

Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Física

**Síntese e Caracterização de  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$**

Jaldair Araújo e Nóbrega

São Carlos

2015

**Jaldair Araújo e Nóbrega**

**Síntese e Caracterização de  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$**

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.

**Orientador:**

Prof. Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues

São Carlos

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N754s Nóbrega, Jaldair Araújo e  
Síntese e Caracterização de  $Mg_xPb(1-x)TiO_3$  / Jaldair  
Araújo e Nóbrega. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
106 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2015.

1. Cerâmicas ferroelétricas. 2. Síntese. 3. Raman.  
4. Transição de fase. I. Título.



---

Folha de Aprovação

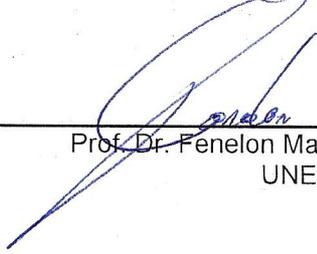
---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Jaíldair Araújo e Nóbrega, realizada em 14/08/2015:



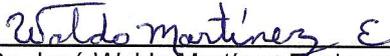
---

Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues  
UFSCar



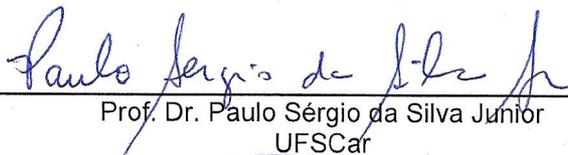
---

Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes  
UNESP



---

Prof. Dr. José Waldo Martínez Espinosa  
UFG



---

Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Junior  
UFSCar



---

Prof. Dr. Michel Venet Zambrano  
UFSCar

Dedico este trabalho a minha Família.

## **Agradecimentos**

Inicialmente, gostaria de agradecer ao Professor Ariano pela dedicação, apoio e paciência. Sempre que precisei, mesmo nos momentos mais difíceis e nos horários mais inconvenientes, esteve ao meu lado, aconselhando-me e auxiliando-me.

Ao professor colaborador Paulo Sergio Pizani, por sua ajuda no desenvolvimento do trabalho e por abrir o laboratório de síntese para preparação de amostras.

Aos professores colaboradores Paulo Sergio da Silva Junior e Michel Venet Zambrano pelo ajuda nas medidas elétricas.

A toda minha família, em especial à minha mãe Graça, ao meu pai Jaltair, à minha irmã Jaldênia, aos meus irmãos Jalmair e Jalteir, a minha Tia Jaltanize, e Gilvan que mesmo longe, de alguma forma sempre estiveram perto acreditando nesse sonho junto comigo.

Aos amigos da vida, Vivaldo e Sarah, Leonilson(k) e Nana, Driele e Fabiano, Renilton e Ana Paula, Vanesa Gordo e Daniel, Chico e Morgana, Maycon e Tati, JulioCesar, Içamira, Drê Dias, Raphael(fortes), Miguel, Leonardo(Zagaya), Rodrigo, Kennedy, Cecília, Rebeca(princesa), Cibele, Sergio, Giovanni, Ana Paula, Miguel, João, Jhonny, Lili, Ana Moura, Anibal, Mariama, Renata, Cabral, Márcio Daldin, Hugo, Danusa, Daniel Cesar, Helder, Leonelio, Ricky, Pedro, Terezinha, Renata, Miagui, Otavio, Paulo, Andreza, Bela, Nicolau e a todos os colegas do Departamento de Física da UFSCar pelos conselhos e ajuda durante essa jornada. Aos professores Gilmar, Yara, Victor, Picinin, Waldir, Fabio Ferri, Márcio Peron, Chiquito, Monsanto e Cesar pelos conselhos.

A todos, meu muito obrigado!

“No meu entender o ser humano tem  
duas saídas para enfrentar o trágico  
da existência : o sonho e o riso.”

**Ariano Suassuna** (1927-2014)  
*Dramaturgo e poeta brasileiro*

## Resumo

Neste trabalho foram investigados os efeitos estruturais, ópticos e elétricos do sistema cerâmico  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  produzido por mecano-síntese. O método de fabricação de reação de estado sólido mostrou-se uma alternativa eficiente de fabricação do material. Utilizando-se de técnicas de espectroscopia Raman, foram observados os efeitos da pressão, de 0 a 14 GPa, e temperatura, de 10 a 723 K, para as amostras com  $x$  variando de 0,2 a 1,0. Também foram usadas técnicas complementares de caracterização entre elas a Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Absorção Óptica e de Espectroscopia de Impedância Elétrica. A técnica de DRX possibilitou o estudo da alteração estrutural relacionada ao aumento das concentrações de Mg. As análises Raman permitiram o estudo dos modos vibracionais, em especial o modo transversal óptico E(1TO) de mais baixa frequência, a fim de caracterizar a transição de fase, da fase tetragonal ferroelétrica para a cúbica paraelétrica. A partir desses resultados foi possível construir um diagrama de fase relativo à concentração de Mg, com a temperatura e pressão hidrostática, obtendo-se temperatura crítica ( $T_c$ ) e pressão crítica ( $P_c$ ) nas quais ocorrem transição de fase para cada amostra. Foram realizadas medidas de permissividades dielétricas para cada material, por meio das quais foi possível a comparação dos efeitos das proporções Mg na alteração dos valores dessas propriedades. Por fim, foi realizado um estudo de absorção óptica em função da concentração de Mg, onde mostrou-se que há alteração do *gap* relacionada ao aumento da concentração de Mg. Os valores mais baixos, 2,86 e 2,9 eV correspondem a amostras com concentração de 0,4 e 0,2, respectivamente. Assim, do ponto de vista tecnológico, as características encontradas mostram-se úteis para dispositivos que operam na região das micro-ondas.

**Palavras-Chave:** Cerâmicas Ferroelétricas, Síntese, Raman, Transição de Fase.

## Abstract

We report the investigation of structural, optical and electrical properties of the  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  ceramic system produced by mechanosynthesis. The solid state reaction manufacturing method has been proved to be an efficient alternative to manufacture this type of material. By using Raman spectroscopy techniques it was possible observe the effects induced by pressure, from 0 up to 14 GPa, and by temperature from 10 up to 723 K for the samples with  $x$  ranging from 0.2 to 1.0. Complementary characterization techniques were also used, including X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Optical Absorption Spectroscopy and Electrical Impedance. XRD enabled the study of structural changes related to the increase in Mg concentrations. Raman analysis allowed the study of vibrational modes, in particular the transversely optical mode  $E(1\text{TO})$  of lower frequency in order to characterize the phase transition from tetragonal-ferroelectric to cubic-paraelectric phases. From these results it was possible to construct a phase diagram that relates Mg concentration, temperature and hydrostatic pressure, yielding determine critical temperature ( $T_c$ ) and critical pressure ( $P_c$ ) in which phase transition occurs for each sample. Permittivity dielectric measurements were performed for each material, through which it was possible to compare the effects of Mg ratios in the modification of the values of these properties. Finally, a study of optical absorption as a function of Mg concentration was conducted, evidencing changes in gap energies related to the increase of Mg incorporation. The lowest values, 2.86 and 2.9 eV correspond to samples with concentrations of 0.4 and 0.2, respectively. Thus, from a technological point of view, these characteristics are interesting for applications in devices operating in the microwave region.

**Keywords:** Ferroelectric ceramics, synthesis, Raman, phase transition.

## Lista de Ilustrações

Figura 1: Diagramas de energia para o processo de espalhamento Raman de primeira ordem. ....	19
Figura 2: Curva Lorentziana referente ao espectro Raman com sua largura a meia altura e frequência do pico. ....	22
Figura 3: Largura a meia altura $\Gamma$ ( $cm^{-1}$ ) do modo óptico do silício em função da temperatura. ....	23
Figura 4: Posição central da linha $\Delta\omega$ ( $cm^{-1}$ ) do modo óptico do silício em função da temperatura. ....	23
Figura 5: Relação entre centro de simetria e propriedades dos materiais, com destaque a subclasse dos ferroelétricos. ....	26
Figura 6: Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica. ....	27
Figura 7: A estrutura da perovskita $ABO_3$ com (a) Célula unitária de uma estrutura tipo perovskita e (b) Estrutura perovskita, vista a partir dos grupos octaédricos. ....	29
Figura 8: Estrutura perovskita do $PbTiO_3$ . ....	31
Figura 9: Representação da estrutura romboedral do $MgTiO_3$ . ....	32
Figura 10: Esquema do moinho de vibração usado neste trabalho. ....	36
Figura 11: Temperatura de calcinação das amostras de $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	37
Figura 12: Temperatura de sinterização das amostras de $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	38
Figura 13: Etapas da pesquisa. ....	39
Figura 14: Esquema do difratômetro. ....	40
Figura 15: Esquema da difração de raios X pela lei de Bragg. ....	41
Figura 16: Representação do aparato experimental de espectroscopia Raman usado neste trabalho. ....	42
Figura 17: Criostato adaptado para medidas Micro-Raman. ....	43
Figura 18: Forno para microscópio TS1500. ....	44
Figura 19: A Célula de bigorna de diamante (DAC) de alta pressão. ....	45
Figura 20: Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamantes (DAC) utilizada como célula de pressão. ....	46
Figura 21: Aparato experimental de espectroscopia de impedância elétrica. ....	48
Figura 22: DRX das amostras $PbTiO_3$ , $MgTiO_3$ e $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ calcinadas. ....	50

Figura 23: Razão entre os parâmetros de rede $c$ e $a$ das amostras calcinadas. ....	52
Figura 24: Parâmetros de rede e fator de tolerância do $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	53
Figura 25: DRX das amostras $PbTiO_3$ , $MgTiO_3$ e $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ sinterizadas medidas a temperatura de 300 K. ....	54
Figura 26: Gráfico comparativo da densidade para cada %Mg determinada por DRX (determinada pelo método de Arquimedes). ....	55
Figura 27: Gráfico da densidade relativa para cada %Mg.....	56
Figura 28: Micrografia MEV das amostras .....	57
Figura 29: Modos vibracionais do PT puro na fase tetragonal à temperatura ambiente, calcinado a 650° C.....	60
Figura 30: Espectro Raman do $MgTiO_3$ na fase romboedral à temperatura ambiente, de uma amostra calcinada a 1100° C.....	61
Figura 31: Espectro Raman das amostras $PbTiO_3$ , $MgTiO_3$ e $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ à temperatura de 300 K.....	63
Figura 32: Frequência do “Soft Mode” E(1TO) em função da concentração de Magnésio, a temperatura ambiente (300 K).....	64
Figura 33: Comparação da razão $c/a$ com o “Soft Mode” das amostras $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ .....	65
Figura 34: Espectroscopia Raman do $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ para várias temperaturas. ....	66
Figura 35: Número de onda dos modos vibracionais em função da temperatura nas amostras de $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , na região de número de onda de $17\text{ cm}^{-1}$ a $375\text{ cm}^{-1}$ .....	68
Figura 36: Número de onda em função da temperatura nas amostras de $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ na região de número de onda de $375\text{ cm}^{-1}$ a $800\text{ cm}^{-1}$ .....	69
Figura 37: Espectro Raman na região do modo E(1TO) de 10 até 773 K das amostras $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	70
Figura 38: Estimativa de temperatura de transição de fase para as amostras $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . 71	
Figura 39: Diagrama de fase tridimensional da temperatura para o $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	72
Figura 40: Espectros de referência da luminescência do rubi com a máxima pressão atingida para cada material à temperatura ambiente (300 K).....	74
Figura 41: Resultados experimentais dos espectros Raman em relação à pressão no $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	75
Figura 42: Resultados experimentais dos modos vibracionais Raman em relação à pressão no $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ na região de $15\text{cm}^{-1}$ a $335\text{cm}^{-1}$ .....	76

Figura 43: Resultados experimentais dos modos vibracionais Raman em relação à pressão no $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ na região de $335cm^{-1}$ a $800cm^{-1}$ .....	77
Figura 44: Espectro Raman na região do modo E(1TO) das amostras $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ para diversas pressões. ....	79
Figura 45: Estimativa da Pressão de Transição de Fase para as amostras $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	80
Figura 46: Ajuste linear de $\omega_{SM}2x P$ (GPa) para (a) $PbTiO_3$ , e o ajuste linear $\omega_{SM} x P$ (GPa) para: (b) $Mg_{0,2}Pb_{0,8}TiO_3$ , (c) $Mg_{0,4}Pb_{0,6}TiO_3$ , (d) $Mg_{0,6}Pb_{0,4}TiO_3$ , (e) $Mg_{0,8}Pb_{0,2}TiO_3$ e (f) Pressão de transição de Fase do $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	81
Figura 47: Diagrama de fase tridimensional da pressão para o $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	82
Figura 48: Diagrama de fase da Pressão x Temperatura para o $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	83
Figura 49: Constante dielétrica para varias frequência das amostras $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	84
Figura 50: Estudo de transmitância das amostras $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	86
Figura 51: <i>Gap</i> de energia do $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ .....	87

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Óxidos utilizados para a preparação de amostras .....	35
Tabela 2: Amostras com as diferentes proporções de Chumbo e Magnésio. ....	37
Tabela 3: Temperatura e tempo de sinterização. ....	39
Tabela 4: Parâmetros das amostras à temperatura ambiente. ....	51
Tabela 5: Tamanho médio de grão obtido pelo MEV, para todas as composições. ....	58
Tabela 6: Estimativa da temperatura de transição de fase ferroelétrica das amostras $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	71
Tabela 7: Estimativa da pressão de transição de fase ferroelétrica das amostras $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . ....	80

## Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	16
2.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	16
2.1.1	MODIFICAÇÕES DO ESPECTRO RAMAN EM VIRTUDE DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA .....	20
2.1.2	ESTUDO RAMAN DE ALTAS PRESSÕES .....	24
2.2	FERROELETRICIDADE E OUTRAS PROPRIEDADES DO TITANATO DE CHUMBO E DO TITANATO DE MAGNÉSIO .....	26
2.2.1	FERROELETRICIDADE .....	26
2.2.2	A ESTRUTURA PEROVSKITA.....	28
2.2.3	PROPRIEDADES DO TITANATO DE CHUMBO .....	30
2.2.4	PROPRIEDADES DO TITANATO DE MAGNÉSIO .....	32
2.3	A TEORIA DO “SOFT MODE” .....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1	SÍNTESE .....	35
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	40
3.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	42
3.3.1	MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA .....	43
3.3.2	MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN COM VARIAÇÃO DE PRESSÃO ...	45
3.4	CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA .....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
4.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	49
4.1.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	49
4.1.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	56

4.1.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	59
4.1.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN: MEDIDAS COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.....	65
4.1.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN: MEDIDAS COM VARIAÇÃO DE PRESSÃO .....	73
4.2	PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	83
4.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	85
5	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	88
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	91
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	92
	ANEXOS.....	98
	ANEXO A – DETALHAMENTO DA FIGURA 41 .....	99
	ANEXO B – DETALHAMENTO DA FIGURA 44 .....	103

# 1 INTRODUÇÃO

---

O estudo de novos materiais busca compreender as relações entre as propriedades dos materiais, sua razão custo-benefício, suas estruturas e microestruturas, suas composições e a forma com a qual os materiais são obtidos. Algumas das propriedades dos sólidos dependem da estrutura cristalina do material. Existe um grande número de estruturas cristalinas diferentes. Estas variam desde estruturas relativamente simples, como ocorre para os metais, até estruturas excessivamente complexas, como as que são mostradas por alguns materiais cerâmicos e poliméricos [1]. Uma estrutura cristalina muito estudada é a perovskita por apresentar propriedades ferroelétricas e interessantes transições de fases estruturais [2, 3].

Materiais cerâmicos ferroelétricos compõem a base de diversos dispositivos, os quais abrangem desde capacitores de alta constante dielétrica, até transdutores e atuadores piezoelétricos, ultrassom e filmes utilizados em circuitos integrados [4]. Assim, o estudo de obtenção e caracterização de um material cerâmico ferroelétrico se mostra oportuno, uma vez que este está relacionado a uma ampla gama de aplicações.

Para este trabalho, escolheu-se o  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , o qual possui como compostos de base o  $PbTiO_3$  e o  $MgTiO_3$ . O  $PbTiO_3$  é um composto ferroelétrico que possui uma transição de fase de temperatura em torno de 763 K e de pressão em torno de 12 GPa, propriedade dielétrica dependente da frequência e com aplicações em capacitores, termistores e componentes optoeletrônicas [4]. O  $MgTiO_3$  é um composto que possui uma transição de fase de temperatura acima de 1000 K e de pressão acima de 16 GPa, com baixa perda das propriedades dielétrica e possui alta estabilidade térmica em altas frequências, como ocorre em ressonadores cerâmicos [5].

O sistema  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , é uma solução sólida que pode ter aplicações relacionadas à possibilidade de variação nas propriedades dielétricas e ópticas dependendo da concentração de Mg. Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver um material que possa combinar

propriedades e aplicações tecnológicas do  $\text{PbTiO}_3$  e do  $\text{MgTiO}_3$  numa única solução sólida, além de estudar as propriedades estruturais, ferroelétricas e ópticas do material obtido.

Partindo-se do objetivo geral, podem se derivar quatro objetivos específicos para este trabalho:

- a) Obtenção do  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  por reação de estado sólido, produzindo-se amostras com diferentes concentrações de Mg.
- b) Caracterização da solução obtida pela técnica de espectroscopia Raman, de modo que se identifiquem as transições de fase a partir do estudo de seus modos vibracionais.
- c) Realização de caracterizações complementares da solução obtidas por técnicas de Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Absorção Óptica e Espectroscopia de Impedância Elétrica.
- d) Análise dos resultados obtidos e elaboração de um Diagrama de Fase Pressão-Temperatura para diferentes concentrações de Mg.

Nesse contexto, uma das contribuições deste trabalho se dá por meio da análise de como a incorporação de Mg no sistema  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  altera, além de sua estrutura cristalina, suas propriedades dielétricas e ópticas, frente à importância de se controlar propriedades dielétricas e ópticas a partir de dopagens [6]. No caso desta pesquisa, constatam-se alterações na estrutura cristalina, ocasionando variação da temperatura de transição de fase e a pressão de transição de fase, a constante dielétrica e o *gap* de energia.

Outra contribuição se dá por meio do estudo da obtenção de um novo material cerâmico, o  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ , por meio de mecano-síntese, que se mostra oportuno uma vez que se relaciona à possibilidade de otimização de sua produção. Além de potenciais reduções de custos relacionadas ao pequeno número de etapas de processamento necessárias, benefícios adicionais da mecano-síntese são atingidos devido à possibilidade de produção de grandes volumes, sendo esta uma tendência para produção comercial de materiais a baixo custo [7]. Assim, o método de obtenção proposto permitirá a fabricação de um material com grande possibilidade de aplicação industrial, a custos relativamente baixos.

Com relação aos materiais ferroelétricos, a espectroscopia Raman é uma técnica bastante pertinente para caracterização, pois é possível acompanhar e identificar o comportamento do “*Soft Mode*”, cuja frequência tende a zero com a proximidade da transição

de fase ferroelétrica – paraelétrica no caso de materiais baseados em titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ) [8].

Assim, é uma técnica aplicável a uma vasta gama de materiais como cerâmicas ferroelétricas, semicondutores, vidros, líquidos, gases. Uma técnica que complementa os estudos Raman é a Difração de raios-X(DRX), onde é utilizada para a identificação e o estudo estrutural dos materiais.

Nesse sentido, a análise dos resultados obtidos com os estudos de caracterização, permite a criação de um diagrama de fases para o sistema  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ . Os diagramas de fases são de extrema importância, uma vez que estes tornam explícitas as correlações entre a microestrutura e as propriedades de um material, facilitando, assim, a análise de suas possíveis aplicações [1]. Como a ferroeletricidade depende da temperatura de um material [3], um diagrama de fase que avalie as alterações do material relacionadas à temperatura, permite melhor compreensão de suas propriedades ferroelétricas. Dessa forma, a correlação entre as propriedades estruturais, ferroelétricas e ópticas permite a avaliação e sugestão de aplicações tecnológicas do material cerâmico.

Com relação à organização deste trabalho, o capítulo 2 apresenta uma breve revisão dos conceitos físicos nos quais a espectroscopia Raman com a temperatura e pressão é baseada. Também, pode ser encontrada uma breve descrição do fenômeno da ferroeletricidade, da estrutura perovskita e das principais características dos materiais  $\text{MgTiO}_3$  e  $\text{PbTiO}_3$ .

No capítulo 3 são apresentados os métodos de calcinação e sinterização dos pós-cerâmicos e suas caracterizações. São mostradas as características do moinho de alta energia onde foram produzidas as amostras, e as técnicas experimentais utilizadas para o estudo dos materiais, ou seja, difração de raio-X (DRX), espectroscopia Raman em função da temperatura e da pressão e Espectroscopia de Impedância Elétrica.

O capítulo 4 apresenta a discussão dos principais resultados experimentais do trabalho. Na sequência, são apresentadas as conclusões obtidas e as considerações finais deste trabalho, assim como algumas sugestões para futuros trabalhos.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---

Neste capítulo, são apresentados os aspectos teóricos que fundamentaram este trabalho, os quais abrangem uma breve revisão teórica em três vertentes: espectroscopia Raman, ferroeletricidade e outras propriedades do titanato de chumbo e do titanato de magnésio, bem como a teoria do “*Soft Mode*”.

### 2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O termo radiação refere-se a ondas eletromagnéticas clássicas, caracterizadas nomeadamente por sua frequência ou quantidades físicas relacionadas [9]. Várias técnicas utilizam-se da radiação de forma que sejam obtidas informações a respeito da estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas [10]. Uma dessas técnicas é a espectroscopia óptica, a qual estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, com o objetivo de determinar características de átomos ou moléculas [10].

No caso de moléculas, a separação dos movimentos dos elétrons em relação aos núcleos, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, resulta principalmente da grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons [10]. Dessa forma, como o movimento dos elétrons é mais rápido, considera-se que a posição dos núcleos é fixa durante as transições eletrônicas [9, 10].

Quando um feixe de luz monocromático incide sobre um cristal, os elétrons de suas nuvens eletrônicas deslocam-se em relação aos íons dos sítios da rede, como resultado deste deslocamento é produzido um momento de dipolo oscilante induzido, o qual atua como emissor de radiação [10]. O espalhamento da luz pode ser compreendido pela teoria eletromagnética clássica, na qual um campo elétrico  $\vec{E}$  referente à luz do laser é aplicado a um sólido induzindo um momento de dipolo  $\vec{P}$ , [9, 11], como apresentado na Equação (1),

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \times \vec{E} \quad (1)$$

No espalhamento Raman, o elétron é excitado pelo fóton incidente, ocorrendo perturbação nos níveis de energia. Em seguida ele decai a um nível vibracional excitado, com espalhamento de luz de menor energia, assim, a diferença entre a energia do fóton incidente e a do fóton espalhado é igual à energia vibracional [10, 11].

A relação entre as componentes da polarização elétrica,  $\vec{P} = (P_x, P_y, P_z)$  e as componentes do campo elétrico é dada pela Equação (2) [10, 11].

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2)$$

As quantidades  $a_{ij}$ , apresentadas na Equação (2) formam as componentes do tensor polarizabilidade que são dependentes das direções cristalinas ou da orientação do cristal em relação aos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  [10, 11]. As componentes da polarização elétrica serão dadas de acordo com as Equações (3), (4) e (5).

$$P_x = \{a_{xx}E_x + a_{xy}E_y + a_{xz}E_z\} \quad (3)$$

$$P_y = \{a_{yx}E_x + a_{yy}E_y + a_{yz}E_z\} \quad (4)$$

$$P_z = \{a_{zx}E_x + a_{zy}E_y + a_{zz}E_z\} \quad (5)$$

Na equação (2) considera-se que as vibrações da rede podem modular a polarizabilidade, tornando-se também uma função periódica do tempo, e, assim, se as amplitudes de pequenas vibrações forem comparadas com as distâncias interatômicas, a polarizabilidade poderá ser expandida em função das coordenadas normais [10, 11]. Dessa forma, na equação (1), o tensor polarizabilidade eletrônica  $\vec{\alpha}$  do sólido, também passa a depender do tempo e o vetor campo elétrico  $\vec{E}$  no instante  $t$ , passa a ser dado pela Equação (6).

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (6)$$

Na Equação (6),  $\omega_0$  é a frequência de vibração do campo elétrico e  $|\vec{E}_0|$  representa sua amplitude máxima e como as vibrações da rede estão associadas aos deslocamentos atômicos,

cada uma das componentes de seu vetor posição pode ser denotada como na Equação (7) [10, 11].

$$u_k = u_k^0(\cos\omega_k t) \quad (7)$$

Na equação (7),  $u_k^0$  é o deslocamento máximo relativo à posição de equilíbrio dos centros atômicos e  $\omega_k$  representa a frequência vibracional [10, 11]. Além disso, os deslocamentos atômicos são pequenos, podem-se expandir as componentes tensoriais da polarizabilidade  $\vec{\alpha}$  em uma série de Taylor e assim uma expressão que descreve o modo normal de vibração da rede, na forma da Equação (8) [10, 11].

$$\vec{\alpha}_k = \vec{\alpha}_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial u_k} \right) u_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \vec{\alpha}}{\partial u_k \partial u_l} \right) u_k u_l + \dots \quad (8)$$

Substituindo (6) e (8) em (1) obtém-se um momento de dipolo induzido com componentes, como apresentado na Equação (9).

$$\vec{P}_k = \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial u_k} \right) u_k \vec{E}_0 \cos[(\omega_0 \pm \omega_k)t] + \frac{1}{8} \left( \frac{\partial^2 \vec{\alpha}}{\partial u_k \partial u_l} \right) u_k u_l \vec{E}_0 \cos[(\omega_0 \pm \omega_k \pm \omega_l)t] + \dots \quad (9)$$

O primeiro termo da equação (9) refere-se ao espalhamento Rayleigh, pois o momento do dipolo oscilante dá origem a uma radiação oscilando com frequência  $\omega_0$ , mesma frequência que a radiação incidente [10, 11]. Já o segundo termo da Equação (9) descreve o espalhamento Raman de primeira ordem anti-Stokes (+) e Stokes (-), os quais são produzidos quando o dipolo oscilando com  $\omega_0$  é modulado pela molécula oscilando com  $\omega_k$  [10, 11]. Já o terceiro termo é referente ao espalhamento Raman de segunda ordem, no qual o processo de alteração da frequência é mais acentuado; e assim sucessivamente para os outros termos de ordem superior [10, 11].

