condutivo apresentado por estes materiais em baixas frequências.

As Figuras 5.21, 5.22, 5.23, 5.24 e 5.25 apresentam os ajustes das curvas da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura com a equação fenomenológica Santos-Eiras, equação 5.3, para distintas frequências, para as cerâmicas de PZT 40/60, PZT 65/35, PLZT 5/65/35, PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35, respectivamente. Os valores ajustados dos parâmetros Δ , ξ , ϵ'_m e T_m da equação 5.3 são apresentados pela Tabela 5.8.

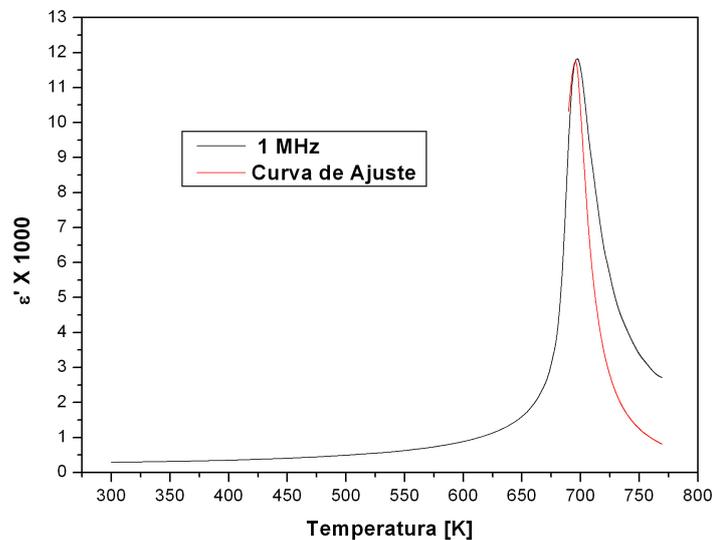


Figura 5.21: Curva da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para a frequência 1 MHz, para a cerâmica de PZT 40/60, ajustada utilizando a equação de Santos-Eiras (equação 5.3).

Conforme observa-se na Tabela 5.8 os valores de ajuste obtidos para as cerâmicas de PZT 40/60 e PZT 65/35 confirmam o comportamento de uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica do tipo “normal”, pois os coeficientes ajustados da equação 5.3 que indicam o tipo de transição e o grau de difusividade são coerentes possuem valores característicos para este comportamento.

Analisando os resultados obtidos através do ajuste da equação 5.3, para o PLZT 5/65/35, apresentados na Tabela 5.8, pode-se observar que o tipo de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica exibido pelo PLZT 5/65/35 é uma transição “completa” e o grau de difusividade apresentado pela curva da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para diferentes frequências, é pequeno. Do ponto de vista do comportamento relaxor, a cerâmica PLZT 5/65/35, apresenta uma característica intermediário entre os comportamentos relaxor e

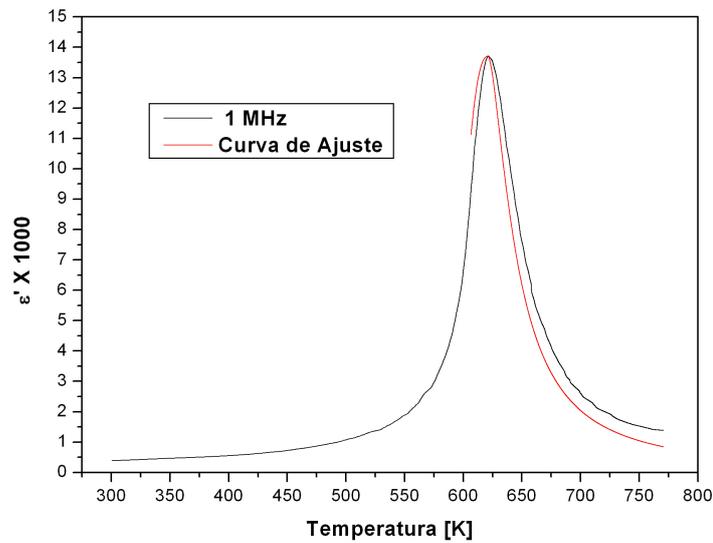


Figura 5.22: Curva da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para a frequência 1 MHz, para a cerâmica de PZT 65/35, ajustada utilizando a equação de Santos-Eiras (equação 5.3).

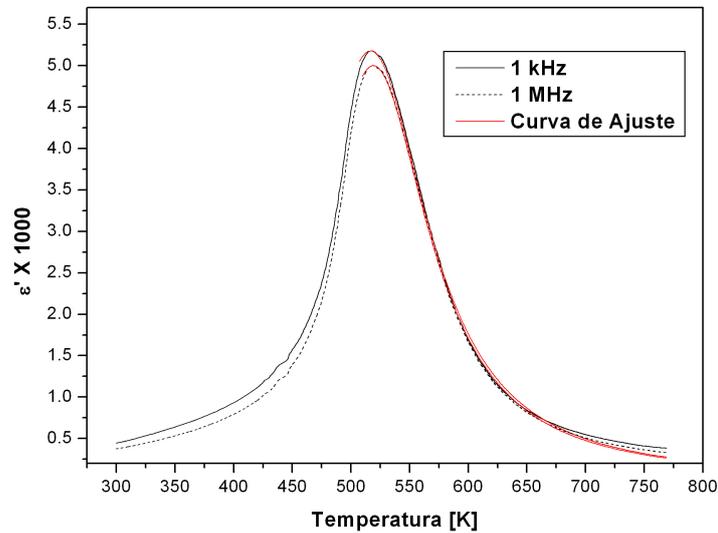


Figura 5.23: Curvas da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para as frequências de 1 kHz e 1 MHz, para a cerâmica de PLZT 5/65/35, ajustadas utilizando a equação de Santos-Eiras, (equação 5.3).

o “normal”, pois somente um deslocamento muito pequeno da temperatura de máxima permissividade dielétrica para altas frequências foi observado. Além disso, a variação da altura máxima da parte real da permissividade dielétrica obtida está dentro do desvio padrão para seu valor.

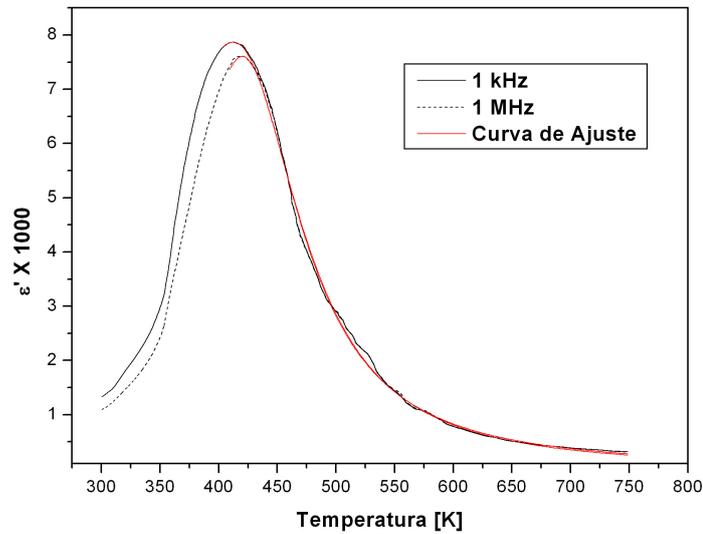


Figura 5.24: Curvas da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para a frequências de 1kHz e 1 MHz, para a cerâmica de PLZT 8/65/35, ajustadas utilizando a equação de Santos-Eiras, (equação 5.3).

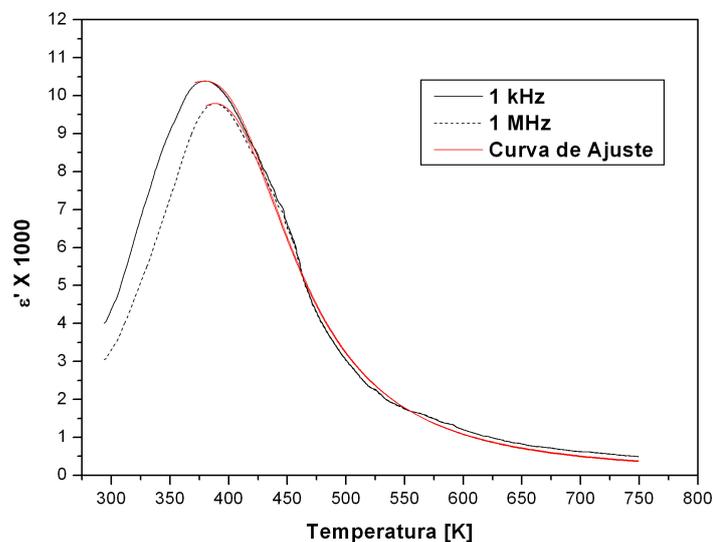


Figura 5.25: Curvas da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para as frequências de 1kHz e 1 MHz, para a cerâmica de PLZT 9/65/35, ajustadas utilizando a equação de Santos-Eiras, (equação 5.3).

Analisando comparativamente os resultados apresentados pela Tabela 5.8, para o PLZT 8/65/35 e PLZT 5/65/35, nota-se que o grau de difusividade apresentado pelo PLZT 8/65/35 é maior que o PLZT 5/65/35. Além disso, o tipo de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica para o PLZT 8/65/35 pode ser classificada como uma TFD “completa”, enquanto o PLZT

Tabela 5.8: Parâmetros de ajuste obtidos através da equação Santos-Eiras, das curvas da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura (em diferentes frequências), para temperaturas ao redor e superiores a T_m , para as cerâmicas de PZT e PLZT estudadas neste trabalho.

Amostra	Frequência [kHz]	$(\epsilon'_m \pm 1) \times 10^3$	$T_m \pm 0,1$ [K]	$\Delta \pm 0,1$ [K]	$\Omega \pm 0,01$
PZT 40/60	1000	12	696,5	13,1	1,29
PZT 65/35	1000	14	621,6	25,0	1,34
PLZT 5/65/35	1	5	516,8	59,7	2,00
	100	5	518,0	58,7	2,00
	1000	5	519,1	58,1	1,98
PLZT 8/65/35	1	8	412,2	67,4	2,11
	100	8	415,3	64,7	2,04
	1000	6	420,1	60,9	1,94
PLZT 9/65/35	1	10	379,7	84,8	2,26
	100	10	385,0	81,1	2,16
	1000	10	388,5	79,6	2,12

5/65/35 apresentou um pequeno grau de difusividade. Com respeito ao comportamento relaxor do PLZT 8/65/35, verifica-se que este material possui um comportamento típico de ferroelétricos relaxores, onde nota-se um deslocamento mais significativo de T_m com a frequência, apesar das variações de ϵ'_m estarem dentro de seu desvio padrão.

Através dos resultados apresentados pela Tabela 5.8, verifica-se que o PLZT 9/65/35 possui um alto grau de difusividade em sua transição ferroelétrica-paraelétrica, podendo esta transição de fase ser classificada como TFD “completa” e com a característica típica de ferroelétricos relaxores.

Deste modo, com o aumento do teor de lantânio em cerâmicas de PLZT observou-se que a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica torna-se cada vez mais relaxora e difusa. Além disso, o aumento do teor de lantânio, leva a um deslocamento para baixas temperatura do valor de T_m , sendo este comportamento relacionado com o efeito de desordem gerada pela substituição de Pb^{2+} por La^{3+} nos sítios A do sistema ABO_3 ^[2].

5.2 Espectroscopia Mecânica em PZT e PLZT

As caracterizações por espectroscopia mecânica nas cerâmicas de PZT e PLZT, através de medidas de relaxação anelástica em função da temperatura, foram realizadas no equipamento elastômetro acústico, pertencente ao Grupo de Espectroscopia Mecânica do DF-UFSCar, operando com frequências de ressonância entre 20 Hz e 20 kHz, com taxa de aquecimento de

1 K/min, desde a temperatura ambiente até 770 K, em pressão da ordem de 10^{-5} Torr.

As amostras cerâmicas de PZT e PLZT estudadas através de espectroscopia mecânica possuíam a forma de barras e foram obtidas da parte central dos corpos sinterizados de forma cilíndrica de 25 mm de diâmetro. Tais amostras possuíam uma largura de aproximadamente 5 mm, com espessuras variáveis entre 0,4 mm e 0,8 mm e comprimentos entre 14 mm e 24 mm.

Antes da realização das medidas anelásticas, as amostras cerâmicas foram submetidas a um tratamento térmico em 770 K por 1 hora, para alívio de tensões mecânicas geradas pelo polimento mecânico efetuado com SiC, para adequação das dimensões (espessura e paralelismo entre as faces) das amostras.

Para a realização dos ensaios anelásticos foi necessária a deposição de eletrodos nas faces das amostras. Este procedimento foi realizado com auxílio de uma metalizadora de bancada (“sputtering”), da marca BOC Edwards, pertencente ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do DF-UFSCar, onde utilizou-se alvo de platina como eletrodos em ambas as faces da amostra.

Convém ressaltar, que a obtenção dos espectros de relaxação anelástica em cerâmicas ferroelétricas não foi uma tarefa simples, pois muitos parâmetros experimentais influenciam significativamente os resultados obtidos. As maiores dificuldades enfrentadas durante este trabalho foram as seguintes: superar a fragilidade das amostras na fixação no porta-amostra e seu respectivo ajuste de paralelismo com relação ao sensor capacitivo, além de eliminar os efeitos de taxa de aquecimento e/ou resfriamento nas curvas obtidas, através de sintonia manual dos valores de PID do sistema.

Devido as dificuldades técnicas encontradas em conseguir medidas anelásticas em diferentes frequências de ressonância (harmônicos distintos) para uma mesma amostra, optou-se por estudar as amostras cerâmicas de PZT e PLZT através de medidas de vibrações flexurais em único harmônico, o seu modo fundamental.

Para obtenção de espectros anelásticos em frequências distintas, buscou-se variar o comprimento da amostra, após esta ter sido ensaiada. Este procedimento inclui a retirada, o corte da amostra para diminuição de seu comprimento e um novo posicionamento da amostra no sistema elastômetro acústico. Mas devido a fragilidade das amostras, somente para a cerâmica de PLZT 9/65/35 foi possível completar este procedimento com sucesso, e medir novamente a mesma amostra com frequência diferente. Para as demais composições estudadas, a variação desejada de frequência foi obtida medindo-se outra amostra de mesmo lote, com comprimento e espessura diferentes da primeira. Logo, optou-se, sem perda de generalidade, por apresentar as curvas normalizadas de atrito interno em função da temperatura para as diferentes frequências

de ressonância medidas.

A Figura 5.26 apresenta os espectros de atrito interno em função da temperatura, para diferentes frequências, para a cerâmica de PZT 40/60. A curva de atrito interno obtida para a frequência de ressonância a temperatura ambiente de 1,95 kHz para o PZT 40/60, apresentou somente uma anomalia, denominada de Q_2 , sendo associada a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, mas a curva obtida para a frequência de 0,53 kHz (a temperatura ambiente) apresentou uma segunda anomalia, denominada de Q_1 , além da transição ferroelétrica-paraelétrica (689 K).

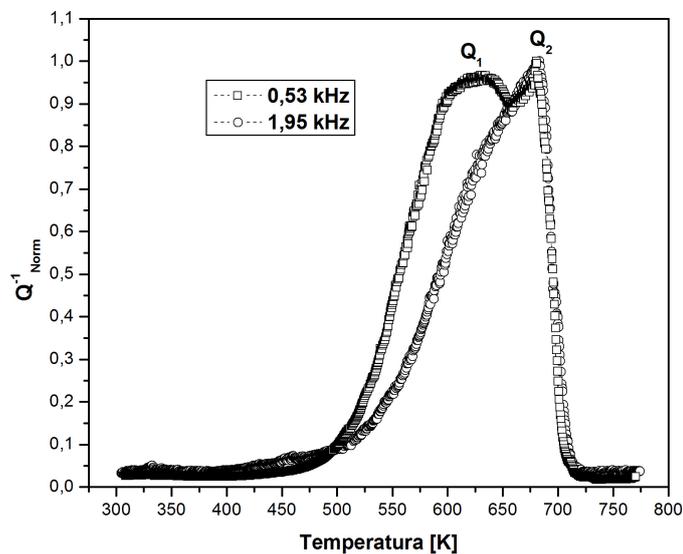


Figura 5.26: Espectros de atrito interno em função da temperatura para amostras de PZT 40/60, para distintas frequências, apresentando as anomalias denotas pelas siglas Q_1 e Q_2 .

A Figura 5.27 apresenta as variações relativas do módulo elástico em função da temperatura, obtido através da equação 4.8, para distintas frequências de vibração, para amostras de PZT 40/60, mostrando as anomalias E_1 e E_2 correspondentes as anomalias Q_1 e Q_2 .