O campo elétrico da radiação interage com os elétrons do material. O movimento de oscilação dos núcleos à frequência  $\omega_k$ , do qual depende a energia da radiação espalhada inelasticamente, depende do arranjo espacial dos íons com relação aos elétrons, o que impõe a variação harmônica da polarizabilidade [10, 11].

Como a equação (9) tem por objetivo descrever o processo de espalhamento da radiação pelo meio, não se encontram nela termos referentes à radiação refletida, ou que tenha sofrido qualquer outro processo. Classicamente, as duas deveriam ser iguais em relação à intensidade, mas observa-se que o efeito Stokes é mais intenso que o efeito anti-Stokes quando o meio espalhador está em temperatura próxima à ambiente.[10].

Quanticamente, no espalhamento Raman Stokes um elétron que se encontra no estado fundamental é excitado por um fóton de energia  $h\nu_0$ , sendo promovido a um estado intermediário (virtual), que não necessariamente é um estado real do elétron. Então, ele decai para um estado vibracional excitado de energia  $e_v$ , de forma que, neste processo o fóton espalhado terá energia  $h\nu_0 - e_v$ , com energia menor que o fóton incidente [10].

No espalhamento Rayleigh, após a excitação pelo fóton o elétron volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton espalhado fica sem modificação de energia. No espalhamento anti-Stokes o fóton interage com elétron já excitado  $e_v$  e depois decai para o estado fundamental. Esta diferença de energia é cedida ao fóton, que é espalhado com energia  $h\nu_0 + e_v$  [10]. Os efeitos de espalhamento podem ser representados pelos esquemas da Figura 1.

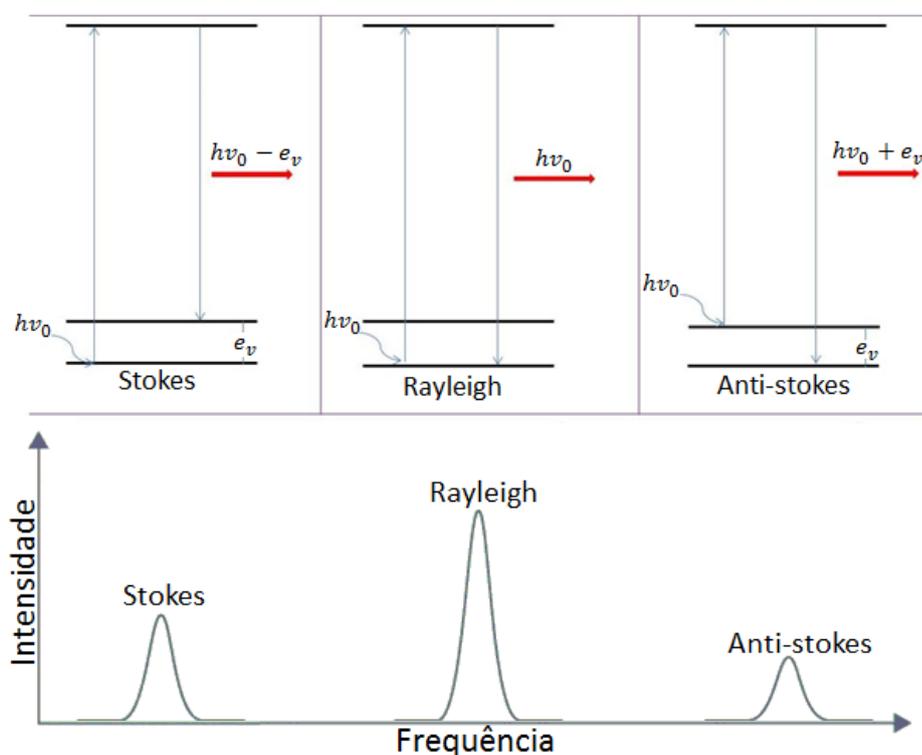


Figura 1: Diagramas de energia para o processo de espalhamento Raman de primeira ordem. Fonte: Long [9].

O esquema representado na Figura 1 mostra além do estado inicial e final, o intermediário.

### 2.1.1 MODIFICAÇÕES DO ESPECTRO RAMAN EM VIRTUDE DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

A temperatura é um parâmetro importante no espalhamento Raman, uma vez que quando a temperatura da amostra é variada, mudanças na largura das linhas e também no deslocamento da posição central dos picos podem ser observadas nos espectros Raman [12]. Esse efeito pode ser explicado por meio da anarmonicidade das oscilações da rede.

Considerando-se um fônon óptico com  $\vec{k} \approx 0$  e frequência  $\omega_0$ , que decai em dois fônons acústicos de frequências iguais  $\omega'$  e  $\omega''$  e, pela conservação de energia e momento, tem-se que  $\hbar\omega_0 = \hbar\omega' + \hbar\omega''$  e  $\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' + \hbar\vec{k}'' \approx 0$ . O processo de interação de três fônons pode ser descrito pelo Hamiltoniano de perturbação, expressa em uma base diagonalizada, da forma apresentada na Equação [12]:

$$H' = \sum_{\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}'', x} e^{i(\vec{q} - \vec{q}' - \vec{q}'') \cdot \vec{x}} V(\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}'') a(\vec{q}) a^+(\vec{q}') a^+(\vec{q}'') \quad (10)$$

Na Equação (10),  $\vec{q}, \vec{q}'$  e  $\vec{q}''$  são os vetores de onda dos fônons de frequência  $\omega_0, \omega'$  e  $\omega''$ , respectivamente e  $V(\vec{q}, \vec{q}', \vec{q}'')$  é o coeficiente de acoplamento do processo anarmônico que envolve três fônons. Os coeficientes  $a^+$  e  $a$  são operadores de criação e aniquilação dados pelas Equações (11) e (12) :

$$a^+_{N, N+1} = \left( \frac{\hbar}{M\omega} \right)^{1/2} (N+1)^{1/2} \quad (11)$$

$$a_{N, N-1} = \left( \frac{\hbar}{M} \right)^{1/2} (N)^{1/2} \quad (12)$$

Nas Equações (11) e (12),  $M$  é a massa atômica e  $N$  é o número de ocupação de Bose-Einstein, ou número de fônons. A taxa de transição é proporcional ao quadrado do elemento de

matriz de  $H'$  tomado entre os estado inicial e final de fônons [12]. Assumindo  $N = N_0 + n$ , para a qual  $N_0$  é a população no estado de equilíbrio e  $n$  uma perturbação na população de equilíbrio, tem-se a equação:

$$\frac{dn}{dt} \propto [(N_0 + n)(N' + 1)(N'' + 1) - (N_0 + n + 1)N'N''] \quad (13)$$

Na Equação (13),  $N'$  e  $N''$  são os números de fônons acústicos resultantes do decaimento do fônon óptico [12]. Pela conservação de energia e momento tem-se  $q' = -q''$  e  $\omega' = \omega'' = \frac{1}{2}\omega_0$ . Então a taxa pode ser escrita na forma:

$$\frac{dn}{dt} \propto n(N' + 1)(N'' + 1) - nN'N'' + [N_0(N' + 1)(N'' + 1) - (N_0 + 1)N'N''] \quad (14)$$

O termo entre colchetes na Equação (14) é nulo, já que a taxa de decaimento de um fônon óptico em dois acústicos é igual à taxa de recombinação de dois fônons acústicos em um óptico [12]. Assim, a Equação (14) pode ser reescrita como:

$$\frac{dn}{dt} \propto n(N' + N'' + 1) \quad (15)$$

Considerando-se a função de distribuição de Bose-Einstein  $N' = N'' = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}}}$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzman, a taxa de decaimento dos fônons ópticos em função da temperatura é proporcional a  $\left[1 + \frac{2}{e^x - 1}\right]$  e  $x = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}$ . Com isso o alargamento da linha Raman do fônon óptico devido ao processo de anarmonicidade em função da temperatura pode ser escrito como [13]:

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) \left[1 + \frac{2}{e^x - 1}\right] \quad (16)$$

Na Equação (16),  $\Gamma(0)$  é a largura da linha Raman para uma temperatura próxima de temperatura  $T = 0$  K. Analogamente, o efeito de deslocamento da frequência da linha Raman devido ao processo anarmônico de três fônons pode ser dado de acordo com [12, 13]:

$$\Delta\omega(T) = C \left[1 + \frac{2}{e^x - 1}\right] \quad (17)$$

Na Equação (17), o valor da constante  $C$  depende da natureza do modo vibracional. Assim, ajusta-se o comportamento do deslocamento da frequência do modo óptico em função da temperatura com os dados experimentais [12]. Na Figura 2, ilustra-se como é encontrada a largura a meia altura  $\Gamma(T)$  e a frequência do pico  $\omega(T)$  nos espectros Raman.

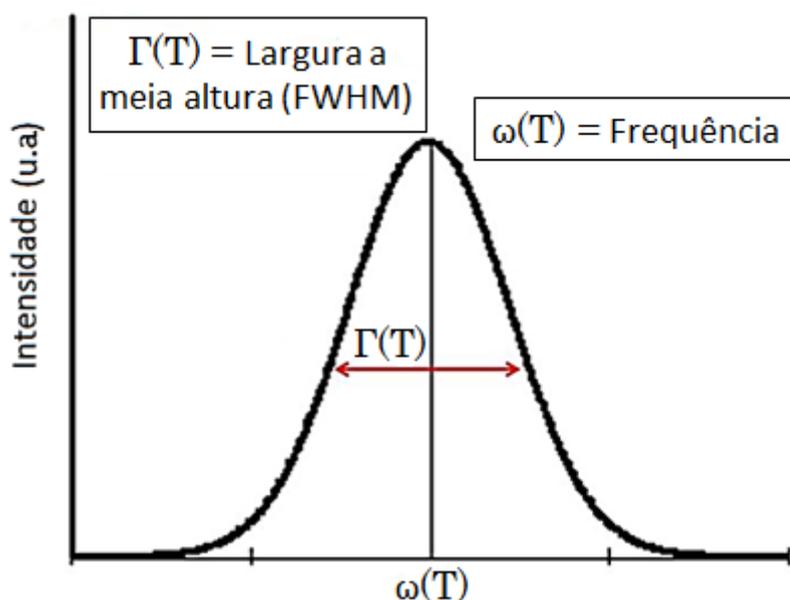


Figura 2: Curva Lorentziana referente ao espectro Raman com sua largura a meia altura e frequência do pico.

Fonte: Balkanski, Wallis e Haro [13].

Balkanski, Wallis e Haro realizaram um estudo que pode ser visto como um exemplo de aplicação da teoria descrita, no qual é analisada a variação da largura à meia altura  $\Gamma(T)$  do pico referente ao modo óptico do Silício, como mostra a Figura 3. Os mesmos autores também estudaram a variação da frequência da linha  $\omega$  ( $cm^{-1}$ ) do modo óptico do Si em função da temperatura, como mostra a Figura 3.

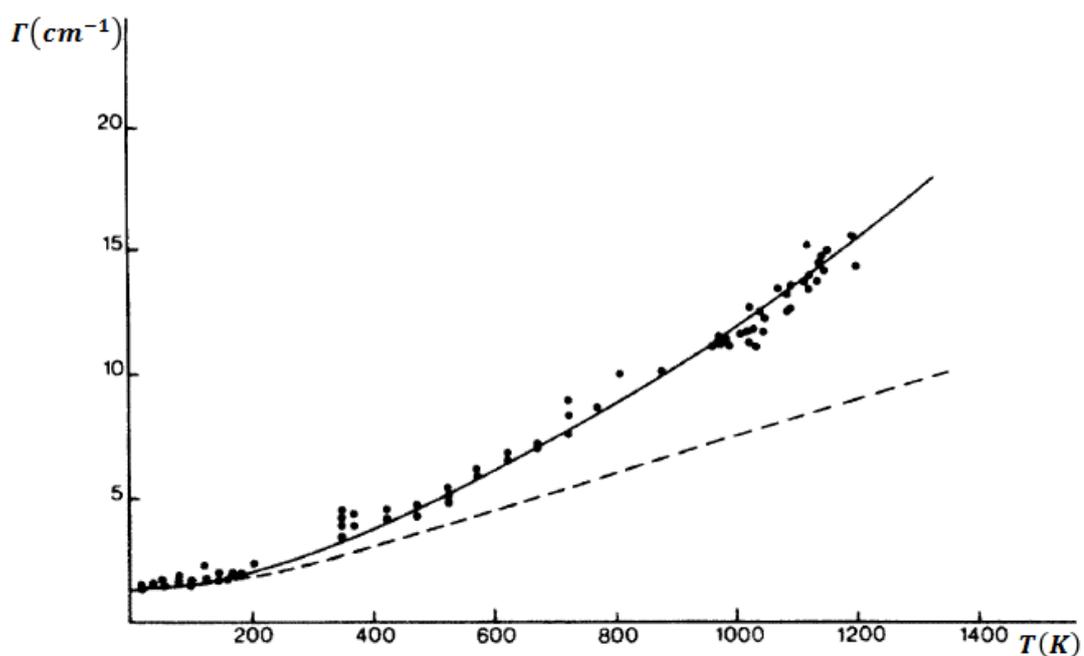


Figura 3: Largura a meia altura  $\Gamma$  ( $cm^{-1}$ ) do modo óptico do silício em função da temperatura. Fonte: Balkanski, Wallis e Haro [13].

Nas Figuras 3 e 4, as linhas pontilhadas são calculadas por meio da teoria de perturbação de anarmonicidade de três fônons utilizando-se as equações (16) e (17), respectivamente, enquanto os pontos são dados obtidos experimentalmente [13].

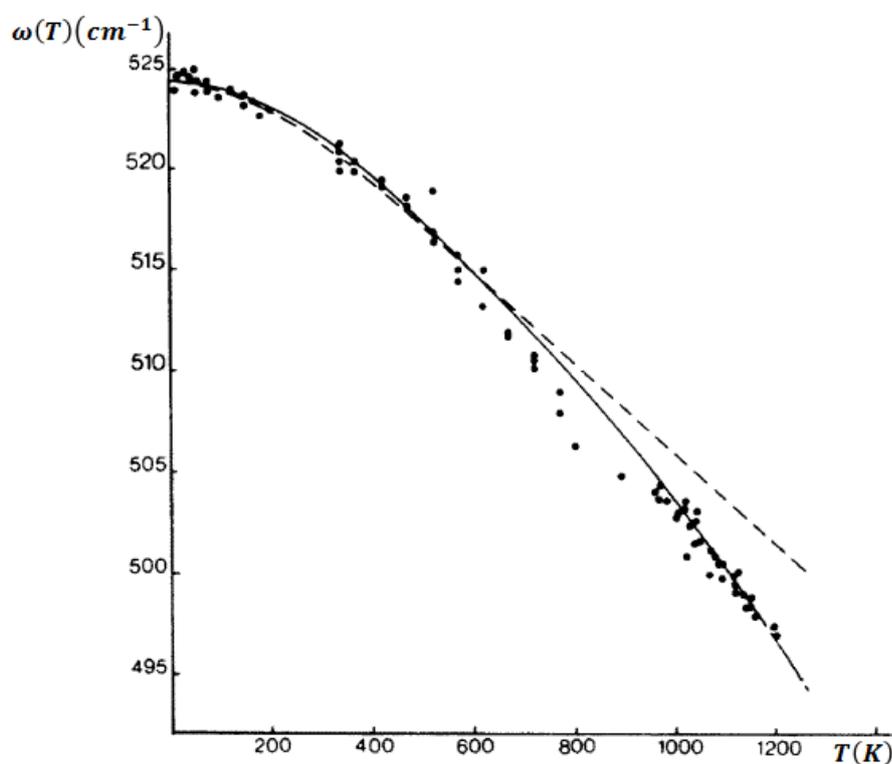


Figura 4: Posição central da linha  $\Delta\omega$  ( $cm^{-1}$ ) do modo óptico do silício em função da temperatura. Fonte: Balkanski, Wallis e Haro [13].

A expressão obtida pelo modelo de Klemens [12], baseado no processo a três fônons, ou seja, anarmonicidade cúbica de segunda ordem apresenta discrepância com os dados experimentais para altas temperaturas, tanto no alargamento quanto no deslocamento da linha Raman referente ao modo óptico do Silício. Assim, o modelo de Balkanski [13] propõe que essa discrepância pode ser eliminada se ao se incluir a contribuição do processo de quatro fônons, isto é, anarmonicidade quadrática de terceira ordem, encontrando-se assim uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais. Dessa forma, para maiores temperaturas, deve-se considerar o processo de quatro fônons, e as expressões 16 e 17 podem ser reescritas como apresentado nas Equações 18 e 19.

$$\Gamma(T) = A \left[ 1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + B \left[ 1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (18)$$

$$\Delta(T) = C \left[ 1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + D \left[ 1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (19)$$

No processo de quatro fônons, tem-se que  $y = \frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}$  e  $\omega_0$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  são parâmetros ajustáveis. As Figuras 3 e 4 mostram a concordância entre os dados experimentais e as equações de Klemens (pontilhado) e Balkanski (linha sólida).

### 2.1.2 ESTUDO RAMAN DE ALTAS PRESSÕES

Técnicas de caracterização estrutural, óptica e elétrica usando altas pressões têm sido muito usadas nos diferentes campos da Física, Química e Ciência dos Materiais. O estudo de altas pressões em óxidos levou à descoberta de novas fases e materiais ferroelétricos e multiferróicos com propriedades notáveis que orientam a fabricação de novos dispositivos [14]. A variação da frequência dos fônons em função da temperatura fornece informações sobre a anarmonicidade da estrutura cristalina que gera os modos de vibrações.

Por outro lado, a variação da frequência dos fônons com o aumento da pressão fornece informações sobre as propriedades elásticas do material. A aplicação de pressão externa sobre a rede cristalina por meio de compressão produz mudanças nas frequências dos fônons, pois essa compressão altera as distâncias interatômicas do material. A frequência de fônons

submetidos à pressão pode ser descrita em termos do parâmetro de Grüneisen, apresentado na seção 2.1.2.1.

### 2.1.2.1 PARÂMETRO DE GRÜNEISEN

O parâmetro de Grüneisen ( $\gamma_i$ ) relaciona-se com a frequência dos fônons ( $\omega_i$ ) da forma:

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} = \frac{1}{\beta \omega_i} \left[ \frac{\partial \omega_i}{\partial P} \right] \quad (20)$$

Na Equação (20),  $\beta$  é a compressibilidade isotérmica,  $V$  é o volume do cristal e  $P$  é a pressão. O parâmetro de Grüneisen relaciona a expansão térmica com outras constantes termodinâmicas do material e fornece uma descrição aproximada da dependência entre a expansão térmica e a temperatura da amostra [15]. Portanto, para calcular o parâmetro de Grüneisen, tem-se a expressão:

$$\gamma = \frac{B_T}{\omega_0} \left[ \frac{\partial \omega_0}{\partial P} \right]_T \quad (21)$$

Na Equação (21),  $B_T$  é o módulo volumétrico isotérmico (*Bulk Modulus*), o qual pode ser definido como  $B_T = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$  e  $\omega_0$  é a frequência de qualquer um dos modos vibracionais do material, tais como E(1TO), A(1TO), E(2TO), entre outros, em amostras livres de deformação (*strain*). Como exemplo, o  $\text{PbTiO}_3$  apresenta valor de  $B_T = 85,7 \text{ GPa}$  [16].

## 2.2 FERROELETRICIDADE E OUTRAS PROPRIEDADES DO TITANATO DE CHUMBO E DO TITANATO DE MAGNÉSIO

### 2.2.1 FERROELETRICIDADE

Os materiais podem ser classificados, em relação à simetria cristalina, em 32 grupos pontuais ou grupos de simetria, os quais se subdividem em 21 grupos não-centrossimétricos, que é condição necessária para a existência da piezoelectricidade, e 11 centrossimétricos ou não piezolétricos [4]. Dos materiais não-centrossimétricos, 20 grupos são piezolétricos, ou seja, são polarizáveis sob ação de tensão mecânica [4].

Dos 20 grupos piezolétricos, 10 são classificados como materiais piroelétricos, isto é, possuem polarização espontânea, entre os quais se encontra o subgrupo dos materiais ferroelétricos, como representado na Figura 5.

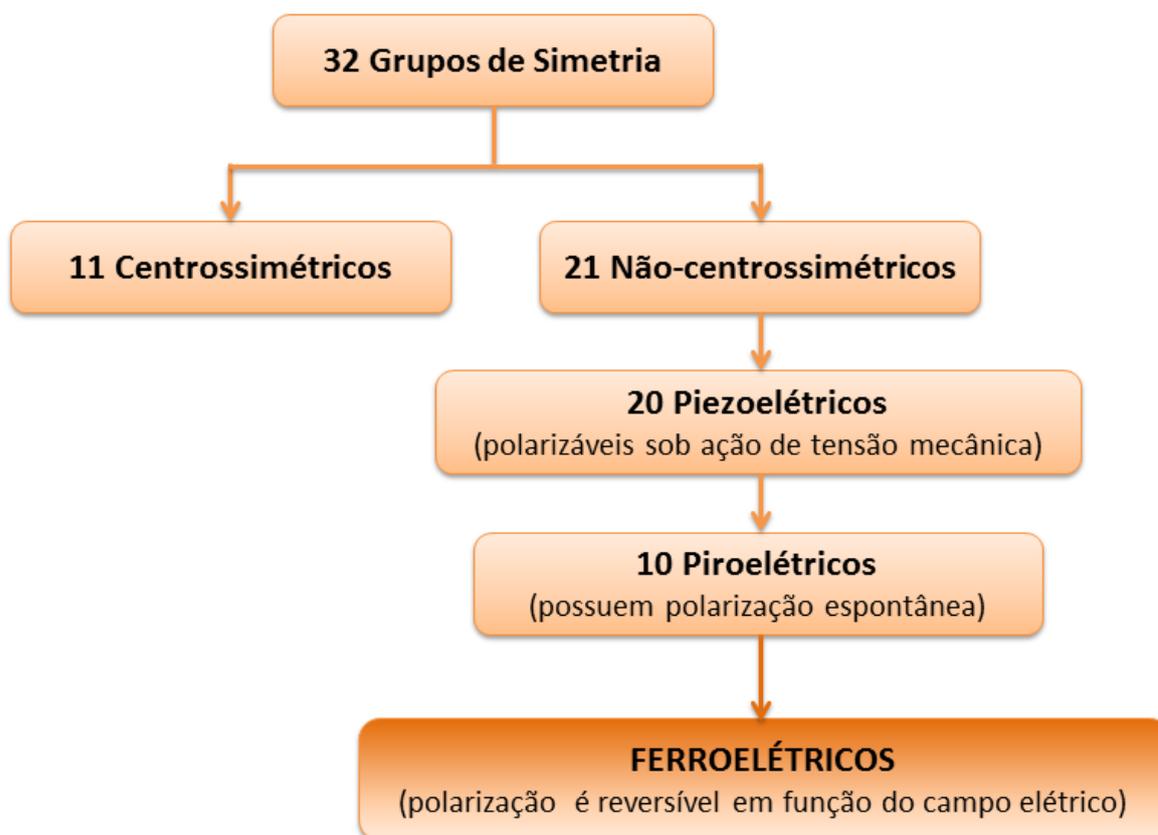


Figura 5: Relação entre centro de simetria e propriedades dos materiais, com destaque a subclasse dos ferroelétricos.

Fonte: Adaptada de Heartling [4].

Assim, pode-se dizer que ferroelétricos são materiais que se diferenciam dos demais dielétricos polares por apresentarem polarização espontânea em certo intervalo de temperatura (acima da qual a polarização se anula e o material passa ao estado paraelétrico), à pressão isotrópica e na ausência de um campo elétrico externo [17]. Os materiais ferroelétricos, cristalograficamente, podem ter estruturas do tipo perovskita, pirocloro, tungstênio bronze e de camadas de bismuto, com simetrias distintas [4].

Os materiais ferroelétricos possuem momentos de dipolo elétrico permanentes, agrupados aleatoriamente em domínios ferroelétricos, que podem ser alinhados com a aplicação de um campo elétrico externo inferior ao campo de ruptura dielétrica. Neste caso, devido à aleatoriedade de orientação dos domínios, a energia interna total do sistema é mínima [18].

Dessa forma, pode-se dizer que a característica essencial de um ferroelétrico não se deve ao fato de apresentar polarização espontânea, mas, preferencialmente, ao fato da polarização espontânea poder ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo, como representado pela curva de histerese da Figura 6.