A anomalia Q_1 e sua correspondente E_1 na curva de variação relativa de módulo elástico, apresentada para temperatura inferior a temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica em medidas anelásticas (atrito interno) para a frequência de 0,53 kHz foi estudada por Bourim e colaboradores^[16] em cerâmicas de PZT para distintas razões Zr/Ti. Este processo é complexo devido a influência da transição ferroelétrica-paraelétrica observada em sua vizinhança. Além disso, Bourim e colaboradores^[16] observaram que este pico é controlado por um mecanismo de relaxação termicamente ativado, ou seja, com o aumento da frequência de vibração da análise observa-se um deslocamento para altas temperaturas do valor máximo da

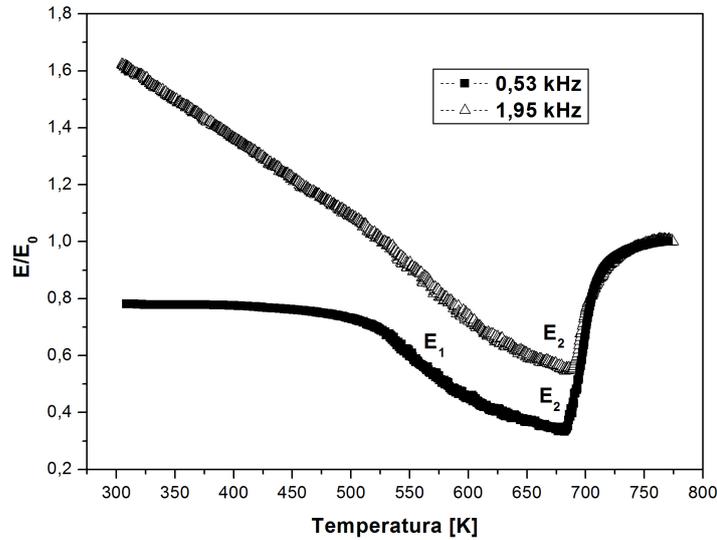


Figura 5.27: Comportamento da variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para duas freqüências distintas, da cerâmica PZT 40/60, normalizado para temperatura de 770 K.

intensidade do pico.

Também foram identificados pela literatura^[16] os parâmetros de ativação deste processo, e a partir deles concluiu-se que este processo está associado com a interação entre paredes de domínios de 90^0 com defeitos pontuais de energias de ativação de difusão relevantes, como vacâncias de Zr e Ti. Esta conclusão foi confirmada pela redução da intensidade deste processo observada na literatura devido a redução de vacâncias de Zr e Ti pela introdução de óxido de nióbio (Nb_2O_5) em PZT, como observado por Postnikov^[22].

Assumindo que a anomalia Q_1 observada na amostra de PZT 40/60 é um processo de relaxação associado a interação entre paredes de domínios de 90^0 com vacâncias de Zr e Ti, sendo este processo governado por uma distribuição de tempos de relaxação ($\tau = 1/2\pi f$) dado pela estatística de Maxwell-Boltzmann,

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{E}{\kappa_B T} \right] \quad (5.4)$$

onde, E é a energia de ativação do processo de relaxação, κ_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura de ocorrência do processo e τ_0 é o fator pré-exponencial.

Os parâmetros característicos deste mecanismo de relaxação obtido por Bourim e colaboradores^[16] são: $E = (1,8 \pm 0,2)$ eV e $\tau_0 = 10^{(-18 \pm 1)}$ s. O valor obtido para a energia de ativação

deste mecanismo de relaxação é muito maior que as reportadas para a difusão de vacâncias de oxigênio. Além disso, o fator pré-exponencial do tempo de relaxação é extremamente pequeno, dificultando explicar seu significado físico. Segundo estes autores, o pequeno valor obtido para o fator pré-exponencial pode ser devido a redução da inércia na parede de domínio gerada pela redução da espessura da parede de domínio com a temperatura.

Se este processo é termicamente ativado, conforme observações de Bourim e colaboradores^[16], pode-se estimar a temperatura de ocorrência deste processo de relaxação associado a interação entre paredes de domínios de 90° com vacâncias de Zr e Ti com a variação de frequência medida neste trabalho para a cerâmica de PZT 40/60, uma vez que a ordem de grandeza dos parâmetros E e τ_0 são reportados pela literatura. Efetuando-se tais cálculos, tem-se que a temperatura em que seria observado este processo é da ordem de 700 K, ou seja, na região paraelétrica da cerâmica de PZT 40/60, região esta, em que teoricamente não existem mais domínios, justificando-se assim a ausência desta interação para a curva de atrito interno obtida para a frequência de 1,95 kHz (a temperatura ambiente).

Através dos valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial calculados por Bourim e colaboradores^[16], além dos valores das frequência em que os espectros anelásticos foram obtidos pela literatura, foi possível reproduzir os resultados de tempo de relaxação em função do inverso da temperatura de pico (T_p) publicados para a cerâmica de PZT e estender este resultado para os dados obtidos neste trabalho para o PZT 40/60, conforme apresenta a Figura 5.28.

Conforme observa-se na Figura 5.28 os valores de tempo de relaxação e temperatura de pico obtidos neste trabalho, associado a anomalia Q_1 observada para o PZT 40/60 em baixas frequências está de bom acordo com a proposta encontrada na literatura. Mas, acreditamos que a explicação dada para o significado físico do valor encontrado para o fator pré-exponencial deste mecanismo de relaxação ainda não é clara, necessitando esta afirmação de resultados complementares (medidas em intervalos de frequências distintos e outras técnicas de caracterização) para que se encontre uma definição mais concreta deste fenômeno.

A Figura 5.29 mostra os espectros de atrito interno em função da temperatura para a cerâmica de PZT 65/35, em diferentes frequências de vibração, onde observa-se a presença da anomalia Q_1 associada à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica para ambas frequências de análise para a temperatura de 620 K.

A Figura 5.30 apresenta as variações relativas do módulo elástico em função da temperatura, para distintas frequências de vibração, para a cerâmica PZT 65/35, exibindo a anomalia E_1 associada à presença da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

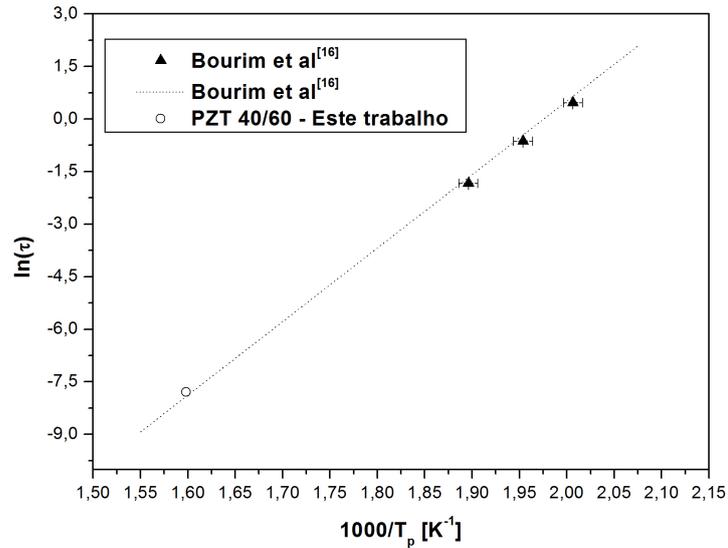


Figura 5.28: Dependência do tempo de relaxação em função do inverso da temperatura de pico para o mecanismo de relaxação associado a interação entre paredes de domínios de 90° com vacâncias de Zr e Ti para a cerâmica de PZT 40/60.

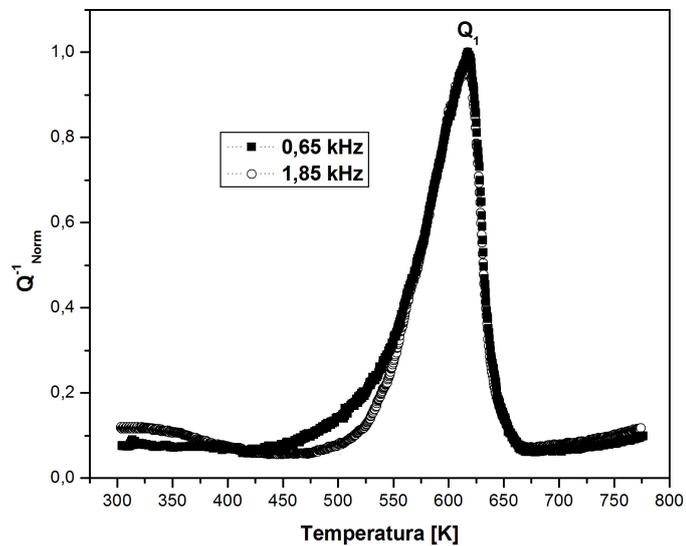


Figura 5.29: Espectros de atrito interno em função da temperatura para amostras de PZT 65/35, para distintas freqüências, apresentando a anomalia Q_1 associada à transição de fase ferroelétrica-para-elétrica.

A forma das curvas de variação relativa de módulo elástico (Figura 5.30) não sofrem alteração com a mudança de freqüência de vibração da análise, sendo a diferença de intensidade na variação de módulo elástico para a transição torna-se difícil de ser analisada devido ao fato das

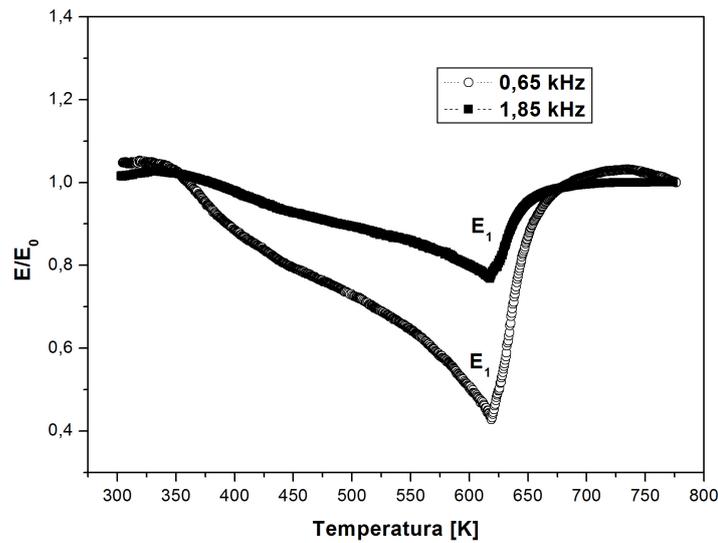


Figura 5.30: Comportamento da variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para duas frequências distintas, da cerâmica PZT 65/35, normalizado para temperatura de 770 K, onde está destacada a anomalia E_1 .

amostras ensaiadas em diferentes frequências são apenas do mesmo lote.

A Figura 5.31 apresenta os espectros de relaxação anelástica em função da temperatura para a cerâmica PLZT 5/65/35, para a frequência de vibração a temperatura ambiente de 0,72 kHz, onde observa-se duas anomalias Q_1 e Q_2 na curva de atrito interno, com as correspondentes anomalias E_1 e E_2 na curva de frequência de vibração.

As anomalias, Q_2 na curva de atrito interno e sua correspondente E_2 , observadas em torno de 500 K foram associadas a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica para o PLZT 5/65/35.

A dependência com a frequência de análise dos espectros de atrito interno em função da temperatura para cerâmicas de PLZT 5/65/35 está apresentada pela Figura 5.32, onde as curvas de atrito interno não apresentam características de processos termicamente ativados, pois não mostraram dependência com a frequência de análise.

Conforme observa-se na Figura 5.32, ambas anomalias (Q_1 e Q_2) são independentes da variação de frequência de medida, caracterizando que Q_1 não é devido a algum mecanismo de relaxação termicamente ativado, como migração de vacâncias, rotação de octaedros de oxigênio, entre outros.

Para a identificação da anomalia Q_1 observada em torno de 350 K, para o PLZT 5/65/35, foi utilizado o diagrama de fase do PLZT x/65/35 apresentado por Krause e Obryan^[12], que é mostrado pela Figura 5.33.

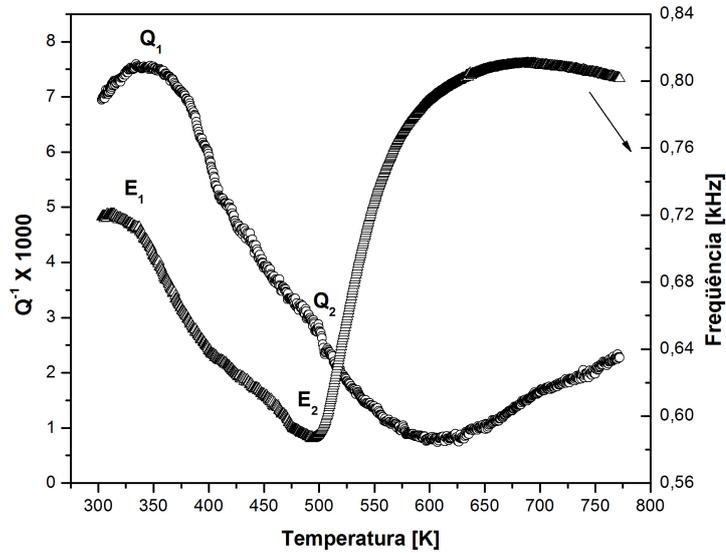


Figura 5.31: Espectros de relaxação anelástica (atrito interno e frequência de vibração) em função da temperatura para a cerâmica PLZT 5/65/35, apresentando as anomalias Q_1 e Q_2 na curva de atrito interno, e seus correspondentes E_1 e E_2 na curva de frequência.

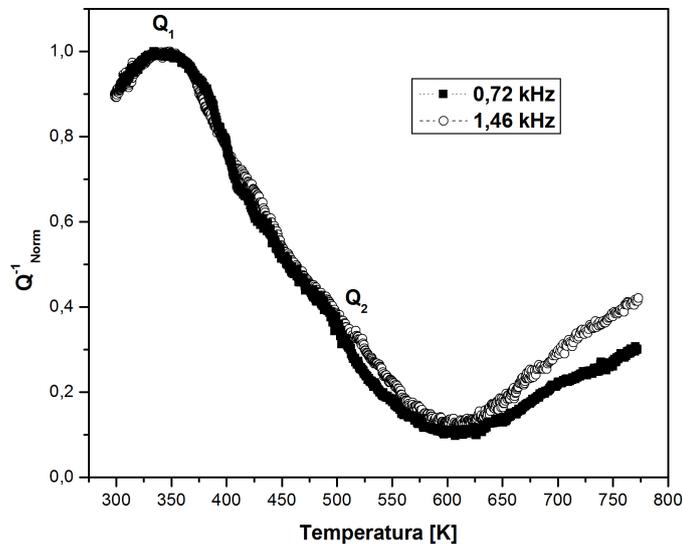


Figura 5.32: Espectros de atrito interno em função da temperatura para a cerâmica PLZT 5/65/35, para distintas frequências, apresentando as anomalias Q_1 e Q_2 .

Neste diagrama estão apresentadas algumas regiões: PE é a fase paraelétrica cúbica do PLZT $x/65/35$; AFE é a fase antiferroelétrica exibida para teores de lantânio maiores que 9%-mol e baixas temperatura; FE₃ é a região logo abaixo do contorno da fase paraelétrica cúbica, obtida para teores de lantânio entre 8%-mol e 9%-mol. As regiões que são de grande

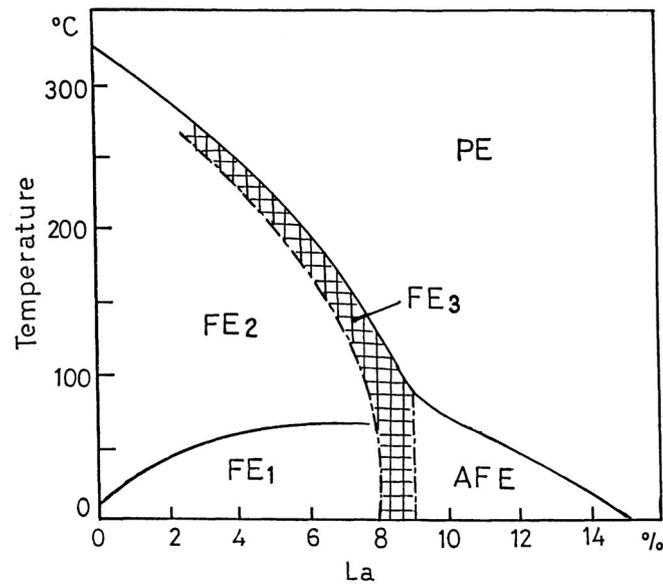


Figura 5.33: Diagrama de fase do sistema PLZT x/65/35.^[12]

interesse para a análise da anomalia Q_1 exibida pelo PLZT 5/65/35 são as fases denominadas no digrama por FE_1 e FE_2 , que são regiões de fases ferroelétricas romboédricas distintas, que tem se mostrado diferenciáveis através de algumas propriedades elásticas deste sistema^[12, 14].

Krause e Obryan^[12] analisaram o comportamento de cerâmicas de PLZT, com razão Zr/Ti de 65/35, para diversos teores de lantânio, através das técnicas de pulso-eco ultrassônico para frequências de 20 MHz, medidas dielétricas e frequência ressonante, onde observaram somente através das técnicas de pulso-eco ultrassônico e de frequência ressonante, que para teores entre 0% em mol e 8% em mol de lantânio uma nova transição de fase entre duas fases ferroelétricas romboédricas distintas para temperaturas inferiores à de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Estes resultados foram corroborados por medidas de calor específico, que também mostrou uma pequena descontinuidade na forma de sua curva para a dada temperatura de transição.

Sasaki e colaboradores^[14] estudaram através de medidas elásticas via ultrassom, as propriedades das cerâmicas de PLZT com simetria romboédrica (com teores de lantânio entre 1% e 7,5% em mol) e observaram uma transição de fase ferro-ferroelétrica para os pontos FE_1 - FE_2 do diagrama de fase apresentado pela Figura 5.33, onde somente as componentes c_{33}^D do módulo elástico de flexibilidade e s_{33}^D do módulo elástico de rigidez foram sensíveis a transição de fase FE_1 - FE_2 .