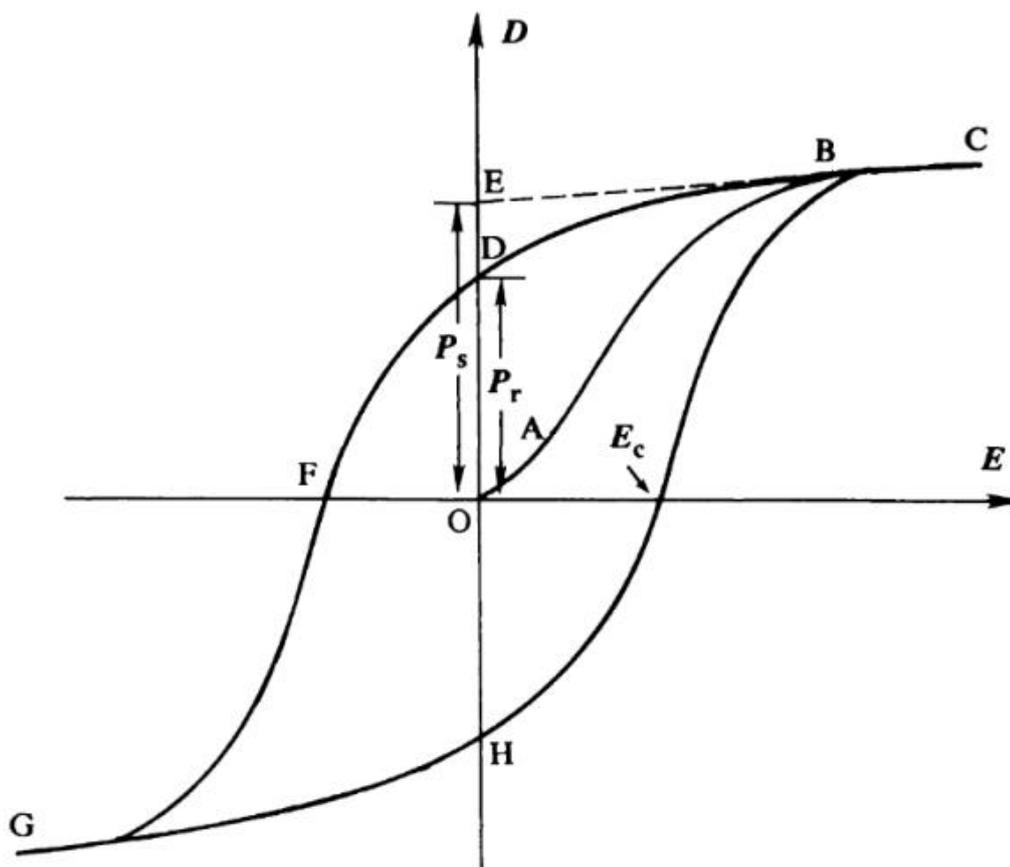


Figura 6: Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica.  
Fonte: Xu [19].

A Figura 6 apresenta o ciclo representativo da polarização ( $P$ ) em função do campo elétrico ( $E$ ) para um material típico ferroelétrico, na qual os valores indicados são a polarização de saturação ( $P_s$ ), a polarização remanescente ( $P_r$ ) e o campo coercitivo ( $E_c$ ) [19, 20].

A aplicação de um campo elétrico em um material ferroelétrico tende a alinhar os dipolos elétricos em sua direção, tal que o valor da polarização, que era inicialmente nula, alcança (em um campo elétrico com magnitude suficientemente alta) o seu valor de saturação ( $P_s$ ). Quando o campo é removido, uma polarização remanescente ( $P_r$ ) pode ser observada. O sentido da polarização é invertido quando se aplica um campo elétrico no sentido contrário com magnitudes maiores que  $E_c$ , que é chamado de campo coercitivo. Como uma consequência desta possibilidade de mudança de orientação do eixo polar, os materiais ferroelétricos são utilizados em inúmeras aplicações tecnológicas [21]. As aplicações iniciais incluem memórias DRAM, dispositivos de armazenamento (SSD), supercapacitores para instalações em carros elétricos e capacitores robustos a serem usados em aparelhos transmissores de ondas de rádio [22, 23].

Materiais ferroelétricos apresentam temperatura de Curie, que é a temperatura limite no qual o material se mantém ferroelétrica, acima da qual mostram comportamento dielétrico normal [24]. Mais comumente conhecidos, são os materiais ferroelétricos que possuem transições de fase, as quais podem ser entre fases ferroelétricas diferentes ou ferroelétrica-paraelétrica, acompanhadas por transformações estruturais [25]. Nesses casos, as transições geralmente são caracterizadas por variações abruptas em propriedades mensuráveis desses materiais, tais como, calor específico, constante dielétrica e coeficientes de expansão térmica, em temperaturas críticas, entre outras [26].

## 2.2.2 A ESTRUTURA PEROVSKITA

Como discutido na seção 2.2.1, os materiais ferroelétricos podem apresentar diferentes tipos de estruturas cristalinas. Aqueles com estrutura perovskita são os que mais vêm sendo explorados nas últimas décadas, principalmente pelo fato de apresentarem excelentes propriedades físicas e serem mais fáceis de obter tanto na forma monocristalina, quanto nas formas policristalina e de filmes finos [27].

A fórmula química que representa os materiais com estrutura perovskita é a  $ABO_3$ , onde  $A$  e  $B$  são íons metálicos e  $O$  são átomos oxigênio conectados na forma de um octaedro. Os sítios  $A$  possuem número de coordenação  $NC= 12$ , e são ocupados por íons de valência 1, 2 ou 3. Os sítios  $B$ , com  $NC= 6$ , são ocupados por íons de valência 3, 4 ou 5 [20]. Um exemplo de representação da estrutura perovskita ideal com simetria cúbica é mostrado na Figura 7.

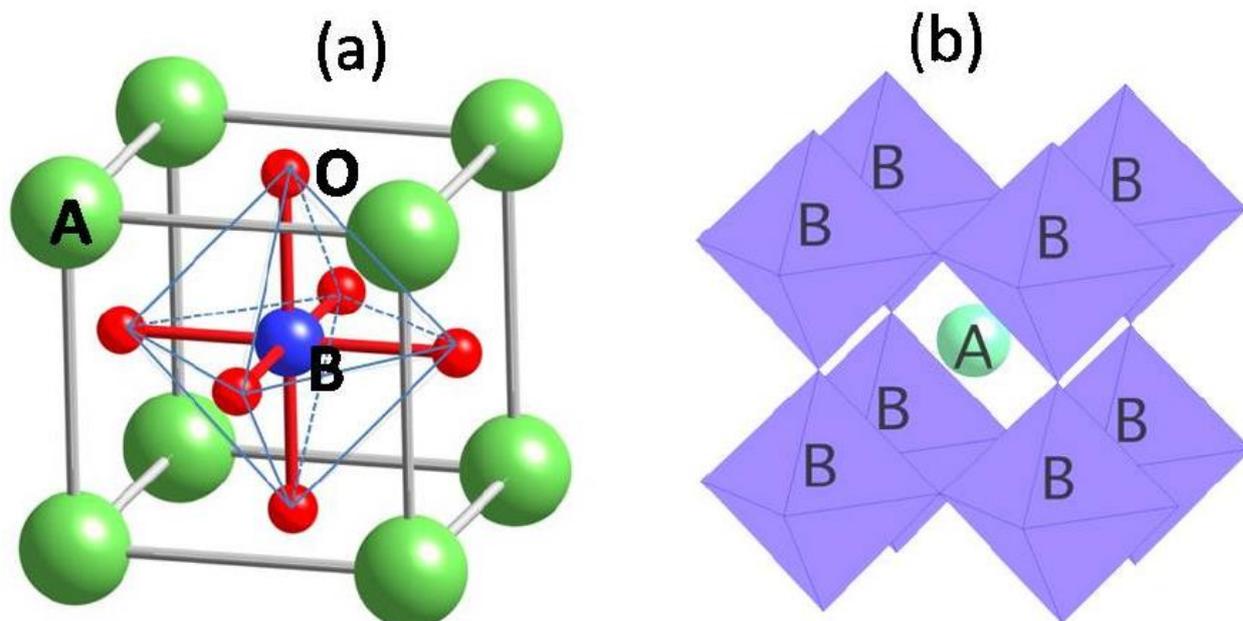


Figura 7: A estrutura da perovskita  $ABO_3$  com (a) Célula unitária de uma estrutura tipo perovskita e (b) Estrutura perovskita, vista a partir dos grupos octaédricos.

Fonte: Bhalla, Guo e Roy [27].

Considerando que os íons de uma estrutura perovskita com simetria cúbica são como esferas rígidas perfeitamente empacotadas, o parâmetro de rede  $a$  (tamanho da aresta), pode ser determinado pelas Equações (22) ou (23).

$$a = \frac{2(r_A + r_O)}{\sqrt{2}} \quad (22)$$

$$a = 2(r_B + r_O) \quad (23)$$

Nas equações (22) e (23),  $r_A, r_B$  e  $r_O$  são os raios iônicos nos sítios  $A$ ,  $B$  e do oxigênio, respectivamente, como representando na Figura 7.

O nome perovskita é originário da classe de materiais do tipo  $\text{CaTiO}_3$ , estudados juntamente com o  $\text{BaTiO}_3$  por Goldschmidt na década de 1920 [28]. Tais estudos foram os precursores das ideias do fator de empacotamento de átomos e da estabilidade estrutural de materiais [27]. Neste contexto, introduziu-se o conceito de fator de tolerância  $t$ , como apresentado na equação (24) [28].

$$t = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \quad (24)$$

Na equação (24), se considera que um átomo dopante é estável em uma estrutura perovskita, somente se a razão entre seu raio ( $r_o$ ) e os raios dos átomos dos sítios  $A$  e  $B$ ,  $r_A$  e  $r_B$ , respectivamente, for a mais próxima de 1. Assim, a ocupação dos átomos substituintes entre os sítios  $A$  e  $B$  da estrutura perovskita do tipo  $\text{ABO}_3$ , portanto, é estabelecida como uma função de propriedades geométricas, ou seja, como o tamanho dos raios iônicos desses substituintes [29].

Por ser uma estrutura eletricamente neutra, a incorporação de íons aliovalentes gera defeitos estruturais, como vacâncias, a fim de se manter o equilíbrio de cargas do sistema [20]. Assim, no caso da incorporação em uma estrutura perovskita, pode-se dividir a classe dos substituintes, segundo a valência do sítio em que são incorporados, em dois grupos: i) aceitadores – elementos que são incorporados com valência menor do que do íon substituído, de forma que, para a compensação de cargas, ocorreria a formação de vacâncias de oxigênio, que se distribuiriam aleatoriamente na rede cristalina; e, ii) doadores – elementos que são incorporados com valência maior do que a do cátion substituído, induzindo, assim, a formação de oxigênio nos sítos  $A$  e/ou  $B$  (positivos) para a manutenção de neutralidade elétrica [1].

### 2.2.3 PROPRIEDADES DO TITANATO DE CHUMBO

Os cristais da família perovskita, como o  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  (Figura 8), são interessantes no estudo de materiais por apresentarem ferroeletricidade e transições de fases estruturais [2]. O  $\text{PbTiO}_3$  é considerado o mais importante dessa família. Ele possui alta temperatura de Curie, alto coeficiente piroelétrico, baixa constante dielétrica e alta polarização espontânea [30].

O titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$  ou PT) é uma cerâmica ferroelétrica que pode ser usada em várias aplicações tecnológicas, como capacitores, termistores e componentes optoeletrônicos. Em temperatura ambiente, o PT possui uma forte anisotropia que no aquecimento permanece até a temperatura de 763 K, quando experimenta uma transição do tipo tetragonal-cúbica. A anisotropia da cela unitária na sua tetragonalidade com a razão  $c/a$ , tem o valor aproximado de 1,063 determinada por difratometria de raio-X [2, 31]. Uma razão  $c/a$  muito grande é considerada uma propriedade elétrica muito favorável [19], pois corresponde a uma estrutura do tipo tetragonal-ferroelétrica.

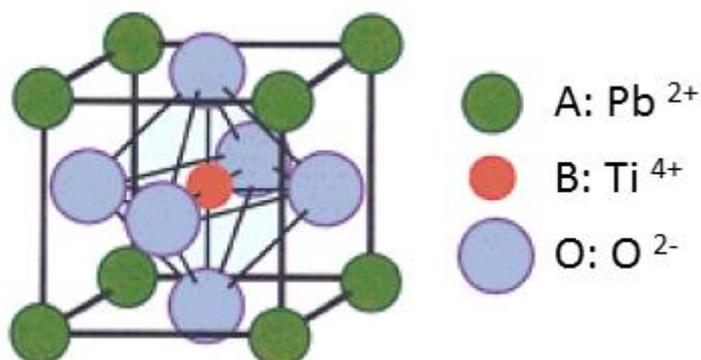


Figura 8: Estrutura perovskita do  $\text{PbTiO}_3$ .  
Fonte: Haertling [4].

Na temperatura 763 K ocorre a mudança da razão  $c/a$ , devido às diferenças entre as simetrias cúbica e tetragonal, que induz uma forte tensão interna causando nas cerâmicas do PT certa fragilidade e podendo até mesmo apresentar rupturas na estrutura do cristal [31]. Abaixo da temperatura de Curie, o PT apresenta ferroeletricidade com uma simetria tetragonal, e, após a temperatura de Curie a estrutura é deformada e apresenta uma fase paraelétrica e simetria cúbica. Assim a ferroeletricidade pode ser relacionada à estrutura tetragonal e a paraeletricidade à estrutura cúbica.

O estudo realizado por Tomeno et al. sobre a dinâmica de rede do  $\text{PbTiO}_3$ , utilizando espalhamento inelástico de nêutrons, revelou a existência do “*Soft Mode*” no espectro do PT, cujos conceitos são apresentados na seção 2.3, [32]. A partir de então, surgiram alguns trabalhos que estudaram espectros de fônon do material. Este material apresenta doze modos Raman-ativos [32, 33, 34]. A transição de fase ferroelétrica-paraelétrica do PT tem sido extensivamente estudada nas últimas décadas, por meio de diferentes técnicas experimentais e métodos computacionais.

## 2.2.4 PROPRIEDADES DO TITANATO DE MAGNÉSIO

O titanato de magnésio ( $\text{MgTiO}_3$ ) é um óxido cerâmico caracterizado por uma estrutura ilmenita romboedral do grupo espacial  $R\bar{3}$ , como mostra a Figura 9 [35]. Nos últimos anos o  $\text{MgTiO}_3$ , vem sendo investigado e empregado em capacitores e ressonadores cerâmicos, uma vez que possui uma baixa perda dielétrica e possui alta estabilidade térmica em altas frequências [36]. Além disso, possui um alto potencial tecnológico para aplicações em antenas para comunicação, capacitores de alta frequência, radar, satélite de radiodifusão direta e sistema de posicionamento global que opera em frequências de micro-ondas [37].

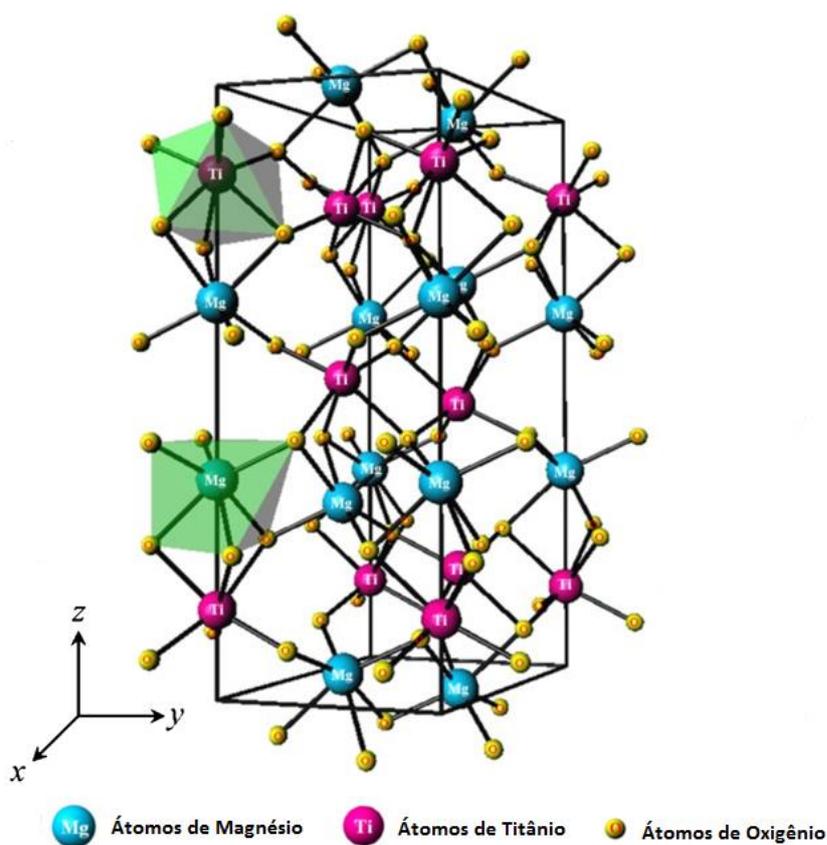


Figura 9: Representação da estrutura romboedral do  $\text{MgTiO}_3$ .  
Fonte: Ferri et al. [38].

O  $\text{MgTiO}_3$  apresenta uma estrutura caracterizada por ligações iônicas do Mg-O e ligações covalentes do Ti-O. Além disso, o composto possui 10 modos vibracionais Raman ativos à temperatura ambiente [39] e transições de fases em altas temperaturas e pressões, o que torna difícil o seu estudo [5].

### 2.3 A TEORIA DO “SOFT MODE”

A conexão entre as propriedades ferroelétricas de um cristal e as propriedades dinâmicas podem ser vistas por meio da relação Lyddane-Sachs-Teller ou LST [40]. Na sua forma mais simples, aplicável a cristais iônicos diatômicos da estrutura do NaCl ou CsCl, a relação LST pode ser expressa como:

$$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} = \left[ \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

Na equação (25),  $\omega_{LO}$  e  $\omega_{TO}$  são frequências dos modos ópticos, longitudinal e transversal, incluindo modos transversais ópticos de baixa frequência,  $\varepsilon_0$  é a parte iônica da constante dielétrica e  $\varepsilon_\infty$  é a constante dielétrica para altas frequências. Num cristal ferroelétrico, a variação da constante dielétrica com a temperatura segue a lei de Curie-Weiss para temperaturas acima da temperatura de transição [41], expressa pela equação (26).

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (26)$$

Na equação (26),  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do material ( $\varepsilon = \varepsilon_\infty + \varepsilon_0$ ),  $C$  é a constante de Curie, e  $T_0$  é a temperatura de Curie-Weiss, que pode ser diferente da temperatura de transição ( $T_c$ ) para transição de primeira ordem.

Por meio da equação (26) chega-se a uma explicação razoável para o aumento da constante dielétrica estática na transição de fase: a frequência  $\omega_{TO}$  do modo de mais baixa frequência diminuiria, tendendo a zero, com a proximidade da temperatura de transição. Teoricamente,  $\omega_{TO} = 0$  quando  $T = T_0$ . Assim, ao modo vibracional que tem sua frequência diminuída a zero (amolecimento) com a aproximação da temperatura de transição, dá-se o nome de “*Soft Mode*”, ou modo “*soft*”, e é esse comportamento que justifica o que ocorre com a constante dielétrica na transição de fase cúbica-tetragonal.

Da relação do “*Soft Mode*” com a transição de fase pode-se ainda registrar que, da transição de fase paraelétrica-ferroelétrica que ocorre devido ao aquecimento, decorrem deslocamentos que apresentam duas implicações: i) estão diretamente ligados aos

deslocamentos atômicos relacionados ao “*Soft Mode*”; e, ii) ocasionam a perda de um centro de simetria [42] na célula unitária, que gera um momento de dipolo na célula unitária, o qual, por sua vez, dá origem a uma polarização macroscópica no cristal.

Com base na relação LST, excluindo-se a possibilidade de que  $\omega_{LO} \rightarrow \infty$  quando  $T \rightarrow T_0$ , a dependência com a temperatura de  $\varepsilon_0$ , dada pela lei de Curie-Weiss, implica que os modos ópticos transversais ópticos de baixa frequência têm uma dependência anômala com a temperatura, acima da temperatura de transição (fase paraelétrica), como apresentado na equação (27) [43].

$$\omega_{T_0}^2 = \alpha(T - T_0) \quad (27)$$

Na equação (27),  $T_0$  é a temperatura de Curie-Weiss e  $\alpha$  é uma constante da temperatura [43].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

---

A metodologia de síntese dos materiais é um dos passos mais importantes que pode ser dado na direção da obtenção das propriedades desejadas. Além disso, os métodos para o estudo dos materiais permitem conhecer suas propriedades estruturais, ópticas, dielétricas e ferroelétricas. Desse modo, neste capítulo apresenta-se a metodologia utilizada no desenvolvido da pesquisa, detalhando-se o processo de síntese das amostras de  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , bem como a descrição dos equipamentos utilizados para sua caracterização.

#### 3.1 SÍNTESE

Neste trabalho foi desenvolvido o processo de síntese da solução de estado sólido das cerâmicas ferroelétricas  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . Para a preparação das amostras de  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , foram utilizados pós precursores de MgO, PbO e  $TiO_2$  (em fase anatase) como mostra a Tabela 1, por meio de substituição atômica, calcinação e sinterização da mistura dos óxidos de alta pureza e reação de estado sólido [44].

Tabela 1: Óxidos utilizados para a preparação de amostras

Óxido	Nome do Fabricante	Pureza (%)
PbO	Vetec	99
MgO	Sigma-Aldrich	98
$TiO_2$ (Anatase)	Sigma-Aldrich	>99

Fonte: próprio autor.

As amostras foram produzidas utilizando o método de substituição atômica com o peso molecular controlado com as devidas proporções de massa. Essas foram colocadas em potes específicos para moagem, dispondo-se 400mg de material misturado a esferas de moagem de 2

mm feitas de zircônia, além da adição água deionizada. Em seguida, as misturas foram moídas por uma hora no moinho mostrado na Figura 10.

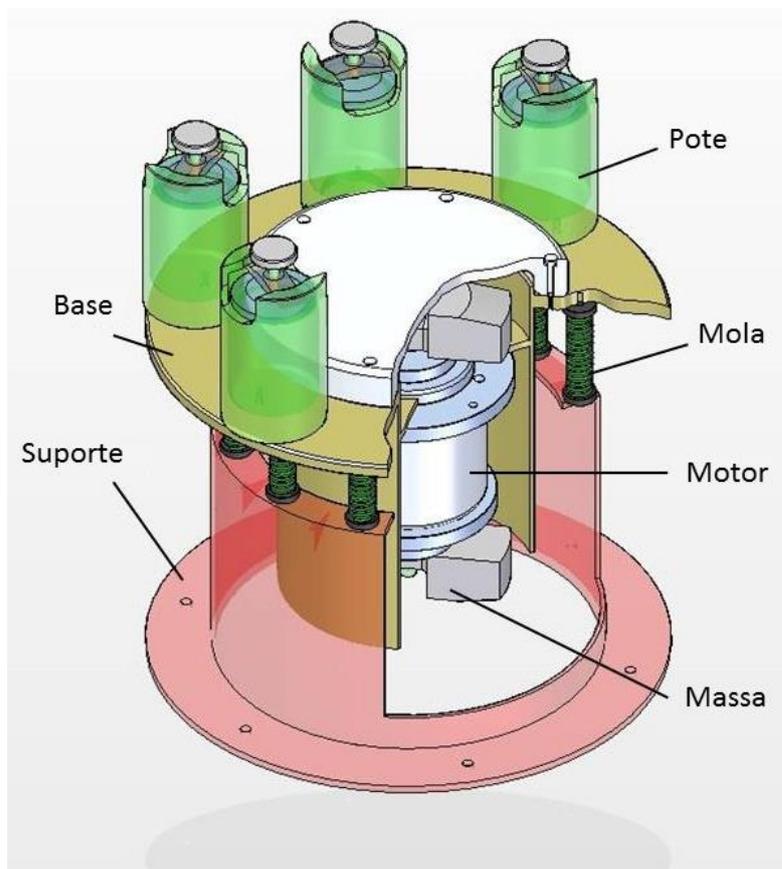


Figura 10: Esquema do moinho de vibração usado neste trabalho

Fonte: Criado a partir de Silveira et al. [45] e Carvalho e Fortulan [46].

No moinho vibratório utilizado é possível acoplar vários frascos ou potes com capacidade volumétrica (de 1 g a 100 g) e o volume útil de 10 a 300 ml como mostra a Figura 10. A vibração do moinho é gerada pelo posicionamento de massas de desequilíbrio que são fixadas nas extremidades do motor. Para este trabalho o motor utilizado gera uma potência de 120 W, com uma rotação de 1720 rpm, o que produz uma força centrípeta de 1300 N [46].

Após a moagem pelo período de 1 hora, os materiais foram calcinados, o processo de calcinação foi adotado com base em Chaudhari e Bichile [2] e Reynard e Guyot [5], usando a Lei de Vegard. Foram desenvolvidos processos de síntese da solução de estado sólido das cerâmicas ferroelétricas  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , preparando-se seis amostras, sendo duas de referência, de acordo com as especificações descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Amostras com as diferentes proporções de Chumbo e Magnésio.

Sistema	Concentração de Mg	Composto
	0%	PbTiO <sub>3</sub>
	20%	Mg <sub>0,2</sub> Pb <sub>0,8</sub> TiO <sub>3</sub>
<b>Mg<sub>x</sub>Pb<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub></b>	40%	Mg <sub>0,4</sub> Pb <sub>0,6</sub> TiO <sub>3</sub>
	60%	Mg <sub>0,6</sub> Pb <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub>
	80%	Mg <sub>0,8</sub> Pb <sub>0,2</sub> TiO <sub>3</sub>
	100%	MgTiO <sub>3</sub>

Fonte: próprio autor.

Tendo como parâmetros as temperaturas de calcinação do PbTiO<sub>3</sub> a 650°C e do MgTiO<sub>3</sub> a 1100°C, respectivamente, estimou-se de temperatura de calcinação para as amostras Mg<sub>x</sub>Pb<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub>, como mostrado na Figura 11.

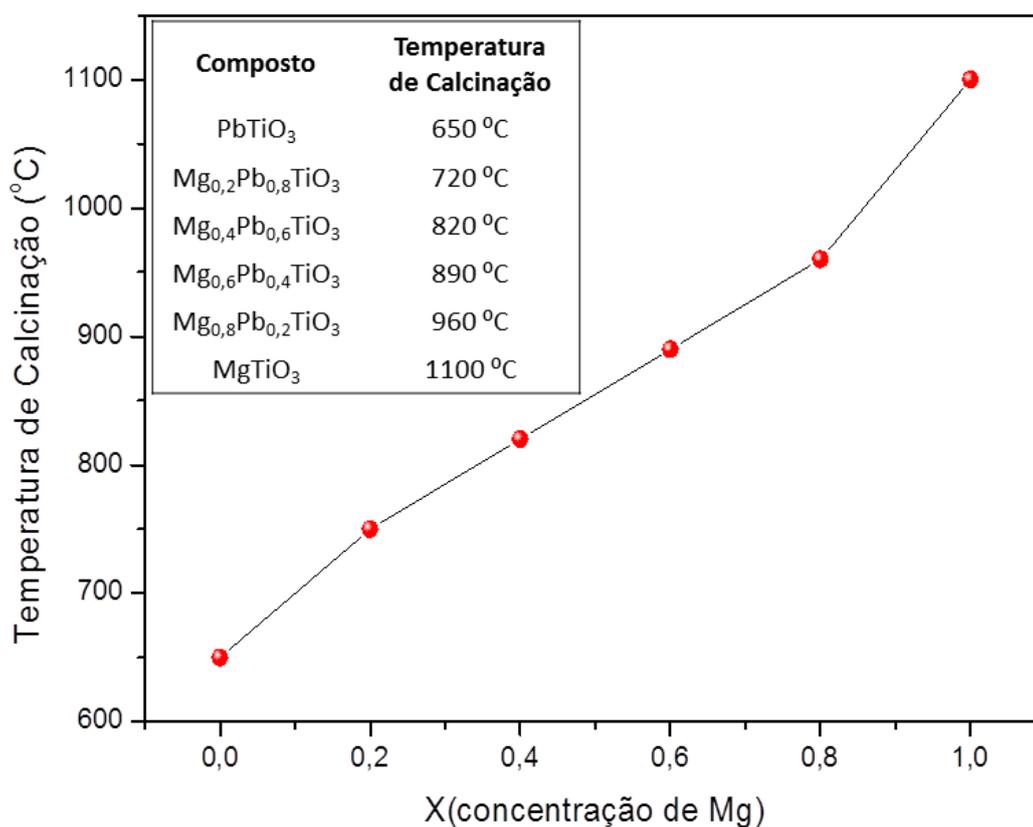


Figura 11: Temperatura de calcinação das amostras de Mg<sub>x</sub>Pb<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub>.

Fonte: próprio autor.

Apesar do processo de reação de estado sólido ter se mostrado eficiente na obtenção de  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , observou-se a presença de segregação de uma pequena quantidade de  $TiO_2$ . Para eliminar a fase espúria das amostras de 40%, 60% e 80% de Mg, estas foram recozidas e as temperaturas de calcinação foram aumentados em  $30^\circ C$  em relação à inicial. O tempo de permanência no forno para todas as amostras foi de 30 minutos.

As amostras foram sinterizadas utilizando metodologia similar à descrita nas referências [38, 47]. Para testes de eficiência da metodologia, realizou-se a sinterização de amostras  $MgTiO_3$  e  $PbTiO_3$ , que tem valores de temperaturas de sinterização conhecidas. Dessa forma, as temperaturas de sinterização foram estabelecidas, seguindo a função  $y = 450X + 900$ , onde a variável  $X$  representa a proporção de Mg na amostra, como mostra a Figura 12.

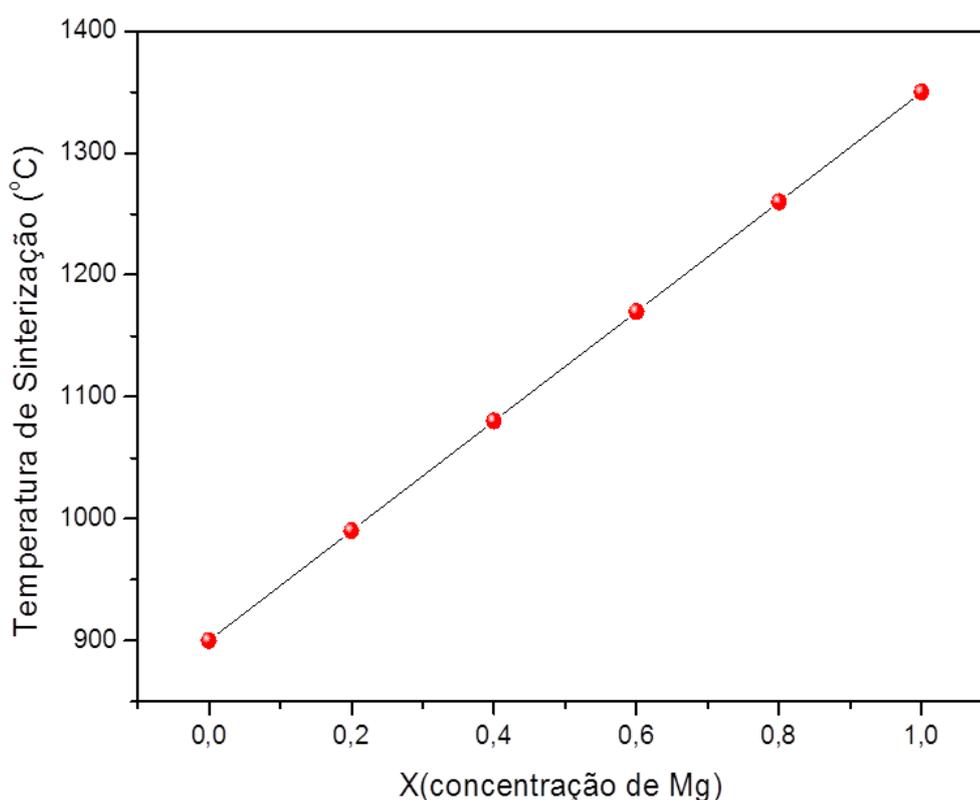


Figura 12: Temperatura de sinterização das amostras de  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ .  
Fonte: próprio autor.

Os tempos de permanência no forno foram diferentes, de forma a evitar tanto a perda de chumbo devido a sua volatilidade e quanto possíveis problemas com a densificação dos materiais. A Tabela 3 mostra o tempo de permanência relacionado a cada temperatura de sinterização.

Tabela 3: Temperatura e tempo de sinterização.

Composto	Temperatura de Sinterização (°C)	Tempo de Permanência (horas)
$\text{PbTiO}_3$	900	12
$\text{Mg}_{0,2}\text{Pb}_{0,8}\text{TiO}_3$	990	12
$\text{Mg}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{TiO}_3$	1080	12
$\text{Mg}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{TiO}_3$	1170	6
$\text{Mg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{TiO}_3$	1260	6
$\text{MgTiO}_3$	1350	4

Fonte: próprio autor.

A etapa seguinte foi de caracterização dos compostos obtidos. A Figura 13 apresenta de maneira simplificada, as etapas da pesquisa.

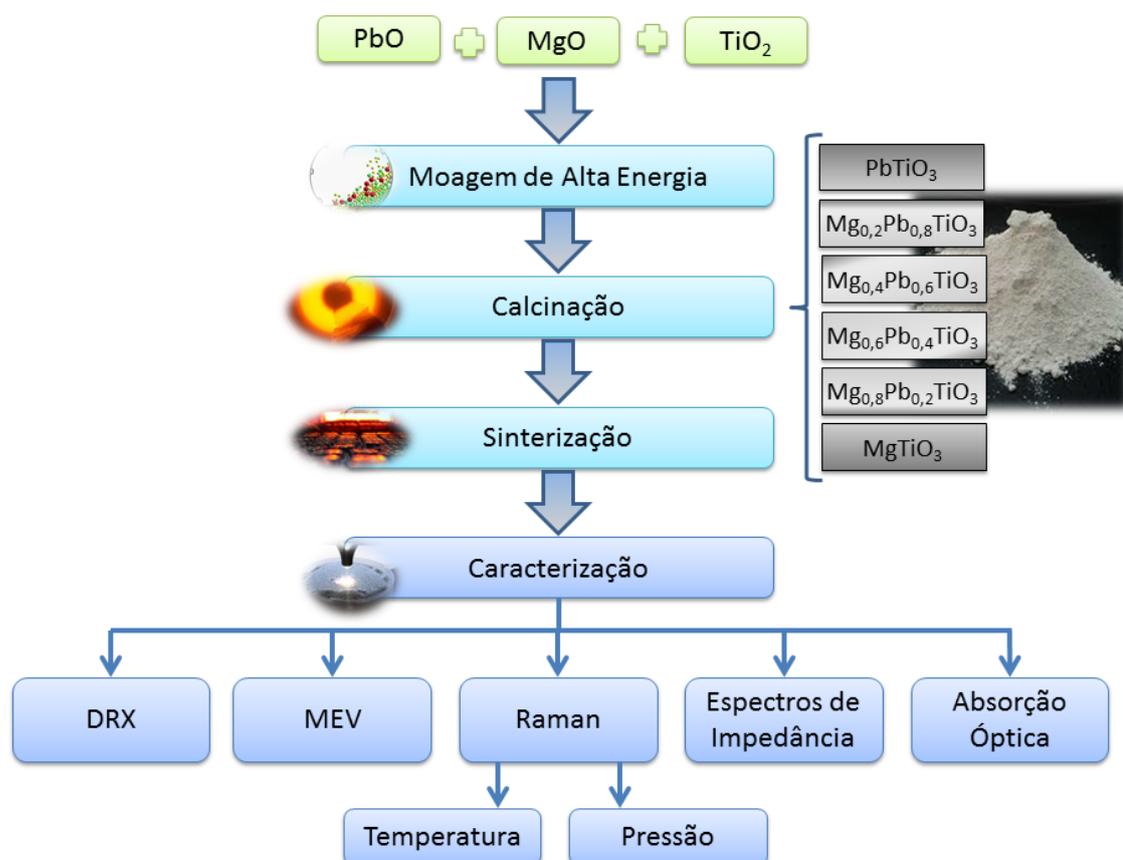


Figura 13: Etapas da pesquisa.

Fonte: próprio autor.

As caracterizações estruturais, ópticas e dielétricas das amostras foram realizadas por meio das técnicas de: Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman com variação de temperatura e pressão, Espectros de Impedância e Absorção óptica. Todas essas medidas foram realizadas no Departamento de Física da UFSCar. Em seguida, é apresentada uma descrição sucinta de cada uma destas técnicas.

### 3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Neste trabalho, as amostras utilizadas para os experimentos de difração de raios-X foram preparadas na forma de pó e pastilhas, as quais foram depositadas de maneira homogênea sobre uma lâmina de vidro. Os difratogramas foram obtidos com o uso de um difratômetro *Shimadzu XRD-6100*, com um goniômetro vertical ( $\theta - 2\theta$ ) e equipado com monocromador de grafite curvo. As medidas foram feitas no modo contínuo em uma faixa  $2\theta$  de  $10-60^\circ$  e fonte de radiação de  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,5405\text{Å}$ ), como mostra o esquema da Figura 14.

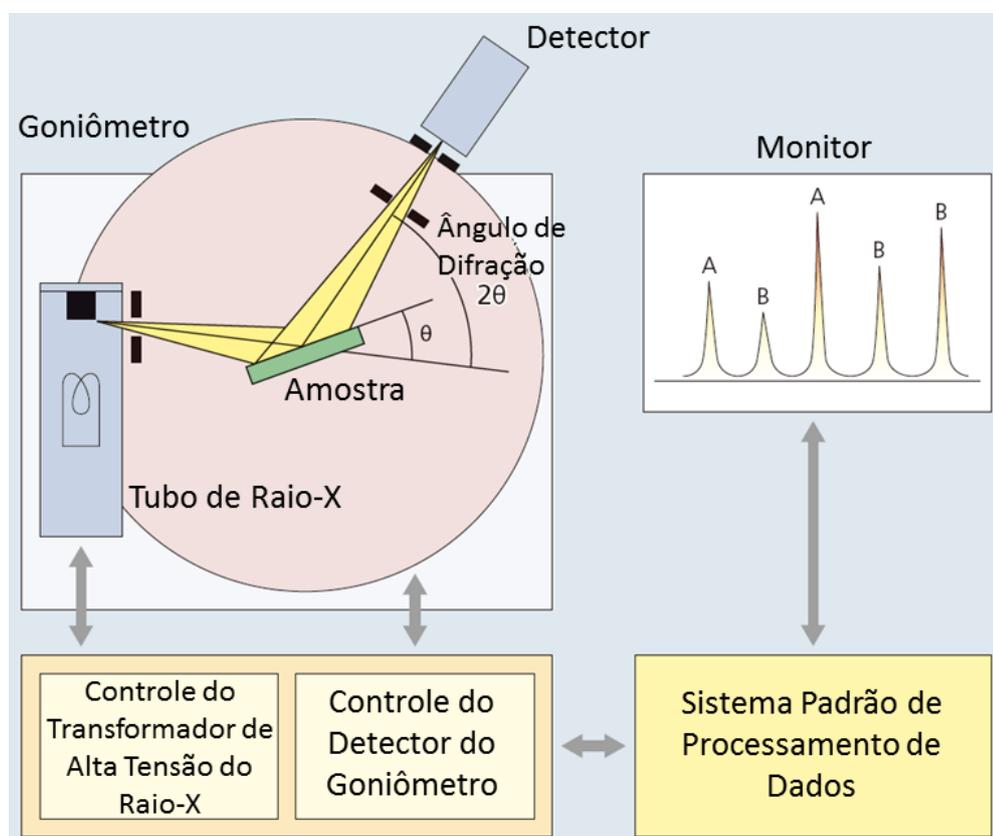


Figura 14: Esquema do difratômetro.

Fonte: Shimadzu [48].

As condições necessárias para difração podem ser explicadas matematicamente pela lei de Bragg, apresentada na equação (28).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (28)$$

Na equação (28),  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios-X,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar entre dois planos cristalográficos consecutivos e indexados pelos índices de Miller ( $hkl$ ) e  $\theta$  é o ângulo entre o feixe de raios-X incidentes e o plano cristalográfico de incidência. Na Figura 15 é mostrado esquema de difração de raios-X pela lei de Bragg, onde o cateto  $l$  é a diferença do caminho óptico, a qual pode ser escrita como  $l = \text{sen } \theta \cdot d_{hkl}$ .

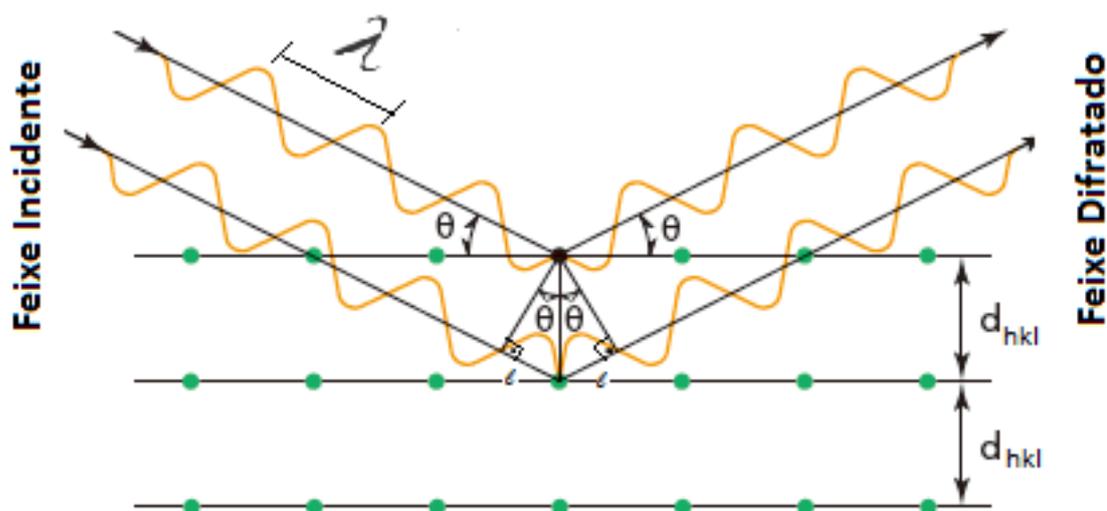


Figura 15: Esquema da difração de raios X pela lei de Bragg.  
Fonte: Shimadzu [48].

A interferência construtiva ocorre quando a diferença entre caminhos de dois raios paralelos que incidem em planos cristalográficos paralelos e adjacentes,  $2d_{hkl} \text{ sen } \theta$ , for igual a um número inteiro de comprimento de onda,  $n\lambda$ . Quando isto acontece, as intensidades dos raios-X somam-se por estarem completamente em fase, resultando em um aumento na intensidade de raios-X colhido pelo detector. No difratograma, os picos representam os ângulos de incidência para os quais a lei de Bragg é obedecida e através dos quais se podem determinar as distâncias interplanares [48].

### 3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para as medidas Raman foi utilizado como fonte de excitação um laser da marca *Coherent*, Modelo *INNOVA 300 Spectrum*, de tubo de gás de Argônio ( $Ar^+$ ), que possui diferentes linhas de excitação, sendo utilizada neste trabalho a linha verde de 514.5 nm. Para o sistema dispersivo utilizou-se um espectrômetro *Jobin-Yvon T64000* composto por um monocromador triplo equipado com redes de difração de 1800 linhas/mm, otimizada para trabalhar na faixa de comprimentos de onda variando de 400 a 950 nm. Como sistema de detecção usou-se uma câmera CCD (*Charge - Coupled Device*) refrigerada por nitrogênio líquido. Este é um detector de alta sensibilidade, uma vez que os sinais Raman são tipicamente muito fracos, da ordem de  $10^{-8}$  da intensidade da radiação incidente.

Esse sistema é acoplado a um microcomputador para a aquisição e armazenamento de dados. Este conjunto, *T64000*, pode ser operado nos modos Macro-Raman e Micro-Raman. No modo Micro-Raman, utilizado neste trabalho, a luz é focalizada sobre a amostra com uso de um microscópio, como mostra a Figura 16.

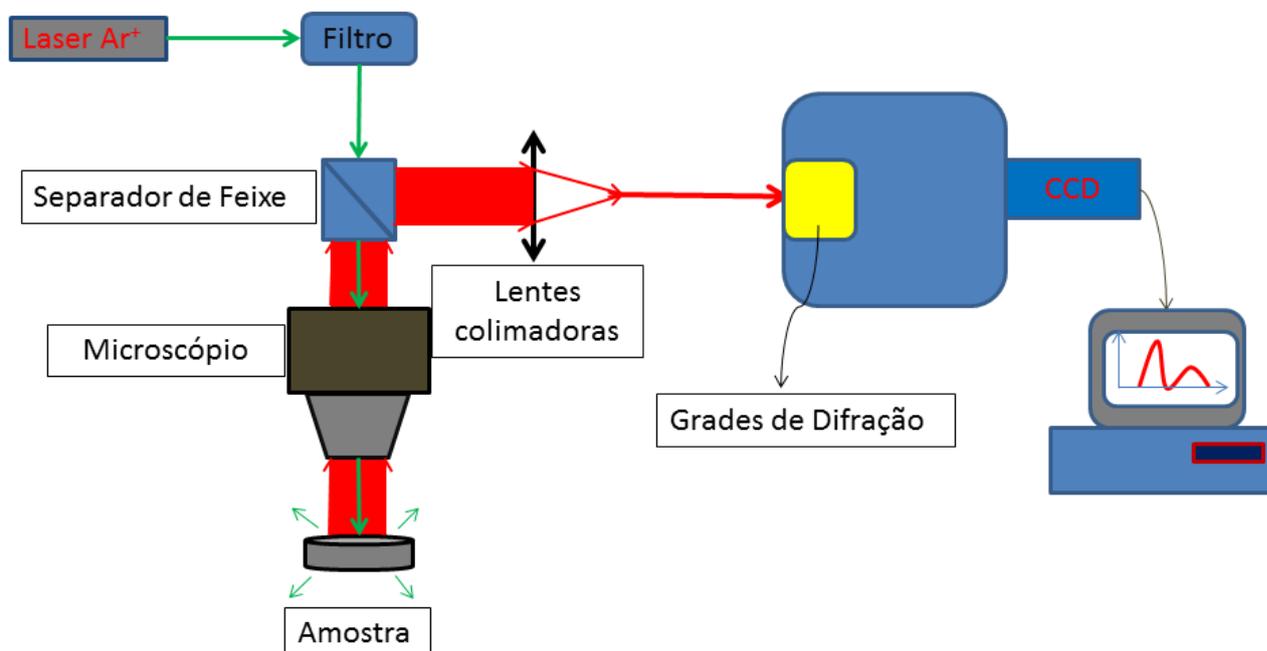


Figura 16: Representação do aparato experimental de espectroscopia Raman usado neste trabalho.

Fonte: próprio autor.

O modo Micro-Raman garante maior precisão, uma vez que se utiliza um microscópio acoplado ao aparato experimental, permitindo assim, a detecção do “*Soft Mode*”.

### 3.3.1 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

Para o estudo Raman de baixa temperatura, foi utilizado um criostato da marca *Janis* Modelo *CCS-350S* adaptado para o Micro-Raman, o qual opera por ciclo fechado de refrigeração a hélio e microscópio com objetiva de *10X* de longa distância de trabalho. Nesse sistema as amostras podem ser colocadas em temperaturas entre 10 K e 300 K, desde que estejam dentro de uma câmara. Além disso, as amostras podem ser submetidas a uma pressão de, no máximo,  $10^{-4}$  torr. O conjunto utilizado no trabalho é mostrado na Figura 17.

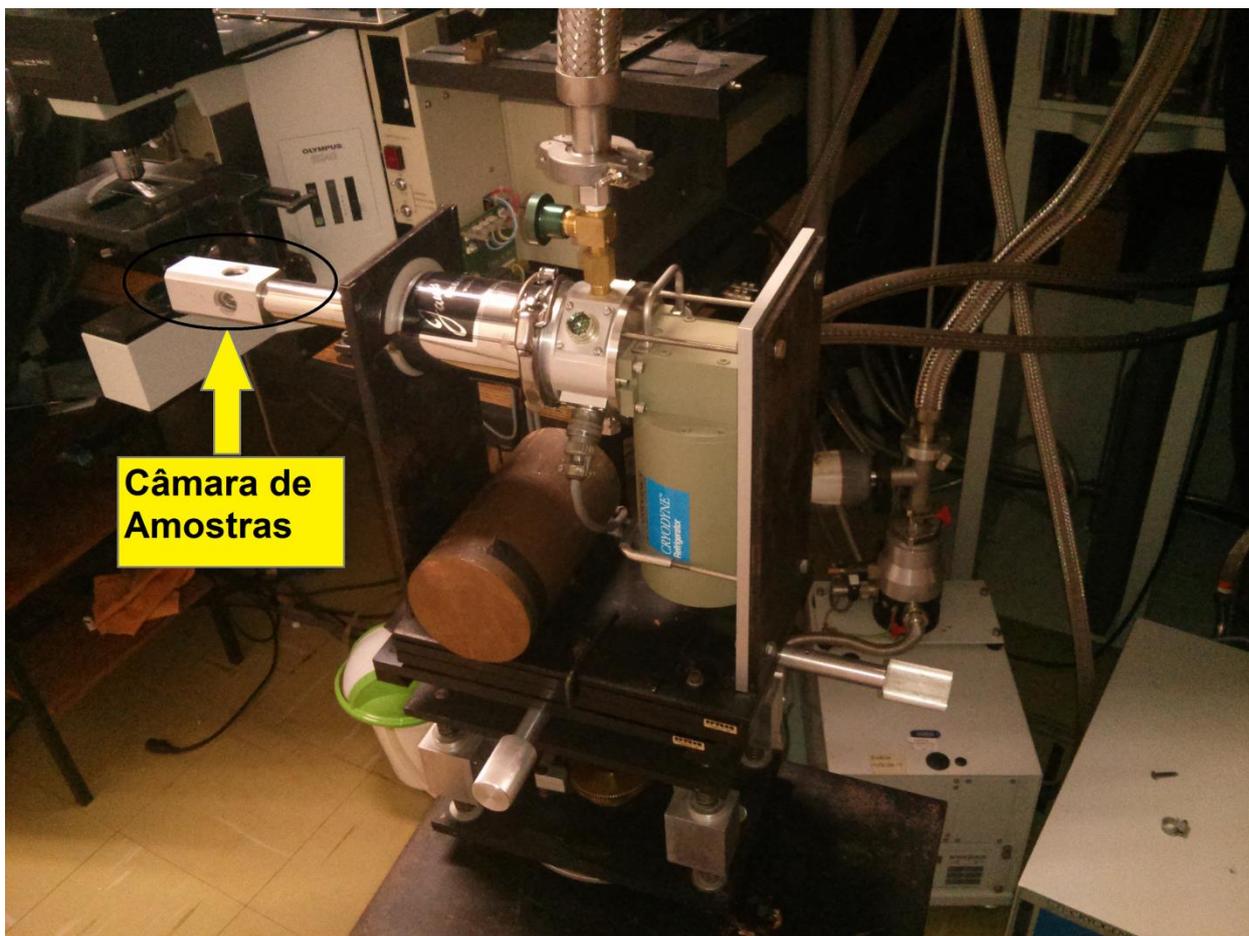


Figura 17: Criostato adaptado para medidas Micro-Raman.  
Fonte: próprio autor.

Para as medidas Raman em temperaturas acima da temperatura ambiente, foi utilizado um forno para microscópio da marca *Linham Scientific Instruments LTD* modelo *TS 1500*, que possui um circuito externo de refrigeração de água e com janela de quartzo, e que permite que a amostra possa ser aquecida até  $1500^{\circ}\text{C}$ , apresentado na Figura 18.