Mais recentemente, Cheng e colaboradores^[10] estudando o comportamento anelástico da cerâmica PLZT 6/60/40, também observaram a presença da transição ferro-ferroelétrica em seus espectros experimentais de relaxação anelástica, concluindo que ainda são necessários

outros estudos para uma melhor caracterização desta transição.

Neste contexto, propõe-se que a anomalia Q_1 obtida nos espectros experimentais de relaxação anelástica para a cerâmica de PLZT 5/65/35 é uma transição de fase ferro-ferroelétrica entre fases ferroelétricas de simetria romboédrica, sendo que a temperatura de transição observada está de bom acordo com o diagrama de fase apresentado para este sistema cerâmico. Medidas dielétricas desta cerâmica não apresentaram qualquer indício desta transição de fase, sendo, deste modo, esta caracterização possível através das medidas anelásticas obtidas por espectroscopia mecânica.

A Figura 5.34 mostra a dependência das variações relativas do módulo elástico em função da temperatura, para distintas frequências de vibração, para o PLZT 5/65/35, exibindo as anomalias E_1 e E_2 associadas à presença das transições de fase ferro-ferroelétrica e ferroelétrica-paraelétrica, respectivamente. De modo geral, a forma das curvas de variação relativa do módulo não sofrem alteração com a mudança de frequência de vibração da análise, sendo que a diferença de intensidade na variação de módulo elástico para a transição de fase pode estar relacionada possivelmente com tomada de dados em amostras distintas, mas de mesmo lote.

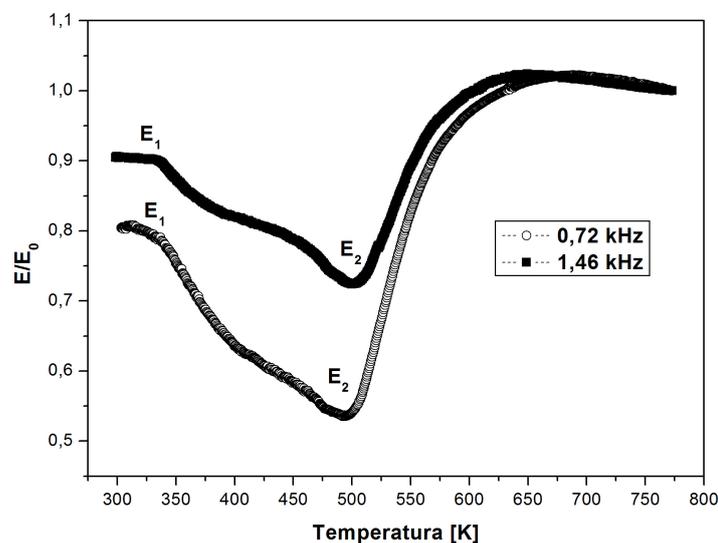


Figura 5.34: Comportamento da variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para duas frequências distintas, da cerâmica PLZT 5/65/35, normalizado para temperatura de 770 K, apresentando as anomalias E_1 e E_2 .

Comparando a temperatura em que observou-se a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica no PLZT 5/65/35 através das medidas anelásticas com os resultados obtidos por relaxação dielétrica, pode-se dizer que este valor está coerente. Além disso, nota-se que o perfil das curvas de frequência de vibração e atrito interno em função da temperatura para o PLZT 5/65/35

é bem distinto do observado para a cerâmica PZT 65/35. Tal diferença pode estar relacionada com o tipo de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica exibido pelo PLZT 5/65/35 ser distinta do apresentado pelo PZT 65/35.

A Figura 5.35 apresenta os espectros de relaxação anelástica (atrito interno e frequência) em função da temperatura para a cerâmica PLZT 8/65/35, para a frequência de vibração a temperatura ambiente de 0,68 kHz, onde observam-se as anomalias Q_1 e Q_2 na curva de atrito interno, com as suas respectivas correspondências, E_1 e E_2 , na curva de frequência de vibração.

A Figura 5.36 mostra o comportamento das curvas de atrito interno em função da temperatura para cerâmicas de PLZT 8/65/35 para distintas frequências de análise, onde estão destacadas as anomalias Q_1 e Q_2 , mostrando-se independentes da frequência de análise.

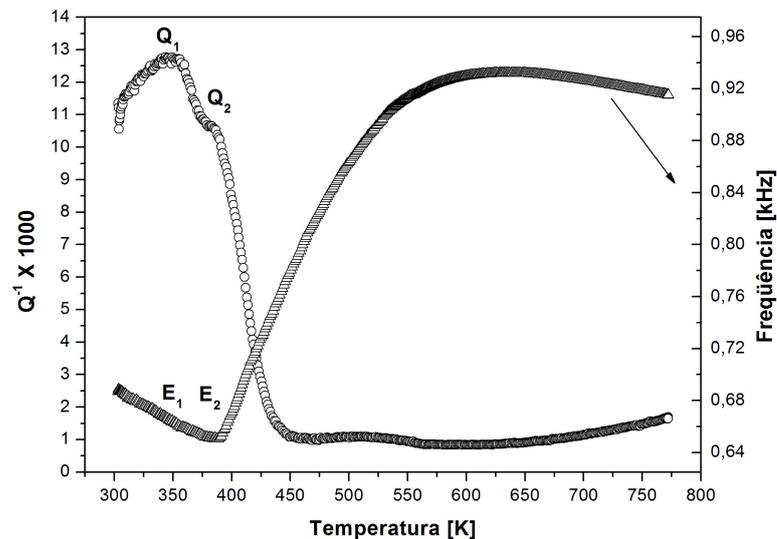


Figura 5.35: Espectros de relaxação anelástica (atrito interno e frequência de vibração) em função da temperatura para a cerâmica PLZT 8/65/35, apresentando as anomalias Q_1 e Q_2 na curva de atrito interno, e seus correspondentes E_1 e E_2 na curva de frequência.

De modo análogo ao procedimento efetuado para a análise das anomalias exibidas pelo PLZT 5/65/35, as anomalias Q_1 e Q_2 foram associadas as transições de fase ferro-ferroelétrica em torno de 355 K e ferroelétrica-paraelétrica em torno de 390 K, respectivamente, para o PLZT 8/65/35.

A anomalia associada a transição ferro-ferroelétrica exibida pelo PLZT 8/65/35 em medidas anelásticas, também não foi observada através de medidas dielétricas, sendo sua caracterização possível somente através da determinação de suas propriedades anelásticas por espectroscopia mecânica. O valor de temperatura de transição ferro-ferroelétrica romboédrica para o PLZT

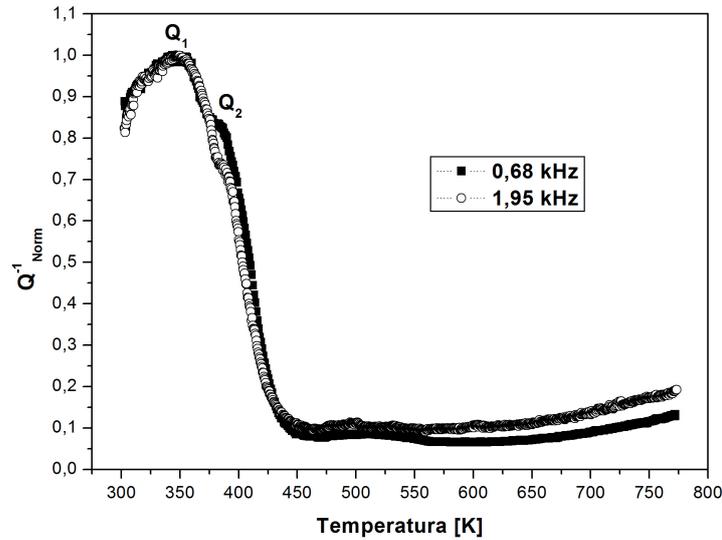


Figura 5.36: Espectros de atrito interno em função da temperatura para a cerâmica PLZT 8/65/35, para distintas frequências, apresentando as anomalias Q_1 e Q_2 .

8/65/35 deste trabalho está de bom acordo com os dados disponíveis no diagram de fase deste sistema (Figura 5.33).

A Figura 5.37 mostra as variações relativas do módulo elástico em função da temperatura e frequência de análise, para a cerâmica PLZT 8/65/35, exibindo as anomalias E_1 e E_2 associadas à presença da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica em torno de 390 K.

A transição de fase ferroelétrica-paraelétrica para o PLZT 8/65/35 foi observada em torno de 390 K, resultado que está de acordo com os dados dielétricos obtidos para esta amostra. Também observa-se na Figura 5.35 que o intervalo de temperatura do “degrau” apresentado pela curva de frequência de vibração em função da temperatura para a cerâmica de PLZT 8/65/35 é maior que o “degrau” observado para o PLZT 5/65/35, sendo este alargamento característico associado possivelmente ao grau de difusividade da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica do PLZT.

A Figura 5.38 mostra o espectro experimental de relaxação anelástica em função da temperatura para a cerâmica de PLZT 9/65/35, com frequência de vibração a temperatura ambiente de 1,52 kHz, onde observa-se a presença da anomalia Q_1 na curva de atrito interno, com a sua respectiva correspondência, E_1 , na curva de frequência de vibração, sendo tal anomalia associada a transição de fase ferroelétrica observada em torno de 350 K.

O comportamento independente da frequência para os espectros de atrito interno em função da temperatura é apresentado pela Figura 5.39, onde observa-se uma resposta similar a obtida

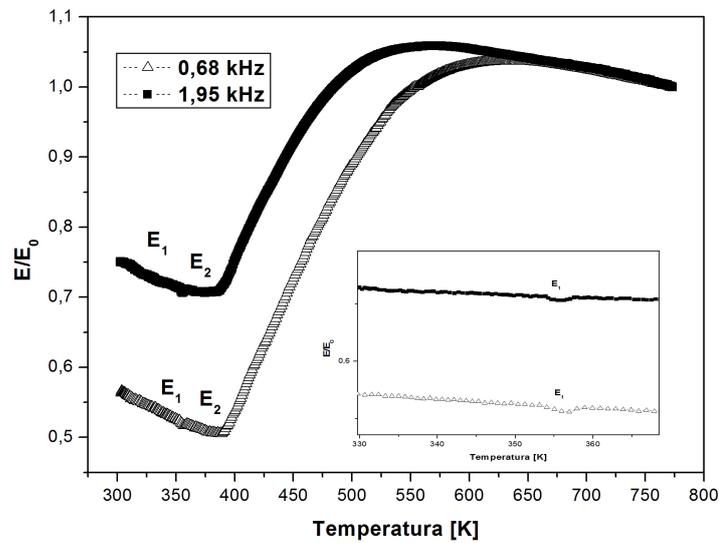


Figura 5.37: Comportamento da variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para duas frequências distintas, da cerâmica PLZT 8/65/35, normalizado para temperatura de 770 K., onde estão destacadas as anomalias E_1 e E_2 .

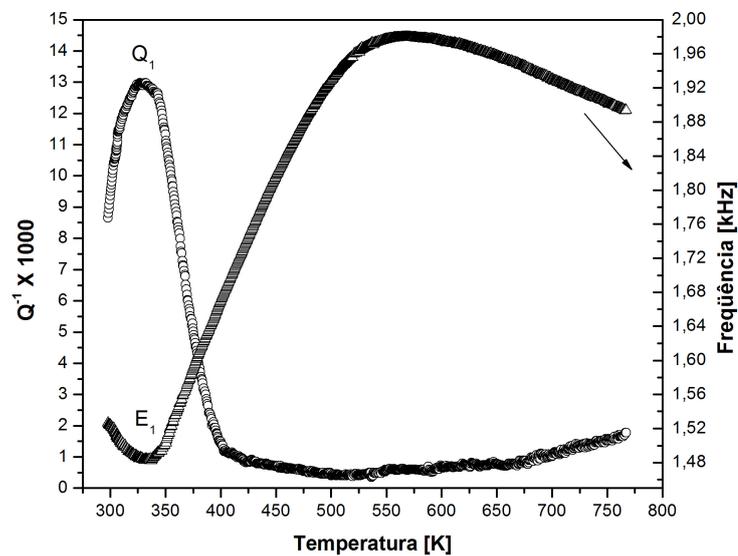


Figura 5.38: Espectros de relaxação anelástica (atrito interno e frequência de vibração) em função da temperatura para a cerâmica PLZT 9/65/35, apresentando as anomalias Q_1 e E_1 , associadas a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

para as demais concentrações de lantânio nas amostras de PLZT.

A ausência nos espectros experimentais de relaxação anelástica em função da temperatura para o PLZT 9/65/35 de anomalias referentes a transição de fase ferro-ferroelétrica, com ob-

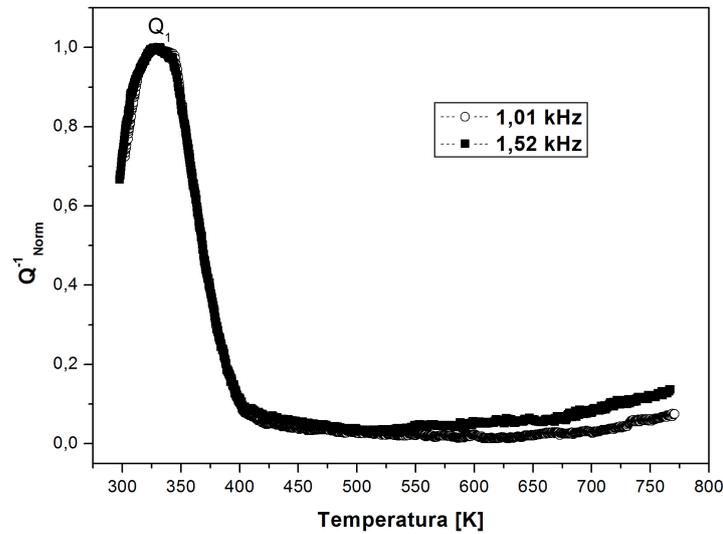


Figura 5.39: Espectros de atrito interno em função da temperatura para a cerâmica PLZT 9/65/35, para distintas frequências, apresentando a anomalia Q_1 associada à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

servado nas demais concentrações de lantânio estudadas, está relacionado com a presença do PLZT 9/65/35 na região de contorno de fase (região FE_3 do diagrama de fase do PLZT $x/65/35$), não sendo mais deste modo o PLZT 9/65/35 ferroelétrico “normal” e sim um relaxor.

O alargamento apresentado pela curva de frequência de vibração em função da temperatura para a amostra de PLZT 9/65/35 durante a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica está possivelmente correlacionado com a largura do “degrau” da transição de fase e seu grau de difusividade. Este fato concorda com os dados dielétricos, onde para a cerâmica PLZT 9/65/35 nota-se um alto grau de difusividade para transição ferroelétrica-paraelétrica.

A Figura 5.40 apresenta as curvas experimentais de variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para distintas frequências de análise, para a cerâmica PLZT 9/65/35, exibindo a anomalia E_1 associada à presença da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica em torno de 350 K.

Observando-se o comportamento das curvas de atrito interno (perdas mecânicas) em função da temperatura para as amostras de PZT e PLZT analisadas neste trabalho, nota-se uma grande distinção entre o comportamento exibido pela cerâmicas PZT 40/60 e PZT 65/35 com as cerâmicas de PLZT analisadas, indicando a possibilidade da existência de diferentes tipos de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

Comparando-se as curvas de atrito interno para as amostras de PLZT 5/65/35, PLZT 8/65/35

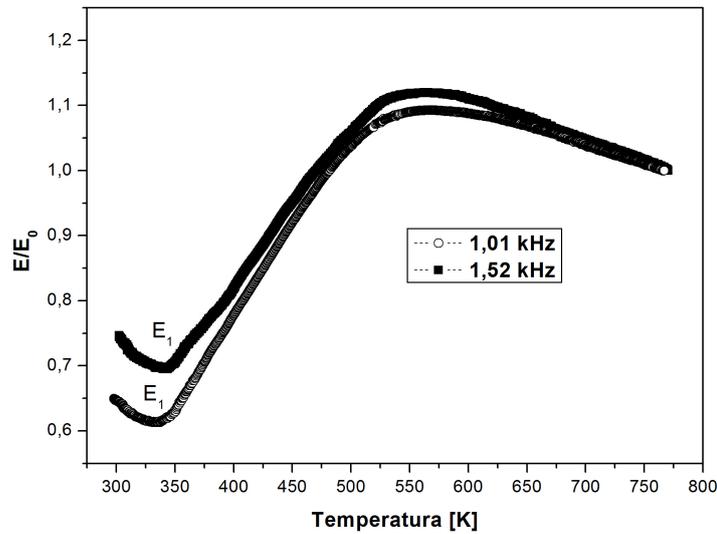


Figura 5.40: Comportamento da variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para duas frequências distintas, da cerâmica PLZT 9/65/35, normalizado para temperatura de 770 K, onde está destacada a anomalia E_1 .

e PLZT 9/65/35, observa-se que as curvas para as cerâmicas de PLZT contendo 8%-mol e 9%-mol de lantânio apresentaram características similares, sendo um pouco distintas do comportamento observado no PLZT 5/65/35. Este efeito pode estar relacionado com a existência de TFD nas cerâmicas PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35, enquanto tal comportamento foi pouco evidente no PLZT 5/65/35.

A partir destes resultados apresentados pode-se traçar a dependência da temperatura de máximo (T_m) da parte dielétrica, ou a temperatura em que a variação relativa do módulo elástico seja mínima da parte anelástica, em função dos teores de lantânio para a razão $Zr/Ti = 65/35$, estudados neste trabalho, sendo tal resultado apresentado pela Figura 5.41.