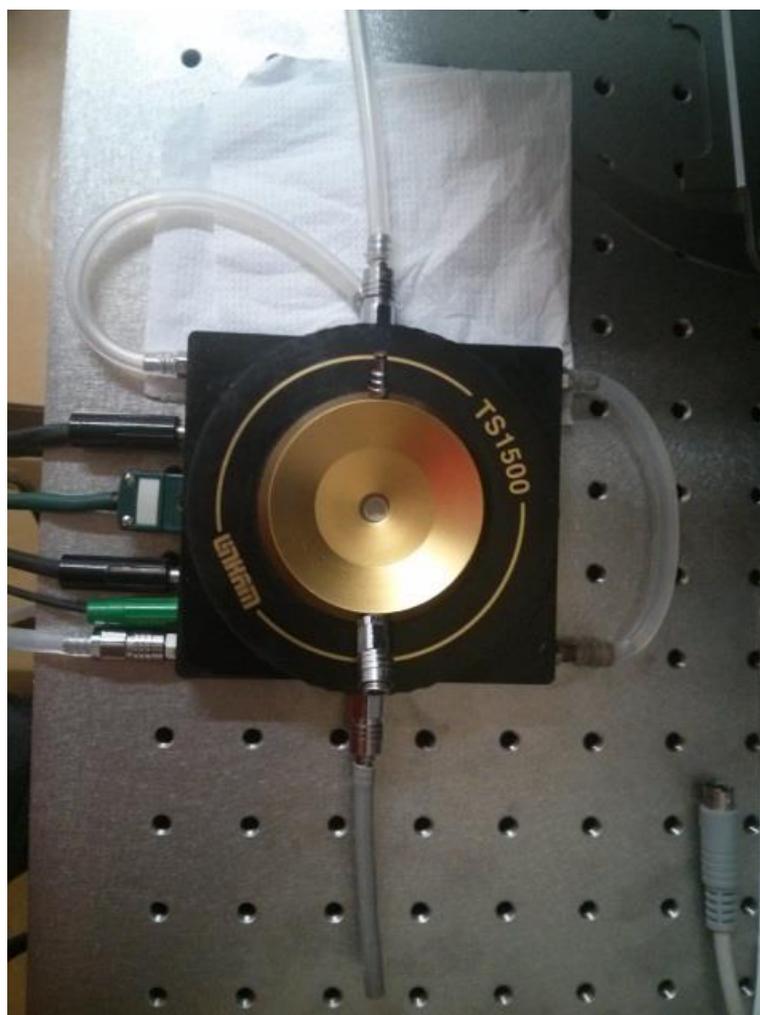


Figura 18: Forno para microscópio TS1500.  
Fonte: próprio autor.

O experimento foi realizado com microscópio com objetiva de  $10X$  de longa distância de trabalho, juntamente com o forno apresentado na Figura 18.

### 3.3.2 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN COM VARIAÇÃO DE PRESSÃO

Para as medidas de espectroscopia Raman em altas pressões, foi utilizado um mecanismo de pressão de célula de bigorna-diamante, controlado manualmente por braço de alavanca e construído com aço temperado, mostrado na Figura 18. A pressão é gerada pelo giro manual do parafuso de pressão em sentido horário. A força é então transmitida pelo braço que está localizado na parte de cima. Um diamante está fixo sobre a superfície lisa horizontal de um cilindro, sendo a ponta do diamante uma base lapidada.

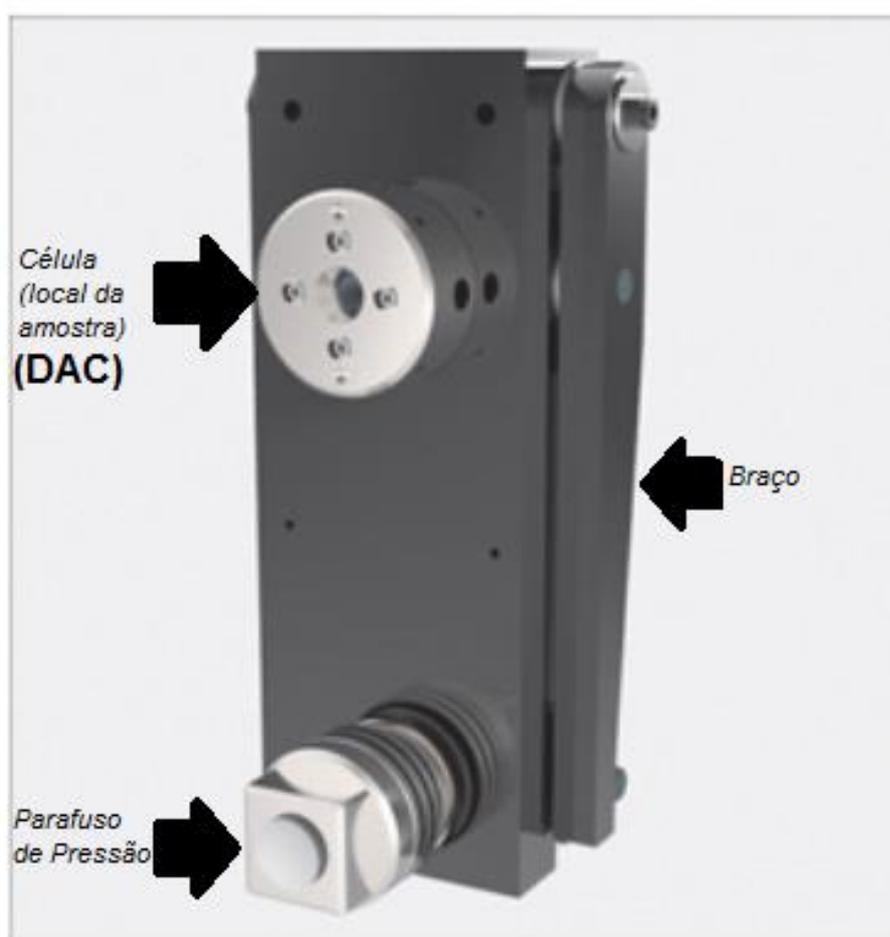


Figura 19: A Célula de bigorna de diamante (DAC) de alta pressão.

Fonte: adaptado de Almax [49].

A face plana do diamante, que é o diamante inferior mostrado na Figura 20, a qual representa a ampliação do detalhe do mesmo, é empurrada de encontro à face plana do diamante superior que se encontra na base de um pistão, gerando a pressão na célula de alta

pressão. O conteúdo que é submetido à pressão está confinado em uma região delimitada pelas faces do diamante e pelas paredes internas do furo na gaxeta.

O diâmetro dos furos das gaxetas é da ordem de  $120\ \mu\text{m}$ . Após furadas as gaxetas foram tratadas termicamente a  $270^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Uma amostra de material a ser estudada tem dimensões da ordem de  $50\ \mu\text{m}$ . São colocados dentro da célula, um pequeno pedaço de rubi de 20 microns de diâmetro, para calibração da pressão, e uma gota de fluido para transmitir a pressão uniformemente em todas as direções (hidrostática). O fluido é composto de uma proporção volumétrica de quatro partes de metanol para uma de etanol. A célula de pressão utilizada pode chegar até 25 GPa. A célula usada neste trabalho foi uma *Diacell B-05 – Diacell Lever DAC- Maxi, Lever Arm Driven Optical* fabricada pela *EasyLab Technologies Ltd.*

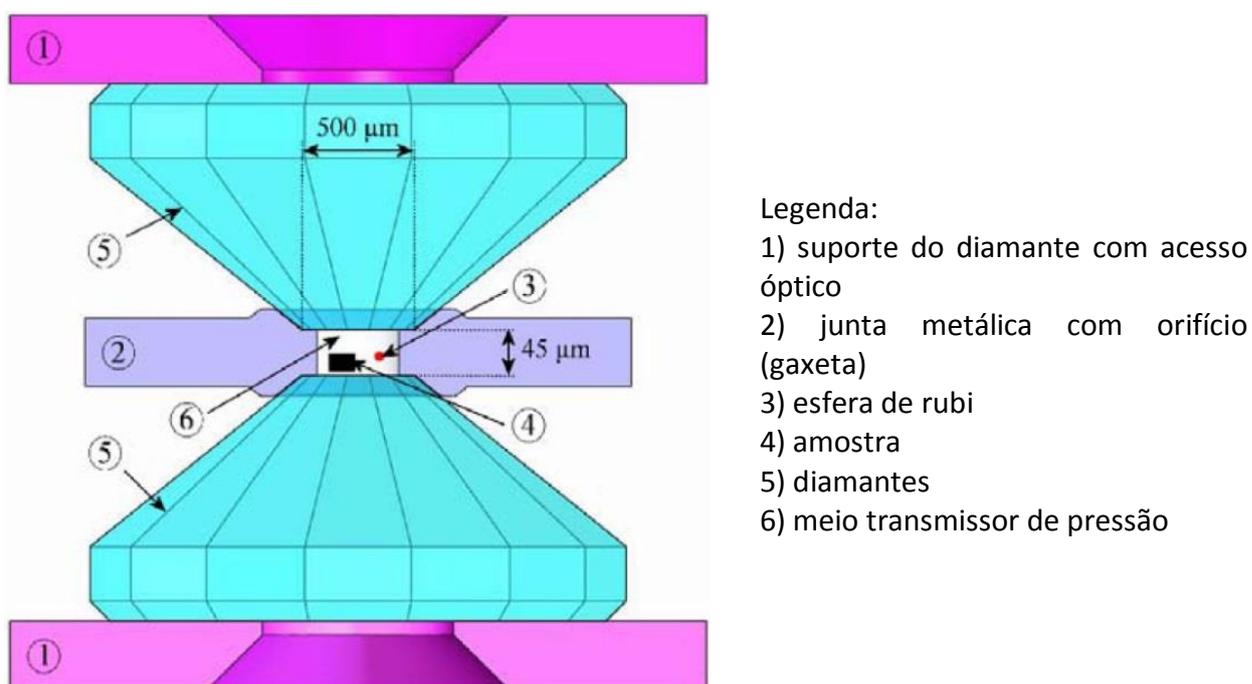


Figura 20: Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamantes (DAC) utilizada como célula de pressão.

Fonte: Souza [50].

A pressão é determinada focalizando-se o feixe do laser no rubi que é colocado no interior da célula juntamente com a amostra. Em um espectro Raman relativo, os picos referentes à luminescência são encontrados em torno de  $5030\ \text{cm}^{-1}$ , quando se utiliza um laser de comprimento de onda de  $514,5\ \text{nm}$  como excitação. A energia da luminescência é bastante sensível à variação de pressão do cristal. O espectrômetro mede, então, a mudança no comprimento de onda da luminescência do rubi com a pressão. Assim, o deslocamento do pico

dá a pressão no interior da célula. A variação da pressão em função do pico da luminescência do rubi é dada aproximadamente por  $7 \text{ GPa/cm}^{-1}$  [51].

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA

Materiais ferroelétricos são dielétricos caracterizados pelos altos valores de permissividade elétrica relativa ( $\kappa > 100$ ). Quando sujeitos a campos elétricos externos, os materiais ferroelétricos saem do equilíbrio de cargas e entram em um estado instável. Contudo, logo após a retirada desse campo, o material retorna a um estado fundamental, o qual necessariamente não é o estado inicial, ou seja, o estado sem aplicação do campo. Nos casos específicos dos materiais ferroelétricos a relaxação dielétrica é dependente tanto da frequência de excitação quanto da temperatura [52].

A permissividade elétrica divide-se em partes reais e imaginárias. Neste caso, a parte real fornece resultados referentes às respostas instantâneas da excitação (em fase), enquanto que a parte imaginária é relacionada com a energia dissipada e com a resposta defasada em relação à excitação [53].

No caso específico de amostras circulares (de área  $A$ ) com eletrodos nas superfícies, o que se assemelha a um capacitor de placas paralelas de espessura  $d$ , a partir das medidas das partes real e imaginária da admitância complexa ( $Y = G + iB$ ) de um circuito RC em paralelo, os termos da permissividade elétrica relativa ( $\kappa = \kappa' + i\kappa''$ ) do material podem ser escritos em função da frequência ( $\omega$ ) como mostrado nas equações (29) e (30).

$$\kappa' = \frac{Bd}{\omega A \epsilon_0} \quad (29)$$

$$\kappa'' = \frac{Gd}{\omega A \epsilon_0} \quad (30)$$

Nas equações (29) e (30),  $\epsilon_0$  representa a permissividade elétrica do vácuo. As medidas da parte real e imaginária da permissividade dielétrica, em função da temperatura no resfriamento e para diferentes frequências, foram feitas em amostras sinterizadas não

polarizadas. As amostras foram preparadas em formato de disco com diâmetro variando de 8 a 10 *mm* e espessura variando de 0,55 a 1,6 *mm*.

Para possibilitar a medida da permissividade dielétrica por meio da espectroscopia de impedância elétrica, cujo aparato é mostrado na Figura 21, a amostra foi recoberta com tinta prata nas superfícies circulares paralelas, ficando assim, similar a um capacitor de placas paralelas.



Figura 21: Aparato experimental de espectroscopia de impedância elétrica.

Fonte: próprio autor.

A caracterização dielétrica das amostras produzidas foi realizada no Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do DF-UFSCar. Usando-se uma ponte RLC de alta precisão, marca *IET Labs Inc.* e modelo *IET/Quadtech 7600 Plus Precision LCR Meter*.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

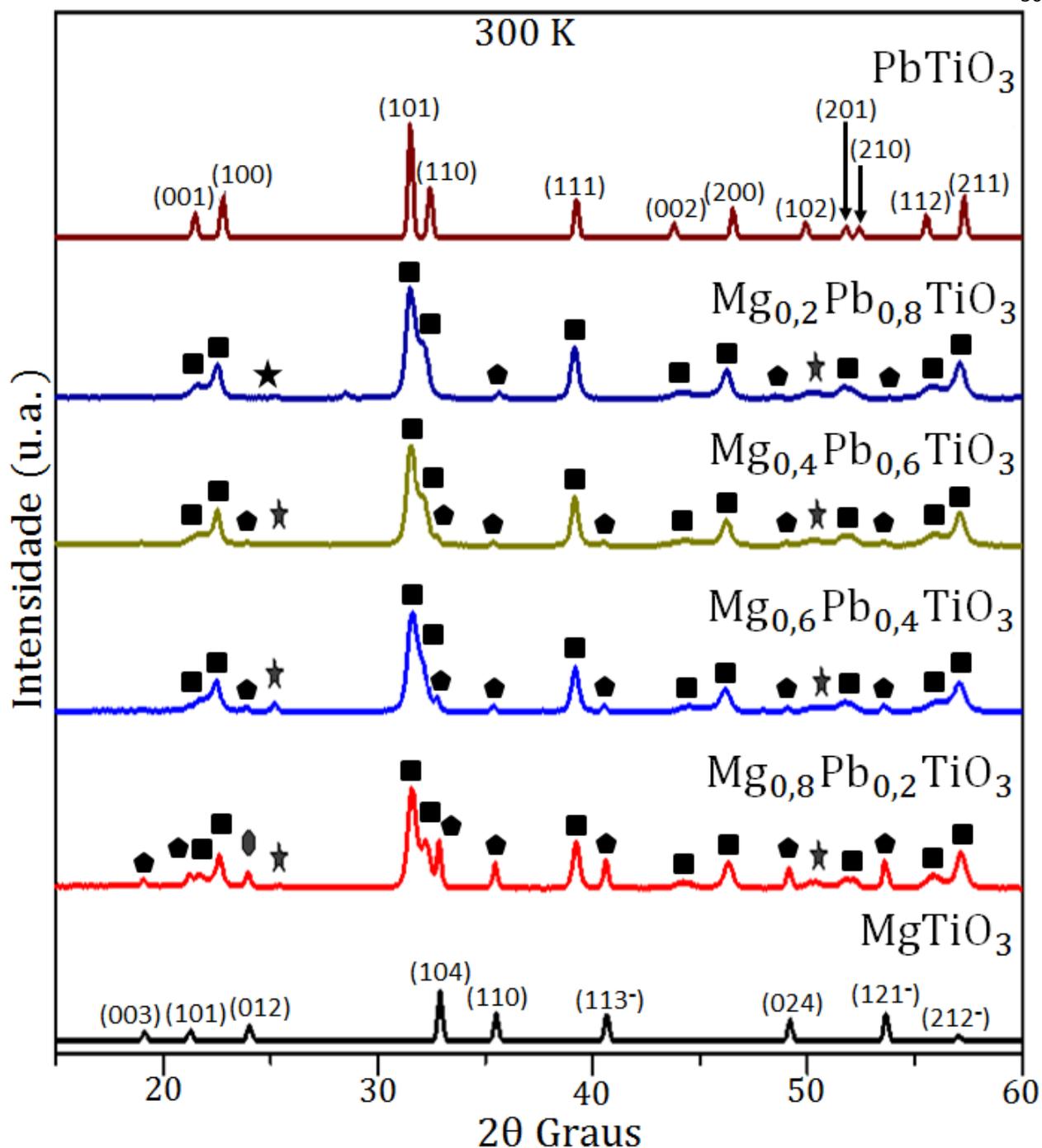
Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em três partes: Propriedades Estruturais, Propriedades Dielétricas e Propriedades Ópticas. Na primeira parte são mostradas as caracterizações estruturais das amostras, compreendendo medidas de DRX e Raman. Na segunda parte são mostradas as caracterizações Dielétricas e, finalmente, na terceira parte é apresentado o estudo de transmitância.

### 4.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Para o estudo das propriedades estruturais dos materiais obtidas neste trabalho, utilizaram-se duas técnicas: Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman.

#### 4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Neste trabalho realizou-se um estudo das fases estruturais com a finalidade de determinar os parâmetros de rede de cada amostra cerâmica do  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ . Com a determinação destes parâmetros de rede foi encontrado o fator de tetragonalidade (razão  $c/a$ ) para as amostras calcinadas. Para tanto, foi utilizado o método dos mínimos quadrados. Nas amostras calcinadas de  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ , as medidas de DRX foram realizadas a temperatura ambiente (300 K), mostradas na Figura 22.



Legenda: ■: fase  $ABO_3$ , ●: fase romboedral e ★: fases espúrias

Figura 22: DRX das amostras  $PbTiO_3$ ,  $MgTiO_3$  e  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  calcinadas.

Fonte: próprio autor.

Na Figura 22, os picos referentes à estrutura cristalina do tipo  $ABO_3$ , são representados pelo símbolo (■), os relacionados a uma fase romboedral do  $MgTiO_3$  são representados pelo símbolo (●) e a fase espúria do  $TiO_2$  é representada pelo símbolo (★). Foi feito um estudo dos parâmetros de rede utilizando o método dos mínimos quadrados, comparando cada pico

correspondente de cada amostra do composto  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  com as fichas cristalográficas referentes a duas amostras referência JCPDS -6- 452 para o  $PbTiO_3$  e JCPDS -6- 494 para o  $MgTiO_3$ . Para as amostras sinterizadas foram feitos estudos detalhados da estrutura, densidade e volume, e os resultados encontrados dos parâmetros de rede e da razão  $c/a$  como são mostrados são apresentados Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros das amostras à temperatura ambiente.

$Mg_x Pb_{(1-x)}TiO_3$	a(Å)	c(Å)	c/a	Volume (Å <sup>3</sup> )	Densidade Calculada no DRX (D.C) (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Experimental (D.E.) (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Relativa D(%) (%)
1,0	5,054	13,907	2,75	307,688	3,820	3,743	98,00
0,8	3,917	4,110	1,049	62,902	5,193	4,617	88,91
0,6	3,921	4,070	1,038	62,863	6,015	5,413	89,99
0,4	3,922	4,064	1,036	62,924	6,918	6,267	90,05
0,2	3,928	4,082	1,039	62,945	7,889	7,110	90,12
0	3,903	4,144	1,062	62,943	7,890	7,803	98,90

Fonte: próprio autor.

Nos difratogramas das amostras sinterizadas observa-se a diminuição e o desaparecimento das fases espúrias em todos os materiais, em relação ao difratograma das amostras calcinadas. A Figura 23 mostra a relação entre os parâmetros de rede mostrados e as amostras calcinadas.

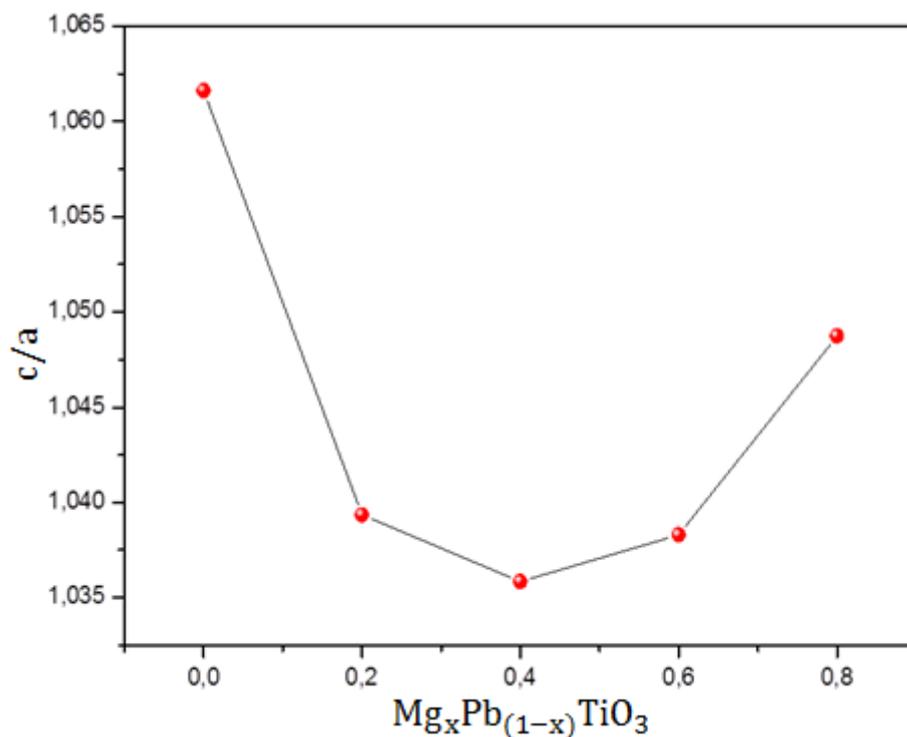


Figura 23: Razão entre os parâmetros de rede  $c$  e  $a$  das amostras calcinadas.  
Fonte: próprio autor.

A razão  $c/a$  das amostras de  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  apresenta um valor menor, mas que é próximo do  $PbTiO_3$ , o que permite constatar que a reação de estado sólido ocorreu de fato. Além disso, tanto o padrão de DRX quanto a razão  $c/a$ , mostram que as amostras têm uma estrutura perovskita, mas com parâmetros de rede alterados. Quando se verifica uma razão  $c/a$  maior que 1, com parâmetro de rede  $a$  diferente do parâmetro de rede  $c$ , a rede cristalina é tetragonal. Contudo, se a razão  $c/a$  for igual a 1, tem-se uma rede cristalina cúbica. Na Figura 23 não foi apresentada a razão  $c/a$  do  $MgTiO_3$ , pois esse composto tem fase romboedral.

Ao se encontrar os parâmetros de rede  $c$  e  $a$ , pode-se encontrar também o fator de tolerância de Goldschmidt, apresentado na seção 2.2.2. Como visto, o fator de tolerância de Goldschmidt descreve os limites de estabilidade de uma estrutura cristalina em termos dos raios iônicos. Quando o fator de tolerância de Goldschmidt está entre 0,9 e 1,0 temos a rede perovskita tetragonal. Quando o fator de tolerância de Goldschmidt fica entre 0,9 e 0,75 tem-se uma rede romboedral [54, 55, 56].

Para calcular o fator de tolerância das amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , foi utilizado o raio atômico efetivo do  $Pb^{2+}=1,63 \text{ \AA}$  e  $Mg^{2+}=0,86 \text{ \AA}$  [57]. Desta forma, a uma concentração de 46%

de Mg ( $x = 0,46$ ) tem-se um indicativo de alteração da estrutura tetragonal para uma estrutura próxima da romboedral como mostra a Figura 24.

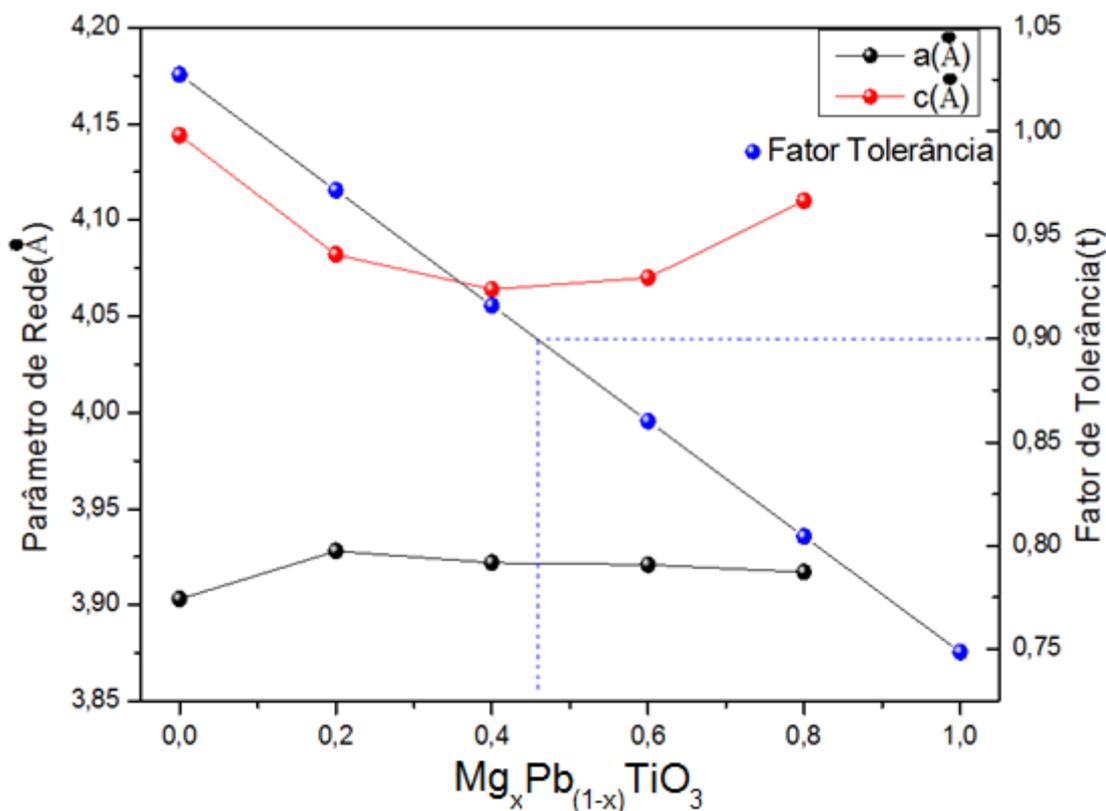


Figura 24: Parâmetros de rede e fator de tolerância do  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ .  
Fonte: próprio autor.

Na Figura 24, no eixo da esquerda tem-se os parâmetros de rede  $c$  e  $a$  por  $X$  em  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . O eixo da direita mostra o fator de Tolerância de Goldschmidt em relação a  $X$ . A caracterização por DRX mostra que as amostras  $Mg_{0,8}Pb_{0,2}TiO_3$ ,  $Mg_{0,6}Pb_{0,4}TiO_3$ ,  $Mg_{0,4}Pb_{0,6}TiO_3$ , e  $Mg_{0,2}Pb_{0,8}TiO_3$  tiveram alterações na posição  $2\theta$  dos picos, alterações dos parâmetros de rede, e, conseqüentemente, alteração na tetragonalidade. Após o processo de sinterização, foi feito o DRX para confirmar as fases, apresentado na Figura 25, além de um estudo da densidade relativa das amostras.

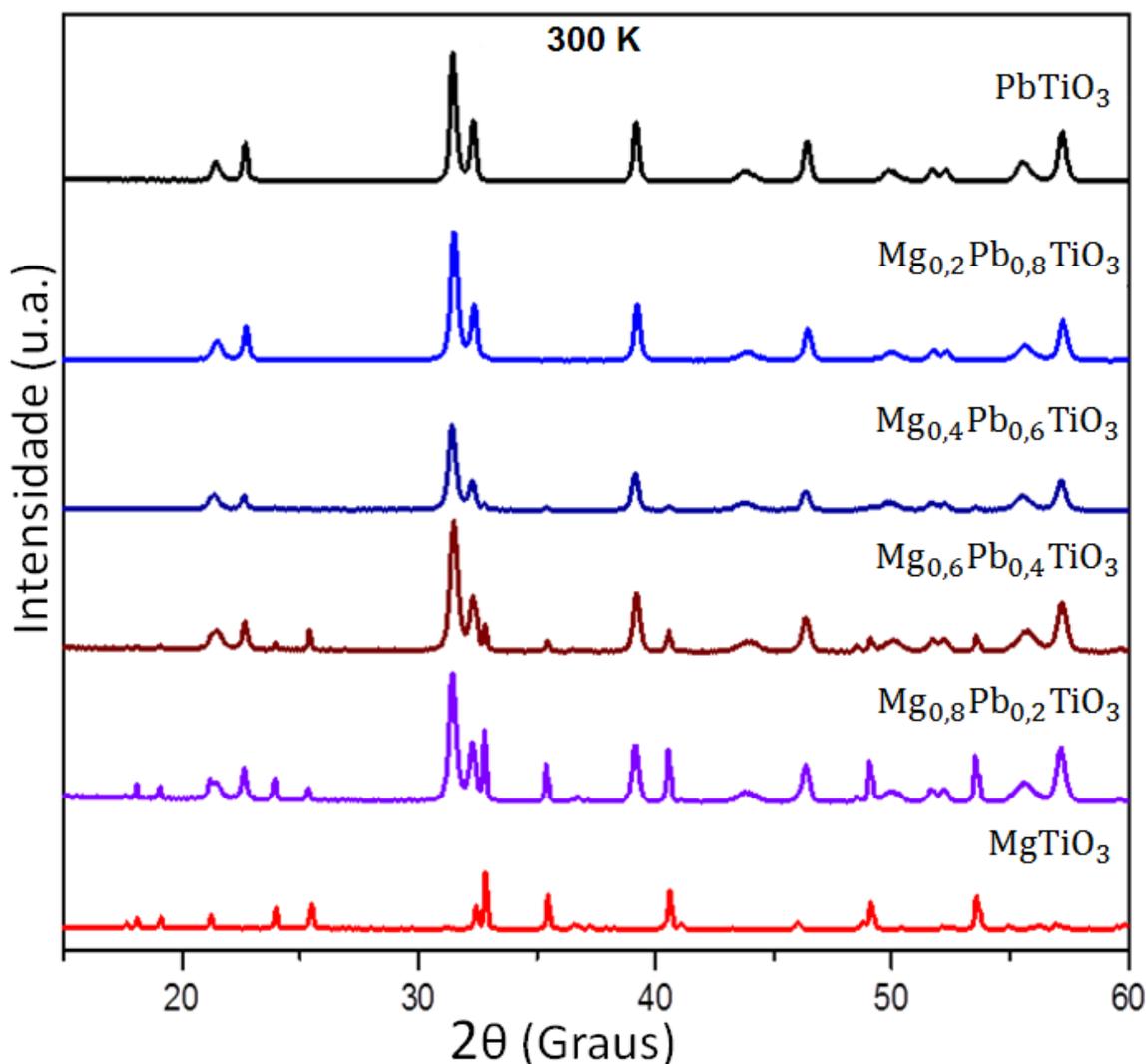


Figura 25: DRX das amostras  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$  e  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  sinterizadas medidas a temperatura de 300 K.

Fonte: próprio autor.

Para a avaliação da densidade relativa realizou-se um estudo da densidade teórica a partir do DRX e um estudo experimental a partir do princípio de Arquimedes. Para a densidade teórica foi utilizado o método dos mínimos quadrados a partir do DRX como mostra a Figura 25. Nas medidas experimentais de densidade, o estudo foi feito a partir do princípio de Arquimedes com uma balança, da marca *Shimadzu* Modelo *AUW 220D* com capacidade de massa de até 220 g e com incerteza de leitura de 0,01 mg.

Esses resultados estão mostrados na Tabela 4 e nas Figuras 25 e 26. A amostra  $\text{Mg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{TiO}_3$ , apresentou a mais baixa densidade relativa devido à dificuldade de sinterização, por causa do tempo de permanência do forno e a temperatura mais alta do que a ideal de sinterização.

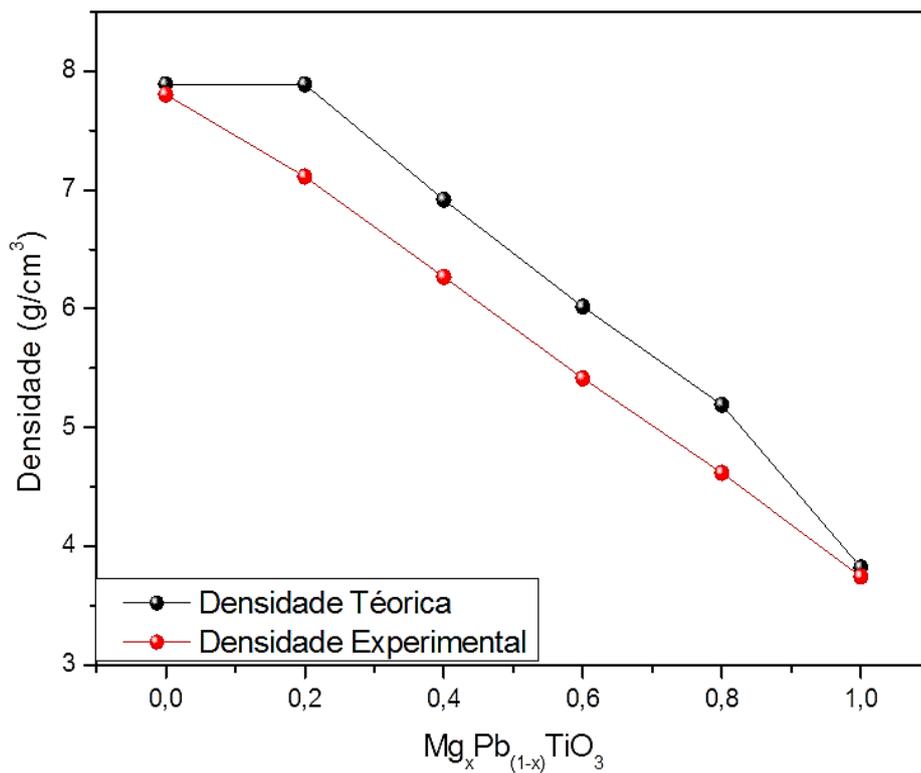


Figura 26: Gráfico comparativo da densidade para cada %Mg determinada por DRX (determinada pelo método de Arquimedes).

Fonte: próprio autor.

A densidade relativa foi calculada a partir da equação (31).

$$D(\%) = \frac{D.E}{D.C} \times 100\% \quad (31)$$

Na equação (31),  $D(\%)$  representa a densidade relativa,  $D.E.$  é densidade experimental medida pelo Princípio de Arquimedes e  $D.C.$  é a densidade calculada pelo DRX. Os resultados obtidos a partir da equação (31) estão apresentados na Figura 27.

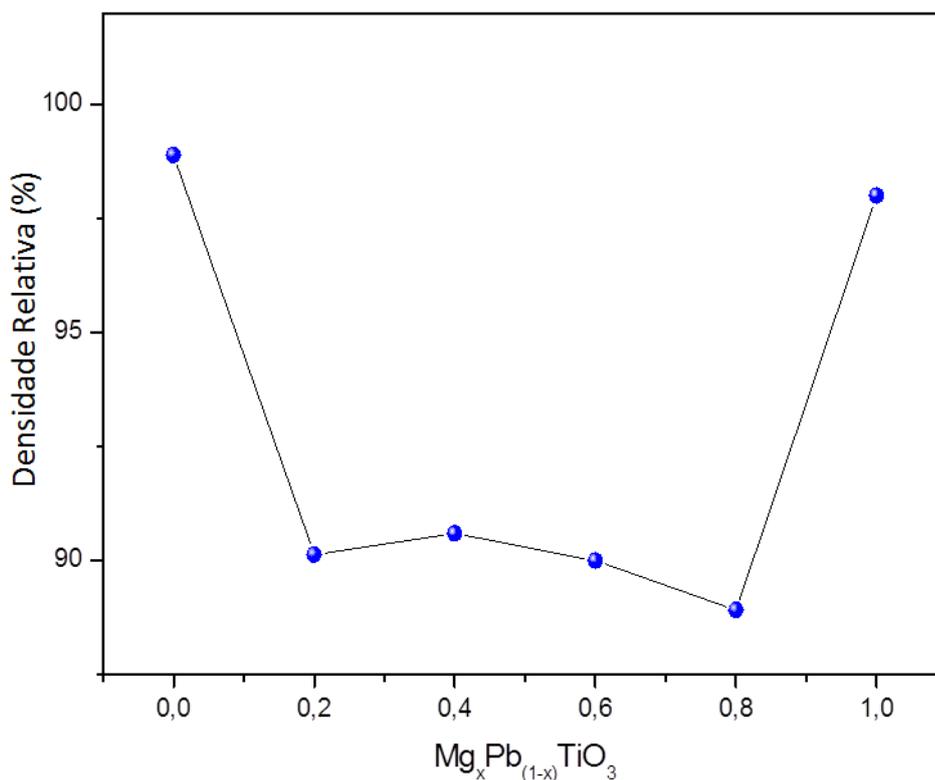


Figura 27: Gráfico da densidade relativa para cada %Mg.

Fonte: próprio autor.

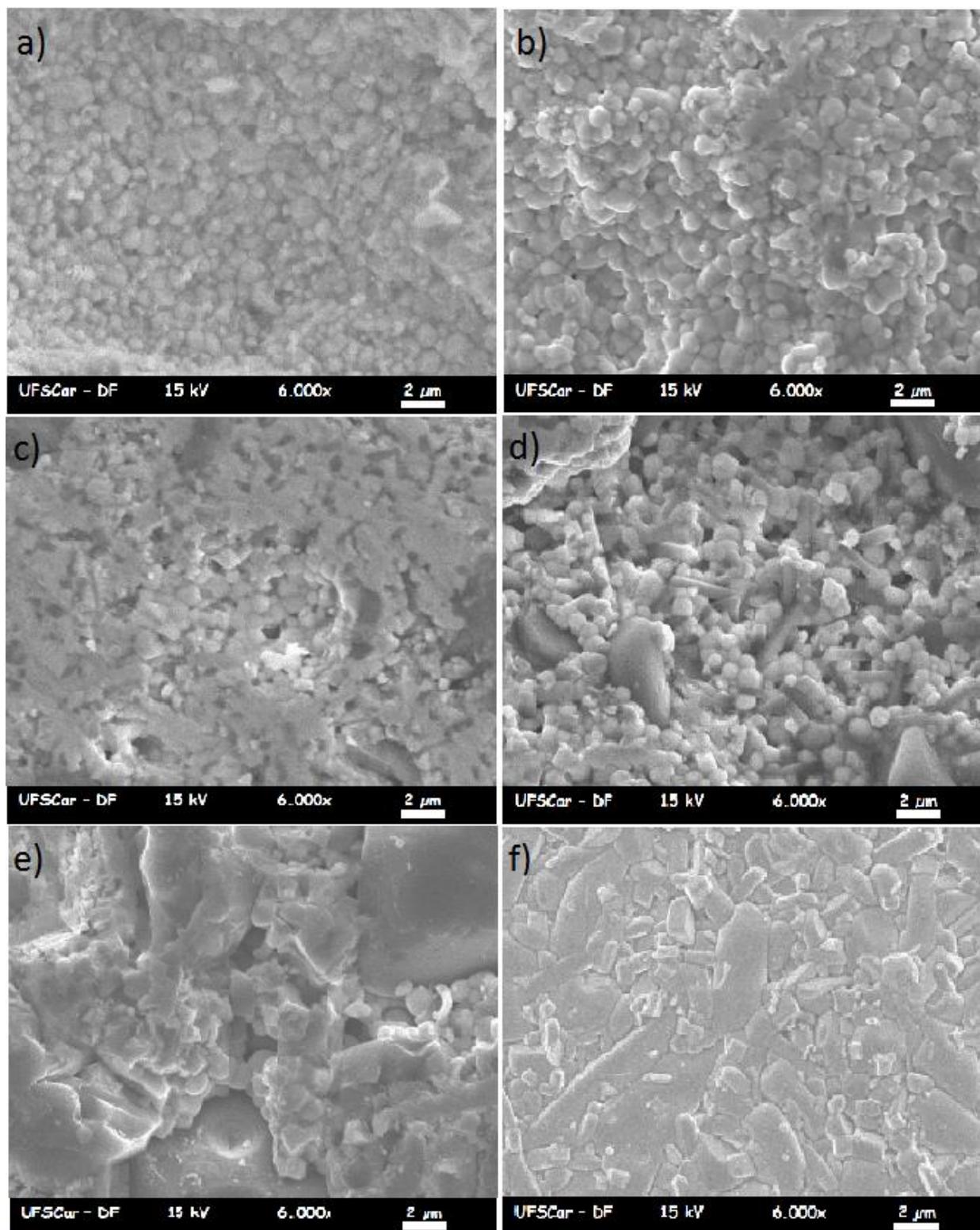
O gráfico da Figura 27 mostra a densidade relativa obtida em função da composição. Pode-se afirmar que as densidades relativas são consideradas satisfatórias para estudos de propriedades dielétricas.

#### 4.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para este tipo de estudo das amostras foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca *JEOL*, modelo *JSM 5800LV* instalado no Departamento de Física da UFSCar. Esta técnica permite observar e caracterizar diferentes tipos de materiais, por meio da imagem formada a partir da emissão e interação de feixes de elétrons com as amostras, o que tornou possível caracterizá-lo do ponto de vista de sua morfologia. A investigação morfológica é usada para obter informações diretas sobre o formato das partículas.

Todas as amostras foram lixadas na sua superfície para facilitar as medidas. Nesta análise foi produzido um mapeamento das superfícies nas amostras de referência  $PbTiO_3$  e  $MgTiO_3$  e nas amostras  $Mg_{0,8}Pb_{0,2}TiO_3$ ,  $Mg_{0,6}Pb_{0,4}TiO_3$ ,  $Mg_{0,4}Pb_{0,6}TiO_3$ , e  $Mg_{0,2}Pb_{0,8}TiO_3$ , com resolução de 6000 vezes e tensão de operação de 15 KV como mostra a Figura 28. A utilização

de MEV como técnica complementar, possibilitou a obtenção da morfologia e tamanho de grãos para cada amostra.



Legenda: imagens de micrografia MEV para as seguintes amostras: a)  $\text{PbTiO}_3$  b)  $\text{Mg}_{0,2}\text{Pb}_{0,8}\text{TiO}_3$  c)  $\text{Mg}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{TiO}_3$  d)  $\text{Mg}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{TiO}_3$  e)  $\text{Mg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{TiO}_3$  f)  $\text{MgTiO}_3$ .

Figura 28: Micrografia MEV das amostras

Fonte: próprio autor.

A Figura 28 apresenta as micrografias das seis amostras estudadas. Na Figura 28(a), é possível observar a micrografia da amostra de  $\text{PbTiO}_3$  puro. As partículas apresentam uma morfologia aproximadamente esférica constituída por partículas de diversos tamanhos. Essas partículas apresentam um tamanho médio de grãos 589 nm. Na Figura 28(b) tem-se a amostra  $\text{Mg}_{0,2}\text{Pb}_{0,8}\text{TiO}_3$  sinterizada, que apresenta uma morfologia muito parecida com o  $\text{PbTiO}_3$ , mas com tamanho médio de grãos 532 nm. A homogeneidade no tamanho dos grãos explica a boa densidade relativa obtida para essas duas amostras.

A Figura 28(c) mostra a micrografia da amostra  $\text{Mg}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{TiO}_3$ , que apresenta vários formatos de partículas, algumas esféricas e outros grãos maiores irregulares, dificultando a obtenção de uma alta densidade relativa, uma vez que tamanho médio das partículas encontrado é aumentado para 643 nm. As micrografias das amostras  $\text{Mg}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{TiO}_3$  e  $\text{Mg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{TiO}_3$  são mostradas em Figura 28(d) e Figura 28(e), respectivamente. Estas apresentam uma morfologia muito variada com partículas com forma de esferas, cilindros e grãos irregulares, tornando sua densidade relativa bastante baixa em relação às outras amostras, e observou-se tamanho médio do grão de 711 e 1100 nm, respectivamente.

Esse aumento gradativo do tamanho médio e a queda de densidade relativa que ocorre nas amostras  $\text{Mg}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Mg}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{TiO}_3$  e  $\text{Mg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{TiO}_3$  se deve também ao efeito de estresse com a incorporação de Mg. Os tamanhos médios de grão são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Tamanho médio de grão obtido pelo MEV, para todas as composições.

<b>Composto</b>	<b>Tamanho Médio do Grão (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
$\text{PbTiO}_3$	0,6
$\text{Mg}_{0,2}\text{Pb}_{0,8}\text{TiO}_3$	0,5
$\text{Mg}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{TiO}_3$	0,6
$\text{Mg}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{TiO}_3$	0,7
$\text{Mg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{TiO}_3$	1,0
$\text{MgTiO}_3$	1,1

Fonte: próprio autor.

Os resultados de MEV foram bastante úteis na análise de tamanhos de grãos. Pode-se observar que o tamanho médio dos grãos aumenta com o aumento da concentração de Mg. Ishikawa, Yoshikawa e Okada referem-se à necessidade de existir tamanho crítico de grão para a existência de fase tetragonal do  $\text{PbTiO}_3$  em temperatura ambiente. Esse tamanho de grão crítico do  $\text{PbTiO}_3$  é de 12,6 nm, de forma que valores abaixo desse limiar produziriam fase cúbica [58].

Assim, pode-se afirmar que os tamanhos de grãos estudados estão com boa concordância à existência da fase tetragonal, uma vez que o valor observado está acima de 12.6nm. Além disso, está de acordo com as medidas de DRX, uma vez que os parâmetros de rede **c** e **a** são diferentes, como mostra a Tabela 4, formando uma estrutura tetragonal. Se fosse formada uma estrutura cúbica, os parâmetros de rede **a** e **c** obtidos pelos padrões de DRX seriam todos iguais.

Para complementar as caracterizações estruturais, utilizou-se a espectroscopia Raman em todas as composições, em função da temperatura e pressão. Os resultados são apresentados na seção 4.1.3.

### **4.1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Para os estudos Raman das amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ , se faz necessário uma apresentação inicial dos espectros Raman do  $\text{PbTiO}_3$  puro (PT) e do  $\text{MgTiO}_3$  puro em condições normais de temperatura e pressão, para uso como referências. O espectro do PT puro, em condições normais de pressão e temperatura, pode ser visto na Figura 29, onde são devidamente identificados os modos normais de vibração encontrados na literatura [8, 59].

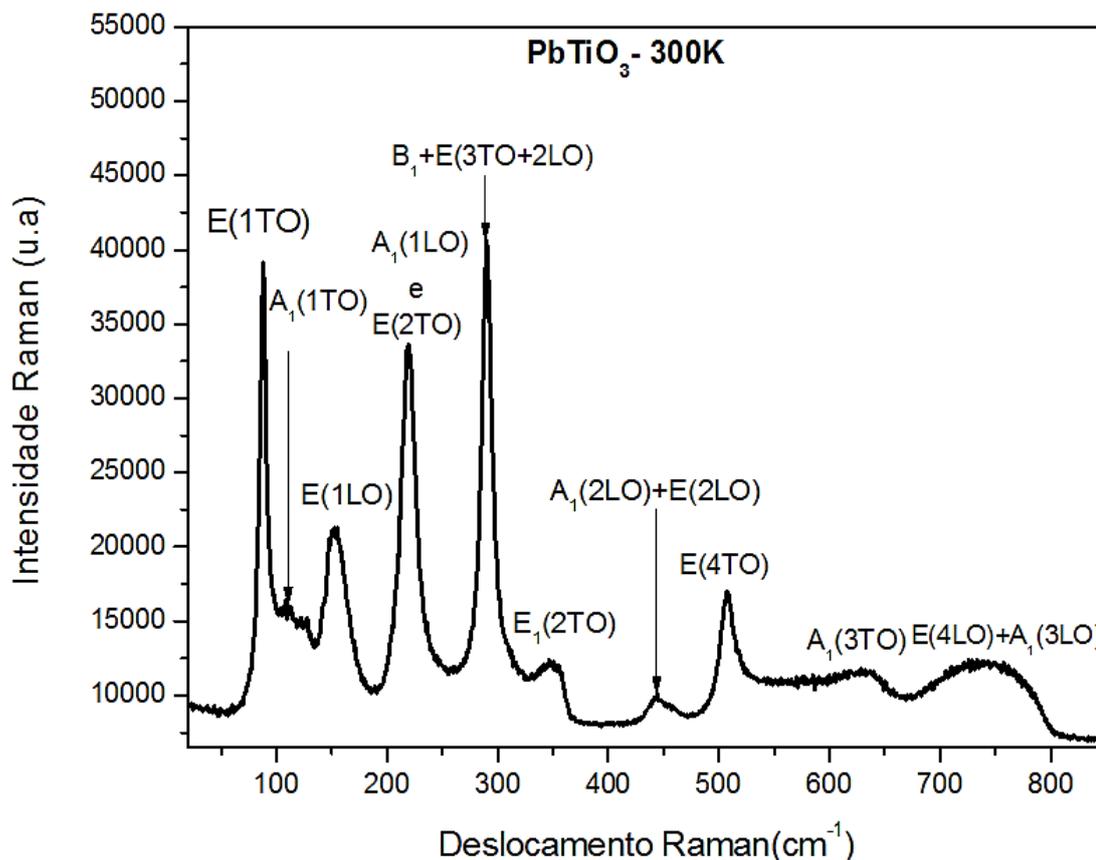


Figura 29: Modos vibracionais do PT puro na fase tetragonal à temperatura ambiente, calcinado a 650° C.

Fonte: próprio autor.

A Figura 29 mostra os modos  $A_1$  que correspondem a deslocamentos atômicos que ocorrem na direção do eixo-z. Por outro lado, os modos E correspondem as direções de deslocamento atômico, paralelos às direções x ou y. O modo E(1TO), com número de onda aproximadamente igual a  $85\text{cm}^{-1}$  corresponde a uma vibração do octaedro de oxigênio contra íons de titânio [60]. Este modo tem uma denominação especial e ele é referido como “*Soft Mode*”. Nele, os deslocamentos dos íons, são paralelos ao eixo-x ou y [8].

O modo  $A_1(1TO)$ , com número de onda de  $105\text{cm}^{-1}$ , corresponde à vibração dos íons de chumbo contra os íons de titânio, porém os deslocamentos ocorrem paralelamente ao eixo-z [61]. O modo  $A_1(1TO)$  também pode ser considerado um modo “*Soft Mode*”, a sua alteração de posição é um indicativo de mudança da fase estrutural do cristal no caso do  $\text{PbTiO}_3$ , da fase tetragonal para a cúbica em aproximadamente 495° C.

Na fase cúbica o cristal é centro-simétrico e, por isso, os modos vibracionais devem se tornar não ativos. As diferenças de simetrias entre estas duas fases é associada ao alongamento de um dos eixos cristalinos da rede cúbica: na fase tetragonal o tetraedro é alongado no eixo-z [62].

O espectro Raman do  $\text{MgTiO}_3$ , apresentado na Figura 30, mostra 14 picos Raman que são referentes aos modos Raman ativos do  $\text{MgTiO}_3$  e algumas fases espúrias. O  $\text{MgTiO}_3$  possui 10 modos Raman ativo,  $5 A_g + 5 E_g$ , estudados na literatura [38, 39]. O modo  $A_g$  situado em  $229 \text{ cm}^{-1}$  e  $310 \text{ cm}^{-1}$  são vibrações dos átomos Mg e Ti ao longo do eixo-z. Os outros modos  $A_g$  observados em respectivamente,  $400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $501 \text{ cm}^{-1}$  e  $716 \text{ cm}^{-1}$  são referentes às vibrações dos átomos de oxigênio.