Conforme pode-se observada na Figura 5.41 o comportamento de diminuição da temperatura de máximo da parte real da permissividade dielétrica com o aumento do teor de lantânio também é observado através dos resultados anelásticos apresentados neste trabalho.

Em transições de fase estruturais, como é o caso da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica em cerâmicas de PZT e PLZT, um fator de grande relevância, e muito pouco explorado na literatura, é a interação entre a deformação mecânica originada da tensão aplicada ao sólido com o ente fundamental em transições de fase - o parâmetro de ordem.

Conforme apresentado na introdução teórica, a interação entre o parâmetro de ordem e a deformação, pode, de maneira simplificada, exibir três tipos de acoplamento eletromecânico.

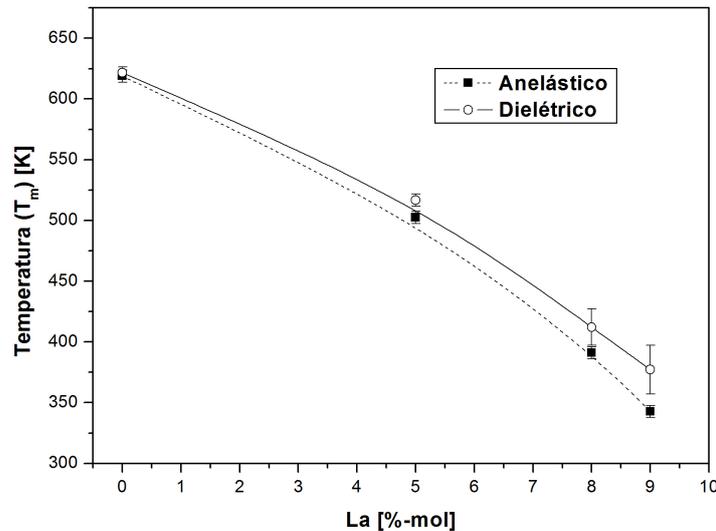


Figura 5.41: Dependência da temperatura de máximo da parte real da permissividade dielétrica e da temperatura de mínimo da variação relativa de módulo elástico em função do teor de lantânio para a transição ferroelétrica-paraelétrica.

Em transições de fase ferroelétrica-paraelétrica nos sistemas cerâmicos, o parâmetro de ordem é uma grandeza física conhecida, a *polarização*.

Para analisar o efeito do acoplamento entre a deformação e o parâmetro de ordem nos sistemas cerâmicos de PZT e PLZT, segue-se o comportamento do módulo elástico em função da temperatura, para estas cerâmicas.

A Figura 5.42 apresenta os comportamentos das variações relativas de módulo elástico em função da temperatura, normalizados para a temperatura de 770 K, para as cerâmicas de PZT e PLZT estudadas neste trabalho.

Analisando o comportamento exibido pelas curvas de variação relativa de módulo elástico para as cerâmicas de PZT 40/60 e PZT 65/35, observou-se que a forma das curvas apresentadas por estes materiais cerâmicos enquadram-se no comportamento característico de acoplamento eletromecânico linear entre a deformação e o parâmetro de ordem.

Do ponto de vista de simetria, o PZT 40/60 apresentou uma simetria romboédrica e enquanto o PZT 65/35 uma simetria tetragonal (obtidos através dos perfís de difração de raios-X), resultados estes que concordam com os dados disponíveis na literatura para o PZT^[4]. Teoricamente, Rehwald^[55] e Slonczewski^[70] mostram que o tipo de acoplamento entre o parâmetro de ordem e a deformação é sensível a mudança de simetria na no cristal. Mas no presente trabalho, para as cerâmicas de PZT estudadas, não foi observada alteração no tipo de acopla-

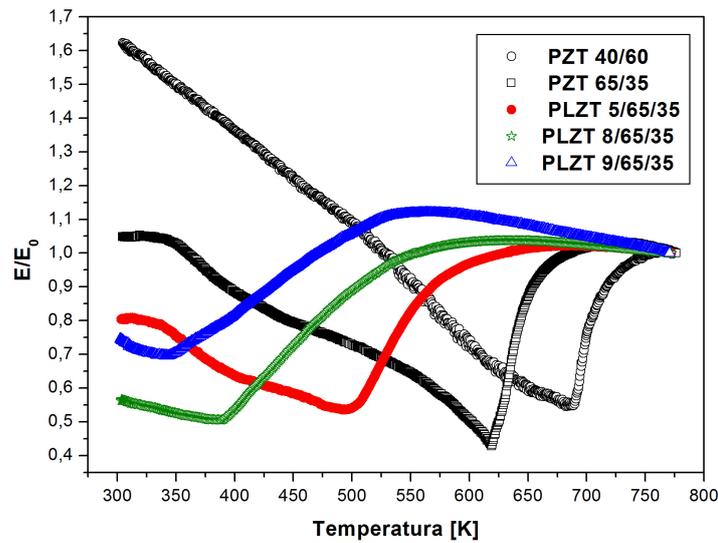


Figura 5.42: Comportamento da variação relativa do módulo elástico em função da temperatura, para a cerâmicas de PZT e PLZT, normalizado para temperatura de 770 K.

mento entre a deformação e a polarização, sendo que em ambos os casos, o tipo de acoplamento eletromecânico foi linear entre a deformação e a polarização. Este comportamento pode ser justificado pelo fato destes sistemas cerâmicos apresentarem valores dos parâmetros de rede que os tornam possuidores de uma simetria indistinta da cúbica.

Conforme observa-se nas curvas de variação relativa de módulo elástico em função da temperatura apresentada pela Figura 5.42, a presença do elemento lantânio leva a uma clara alteração do tipo de acoplamento entre o parâmetro de ordem e a deformação, onde para as cerâmicas de PZT 40/60 e PZT 65/35 assume-se o modelo de acoplamento linear entre a polarização e a deformação, e para as cerâmicas de PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35 o modelo de acoplamento linear com a deformação e quadrático com a polarização, conforme desenvolvido na parte teórica (vide Figura 3.5).

Observa-se também, que a passagem do acoplamento linear da polarização e deformação para o acoplamento linear com a deformação e quadrático com a polarização não é súbito, mas “contínuo”, levando a passagem mista de um tipo para outro de acoplamento, conforme nota-se na curva de variação relativa de módulo elástica apresentada para o PLZT 5/65/35.

Este comportamento intermediário apresentado pelo acoplamento eletromecânico para o PLZT 5/65/35 está possivelmente relacionado com o comportamento da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica do PLZT 5/65/35, onde esta transição não foi classificada nem como relaxora, pois a dependência com a frequência da temperatura de máximo da parte real da per-

missividade dielétrica é muito baixa, nem como uma transição “normal”, resultado este que se reflete no acoplamento entre deformação e polarização obtido para este material cerâmico.

De modo geral, pode-se dizer que o efeito do lantânio no acoplamento eletromecânico é alterar o tipo de acoplamento entre polarização e deformação, sendo que tal mudança neste acoplamento não é descontínua, mas passa por uma etapa intermediária onde uma mistura entre os tipos de acoplamentos é observada.

6 *Conclusões*

Espectros experimentais de relaxação anelástica e dielétrica em função da temperatura e frequência foram obtidos para as cerâmicas de PZT e PLZT, com razões $Zr/Ti = 40/40$ e $Zr/Ti = 65/35$ para o PZT, e razão $Zr/Ti = 65/35$ e teores de lantânio entre 5%-mol e 9%-mol para o PLZT.

Para a cerâmica de PZT 40/60, foram identificadas duas anomalias nos espectros anelásticos, que foram descritas da seguinte forma: a primeira anomalia em 620 K foi relacionada ao mecanismo de relaxação termicamente ativado devido a interação entre paredes de domínios de 90^0 e vacâncias de Zr e Ti; a segunda anomalia à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica observada em 689 K.

Para o PZT 65/35, os espectros anelásticos exibiram somente uma única anomalia independente da frequência, associada a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica deste sistema em 620 K.

Os espectros anelásticos para o PLZT 5/65/35 apresentaram duas anomalias independentes da frequência, que foram identificadas como sendo as transições de fase ferro-ferroelétrica para a temperatura de 350 K e a ferroelétrica-paraelétrica em 500 K.

Para o PLZT 8/65/35, Os dados anelásticos obtidos apresentaram anomalias similares às observadas para o PLZT 5/65/35, sendo, de modo análogo, associadas as transições de fase ferro-ferroelétrica para a temperatura de 355 K e a ferroelétrica-paraelétrica em 390 K.

A transição de fase ferro-ferroelétrica exibida pelas cerâmicas de PLZT 5/65/35 e PLZT 8/65/35, foi observada somente nos espectros anelásticos obtidos, resultado este que está em concordância com as observações obtidas na literatura.

O PLZT 9/65/35 apresentou em seus espectros anelásticos uma única anomalia independente de frequência, associada a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica em torno de 350 K.

Do ponto de vista do acoplamento entre a deformação e a polarização para a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica:

- Nas cerâmicas de PZT 40/60 e PZT 65/35 a forma das curvas de variação relativa de módulo elástico em função da temperatura foram similares à observada para o modelo de acoplamento linear entre a deformação e a polarização;
- Para as cerâmicas de PLZT 8/65/35 e PLZT 9/65/35 os acoplamentos entre a deformação e a polarização apresentaram formas similares ao modelo de acoplamento eletromecânico linear para deformação e quadrático com a polarização.
- As curvas de variação relativa de módulo elástico em função da temperatura para o PLZT 5/65/35 apresentaram um comportamento de mistura entre estes dois tipos de acoplamentos eletromecânicos, devido seu comportamento ferroelétrico intermediário.

Comparativamente foi observado tanto em medidas anelásticas quanto em dielétrica, que o efeito do aumento do teor de lantânio em cerâmicas de PLZT é reduzir a temperatura da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica e aumentar o grau de difusividade da transição, levando o sistema cerâmico a exibir um comportamento ferroelétrico relaxor.

APÊNDICE A – Termodinâmica das Transições de Fase

Uma substância pura ou uma mistura de substâncias pode em uma dada temperatura, sofrer uma mudança de uma fase (ou misturas de fases) para outra. Tal mudança de fase pode envolver, por exemplo, alterações na estrutura cristalina da substância, ou mudanças no ordenamento cristalino. Exemplos de mudanças de ordenamento cristalino envolvem transformações de ordem-desordem (ordenamento atômico), transformações ferromagnéticas (ordenamento magnético) e transformações ferroelétricas (ordenamento dipolar).

Uma transformação de fase é caracterizada pelo fato que uma pequena alteração quantitativa de uma constante relevante (em geral a temperatura) induz uma mudança qualitativa das propriedades físicas desta substância.

Deste modo, é completamente natural ser definido um “diagrama de fase” que determina, para dados valores de constantes externas, a natureza dos estados de equilíbrio, que são separados por linhas ou superfícies. Também é importante a caracterização das diferentes fases apresentadas pela substância por suas propriedades (metal, isolante, supercondutor, estrutura cristalina, etc.) também quanto pelos valores de uma ou várias variáveis internas ξ (ou “parâmetro de ordem”).

A.1 Classificação das Transições de Fase

As transições de fase podem ser de diversas ordens, e são classificadas de acordo com a continuidade das derivadas n -ésimas da energia livre de Gibbs, $G(T, P)$. Uma classificação dos tipos de transições de fase foi proposta por Ehrenfest^[71, 72], sendo G_1 e G_2 as funções de Gibbs para as quantidades do sistema que estão nas fases 1 e 2, respectivamente, e se no ponto de transição

$$\left(\frac{\partial^n G_1}{\partial T^n}\right) \neq \left(\frac{\partial^n G_2}{\partial T^n}\right) \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^n G_1}{\partial P^n}\right) \neq \left(\frac{\partial^n G_2}{\partial P^n}\right) \quad (\text{A.1})$$

enquanto todas as derivadas de ordens inferiores são iguais, a transição é de ordem n . Dessa forma, as transições de primeira ordem são aquelas em que o potencial de Gibbs é *contínuo*, mas suas derivadas em primeira ordem são descontínuas, ou seja, transições de primeira ordem apresentam descontinuidade da *entropia* (S) e do *volume* (V):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (\text{A.2})$$

As transições de fase de primeira ordem ocorrem geralmente quando a diferença entre as fases não são somente quantitativas mas também qualitativas, por exemplo, fases distintas como um líquido e um sólido cristalino ou sólidos de diferentes estruturas cristalinas, desde que possuam simetrias internas distintas. São exemplos de transições de fase de primeira ordem a maioria das transformações alotrópicas, transformações eutetóides e algumas reações de ordem-desordem.

As transições de fase de segunda ordem são aquelas em que a energia livre de Gibbs e suas derivadas de primeira ordem são contínuas, mas suas derivadas de segunda ordem (capacidade térmica a pressão constante (C_P), expansividade térmica (α) e compressibilidade volumétrica a temperatura constante (K_T)) são descontínuas:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T}C_P \quad (\text{A.3})$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha \quad (\text{A.4})$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -VK_T \quad (\text{A.5})$$

Um exemplo de transição de fase de segunda ordem é a transição ordem-desordem na liga CuZn, onde sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) é formada como resultado de duas sub-redes do tipo cúbica simples (CS), rotuladas como α e β . Para temperaturas maiores que a temperatura crítica ($T > T_c$), ou seja, na fase desordenada, a concentração dos átomos de cobre é a mesma em todos os sítios, sendo que a liga CuZn apresenta estrutura CCC. A estrutura ordenada aparece em baixas temperaturas, tornando a estrutura cristalina da liga do

tipo cúbica simples. Esta mudança de simetria é decorrência do fato que uma das sub-redes torna-se preferencialmente ocupada pelos átomos de Cu.

Uma transição de fase de segunda ordem também pode ocasionar uma transformação entre duas fases que diferem em alguma outra propriedade de simetria que não sejam necessariamente devido a mudança na simetria da configuração atômica, como por exemplo fases ferroelétrica e antiferroelétrica.

A Figura A.1 apresenta as curvas de capacidade térmica (C_P) em função da temperatura (T) que mostram os diferentes tipos de transições de fase.

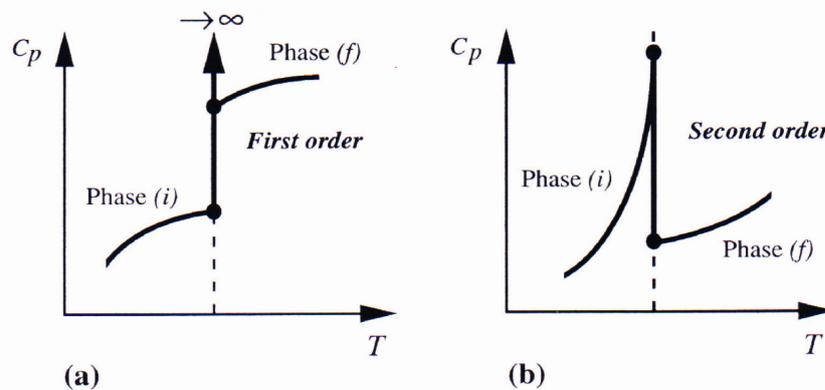


Figura A.1: Diferentes tipos de transições de fase: (a) transição de primeira ordem e (b) transição de segunda ordem, adaptada de ^[52].

De acordo com a moderna classificação das transições de fase, tais transformações são classificadas em duas grandes categorias: *transições de primeira ordem* e *transições de fase contínuas* (ou *transições de segunda ordem*).

Na moderna classificação das transições de fase, as *transições de primeira ordem* são aquelas que o sistema absorve ou libera uma quantidade fixa de energia (geralmente elevada). Devido ao fato da energia não poder ser transferida instantaneamente entre o sistema e o meio, as transições de primeira ordem são associadas com “regimes de misturas de fases” em que algumas partes do sistema apresentam uma transição completa e outras não.

A segunda categoria de transições de fase são as *transições contínuas*, ou também conhecidas como *transições de segunda ordem*, que tem como característica a não associação com um calor latente. Os fenômenos associados com transições de fase contínuas são chamados de *fenômenos críticos*, devido a sua associação com pontos críticos.

A caracterização de uma transição de fase através de medidas detalhadas das propriedades físicas próximo da temperatura crítica permite a determinação da natureza da singularidade

do potencial termodinâmico. A comparação destes dados físicos para diferentes transições permitirá a definição de uma “classe de universalidade”.

A.2 Considerações Termodinâmicas do Comportamento Anelástico

A teoria de relaxação anelástica está baseada na generalização da *lei de Hooke* através da inclusão do comportamento dependente do tempo do sistema para o alcance do equilíbrio. A dependência temporal do comportamento anelástico está relacionado com o acoplamento indireto entre as grandezas tensão (σ) e deformação (ε) através de variáveis internas (ξ)^[52, 53]. Deste modo a origem do comportamento anelástico exibido por um sólido real quando submetido a uma tensão mecânica dentro do regime elástico é devido a existência de variáveis internas cujos valores de equilíbrio dependem do estado de tensão ou deformação do material^[53].