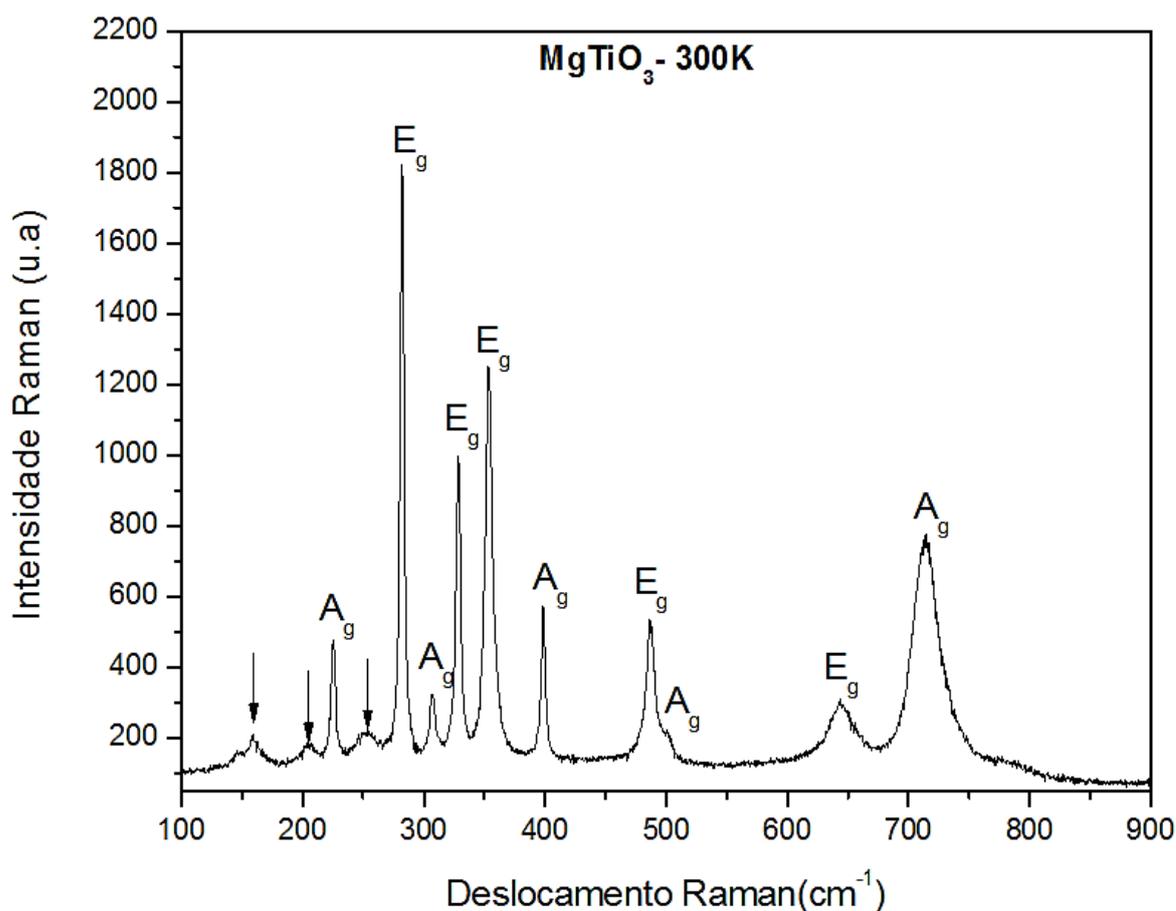


Figura 30: Espectro Raman do  $\text{MgTiO}_3$  na fase romboedral à temperatura ambiente, de uma amostra calcinada a  $1100^\circ \text{ C}$ .

Fonte: próprio autor.

Particularmente, os modos em 501 e 716  $\text{cm}^{-1}$  estão presentes em seis átomos de oxigênio referentes a uma vibração de respiração, mas com diferentes direções de vibração na configuração do octaedro. O modo intenso  $E_g$  observado em aproximadamente 285  $\text{cm}^{-1}$  é relacionado à vibração da respiração da antissimetria do octaedro do oxigênio.

O modo  $E_g$ , localizado em aproximadamente 330  $\text{cm}^{-1}$  e 356  $\text{cm}^{-1}$ , descreve a torção do octaedro O com as vibrações do Mg e Ti paralelos ao plano-xy. O modo em 488  $\text{cm}^{-1}$ , está relacionado à vibração dos átomos Mg e Ti e o modo 643  $\text{cm}^{-1}$  esta relacionado à vibração de ligação Ti-O.

Os modos em 140  $\text{cm}^{-1}$ , 229  $\text{cm}^{-1}$  e 250  $\text{cm}^{-1}$  são referentes aos modos vibracionais de  $\text{TiO}_2$  em fase anatase, como ilustrados pelas setas na Figura 30. Eles são notados no espectro Raman devido à segregação de óxido de titânio. No modo em 140  $\text{cm}^{-1}$ , o  $\text{TiO}_2$  anatase apresenta um sinal Raman, muito mais intenso que os picos do  $\text{MgTiO}_3$  e  $\text{PbTiO}_3$ . A baixa intensidade dos picos do  $\text{TiO}_2$  indica que há uma pequena quantidade de  $\text{TiO}_2$  segregado.

Com o objetivo de verificar a influência da incorporação do Mg na estrutura do PT, foi feita uma análise do comportamento dos picos à temperatura ambiente. As condições experimentais das medidas micro-Raman foram: i) comprimento de onda de excitação  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ; ii) potência de excitação de aproximadamente 1 mW para evitar aquecimento na amostra; iii) resolução espectral de 1  $\text{cm}^{-1}$ ; e, iv) focalização do laser com uma lente objetiva de 10x de aumento. A Figura 31 mostra o comportamento de todos os modos vibracionais para o sistema  $\text{MgPb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  à temperatura ambiente.

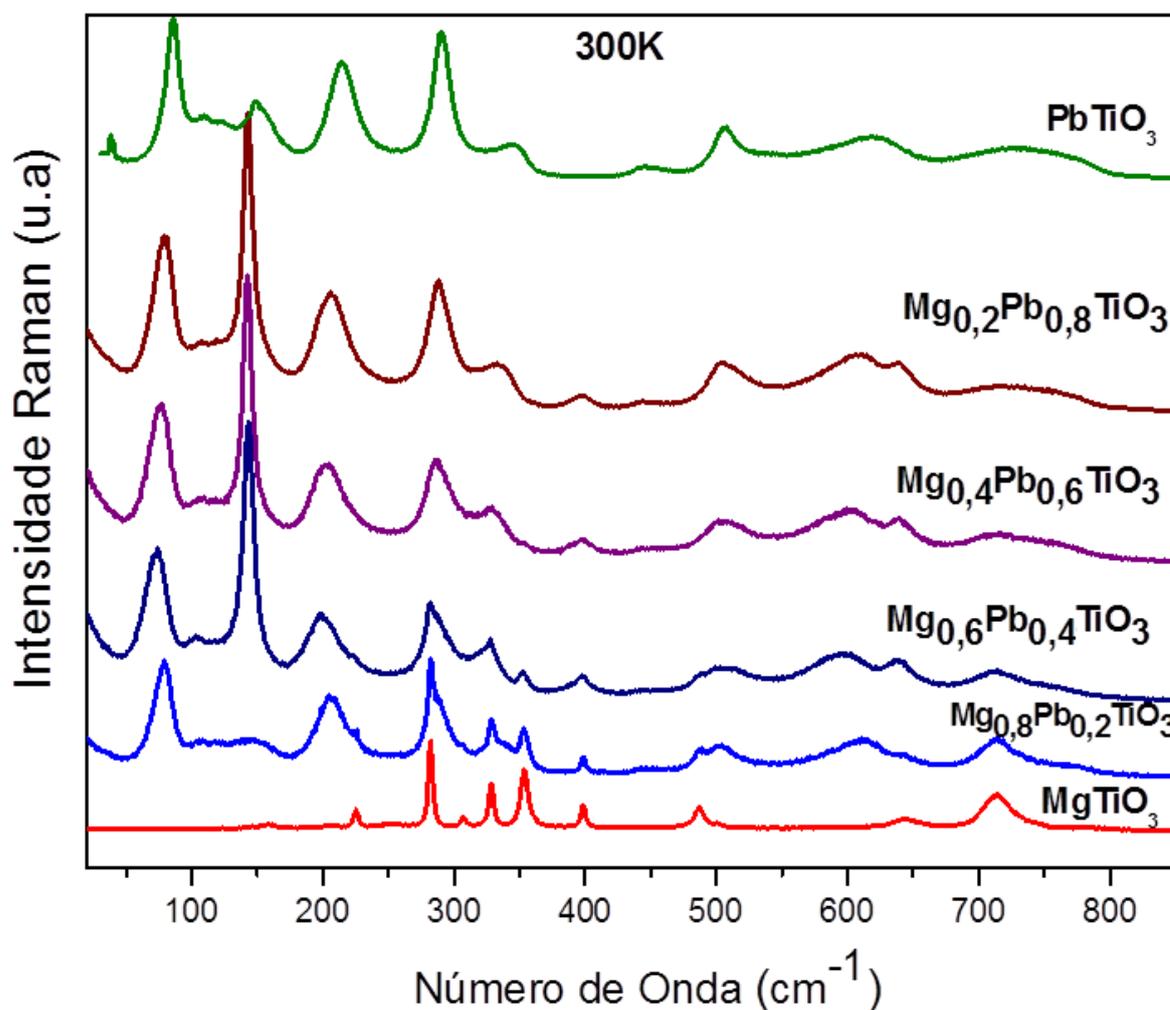


Figura 31: Espectro Raman das amostras  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$  e  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  à temperatura de 300 K.

Fonte: próprio autor.

Na Figura 31 pode-se observar que somente o  $\text{MgTiO}_3$ , não possui o modo  $E(1\text{TO})$  devido sua estrutura romboedral [38]. Para concentrações a partir de 20% de Mg, observa-se uma predominância da estrutura perovskita principalmente em baixa frequência, indicado pela presença dos modos  $E(1\text{TO})$  em aproximadamente  $85\text{ cm}^{-1}$  e o modo  $E(2\text{TO})$  em aproximadamente em  $200\text{ cm}^{-1}$ . As amostras com 20%, 40% e 60% de Mg apresentam um pico intenso em aproximadamente  $140\text{ cm}^{-1}$ , o qual refere-se à fase espúria do  $\text{TiO}_2$ . Tal fato é decorrente da dificuldade de se encontrar a temperatura ideal e a rampa de permanência no forno no processo de calcinação.

O modo vibracional do  $A_1(1\text{LO})$  e  $E(2\text{TO})$  em aproximadamente  $215\text{ cm}^{-1}$  possui um *red-shift* quando o Mg é incorporado à estrutura cristalina perovskita. Esse efeito está relacionado com a distorção da rede cristalina do sistema. Observa-se que as amostras  $\text{Mg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{TiO}_3$ ,

$\text{Mg}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{TiO}_3$  e  $\text{Mg}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{TiO}_3$ , apresentam o pico em aproximadamente  $360\text{ cm}^{-1}$ , o que mostra a formação de  $\text{MgTiO}_3$  segregado. Porém, sua intensidade diminui à medida que a proporção de Mg também diminui, indicando que quase todo o Mg foi incorporado na rede do  $\text{PbTiO}_3$ . Nas amostras, o modo E(1TO), chamado de “*Soft Mode*”, indica a fase ferroelétrica do material. Dessa forma, todas as amostras com concentração de Pb, apresentam características ferroelétricas, fortalecendo o estudo da tetragonalidade, a qual foi apresentada pela técnica de DRX.

A Figura 32 mostra o número de onda do modo E(1TO) em função da composição. Observa-se que, à medida que se aumenta a proporção de Mg na rede, tem-se um deslocamento na posição do “*Soft Mode*”. Esse deslocamento do número de onda do “*Soft Mode*” para menor energia conforme se aumenta a proporção de magnésio é característico de alteração no comportamento de sua transição de fase ferroelétrica e de sua estrutura cristalina.

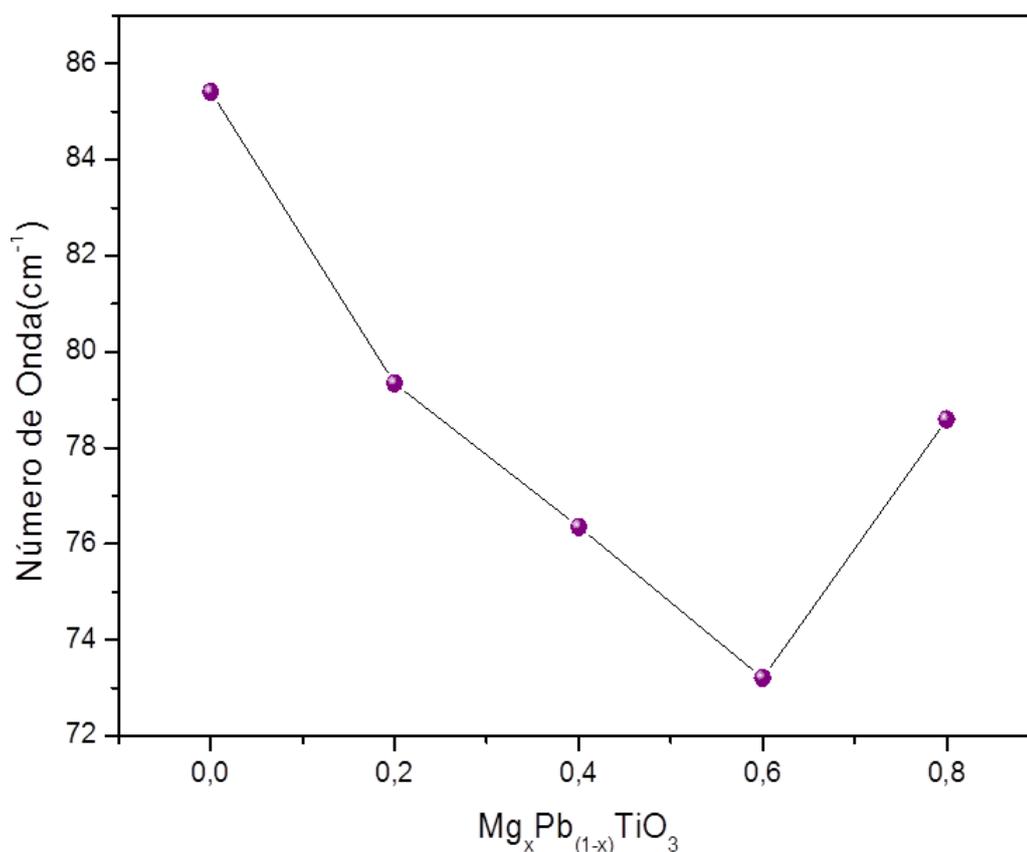


Figura 32: Frequência do “*Soft Mode*” E(1TO) em função da concentração de Magnésio, a temperatura ambiente (300 K).

Fonte: próprio autor.

Comparando-se os resultados da tetragonalidade obtidos pelo DRX com aqueles obtidos por Raman à temperatura ambiente, como mostra a Figura 33, observa-se que, à medida que se incorpora Mg, a tetragonalidade é alterada, bem como o número de onda do “Soft Mode”. Tais alterações são decorrentes da deformação da rede cristalina.

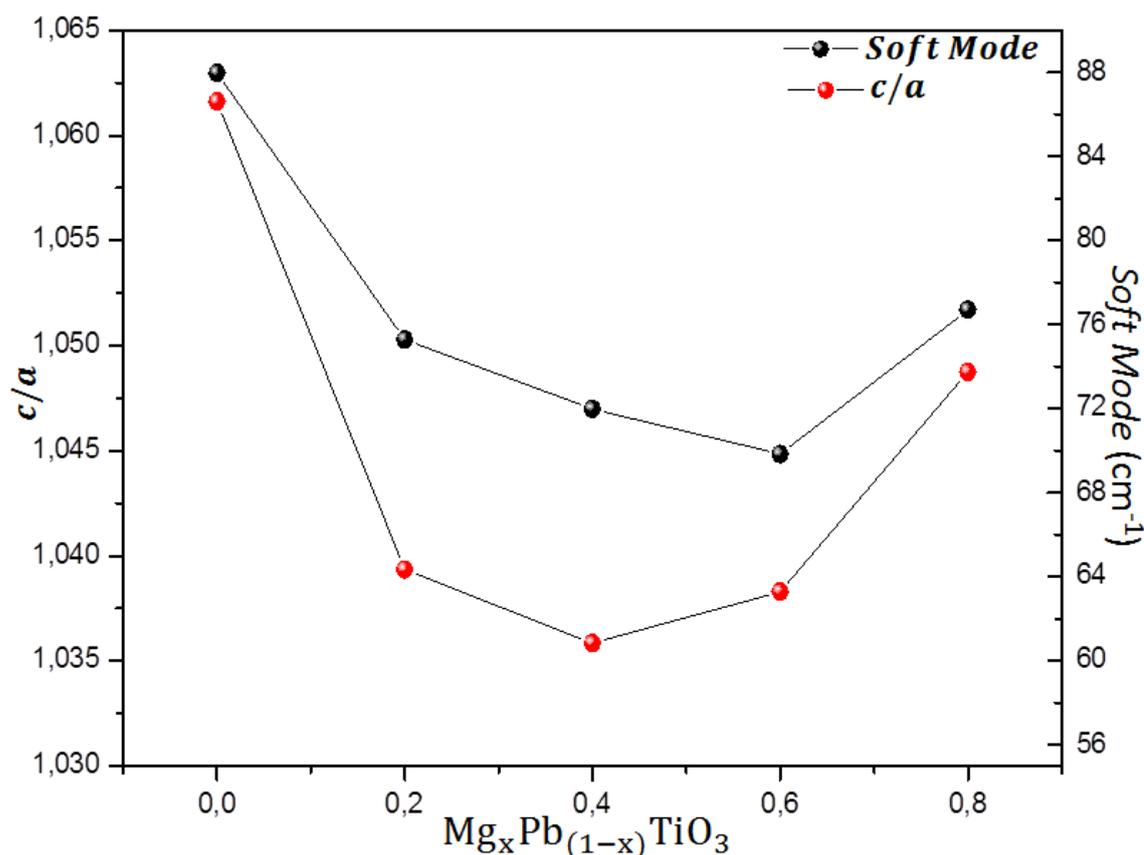


Figura 33: Comparação da razão  $c/a$  com o “Soft Mode” das amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ .  
Fonte: próprio autor.

Nas seções 4.2.4 e 4.2.5, apresenta-se uma discussão mais aprofundada sobre o modo “Soft Mode”, com os efeitos da temperatura e pressão.

#### 4.1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN: MEDIDAS COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

Foram feitos estudos Raman em função da temperatura das amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  para as proporções  $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  e  $1,0$ . Para cada concentração de Mg foram feitas

medidas de 10 K até 723 K. Para todas as concentrações, foi possível determinar a evolução da posição do pico, isto é, o deslocamento de frequências, de cada um dos modos vibracionais Raman-ativos, bem como suas larguras de linha a meia altura (FWHM ou *Full width at half maximum*). Os valores foram obtidos ajustando-se o espectro experimental a uma curva Lorentziana como mostrado anteriormente na Figura 2.

A Figura 34 mostra os espectros Raman de todas as amostras estudadas e medidas em várias temperaturas. Os espectros das amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , apresentam um alargamento e alteração da posição do pico do modo E(1TO) em aproximadamente  $92\text{ cm}^{-1}$ , em relação ao PT puro, decorrente da alteração da rede cristalina.

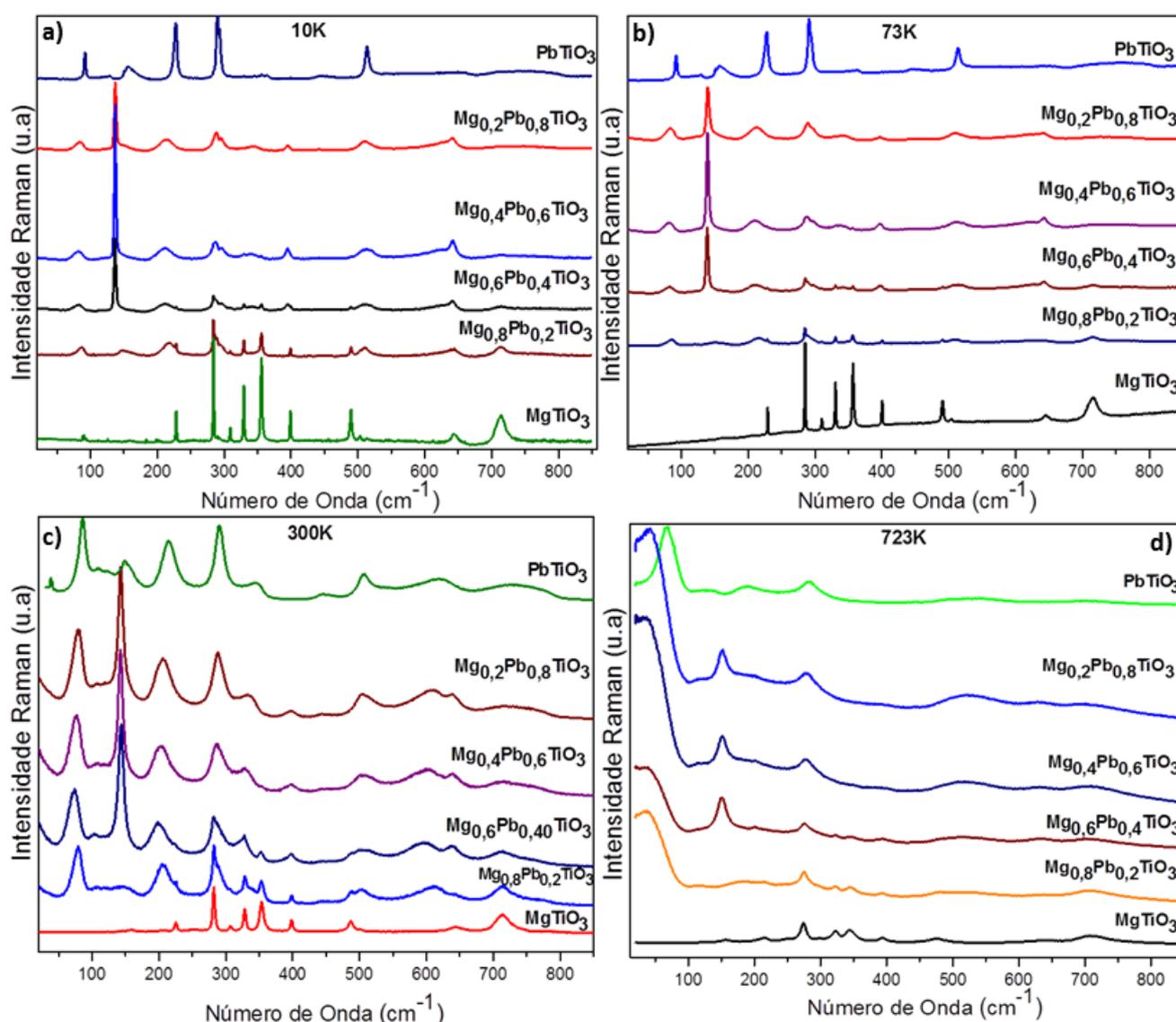


Figura 34: Espectroscopia Raman do  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  para várias temperaturas.

Fonte: próprio autor.

Nos modos  $A_1(1TO)$  e  $E(1TO)$ , em  $100\text{ cm}^{-1}$  e  $150\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, ocorre uma sobreposição dos picos da estrutura perovskita com o pico da fase espúria do  $TiO_2$ , que possui um modo Raman ativo em aproximadamente  $140\text{ cm}^{-1}$ .

O aumento da largura, diminuição da intensidade e alteração dos picos Raman são observados em todos os outros modos Raman. Na Figura 34(c) observa-se como são os espectros dos materiais à temperatura ambiente e como são modificados à medida que se aumenta a proporção de Mg.

A maioria dos modos Raman sofreram deslocamentos para menor número de onda, e alargamentos dos seus picos em relação à temperatura de 10 K. Essas modificações de largura e posição de pico ocorreram devido aos efeitos anarmônicos das oscilações da rede, como apresentado na secção 2.2. Todos os modos Raman-ativos das amostras referência estão de acordo com a literatura [39, 59, 62].

Figura 34(d) têm-se os espectros para a temperatura de 723K, a qual é próxima à transição de fase de tetragonal para cúbica para o  $PbTiO_3$ . Observa-se que o modo Raman das amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  mais sensível  $E(1TO)$  está indo para frequência mais baixa à medida que T aumenta. Devido a incorporação de Mg, alterou-se a frequência do modo  $E(1TO)$ , o que sugere uma temperatura de transição de fase menor do que a amostra referência do  $PbTiO_3$ . Observa-se também o efeito da anarmonicidade, com alargamento dos picos e alteração da posição dos mesmos para um menor número de onda, sobrepondo-se, assim, vários modos vibracionais [13].

Na Figura 35 e Figura 36, são comparados os modos vibracionais de  $PbTiO_3$  e de  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , em função da concentração do Mg. Observa-se que os modos do  $Mg_{0,2}Pb_{0,8}TiO_3$ ,  $Mg_{0,4}Pb_{0,6}TiO_3$  e  $Mg_{0,6}Pb_{0,4}TiO_3$  deslocam-se para baixas frequência com o aumento da concentração de Mg, isso ocorre devido alteração da estrutura do material. O deslocamento dos picos para baixas frequências são induzidos pelo aumento da concentração de Mg.

O alargamento das linhas Raman pode estar associado ao aumento na desordem química, a qual ocorre pela incorporação de Mg e deformação da rede tetragonal. Dessa forma, pode-se relacionar o aumento das linhas à alteração da estrutura cristalina inicial do composto. Esta alteração de estrutura, também causa diminuição do fator de tetragonalidade, como pode ser visto na Figura 23, e das suas propriedades elétricas.

As Figura 35 e Figura 36 apresentam os modos vibracionais das amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  entre 10K e 723K.