Na teoria de relaxação anelástica de sólidos cristalinos, as funções termodinâmicas como a energia livre de Gibbs ou a energia interna não são somente funções de variáveis de estado externas (com os termos referentes ao trabalho - pressão e volume, sendo substituídos pela tensão e deformação) mas são também funções de variáveis internas ξ_p . Pode-se escrever a função de Gibbs por unidade de volume g como^[52, 53]:

$$g = u - Ts - \varepsilon\sigma \quad (\text{A.6})$$

onde u e s são, respectivamente, a energia interna e a entropia por unidade de volume e T é a temperatura. Aplicando-se a primeira e segunda leis da termodinâmica^[71, 73], tem-se que^[52, 53]:

$$du = Tds + \sigma d\varepsilon - \sum_{p=1}^n A_p d\xi_p \quad (\text{A.7})$$

onde as quantidades A_p são variáveis conjugadas de ξ_p conhecidas como *afinidades*. Combinando as equações (A.6) e (A.7), obtêm-se a forma diferencial para a energia livre de Gibbs por unidade de volume:

$$dg = -sdT - \varepsilon d\sigma - \sum_{p=1}^n A_p d\xi_p \quad (\text{A.8})$$

De forma que:

$$A_p = - \left(\frac{\partial g}{\partial \xi_p} \right)_{\sigma, T, \xi_{q \neq p}} \quad (\text{A.9})$$

Para o completo equilíbrio à temperatura e tensão constantes, $dg = 0$, logo para todos os valores de p , tem-se que $A_p = 0$.

A afinidade (A_p) pode ser considerada como uma força motriz na direção do equilíbrio quando as variáveis internas ξ_p não estão em seus valores de equilíbrio. Como conseqüência, a afinidade irá controlar a cinética dos processos responsáveis para a relaxação da variável ξ_p . Da equação (A.8) pode-se ver que:

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} \quad (\text{A.10})$$

e

$$\varepsilon = - \left(\frac{\partial g}{\partial \sigma} \right)_{T, \xi} \quad (\text{A.11})$$

Cada uma destas quantidades pode ser expressa como uma função linear das variáveis independentes T , σ , ξ_p , quando estas variáveis sofrem somente pequenas mudanças. Tomando como estado de referência, a temperatura T_0 , $\sigma = 0$ e $\xi_p = 0$ (definidos como os valores de equilíbrio de ξ_p em $\sigma = 0$ e $T = T_0$), pequenas variações no sistema de variáveis produzirá um desvio do equilíbrio. Como dg é uma diferencial exata, pode ser expressa em termos de duas derivadas parciais:

$$s = \left(\frac{c_\sigma}{T_0} \right) \Delta T + \alpha \sigma + \sum_{p=1}^n \chi_p \xi_p \quad (\text{A.12})$$

$$\varepsilon = \alpha \Delta T + J_U \sigma + \sum_{p=1}^n \kappa_p \xi_p \quad (\text{A.13})$$

$$A_p = \chi_p \Delta T + \kappa_p \sigma - \sum_{q=1}^n \beta_{pq} \xi_q \quad (\text{A.14})$$

onde $\Delta T = T - T_0$. Nestas equações foram utilizadas as relações de reciprocidade termodinâmica como $(\partial \varepsilon / \partial \xi_p) = (\partial A_p / \partial \sigma) = \kappa_p$, que são válidas pois, dg é uma diferencial exata.

Expandindo a função de Gibbs em série de Taylor até os termos de segunda ordem nas variáveis σ , $\Delta T = T - T_0$ e ξ_p , obtêm-se a seguinte relação^[52, 53]:

$$g(\sigma, T, \xi_p) = g(0, T_0, 0) - \frac{1}{2} \frac{c_\sigma}{T_0} (\Delta T)^2 - \frac{1}{2} J_U \sigma^2 - \alpha \sigma \Delta T - \sigma \sum_{p=1}^n \kappa_p \xi_p - \Delta T \sum_{p=1}^n \chi_p \xi_p + \frac{1}{2} \sum_{q,p} \beta_{pq} \xi_q \xi_p \quad (\text{A.15})$$

onde $\alpha = (\partial \varepsilon / \partial T)_{\sigma, \xi}$ é o coeficiente de expansão térmica, $c_\sigma = T_0 (\partial s / \partial T)_{\sigma, \xi}$ é o calor específico por unidade de volume a tensão constante, $J_U = (\partial \varepsilon / \partial \sigma)_{T, \xi}$ é o módulo elástico de flexibilidade (“compliance”) não-relaxado, $\chi_p = (\partial s / \partial \xi_p)_{\sigma, T} = (\partial A_p / \partial T)_{\sigma, \xi_{q \neq p}}$ representa a acoplamento entre as variáveis internas e a temperatura.

Como as afinidades A_p controlam o comportamento cinético, os parâmetros χ_p descreverão a influência da temperatura nos processos cinéticos, ou seja, a influência da temperatura no tempo de relaxação (τ).

O termo $\kappa_p = (\partial \varepsilon / \partial \xi_p)_{\sigma, T, \xi_{q \neq p}} = (\partial A_p / \partial \sigma)_{T, \xi_{q \neq p}}$ representa o acoplamento entre a deformação e as variáveis internas, dando também a dependência das afinidades com a tensão. Então os parâmetros κ_p descrevem a dependência da força motriz com a tensão e conseqüentemente podem descrever a dependência do tempo de relaxação com a tensão.

Já o termo $\beta_{pq} = -(\partial A_p / \partial \xi_q)_{\sigma, T, \xi_{l \neq p, q}}$ representa o acoplamento entre as distintas variáveis internas. Através da descrição anterior, é fácil entender que qualquer mudança em variáveis externas, tal como tensão ou temperatura, produzirá um desvio do equilíbrio de todas as variáveis internas^[52].

A.3 A Teoria de Landau para Transições de Fase

Em 1937 Lev Landau^[74] publicou uma teoria fenomenológica para transições de fases contínuas, sendo ele o primeiro a estudar as relações entre simetrias de duas fases e conseqüentemente foi o introdutor da noção de *parâmetro de ordem*, deduzindo esta teoria a partir de algumas condições sobre a forma da função de Gibbs, descrevendo assim uma transição de fase de segunda ordem.

Estudos posteriores utilizando mecânica estatística mostraram que a teoria de Landau é de fato uma *teoria de campo médio*, ou seja, uma teoria que desconsidera as flutuações do parâmetro de ordem.

Devonshire^[41] estendeu a teoria de Landau para transições de primeira ordem utilizando termos de sexta ordem (ξ^6) na expansão da função de Gibbs, sendo isso realizado com o intuito de estudar transições de fase ferroelétricas de primeira ordem, possibilitando assim a determinação

das principais propriedades deste tipo de transição de fase.

Do ponto de vista teórico, pode-se utilizar vários tipos de aproximações de acordo com o “nível de aproximação” desejado. Um modelo microscópico permite a determinação de diferentes propriedades físicas, mas não permite a “universalidade” do comportamento crítico. Por esta razão é importante o desenvolvimento de teorias fenomenológicas baseadas em considerações gerais, com o intuito de ter a possibilidade de descrever um sistema nas proximidades da temperatura crítica (T_c). Para a obtenção de tais propriedades, é necessário a utilização de considerações simples sobre a singularidade do potencial termodinâmico g nas proximidades de $T = T_c$.

A.3.1 A Teoria para Transições de Fase de 2^a Ordem

A teoria de Landau^[74] para as transições de fases contínuas, tem por base a introdução do conceito de parâmetro de ordem e no estabelecimento de uma expansão da energia livre em termos dos invariantes dessa grandeza^[73].

Por simplicidade, Landau assume que a energia livre de Gibbs (g) seja uma função *analítica* nas proximidades da região crítica^[52, 53, 73]. Para o caso de transições de fase observadas a partir de medidas de propriedades elásticas do material, o interesse na utilização do modelo de Landau é que ele se baseia em aproximações termodinâmicas análogas as desenvolvidas no capítulo anterior^[52].

Muitas vezes é possível definir o parâmetro de ordem associado a uma determinada transição de formas distintas. Nem sempre o parâmetro de ordem é uma grandeza escalar (para sistemas mais complexos, pode ser um vetor ou até mesmo um tensor), mas para o caso anelástico, o parâmetro de ordem é um escalar.

Em geral, o parâmetro de ordem é *nulo* na fase mais simétrica (desordenada ou que ocorre a altas temperaturas) e *não-nulo* na fase menos simétrica (ou ordenada)^[73].

Assim, assumindo que o sistema é caracterizado por um estado ordenado através de um parâmetro de ordem escalar ξ , sendo $g(T, \sigma, \xi)$ a função de Gibbs no estado de equilíbrio.

Por simplicidade, assumiremos uma única variável interna ξ , então a equação (A.8) pode ser reescrita como:

$$dg = -\varepsilon d\sigma - s dT - A d\xi \quad (\text{A.16})$$

onde s é a entropia por unidade de volume e A a afinidade.

Assumindo que $g(T, \sigma, \xi)$ possa ser expandida em uma série de potências em termos dos parâmetros de ordem ξ quando $\xi \cong 0$. Para a obtenção de uma *transição de fase de segunda ordem* é requerido até o termo de ordem ξ^4 da expansão da função de Gibbs apresentada na equação (A.15), pois para temperaturas próximas de T_c a magnitude de ξ é suficientemente pequena, sendo a série truncada. Com base na teoria de Landau, Nakanishi^[75] mostra que a função de Gibbs por unidade de volume pode ser escrita como^[52, 53, 75]:

$$g(\sigma, \xi, T) = g(0, 0, T) - \frac{1}{2} J_U \sigma^2 - \chi \sigma \xi + \frac{1}{2} \beta \xi^2 + \frac{1}{4} \gamma \xi^4 \quad (\text{A.17})$$

com $\gamma > 0$ e $\beta = a(T - T_c)$, com $a > 0$. Da equação (A.17) obtemos a definição de afinidade A como sendo:

$$A = - \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_{\sigma, T} = \chi \sigma - \beta \xi - \gamma \xi^3 \quad (\text{A.18})$$

Na condição de equilíbrio ($A = 0$) a uma dada tensão, $\xi \rightarrow \bar{\xi}$, então:

$$\chi \sigma = \beta \bar{\xi} + \gamma \bar{\xi}^3 \quad (\text{A.19})$$

onde $\bar{\xi}$ é o valor de equilíbrio de ξ . Em particular quando $\sigma = 0$, o valor de equilíbrio é designado por $\bar{\xi} = \xi_0$, e obtemos da equação (A.19), com $\beta = a(T - T_c)$ a seguinte relação^[52, 53]:

$$\xi_0 [\gamma \xi_0^2 - a(T_c - T)] = 0 \quad (\text{A.20})$$

As soluções da equação (A.20) são dadas por:

$$\xi_0 = \begin{cases} \left[\frac{a(T_c - T)}{\gamma} \right]^{1/2} & \text{para } T < T_c \\ 0 & \text{para } T > T_c \end{cases} \quad (\text{A.21})$$

Estas soluções concordam com as exigências para a transição de fase de segunda ordem, desde que o valor do parâmetro de ordem interno ξ_0 possuam valores finitos abaixo de T_c , e que vai continuamente a zero em $T = T_c$. Assim, esta evolução do parâmetro de ordem ξ_0 é típico de uma transição de fase de segunda ordem.

A evolução da energia livre de Gibbs por unidade de volume é apresentado na Figura A.2, onde observa-se a evolução do potencial termodinâmico g ao redor da temperatura de transição durante uma transição de fase de segunda ordem.

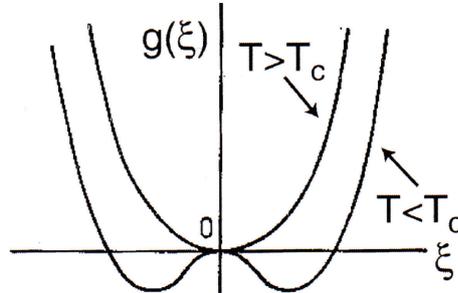


Figura A.2: Evolução do potencial termodinâmico g ao redor da temperatura de transição durante uma transição de fase de segunda ordem, adaptada de ^[52].

A.3.2 A Teoria para Transições de Fase de 1^a Ordem

Para uma transição de fase de primeira ordem, mostrou-se^[41] que a função de Gibbs por unidade de volume g exige um termo suplementar em (ξ^6) na equação (A.17), de modo que^[52]:

$$g(\sigma, \xi, T) = g(0, 0, T) - \frac{1}{2} J_U \sigma^2 - \chi \sigma \xi + \frac{1}{2} \beta \xi^2 + \frac{1}{4} \gamma \xi^4 + \frac{1}{6} \kappa \xi^6 \quad (\text{A.22})$$

As exigências para uma transição de fase de primeira ordem são observadas quando $\gamma < 0$, $\kappa > 0$ e $\beta = a(T - T_c)$ com $a > 0$, na equação (A.22). Como será apresentado abaixo, estas condições conduzirão ξ para o valor de equilíbrio como uma função da temperatura.

Da equação (A.22), obtemos que:

$$A = - \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_{\sigma, T} = \chi \sigma - \beta \xi - \gamma \xi^3 - \kappa \xi^5 \quad (\text{A.23})$$

Na condição de equilíbrio ($A = 0$) a uma dada tensão, $\xi \rightarrow \bar{\xi}$, então:

$$\chi \sigma = \beta \bar{\xi} + \gamma \bar{\xi}^3 + \kappa \bar{\xi}^5 \quad (\text{A.24})$$

onde $\bar{\xi}$ é o valor de equilíbrio de ξ . Em particular quando $\sigma = 0$, o valor de equilíbrio é designado por $\bar{\xi} = \xi_0$, e obtemos da equação (A.24), com $\beta = a(T - T_c)$ a seguinte relação^[52]:

$$\xi_0 [\kappa \xi_0^4 + \gamma \xi_0^2 + a(T - T_c)] = 0 \quad (\text{A.25})$$

Uma das soluções da equação (A.25) é a solução trivial ($\xi_0 = 0$) e as outras duas são:

$$\xi_0^2 = \begin{cases} -\frac{\gamma}{2\kappa} \left\{ 1 + \left[1 - \frac{4\kappa a}{\gamma^2} (T - T_c) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \\ -\frac{\gamma}{2\kappa} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{4\kappa a}{\gamma^2} (T - T_c) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \end{cases} \quad (\text{A.26})$$

A segunda solução apresentada na equação (A.26) é real para o intervalo $T_c < T < T_h$, onde

$$T_h = T_c + \frac{1}{4} \frac{\gamma^2}{\kappa a} \quad (\text{A.27})$$

Entretanto, esta solução não corresponde a um mínimo da energia livre de Gibbs por unidade de volume^[52], sendo esta solução desprezada. Já a primeira solução apresentada pela equação (A.26) é real para todos valores $T < T_h$, e ela apresenta três mínimos de mesma profundidade da função de Gibbs para $T = T_{eq}$, como mostra a Figura A.4 (c), onde:

$$T_{eq} = T_c + \frac{3}{16} \frac{\gamma^2}{\kappa a} \quad (\text{A.28})$$

As variações da função de Gibbs como função do parâmetro de ordem ξ para uma transição de fase de primeira ordem podem ser representados esquematicamente como mostra as Figuras A.3 e A.4.

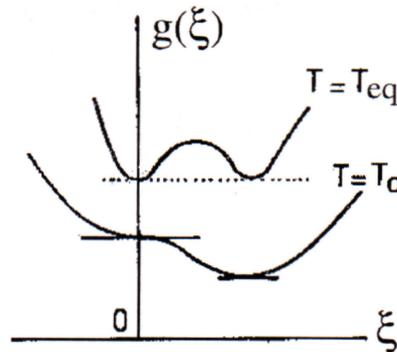


Figura A.3: Potencial termodinâmico g para $T = T_c$ e $T = T_{eq}$ para uma transição de fase de primeira ordem, adaptada de ^[52].

No esquema apresentado pela Figura A.4, a temperatura T_{eq} é a temperatura de transição

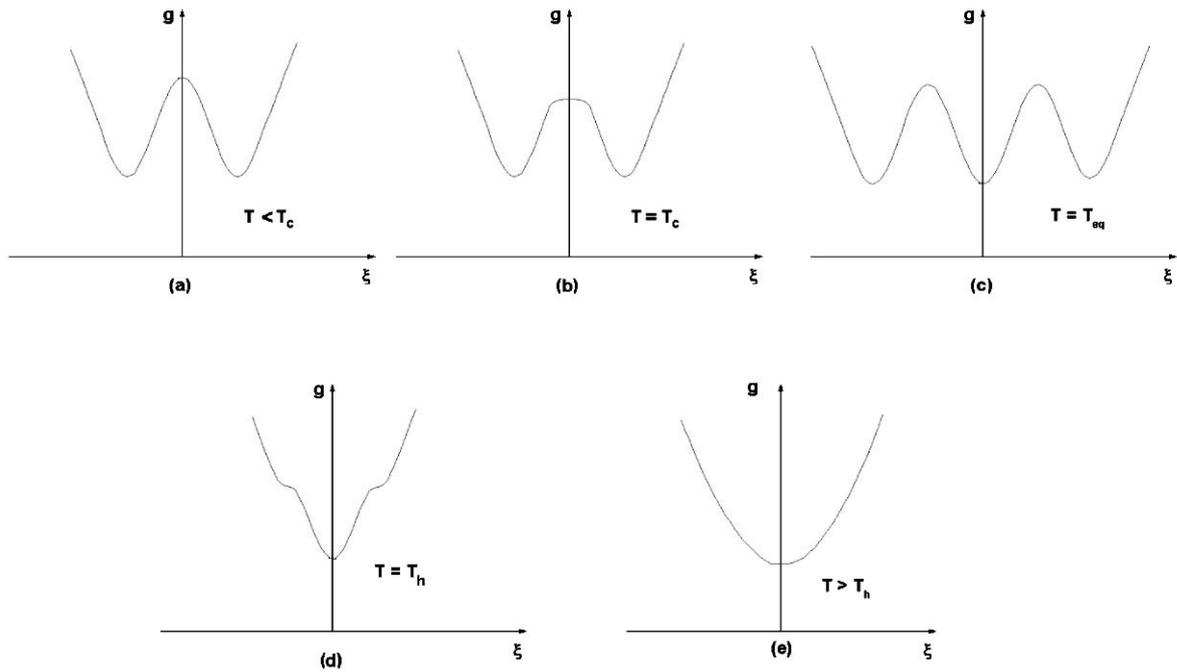


Figura A.4: Função de Gibbs por unidade de volume g como função de ξ para distintos valores de temperatura para uma transição de fase de primeira ordem: (a) $T < T_c$; (b) $T = T_c$; (c) $T = T_{eq}$; (d) $T = T_h$ e (e) $T > T_h$ [52].

no equilíbrio, correspondendo a condição onde os mínimos da função de Gibbs (para $\sigma = 0$) como função do parâmetro de ordem possuem as mesmas profundidades (Figura A.4 (c)).

A temperatura T_c pode ser definida como o limite de metaestabilidade da fase de temperatura maior, correspondendo a condição onde o mínimo central (Figura A.4 (b)) desaparece durante o resfriamento.

A temperatura T_h pode ser definida como o limite de metaestabilidade da fase de temperatura menor, correspondendo a condição onde o mínimo lateral (Figura A.4 (d)) desaparece durante o aquecimento.

Assim a solução da equação (A.25) para todos intervalos de temperatura de existência da fase pode ser escrita como [52]:

$$\xi_0^2 = \begin{cases} 0 & \text{para } T > T_c \\ -\frac{\gamma}{2\kappa} \left\{ 1 + \left[1 - \frac{4\kappa a}{\gamma^2} (T - T_c) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} & \text{para } T < T_h \end{cases} \quad (\text{A.29})$$

Na teoria de Landau para transições de fases contínuas de segunda ordem, a equação (A.17)

é uma expansão em série de potências nas vizinhanças da posição de equilíbrio $\xi = 0$ para uma tensão nula ($\sigma = 0$). Para o caso de uma transição de fase de primeira ordem deve-se mudar esta interpretação. Efetivamente, em transições de primeira ordem, não podemos expandir a função de Gibbs por unidade de volume $g(\sigma, \xi, T)$ ao redor de ξ devido a descontinuidade do valor de equilíbrio da variável interna ξ na temperatura de transição. Para que esta contradição seja superada, a equação (A.22) deve ser considerada como um “fitting” de uma função polinomial do valor atual da energia livre de Gibbs, que tenha como característica a presença de todas suas propriedades qualitativas^[52].

APÊNDICE B – Modelos Teóricos Sobre Transição de Fase Difusa e Comportamento Relaxor em Materiais Ferroelétricos

Nas últimas décadas, muitos modelos ou descrições mesoscópicas foram propostos na tentativa de explicar o comportamento relaxor e a transição de fase difusa (TFD), assim como tentar identificar os entes físicos responsáveis pelas propriedades dielétricas dos relaxores^[24, 41–43, 46, 76, 77]. Dentre eles, dois modelos^[7, 81], ou conceitos, parecem conseguir descrever apropriadamente as principais propriedades físicas dos ferroelétricos relaxores, no regime de resposta linear. As descrições mesoscópicas propostas por esses modelos são as seguintes:

- No nível mesoscópico, no estado ergódico, ou seja, na fase paraelétrica, a temperaturas muito superiores a T_m , os ferroelétricos relaxores são descritos como possuindo uma matriz paraelétrica na qual estão embebidas regiões polares (“clusters” ferroelétricos - *CFs*), que além de interagirem (interação via dipolo-dipolo ou dipolo-induzido), também sofrem a ação de campos elétricos aleatórios (*CAs*) estáticos e correlacionados. Esses *CAs* surgem de uma característica fundamental apresentada por todos os ferroelétricos relaxores, que é a sua heterogeneidade química^[6]. Resfriando-se o material da fase paraelétrica para a região de TFD, a interação de longo alcance entre as regiões polares (*RPs*) é totalmente ou parcialmente frustrada devido à presença desses *CAs*. Desta forma, o material é levado a um estado não-ergódico, com ausência de interação de longo alcance, podendo ser descrito como uma transição de fase a uma determinada temperatura T_f (temperatura de congelamento ou de quebra de ergodicidade). Esse estado não-ergódico apresenta-se como um estado ferroelétrico particionado em nanodomínios ferroelétricos sob o vínculo da existência desses campos elétricos aleatórios estáticos^[7]. Mas, com a aplicação de um campo elétrico DC, os *CAs* tendem a alinhar-se a esse campo promovendo a interação de longo alcance entre as *RPs* e levando o material a um estado ferroelétrico a temperaturas inferiores T_f .

- No nível mesoscópico e no estado ergódico, esses materiais são descritos como possuindo uma matriz paraelétrica na qual estão embebidas regiões polares. Todavia, esses materiais são considerados como sendo análogos aos vidros de dipolos, nos quais interações aleatórias entre RPs polares reorientáveis, ainda na presença de campos elétricos aleatórios estáticos (mas não correlacionados e também gerados da heterogeneidade química do material), dão origem ao congelamento (com o resfriamento da fase paraelétrica para a região da TFD), que pode ser caracterizado como uma transição de fase que leva o material a um estado vítreo peculiar aos relaxores^[8]. Na presença de campos elétricos externos DC, a interação de longo alcance entre as RPs pode ser estabelecida e o material entra num estado ferroelétrico não homogêneo a temperaturas inferiores a T_f .

Em função dessa controvérsia, se à temperaturas inferiores a T_f os relaxores são ferroelétricos incipientes, particionados em nanodomínios, ou um tipo novo de material com características vítreas peculiares; torna-se necessário obter subsídios que nos ajudem a discernir, dentre os modelos correntes para a explicação do comportamento relaxor e transição de fase difusa em materiais ferroelétricos relaxores, qual é o mais apropriado para a descrição e o modelagem teórica de suas propriedades físicas. Como pode-se perceber, com o decréscimo da temperatura a interação entre as regiões polares torna-se cada vez mais importante, visto que a natureza dessas regiões pode ainda ser afetada pela interação (dipolos individuais a altas temperaturas ou mesmo domínios ferroelétricos a baixas temperaturas).

Deste modo, será realizada uma breve descrição dos modelos disponíveis sobre o comportamento relaxor e a transição de fase difusa em materiais ferroelétricos relaxores.

B.0.3 Modelo de Flutuação Composicional

Na tentativa de explicar a transição de fase difusa e o comportamento relaxor em materiais ferroelétricos, os autores desse modelo^[67, 68] admitem uma flutuação composicional (íons diferentes ocupando posições equivalentes na rede cristalina) das micro regiões polares (“clusters” ferroelétricos), que por sua vez estão embebidas em uma matriz paraelétrica (fase não polar). Desta forma, regiões polares (RPs), com diferentes composições, possuiriam diferentes temperaturas de Curie, T_{cs} (considerando-se que essas RPs sofram transições de fase de primeira ordem quando vão do estado não polar para o estado polar). Essas T_{cs} estão distribuídas em torno de um valor médio dado por uma distribuição Gaussiana:

$$\epsilon' = \frac{\epsilon'_m}{1 + \frac{(T - T_m)^2}{2\delta^2}} \quad (\text{B.1})$$

O parâmetro δ está relacionado com a largura da transição, sendo admitido como o grau da difusividade da transição de fase difusa.

Acima de T_m , uma RP pode assumir uma nova configuração de polarização, se e somente se, a agitação térmica for suficiente alta para despolarizá-la e polarizá-la novamente na mesma direção ou em outra direção admitida pela simetria da cela unitária do material. Isso leva à relaxação dielétrica em materiais ferroelétricos com TFD. Na verdade, essa relaxação dielétrica acontece via um mecanismo de heterofase, ou seja, para que haja uma mudança na polarização da região polar, ela deve ser despolarizada (fase não polar) e novamente polarizada em outra direção (fase polar). Na realidade, com o resfriamento, ocorre uma diminuição da agitação térmica, o que seria equivalente a um aumento na energia necessária para a mudança de polarização da RP. Isto é equivalente a aumentar a energia de ativação para a mudança de polarização, ou seja, o número de RPs contribuindo para o processo de relaxação também é dependente da temperatura, sendo que as que mais contribuem para esse efeito são as que possuem uma T_c próxima à temperatura do material estudado.

Os próprios autores deste modelo observaram que essa descrição não consegue refletir perfeitamente os resultados observados experimentalmente devido a algumas limitações inerentes ao modelo. Estas são:

- Regiões polares com temperaturas de Curie muito diferentes da temperatura de Curie média do cristal não foram consideradas;
- A interação entre as regiões polares não é admitida;
- A contribuição para a resposta dielétrica das paredes de domínios não foi considerada;
- A distribuição para os tempos de relaxação não é a mais apropriada.

Ainda, outras limitações concernentes a esse modelo podem ser apontadas:

- Nesse modelo não há uma discriminação entre compostos e soluções sólidas, nas quais a ocupação dos sítios cristalinos pode não ser regular, como por exemplo, no caso das perovskitas complexas. Nesses casos, uma evolução do estado normal para o estado relaxor pode ser observada com a variação da quantidade dos compostos formadores da solução sólida;
- Devido à distribuição Gaussiana para as temperaturas de Curie das RPs deveriam existir mudanças súbitas das composições químicas dessas regiões para que a TFD seja algo fisicamente possível.

Mesmo com as limitações apontadas deste modelo, muitos autores ainda usam regularmente a expressão B.1 para análise e parametrização das curvas de ϵ' em função da temperatura em ferroelétricos relaxores.

B.0.4 Modelo da Superparaeletricidade

O modelo de superparaeletricidade foi proposto como análogo ao modelo de superparamagnetismo. Para tanto, Cross ^[6] admite que o cenário sugerido por Kirilov e Isupov para a TFD e a relaxação dielétrica em ferroelétricos seja válido, ainda com as seguintes prerrogativas:

- A flutuação composicional e o conseqüente grau de ordenamento catiônico na cela unitária induzem ao aparecimento da TFD ^[78];
- Redução da simetria local em relação à simetria global ^[79];
- As RPs estão embebidos em uma matriz paraelétrica ^[80];

Com base em resultados experimentais, Cross admite que as RPs dos relaxores sejam análogas aos “spin clusters” dos materiais superparamagnéticos. Assim sendo, a transição de fase difusa seria um reflexo de uma distribuição de volumes dessas RPs.

As regiões polares têm as direções de seus vetores polarização alteradas somente em função da agitação térmica; ou seja, com o resfriamento da fase não polar para a fase polar, o vetor polarização das RPs de maior volume torna-se estável contra a agitação térmica, formando assim um domínio ferroelétrico. Para Cross, existe uma diferença entre RP polar e domínio polar, uma vez que na primeira o vetor polarização possui uma certa mobilidade em função da agitação térmica, enquanto na segunda essa mobilidade não é mais possível. Desta forma, e considerando uma temperatura fixa, somente as RPs de menor volume responderiam à aplicação de um campo elétrico de prova de baixa intensidade, como no caso de medidas dielétricas dentro de regime de resposta linear. Esse comportamento explicaria a relaxação dielétrica observada nos ferroelétricos relaxores. Além disso, a altas temperaturas, as RPs embebidas na fase não polar teriam as direções de seus vetores polares variando livremente (flutuando) entre os possíveis estados de polarização admitidos pelo cristal, fazendo com que o mesmo se comporte, macroscopicamente, como um material paraelétrico.

Lembramos que em um material superparamagnético, a lei de Curie-Weiss é obedecida acima de T_c , o que reflete uma limitação do modelo de superparaeletricidade de Cross, que não consegue explicar tais desvios observados nos ferroelétricos relaxores.

B.0.5 Modelo de Vidros de Spin

Viehland e colaboradores ^[81] introduziram o modelo de vidros de spin (“spinglass”), que é uma extensão e aprimoramento do modelo da superparaeletricidade, principalmente com o intuito de explicar os intensos desvios do comportamento tipo Curie-Weiss apresentado pelos relaxores a temperaturas superiores a T_m . Esse modelo considera que as RPs possuem interação de curto alcance. Esse efeito é refletido no desvio do comportamento tipo Curie-Weiss apresentado pelo PMN a temperaturas acima de T_m (~ 200 K para o PMN). Todavia, a temperaturas muito superiores a T_m , um comportamento tipo Curie-Weiss volta a ser observado no PMN.

Desta forma, com o resfriamento, a mobilidade do vetor polarização das RPs tenderia a um congelamento numa dada temperatura (temperatura de “freezing”), T_f . Nessa temperatura ocorre uma abertura logarítmica dos tempos de relaxação, refletindo o estado metaestável do sistema, que é uma característica fundamental de sistemas vítreos. A dependência com a frequência para as temperaturas de máxima constante dielétrica pode nos fornecer T_f . Para tanto, faz-se necessário o uso da equação de Vogel-Fulcher, que nessa aproximação foi interpretada como uma relaxação de Debye com uma energia de ativação dependente da temperatura. Desta forma, a relaxação é analisada através da expressão:

$$\nu = \nu_0 \exp \left[-\frac{E_a}{\kappa_B(T - T_f)} \right] \quad (\text{B.2})$$

Nessa expressão, T_f é temperatura de congelamento, E_a é a energia média de ativação, κ_B é a constante de Boltzmann e ν_0 a frequência de Debye.

Na expressão de Vogel-Fulcher percebe-se que a energia de ativação aumenta com a diminuição da temperatura, tornando-se infinita em T_f . Por outro lado, essa expressão também indica que o tempo característico de relaxação diverge à medida que o sistema se aproxima de T_f , ou seja, ele cresce rapidamente para valores macroscópicos nas proximidades de T_f .

Segundo essa aproximação, a relaxação ocorreria através de um mecanismo de flutuação de polarização em um plano isotérmico ^[82], conforme proposto por Cross no modelo da superparaeletricidade ^[6]. A energia de ativação média, E_a , representa a energia necessária para as flutuações de polarização de uma micro região polar isolada. Contudo, essa flutuação é oriunda da interação de curto alcance entre RPs próximas, e não de flutuações composicionais, conforme proposto por Kirilov e Isupov ^[67]. De fato, a dispersão dielétrica verificada nos relaxores estaria associada ao desenvolvimento de correlações e interações (de natureza elétrica) entre RPs, e não a um aumento no número ou no volume dessas regiões.

Essa descrição fenomenológica está baseada em uma analogia direta com sistemas magnéticos tipo vidros de “spin”. Nesses sistemas magnéticos, a transição de fase para o estado vítreo deve vir acompanhada de uma anomalia em T_f , nas curvas da resposta dielétrica não linear tomadas em função da temperatura (determinadas em função da intensidade de um campo elétrico estático sobreposta ao sinal de excitação oscilante, que é de baixa intensidade) [83]. Contudo, uma série de trabalhos reportando o estudo e determinação de propriedades dielétricas não lineares do PMN têm refutado a hipótese da existência de um estado vítreo nesse material a temperaturas inferiores a T_f , já que os resultados dessas análises não indicam qualquer anomalia nas curvas da resposta dielétrica não linear em função da temperatura [84, 85].

B.0.6 Modelo de Campos Elétricos Aleatórios

Westphal e colaboradores [7] propuseram esse modelo qualitativo admitindo que a TFD ocorre devido ao congelamento dos campos elétricos aleatórios (CAs) que são originados da heterogeneidade química dos sítios cristalinos em ferroelétricos relaxores. Esses CAs são responsáveis pela configuração dos domínios do material, ou seja, macrodomínios jamais se desenvolvem em sua presença, já que sua interação é frustrada devido à presença dos CAs. Por outro lado, se um campo elétrico estático for aplicado no material (da ordem de E_c - campo coercitivo), os CAs podem se alinhar a esse campo, levando o material a assumir o estado de macrodomínio.

Nessa aproximação a relaxação assume a forma funcional:

$$\tau = \tau_0 \exp[a(T - T_c)^{-\Theta\vartheta}] \quad (\text{B.3})$$

sendo que nessa equação se $\Theta\vartheta \sim 1$, obtemos a expressão de Vogel-Fulcher.

Segundo esses autores, a despeito do comportamento das curvas de resfriamento com campo elétrico estático externo, seguido de aquecimento e resfriamento na ausência desse campo (tanto em medidas dielétricas quanto em medidas de bi-refringência), sugerirem um comportamento vítreo para os ferroelétricos relaxores e temperaturas inferiores a T_f ; a existência de “*Barkhausen jumps*”, que indicam um movimento de coletivo de paredes de domínios, excluem essa possibilidade. Os autores argumentam que um processo de reorientação em um meio viscoso (como no caso de vidros de dipolos) deveria ocorrer em tempos muito mais longos do que os observados para os *Barkhausen jumps*.

Sendo assim, nesta aproximação, com o resfriamento, o material é levado a um estado

não-ergódico, com ausência de interação de longo alcance (frustrada pela presença dos campos aleatórios estáticos), que pode ser descrito como uma transição de fase a uma determinada temperatura T_f (temperatura de congelamento ou de quebra de ergodicidade). Esse estado não ergódico apresenta-se como um estado ferroelétrico particionado em nanodomínios ferroelétricos sob o vínculo da existência desses campos elétricos aleatórios estáticos e correlacionados^[7].

B.0.7 Modelo de Campos e Interações Aleatórias

Esse modelo foi recentemente proposto por Pirc e colaboradores ^[8, 86] com o intuito de explicar a origem e identificar os entes responsáveis pelo comportamento relaxor em materiais ferroelétricos. Essa aproximação está baseada em algumas idéias básicas que são descritas como a segue:

- O modelo admite a interação entre as regiões polares (que podem ser termicamente re-orientadas como proposto por Vugmeister e Rabitz ^[50]) do material em escala infinita (de longo alcance - que é geralmente frustrada pelos CAs, ou de curto alcance);
- O modelo admite a presença de campos elétricos aleatórios (CAs) e estáticos, não correlacionados.

Para o desenvolvimento de suas idéias esses autores propõem uma descrição microscópica para os relaxores que pode ser apresentada sucintamente na forma:

- A temperaturas muito superiores a T_m , os ferroelétricos relaxores apresentam regiões polares embebidas em uma matriz não polar. Essas RPs da heterogeneidade química inerente aos relaxores. A mobilidade do vetor polarização dessas RPs é quem dita o comportamento dielétrico dos relaxores, ou seja, seu comportamento relaxor. A matriz paraelétrica pode ser vista como um arranjo quase regular (1:1Mg/Nb), ordenado, que dá origem às chamadas Regiões Químicas (RQ). Essas RQs são as fontes de CAs estáticos que frustram a interação de longo alcance entre as RPs.

Na verdade, esse modelo prediz o comportamento vítreo para os ferroelétricos relaxores a baixas temperaturas, numa analogia muito próxima ao proposto por Viehland ^[81, 82]. Entretanto, o papel dos campos elétricos aleatórios estáticos é levado em consideração nessa aproximação, uma vez que a existência dos mesmos leva à frustração da interação de longo alcance entre as RPs. Dentro dessa aproximação, o modelo prevê a existência de duas fases possíveis para os

ferroelétricos relaxores. De fato, resfriando-se o material, e se a intensidade dos CAs não for muito grande, o relaxor entra num estado vítreo em T_f , com uma correspondente anomalia nas curvas de resposta dielétrica não linear. Por outro lado, sob a aplicação de um campo elétrico estático no resfriamento, o efeito dos CAs estáticos é frustrado e o material entra num estado ferroelétrico incipiente a temperaturas inferiores a T_f .

Os autores deste modelo argumentam que os ferroelétricos relaxores constituem uma nova família de materiais com características vítreas, com a peculiaridade de que a presença de campos elétricos aleatórios estáticos em sua estrutura exerce grande influência em suas propriedades dielétricas, já que devido a grande quantidade de defeitos e heterogeneidades químicas contribuem para a intensificação desses campos. Sendo assim, eles argumentam que o estado vítreo é muito frágil frente a esses campos aleatórios e, na sua ausência, a anomalia predita em T_f , nas curvas da resposta dielétrica não linear, certamente seria observada.

APÊNDICE C – Problemas Enfrentados para Tornar o Equipamento Elastômetro Acústico Operacional

Para que a obtenção de um espectro de relaxação anelástica em cerâmicas ferroelétricas no equipamento elastômetro acústico se tornasse uma realidade, levou-se aproximadamente 02 (dois) anos da data da chegada deste equipamento ao Grupo de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica. Isto ocorreu devido aos grandes problemas enfrentados para o “completo” entendimento do funcionamento e resolução dos principais problemas deste equipamento. Entre os principais problemas vivenciados podem-se destacar: a ausência completa de manuais de operação e funcionamento, salvo o pequeno e incompleto “*help*” que o software de aquisição de dados possui, a falta de comunicação do fabricante com os compradores, entre outros.

Inicialmente um dos primeiros problemas enfrentados foi a obtenção de um nível de sinal mínimo para que fosse obtida a ressonância da amostra cerâmica. Este foi um dos mais simples problemas enfrentados e rapidamente foi solucionado com a prática do experimentador na montagem da amostra, e também com a evolução dos estudos teóricos realizados.

Assim que foi obtido um nível de sinal de medida em amostras cerâmicas (as primeiras cerâmicas utilizadas foram PZT 53/47 dopado com 1%-p Nb), deparou-se com outro problema, agora de maior magnitude, o controle de temperatura durante o processo de medida, pois o software de aquisição de dados não possui um sistema de “*tunning*” para a obtenção dos valores ótimos do ganho proporcional (P), do termo integral (I) e do ajuste derivativo (D), levando o experimentador a tentar diversas formas de sintonia de PID, até o método de tentativa e erro (diga-se de passagem foi o que apresentou a melhor resposta). Tal procedimento perdurou por aproximadamente 10 (dez) meses.

A Figura C.1 mostra os resultados obtidos para a taxa de aquecimento em medidas de relaxação anelástica em materiais, resultados obtidos com os valores de PID fornecidos com o equipamento. Sem dúvida alguma esta deficiência no controle de aquecimento e resfriamento

do sistema influencia os resultados obtidos nos espectros de relaxação anelástica, principalmente em cerâmicas, pois estes materiais apresentam alta não-homogeneidade térmica.

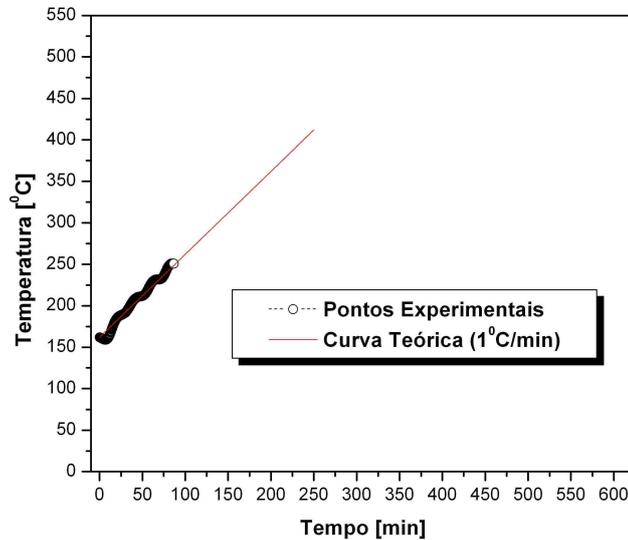


Figura C.1: Controle de temperatura com os valores padrão de PID fornecidos com o equipamento elastômetro de decaimento livre.

Inicialmente, existia grande dificuldade em controlar a temperatura deste 20 °C, pois era muito comum a existência de “overshoot” no controle, fazendo com que a temperatura aumentasse muito rapidamente. Este fato fica evidenciado na Figura C.1, pois o controle do aquecimento somente se inicia após 150 °C.

Após exaustivos testes, encontrou-se um conjunto de valores que otimizaram o controle de temperatura, mas devido a grande inércia térmica do forno resistivo do sistema elastômetro de decaimento livre, chegou-se ao seguinte consenso: inicialmente o controle de temperatura deveria ser semi-automático, com o experimentador limitando através da fonte de corrente o valor máximo da potência enviada ao forno; para temperaturas acima dos 250 °C como a inércia térmica do forno foi superada passaria o controle para o modo automático.

A Figura C.2 apresenta o controle de temperatura nos resultados obtidos para a taxa de aquecimento e resfriamento de 2 °C/min, em medidas relaxação anelástica em materiais, para os valores ótimos de PID obtidos através de testes, onde observa-se que o controle do ciclo de resfriamento da-se até a temperatura de 250 °C, pois o sistema não possui um módulo externo para a realização do resfriamento, sendo que abaixo desta temperatura o sistema opera no modo de resfriamento livre, seguindo a lei de resfriamento de Newton (decaimento exponencial). Convém ressaltar, que este controle do processo de aquecimento e resfriamento somente tornou-se possível no início de 2007.

A Figura C.3 apresenta um dos primeiros espectros de relaxação anelástica em função da

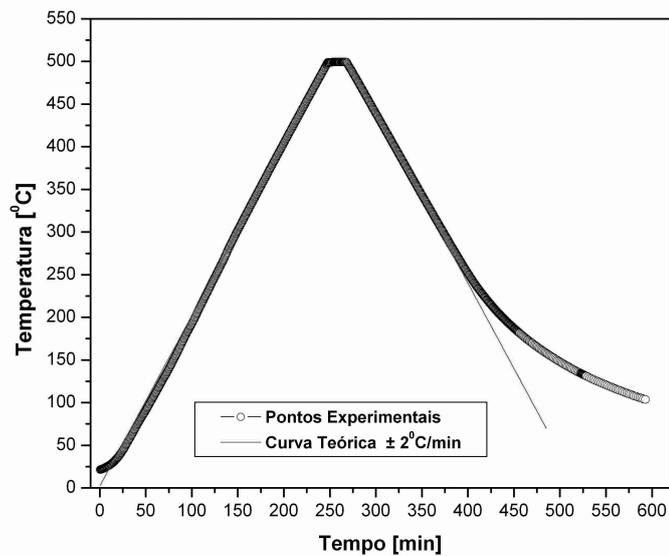


Figura C.2: Controle de temperatura com os valores otimizados de PID.

temperatura obtido para a cerâmica ferroelétrica titanato zirconato de chumbo dopado com nióbio (PZT 53/47 + 1%-p Nb ou somente PZTN 53/47).

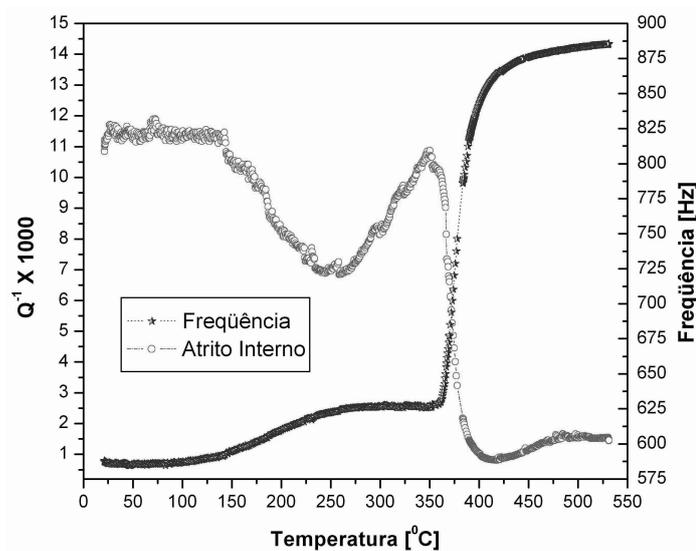


Figura C.3: Espectro de relaxação anelástica (atrito interno e frequência de vibração) em função da temperatura para a amostra de PZTN 53/47, mostrado a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica em torno de 360 °C.

Outro problema enfrentado foi a liberação de impurezas pelo porta-amostra fornecido pelo fabricante, o que levava a perda do nível de sinal de ressonância da amostra, devido a contaminação do eletrodo por uma substância eletricamente isolante. Este problema foi otimizado com a substituição do porta-amostra original por um fabricado sob medida em alumina (Al_2O_3) de alta qualidade.

Após solucionar tais problemas experimentais apresentados pelo sistema elastômetro acús-

tico, iniciou-se o estudo das amostras cerâmicas ferroelétricas, onde foi estudado o efeito de taxa de aquecimento e resfriamento sobre o comportamento do espectro de relaxação anelástica em cerâmicas de PZTN 53/47.

Com o equipamento elastômetro acústico estando operacional, foram confeccionados diversos modelos de porta-amostras que contemplassem a possibilidade de um ajuste mais refinado do paralelismo entre a amostra e o eletrodo de excitação/detecção do equipamento. Sendo observado um aumento do ruído no sinal de ressonância quanto maior fosse a quantidade de partes metálicas adicionadas ao sistema.

Assim, optou-se por um porta-amostra com ajuste de paralelismo entre a amostra e o eletrodo efetuado diretamente no sistema de fixação da amostra, sendo tal ajuste efetuado com auxílio de três parafusos tipo estojo, posicionados da forma mais simétrica possível.

APÊNDICE D – Espectros Experimentais de Relaxação Anelástica em Cerâmicas Ferroelétricas de PZT e PLZT

Apesar dos espectros experimentais de relaxação anelástica em função da temperatura obtidos para cerâmicas ferroelétricas de PZT e PLZT deste trabalho terem sido apresentados na forma de curvas normalizadas, pelo fato de não ter sido possível determinar tais espectros em frequências distintas para a mesma amostra, o intuito deste apêndice é apresentar algumas das curvas originais obtidas (sem normalização).

Além disso, também serão apresentadas curvas para distintas medidas em uma mesma amostra para que se possa contemplar a característica não destrutiva da técnica de espectroscopia mecânica, além da excelente reprodutibilidade dos resultados experimentais obtidos neste trabalho.

A Figura D.1 apresenta os espectros não normalizados de atrito interno em função da temperatura, para diferentes frequências, para a cerâmica de PZT 40/60.

A Figura D.2 ilustra os espectros não normalizados de atrito interno em função da temperatura para a cerâmica de PZT 65/35, em diferentes frequências de vibração.

A Figura D.3 ilustra os espectros não normalizados de atrito interno em função da temperatura para a cerâmica de PLZT 5/65/35, em diferentes frequências de vibração.

Com respeito a reprodutibilidade dos espectros de relaxação anelástica em função da temperatura obtidos neste trabalho, a Figura D.4 apresenta as curvas de atrito interno e frequência de vibração para a cerâmica de PZT 40/60 para três medidas sucessivas, onde observa-se a excelente reprodutibilidade apresentada pelos dados experimentais obtidos.

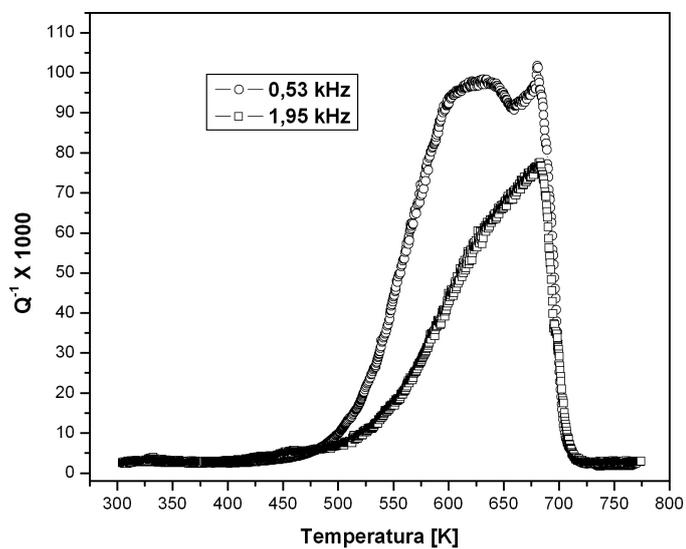


Figura D.1: Espectros não normalizados de atrito interno em função da temperatura para amostras de PZT 40/60, para distintas frequências.

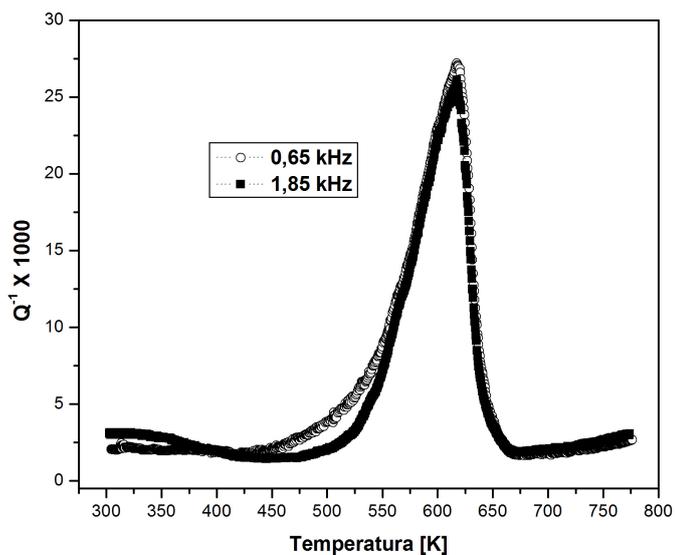


Figura D.2: Espectros não normalizados de atrito interno em função da temperatura para amostras de PZT 65/35, para distintas frequências.

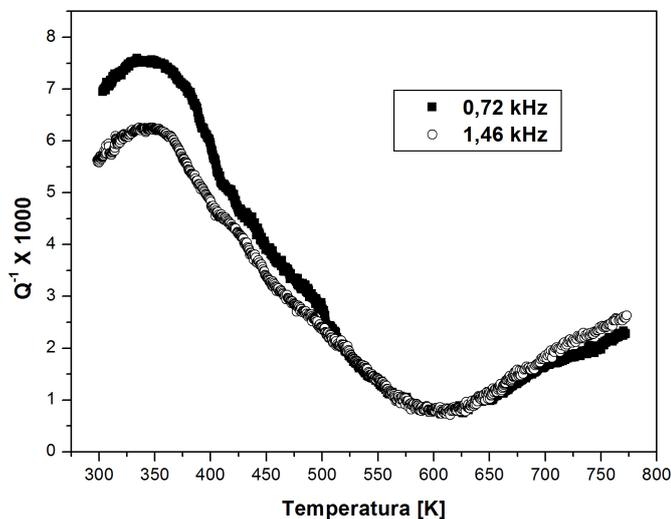


Figura D.3: Espectros não normalizados de atrito interno em função da temperatura para amostras de PLZT 5/65/35, para distintas frequências.

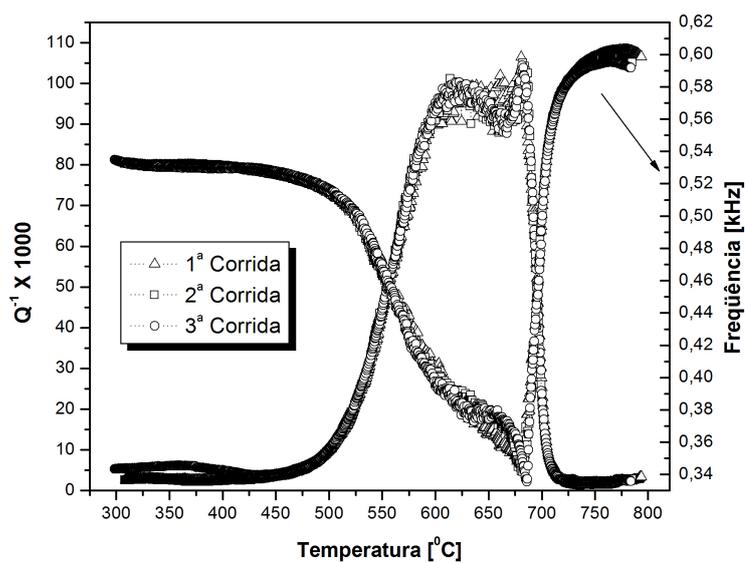


Figura D.4: Espectros de relaxação anelástica em função da temperatura para a cerâmica de PZT 40/60, para três medidas sucessivas efetuadas com a mesma frequência.

Referências

- 1 XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**. Amsterdam: North-Holland, 1991.
- 2 HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **Journal of American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797–818, 1999.
- 3 BHALLA, A.; AINGER, F.; POHANKA, R.; UCHINO, K. **Ferroelectric materials and their applications to sensors**. New York,: George W. Taylor, 1988. (Princeton Resources).
- 4 JAFFE, B.; JÚNIOR, W. C.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971. (Non-Metallic Solids. A Series of Monographs, v. 3).
- 5 LEVINSON, L. M. **Electronic ceramics : properties, devices, and applications**. New York: M. Dekker, 1988. (Electrical engineering and electronics;).
- 6 CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 76, n. 3-4, p. 241–267, 1987.
- 7 WESTPHAL, W.; KLEEMANN, W.; GLINCHUK, M. D. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the “relaxor” ferroelectric $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 6, p. 847–850, 1992. E referências inseridas.
- 8 PIRC, R.; BLINC, R. Spherical random-bond-random-field model of relaxor ferroelectrics. **Physical Review B**, v. 60, n. 19, p. 13470–13478, 1999. E referências inseridas.
- 9 CORDERO, F.; CRACIUN, F.; FRANCO, A.; GALASSI, C. Aging, memory and oxygen vacancies in PLZT. **Ferroelectrics**, v. 353, p. 512–520, 2007.
- 10 CHENG, B.; GABBAY, M.; GIMENEZ, M.; FANTOZZI, G. Mechanical loss and elastic modulus associated with phase transitions in PLZT ceramics. **Journal De Physique IV**, v. 6, n. C8, p. 687–690, 1996.
- 11 WANG, C.; FANG, Q. F.; SHI, Y.; ZHU, Z. G. Internal friction study on oxygen vacancies and domain walls in $Pb(Zr, Ti)O_3$ ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 15, p. 2657–2665, 2001.
- 12 KRAUSE, J. T.; OBRYAN, H. M. Acoustic detection of ferroelectric phase-transitions in PLZT ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 10, p. 497–499, 1972.
- 13 SHABBIR, G.; KO, J. H.; KOJIMA, S.; YIN, Q. R. Acoustic properties of $(Pb_{0.9}La_{0.1})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ relaxor ferroelectric ceramics studied by brillouin scattering. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 26, p. 4696–4698, 2003.
- 14 SASAKI, Y.; YOKOSUKA, M.; OCHIAI, T. Elastic properties of rhombohedral PLZT ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 28, n. Supplement 28-2, p. 139–142, 1989.

- 15 YUSHIN, N. K.; GULYAMOV, G.; MAMATKULOV, N.; MUKHTAROV, N. Observation of diffuse phase-transition in the (Pb,La) (Zr,Ti)O₃ - ceramics by acoustic methods. **Soviet Physics-Tech Physics Letters**, v. 14, n. 14, p. 555–, 1988.
- 16 BOURIM, E. M.; TANAKA, H.; GABBAY, M.; FANTOZZI, G.; CHENG, B. L. Domain wall motion effect on the anelastic behavior in lead zirconate titanate piezoelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 10, p. 6662–6669, 2002.
- 17 CHEN, X. B.; LI, C. H.; DING, Y.; ZHANG, Z. F.; SHEN, H. M.; ZHU, J. S.; WANG, Y. N. Dielectric relaxation and internal friction related to the mobility of domain wall in PZT ferroelectrics. **Physica Status Solidi a-Applied Research**, v. 179, n. 2, p. 455–461, 2000.
- 18 CORDERO, F.; CORTI, M.; CRACIUN, F.; GALASSI, C.; PIAZZA, D.; TABAK, F. Polar and nonpolar atomic motions in the relaxor ferroelectric $Pb_{1-3x/2}La_xZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ from dielectric, anelastic, and NMR relaxation. **Physical Review B**, v. 71, n. 9, p. 094112, 2005.
- 19 CORDERO, F.; CRACIUN, F.; FRANCO, A.; GALASSI, C. High-temperature memory in (Pb/La)(Zr/Ti)O₃ as intrinsic of the relaxor state rather than due to defect relaxation. **Physical Review B**, v. 74, n. 2, p. –, 2006.
- 20 CORDERO, F.; FRANCO, A.; CALDERONE, V. R.; NANNI, P.; BUSCAGLIA, V. Anelastic spectroscopy for studying O vacancies in perovskites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 14, p. 2923–2929, 2006.
- 21 FRAYSSIGNES, H.; GABBAY, M.; FANTOZZI, G.; PORCH, N. J.; CHENG, B. L.; BUTTON, T. W. Internal friction in hard and soft PZT-based ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 10-11, p. 2989–2994, 2004.
- 22 POSTNIKOV, V. S.; PAVLOV, V. S.; GRIDNEV, S. A.; TURKOV, S. K. Interaction between 90 degrees domain walls and point defects of crystal lattice in ferroelectric ceramics. **Soviet Physics Solid State**, v. 10, n. 6, p. 1267–, 1968.
- 23 VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. **Physical Review**, v. 17, n. 4, p. 475–481, 1921.
- 24 JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectrics crystals**. New York: Dover Publications, 1993.
- 25 LARSEN, P. K.; CUPPENS, R.; SPIERINGS, G. A. C. M. Ferroelectric memories. **Ferroelectrics**, v. 128, n. 1-4, p. 265–292, 1992.
- 26 UCHINO, K. **Ferroelectric evices**. New York: Marcel Dekker, 2000.
- 27 WAINER, E.; SALOMON, A. N. **Titanium Alloy Manufacturing Company Elect. Rep.**, v. 8, 1942.
- 28 WU, L.; WEI, C. C.; WU, T. S.; TENG, C. C. Dielectric properties of modified PZT ceramics. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 16, n. 14, p. 2803–2812, 1983.
- 29 WU, L.; WEI, C. C.; WU, T. S.; LIU, H. C. Piezoelectric properties of modified PZT ceramics. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 16, n. 14, p. 2813–2821, 1983.
- 30 WU, L.; WEI, C. C.; WU, T. S.; LIU, H. C. The dc resistivity of modified PZT ceramics. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 16, n. 14, p. 2823–2832, 1983.

- 31 TAKAHASHI, S. Effects of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics. **Ferroelectrics**, v. 41, p. 143–156, 1982.
- 32 HAERTLING, G. H.; LAND, C. E. Hot-pressed $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ ferroelectric ceramics for electrooptic applications. **Journal of American Ceramic Society**, v. 54, n. 1, p. 1–11, 1971.
- 33 HARDTL, K.; HENNINGS, H. Distribution of A-site and B-site vacancies in $(Pb, La)(Ti, Zr)O_3$ ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 55, n. 5, p. 230–231, 1972.
- 34 CAMERUCCI, M. A.; CAVALIERI, A. L. Process parameters in attrition milling of cordierite powders. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 6, n. 2, p. 115–121, 1998.
- 35 SMOLENKII, G. A.; BOKOV, V. A.; ISUPOV, V. A.; KRAINIK, N. N.; PASYNKOV, R. E.; SOKOLOV, A. I. **Ferroelectric materials and related materials**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1984.
- 36 BAR-CHAIM, N.; BRUNSTEIN, M.; GRUNBERG, J.; SEIDMAN, A. Electric field dependence of the dielectric constant of PZT ferroelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 6, p. 2398–2405, 1974.
- 37 UCHIDA, N.; IKEDA, T. Temperature and bias characteristics of $Pb(Zr - Ti)O_3$ families ceramics. **Japanese Journal of applied physics**, v. 4, n. 11, p. 867–880, 1965.
- 38 MENDIOLA, J.; PARDO, L. A XRD study of 90° domains in tetragonal PLZT uncer poling. **Ferroelectrics**, v. 54, n. 1, p. 199–202, 1984.
- 39 LENTE, M. H. **Caracterização de reorientação de domínios ferroelétricos em cerâmicas à base de PZT**. Mestrado em Física — Universidade Federal de São Carlos, 1997.
- 40 YAKUNIN, S. I.; SHAKMANOV, V. V.; SPIVAK, G. V.; VASIL'EVA, N. V. Microstructure of domains and domain wall in single-crystal films of barium titanate. **Soviet Physics Solid State**, v. 14, n. 2, p. 310–313, 1972.
- 41 DEVONSHIRE, A. F. Theory of ferroelectrics. **Advanced in physics**, v. 3, n. 10, p. 85–130, 1954.
- 42 DEVONSHIRE, A. F. Theory of barium titanate. **Philosophical Magazine**, v. 40, p. 1040–1063, 1949.
- 43 DEVONSHIRE, A. F. Theory of barium titanate - part ii. **Philosophical Magazine**, v. 42, p. 1065–1089, 1951.
- 44 SANTOS, I. A. dos. **Comportamento relaxor e transição de fase difusa em ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze**. Doutorado em Ciências — Universidade Federal de São Carlos, 2001.
- 45 FIELDING, J. T. **Field-induced piezoelectric materials for high-frequency transducer applications**. Tese de Doutorado — Pennsylvania State University, 1993.

- 46 SMOLENSKI, G. A. Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition. **Journal of the Physical Society of Japan Suppl.**, v. 28, p. 26–37, 1970.
- 47 LEVSTIK, A.; KUTNJAK, Z.; FILIPIC, C.; PIRC, R. R. Glassy freezing in relaxor ferroelectric lead magnesium niobate. **Physical Review B**, v. 57, n. 18, p. 11204–11211, 1998.
- 48 COLLA, E. V.; KOROLEVA, E. Y.; OKUNEVA, M. N.; VAKHRUSHEV, S. B. Long-time relaxation of the dielectric response in lead magnoniobate. **Physical Review Letters**, v. 74, n. 9, p. 1681–1684, 1995.
- 49 SOMMER, R.; YUSHIN, N. K.; KLINK, J. J. van der. Polar metastability and an electric-field-induced phase transition in the disordered perovskite $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. **Physical Review B**, v. 48, n. 18, p. 13230–13237, 1993.
- 50 VUGMEISTER, B. E.; RABITZ, H. Dynamics of interacting clusters and dielectric response in relaxor ferroelectrics. **Physical Review B**, v. 57, n. 13, p. 7581–7585, 1998.
- 51 CASTELLANO, C.; CORDERO, F.; CANTELLI, R.; FERRETI, M. Anelastic spectroscopy as a selective probe to reveal and characterize spurious phases in solid compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 13, p. 7206–7209, 2002.
- 52 SCHALLER, R.; FANTOZZI, G.; GREMAUD, G. **Mechanical spectroscopy Q^{-1} 2001: with applications to materials science**. Uetikon-Zuerich, Switzerland ; Enfield, NH: Trans Tech Publications Ltd., 2001. (Materials science forum).
- 53 NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. **Anelastic relaxation in crystalline solids**. New York and London: Academic Press, 1972. (Materials Science and Technology).
- 54 FAST, J. D. **Gases in metals**. London: MacMillan Press, 1976.
- 55 REHWALD, W. The study of structural phase transitions by means of ultrasonic experiments. **Advanced in physics**, v. 22, n. 6, p. 721–755, 1971.
- 56 CULLIT, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Reading: Addison-Wesley, 1967. (Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials).
- 57 CALLISTER Jr, W. **Materials science and engineering: an introduction**. 3. ed. New York: John Wiley, 1991.
- 58 PINHEIRO, J. M. V.; MASCARENHAS, Y. P. Dois programas computacionais úteis em difratometria de raios-x por amostras policristalinas. In: **Anais de 37^a Reunião Anual da SBPC**. Belo Horizonte - MG: [s.n.], 1985. p. 294–294.
- 59 GELFUSO, M. V. **Sinterização a baixas temperaturas de cerâmicas ferroelétricas de perovskitas a base de chumbo**. Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais — Universidade Federal de São Carlos, 1998.
- 60 TECHNOLOGIES, V. **Catálogo do equipamento elastômetro de decaimento livre**. [S.l.], 1999.
- 61 VERNON, E. V. Apparatus for the determination of the dynamic elastic moduli at low strain. **Journal of Scientific Strumentation**, v. 35, p. 28–29, 1958.

- 62 PURSEY, H.; PYATT, E. C. An improved method of measuring dynamic elastic constants, using electrostatic drive and frequency-modulation detection. **Journal of Scientific Instrumentation**, v. 31, p. 248–250, 1956.
- 63 HARLOW, R. G.; HILTON, T.; RIDER, J. G. A frequency modulation technique for the measurement of internal friction. **Journal of Scientific Instrumentation**, v. 39, p. 598–599, 1962.
- 64 ASTM: Standard test methods for determining average grain size. [S.l.], 1995. ASTM E 112 -95.
- 65 KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 3. ed. New York: John Wiley, 1966.
- 66 VON HIPPEL, A. R. **Dielectric materials and applications**. [Cambridge] New York: published jointly by the Technology Press of M.I.T. and Wiley, 1954. (Technology Press books in science and engineering).
- 67 KIRILOV, V. V.; ISUPOV, V. A. Relaxation polarization of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) - a ferroelectric with a diffused phase transition. **Ferroelectrics**, v. 5, n. 2, p. 3–9, 1973.
- 68 SMOLENSKII, G. A.; AGRANOVSKAYA, A. I. Dielectric polarization of a number of complex compounds. **Soviet Physics-Solid State**, v. 1, n. 10, p. 1429–1437, 1960.
- 69 SANTOS, I. A. dos; EIRAS, J. A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, n. 50, p. 11733–11740, 2001.
- 70 SLONCZEWSKI, J.; THOMAS, H. Interaction of elastic strain with structural transition of strontium titanate. **Physical Review B**, v. 1, n. 9, p. 3599–3608, 1970.
- 71 CALLEN, H. B. **Thermodynamics: and an introduction to thermostatistics**. 2. ed. New York: John Wiley, 1985.
- 72 HUANG, K. **Statistical mechanics**. 2. ed. New York: John Wiley, 1987.
- 73 SALINAS, S. R. A. **Introdução a física estatística**. São Paulo: EDUSP, 1999.
- 74 LANDAU, L. D.; LIFCHITZ, E. M. **Statistical physics**. 3. ed. Oxford: Pergamon Press, 1980.
- 75 NAKANISHI, N. Elastic constants as they relate to lattice properties and martensite formation. **Progress in Materials Science**, v. 24, p. 143–265, 1980.
- 76 JAMIESON, P. B.; ABRAHAMS, S. C.; BERNSTEINET, J. L. Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures: I. Barium strontium niobate $Ba_{0.27}Sr_{0.75}Nb_2O_{5.78}$. **Journal of Chemical Physics**, v. 48, n. 11, p. 5048–5057, 1968.
- 77 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.
- 78 SETTER, N.; CROSS, L. E. The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 8, p. 4356–4361, 1980.

- 79 CHEN, J.; CHAN, H. M.; HARMER, M. P. Ordering structure and dielectric properties of undoped and *La/Na*-doped $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. **Journal of American Ceramic Society**, v. 72, n. 4, p. 593–598, 1989.
- 80 BURNS, G.; DACOL, F. Soft phonons in a ferroelectric polarization glass system. **Solid State Communications**, v. 58, n. 9, p. 567–571, 1986.
- 81 VIEHLAND, D.; JANG, S. J.; CROSS, L. E.; WUTTIG, M. Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics. **Physical Review B**, v. 46, n. 13, p. 8003–8003, 1992.
- 82 VIEHLAND, D.; JANG, S. J.; CROSS, L. E. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n. 6, p. 2916–2921, 1990.
- 83 BINDER, K.; YOUNG, A. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. **Review of Modern Physics**, v. 58, n. 4, p. 801–976, 1986.
- 84 TAGANTSEV, A. K.; GLAZOUNOV, A. E. Mechanism of polarization response in the ergodic phase of a relaxor ferroelectric. **Physical Review B**, v. 57, n. 13, p. 18–21, 1998.
- 85 TAGANTSEV, A. K.; GLAZOUNOV, A. E. Mechanism of polarization response and dielectric non-linearity of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ relaxor ferroelectric. **Phase Transitions**, v. 65, n. 1-4, p. 117–139, 1998.
- 86 PIRC, R.; BLINC, R.; BOBNAR, V. Dynamics of relaxor ferroelectrics. **Physical Review B**, v. 63, n. 5, p. 054203/1–054203/9, 2001.