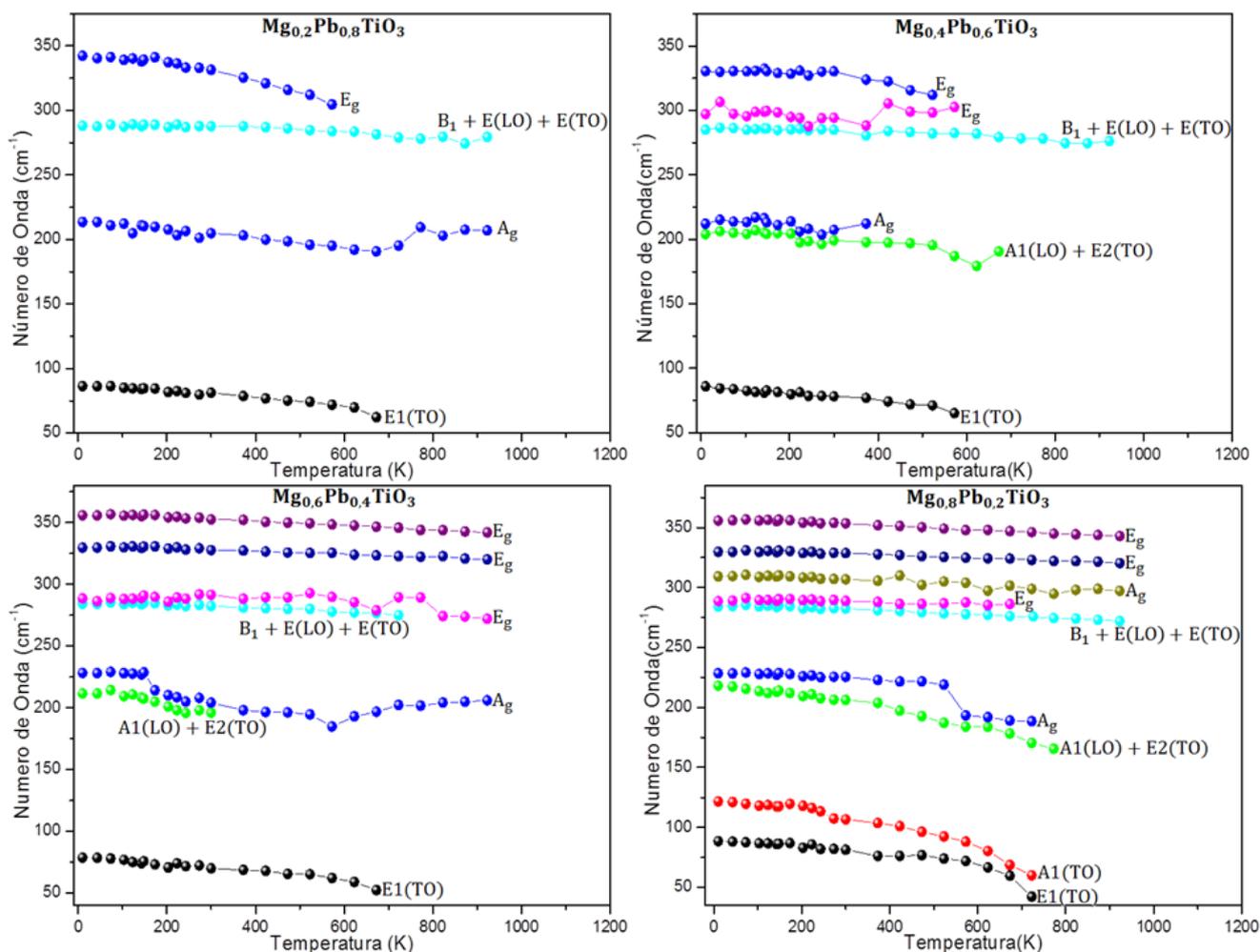


Figura 35: Número de onda dos modos vibracionais em função da temperatura nas amostras de  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ , na região de número de onda de  $17 \text{ cm}^{-1}$  a  $375 \text{ cm}^{-1}$ .  
Fonte: próprio autor.

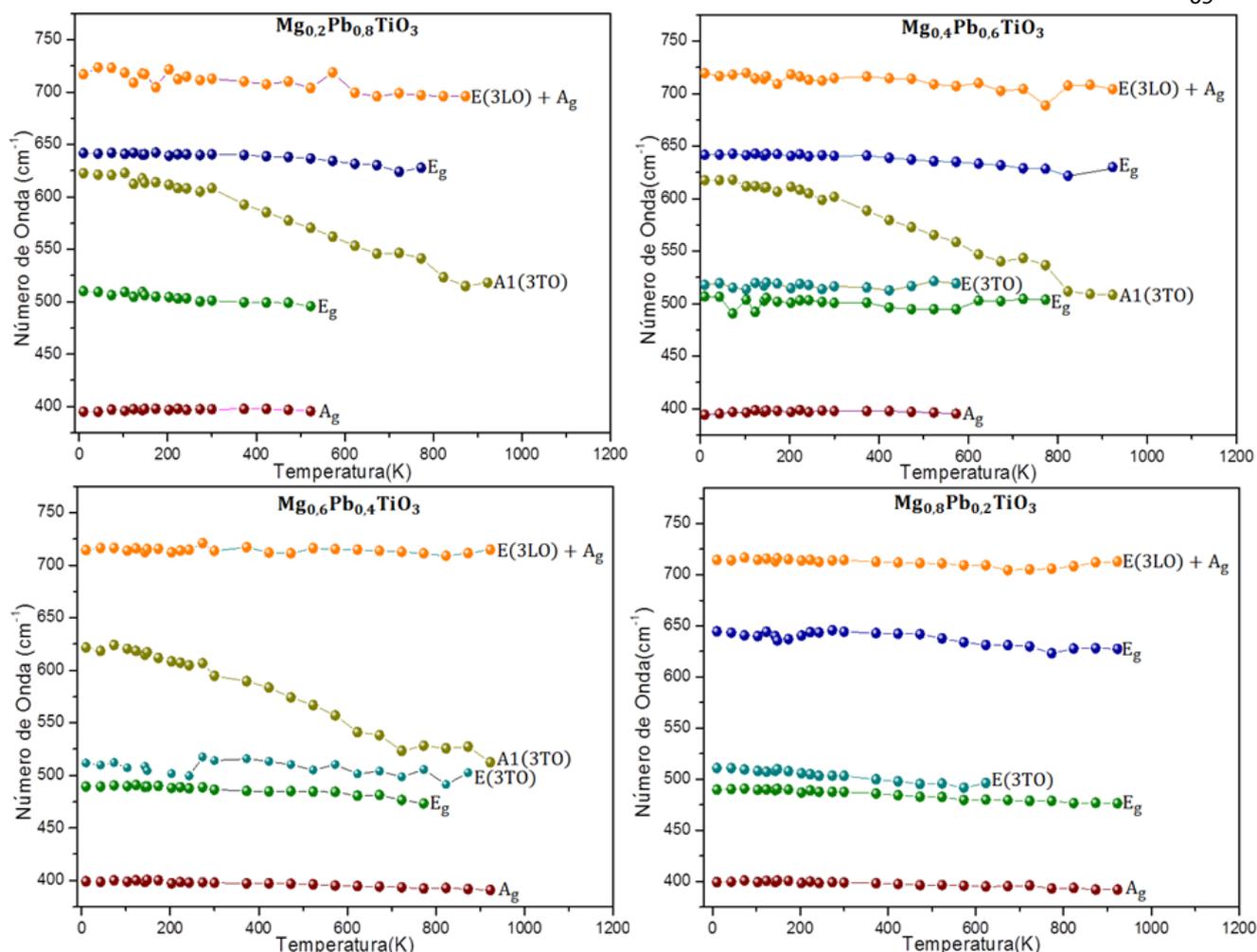


Figura 36: Número de onda em função da temperatura nas amostras de  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  na região de número de onda de  $375\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ .

Fonte: próprio autor.

Observa-se que todas as amostras possuem modos vibracionais do  $ABO_3$  e do  $MgTiO_3$ . É interessante notar que o modo vibracional do “*Soft Mode*” é o modo  $E(1TO)$  para a estrutura tetragonal do  $PbTiO_3$  e o modo  $A_g$ , em torno de  $400\text{ cm}^{-1}$ , para o  $MgTiO_3$ . Para números de ondas abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$ , identificaram-se alguns modos, mas, como eles estão na maioria das vezes sobrepostos, dificulta-se sua identificação com o aumento da temperatura. Para números de ondas acima de  $650\text{ cm}^{-1}$  esse problema fica evidente, uma vez que se tem modos vibracionais do  $PbTiO_3$  e  $MgTiO_3$  numa mesma região.

Na evolução do número de onda com a temperatura, sobretudo os modos de menor intensidade desaparecem completamente nas respectivas faixas de transição de fase. Esse comportamento foi verificado de modo similar para todos os grupos de medidas do  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . Analisando somente o modo  $E(1TO)$  ou “*Soft Mode*”, na região de  $50\text{ cm}^{-1}$  a  $90\text{ cm}^{-1}$  é

possível verificar que este se desloca para regiões de mais baixas frequências e alarga-se, com o aumento da temperatura, como mostra a Figura 37.

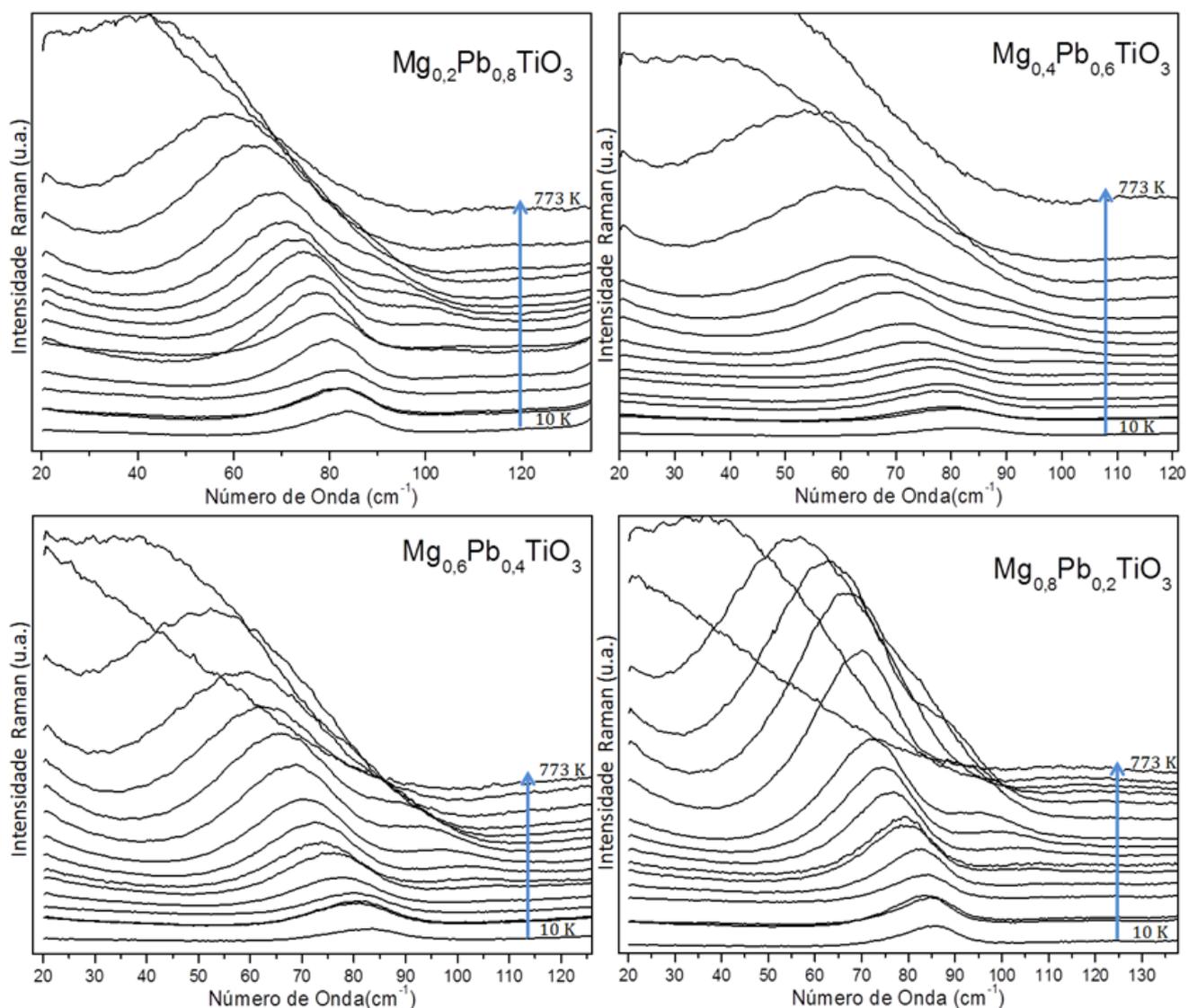
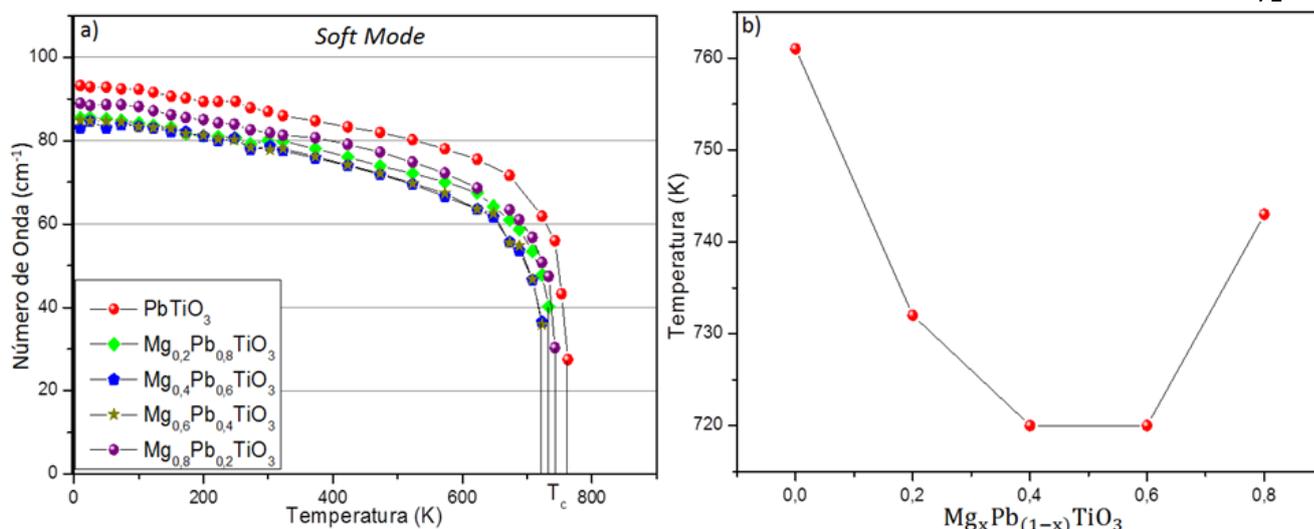


Figura 37: Espectro Raman na região do modo E(1TO) de 10 até 773 K das amostras Mg<sub>x</sub>Pb<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub>.

Fonte: próprio autor.

Quando o “*Soft Mode*” vai à zero, a mudança de fase estrutural ocorre, como mostra a Figura 38.



Legenda: a) Gráfico das posições do número de onda do “Soft Mode” para as amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  e b) Estimativa de temperatura de transição para as amostras de  $PbTiO_3$ ,  $Mg_{0,2}Pb_{0,8}TiO_3$ ,  $Mg_{0,4}Pb_{0,6}TiO_3$ ,  $Mg_{0,6}Pb_{0,4}TiO_3$  e  $Mg_{0,8}Pb_{0,2}TiO_3$ .

Figura 38: Estimativa de temperatura de transição de fase para as amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ .

Fonte: próprio autor.

A temperatura de transição de fase das amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  apresentam uma diminuição e depois um aumento em relação a concentração de Mg. Contudo, todas as temperaturas de transição de fase ficaram abaixo da temperatura de transição de fase do  $PbTiO_3$ , como mostra a Tabela 6. A diminuição e, em seguida o aumento na temperatura de transição da fase, segue o mesmo comportamento do fator da tetragonalidade apresentada na Figura 23. Em ambos os casos, os valores ficam abaixo daqueles apresentados pela amostra pura do  $PbTiO_3$ .

Tabela 6: Estimativa da temperatura de transição de fase ferroelétrica das amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ .

Composto	Temperatura de Transição de Fase (K)
$PbTiO_3$	761
$Mg_{0,2}Pb_{0,8}TiO_3$	732
$Mg_{0,4}Pb_{0,6}TiO_3$	720
$Mg_{0,6}Pb_{0,4}TiO_3$	720
$Mg_{0,8}Pb_{0,2}TiO_3$	743

Fonte: próprio autor.

Observa-se que, à temperatura ambiente, o aumento da concentração de Mg leva: i) ao deslocamento do valor da posição do “*Soft Mode*” para valores em regiões de menor frequência, ii) ao aumento do “amortecimento” do modo, ou seja, seu alargamento na largura de linha; e, iii) a um incremento da assimetria na forma da mesma.

Este comportamento observado indica a evolução da estrutura no sentido da transição de fase ferroelétrico-tetragonal para paraelétrica-cúbica. Desse modo, é possível afirmar que a incorporação do Mg diminui a tetragonalidade da estrutura e a temperatura de transição até o  $\text{Mg}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{TiO}_3$ . Quanto ao alargamento da linha do “*Soft Mode*”, com a concentração do Mg, pode-se verificar que o aumento do alargamento é acompanhado por um aumento da assimetria. À medida que o número de onda diminui, este tende a se tornar mais assimétrico, independente da desordem [8].

De maneira geral os diagramas de fase são apresentados, correlacionado duas variáveis físicas em duas dimensões, como temperatura versus concentração em alguns sistemas ferroelétricos. A Figura 39 mostra um gráfico em três dimensões até próximo dos pontos críticos das três variáveis.

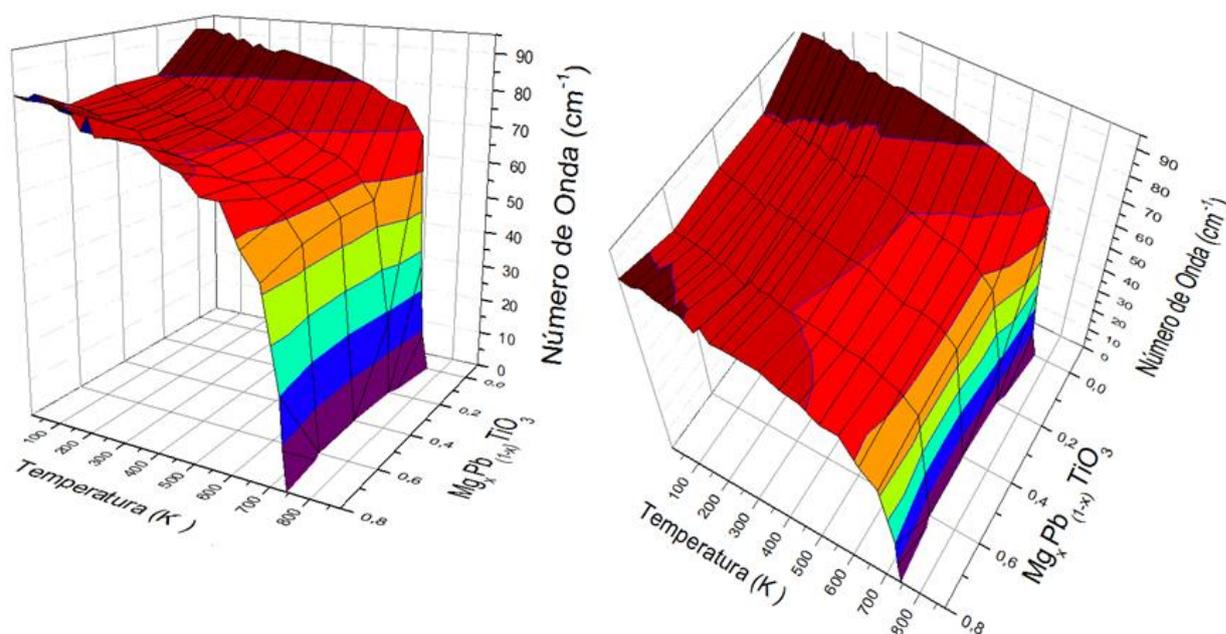


Figura 39: Diagrama de fase tridimensional da temperatura para o  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ .  
Fonte: próprio autor.

Neste diagrama tridimensional, pode-se notar uma relação direta entre o número de onda ( $\omega$ ) do modo E(1TO), temperatura ( $T$ ) e a concentração de Mg ( $x$ ). Este diagrama  $\omega$ - $T$ - $x$ , define a superfície tridimensional, na qual ocorre mudança de fase. Para qualquer outra concentração de  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  dentro da fase ferroelétrica normal, abaixo de 80% de Mg, os dados podem ser encontrados por meio deste diagrama tridimensional. As temperaturas necessárias para ocorrer esta transição de fase decrescem com as concentrações de 20%, 40% e 60% e aumentam com a concentração de 80% de Mg.

#### 4.1.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN: MEDIDAS COM VARIAÇÃO DE PRESSÃO

Se discutirá a seguir, os efeitos de pressão hidrostática nas amostras calcinadas de  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ . A pressão hidrostática foi medida usando-se como calibração a linha de fluorescência do rubi. Na Figura 40, pode-se observar a linha de calibração para as séries de medidas em pressão atmosférica (0 GPa), essa calibração variou com o número entre  $5026,46 \text{ cm}^{-1}$  e  $5030,45 \text{ cm}^{-1}$ . Ainda, na Figura 40, é mostrada a máxima pressão atingida para cada material. Para excitação, foi utilizada a linha 514,5 nm e uma objetiva de 50x.

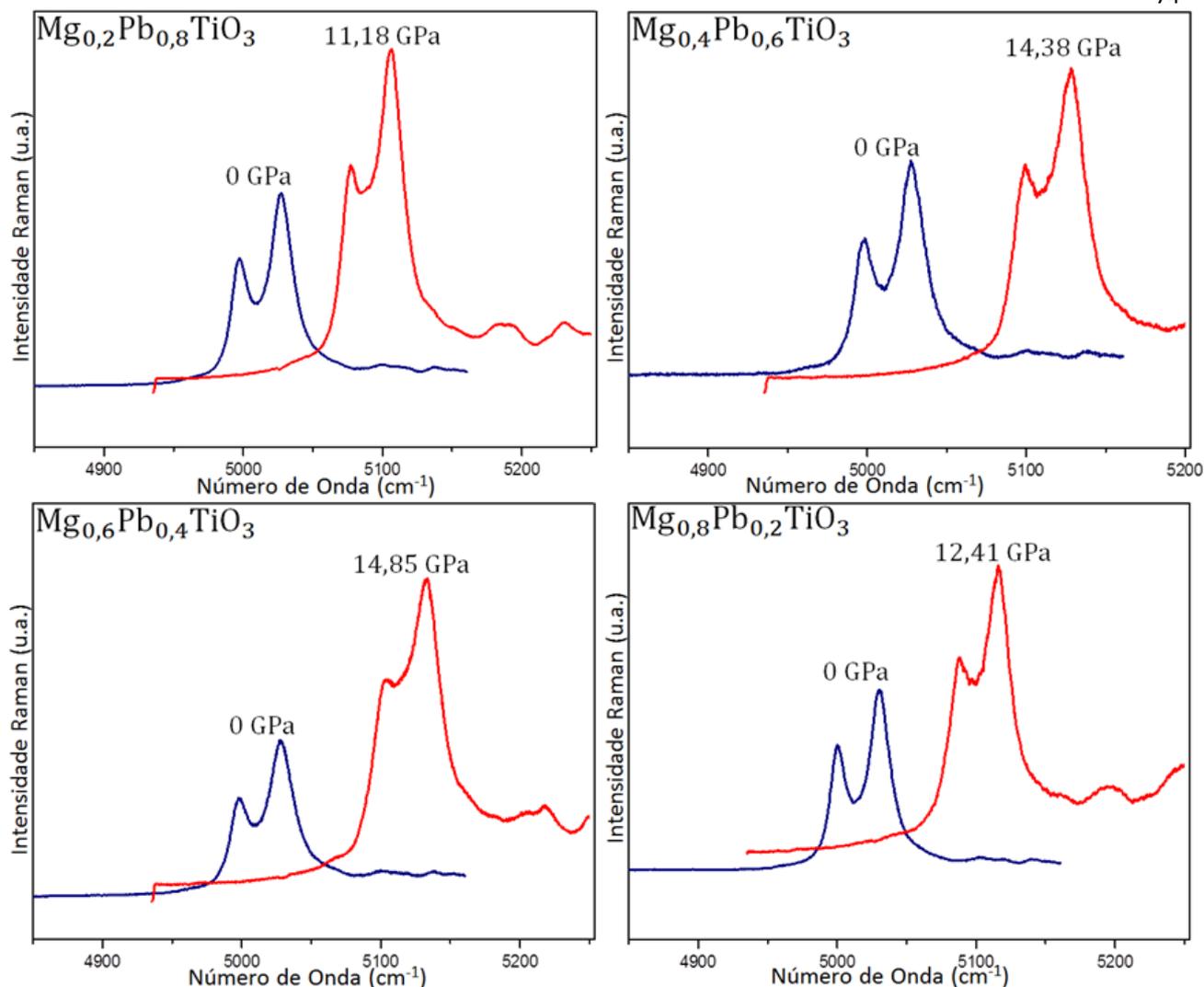


Figura 40: Espectros de referência da luminescência do rubi com a máxima pressão atingida para cada material à temperatura ambiente (300 K).

Fonte: próprio autor.

A transição de fase do PbTiO<sub>3</sub> puro tetragonal-cúbica é de primeira ordem quando induzida por variação de temperatura ao passo que é de segunda ordem quando induzida por pressão hidrostática [63]. O estudo do comportamento estrutural das amostras Mg<sub>x</sub>Pb<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub> submetidas a altas pressões, tem por finalidade compreender como tal estrutura reage quando submetida a modificações induzidas por compressões hidrostáticas. Essas compressões produzem um aumento na densidade do material comprimido, devido à diminuição das distâncias interatômicas e produzindo modificação no nível de empacotamento dos compostos, possibilitando assim a obtenção de novas fases estruturais.

Os espectros Raman das amostras submetidas a altas pressões foram medidos com o intuito de determinar a ocorrência de pressões críticas em que ocorram uma transição de fase

ferroelétrica para paraelétrica em amostras cerâmicas  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ . Como consequência, pode-se comprovar a efetiva incorporação de Mg a estrutura de  $\text{ABO}_3$  a qual é apresentada na Figura 41.

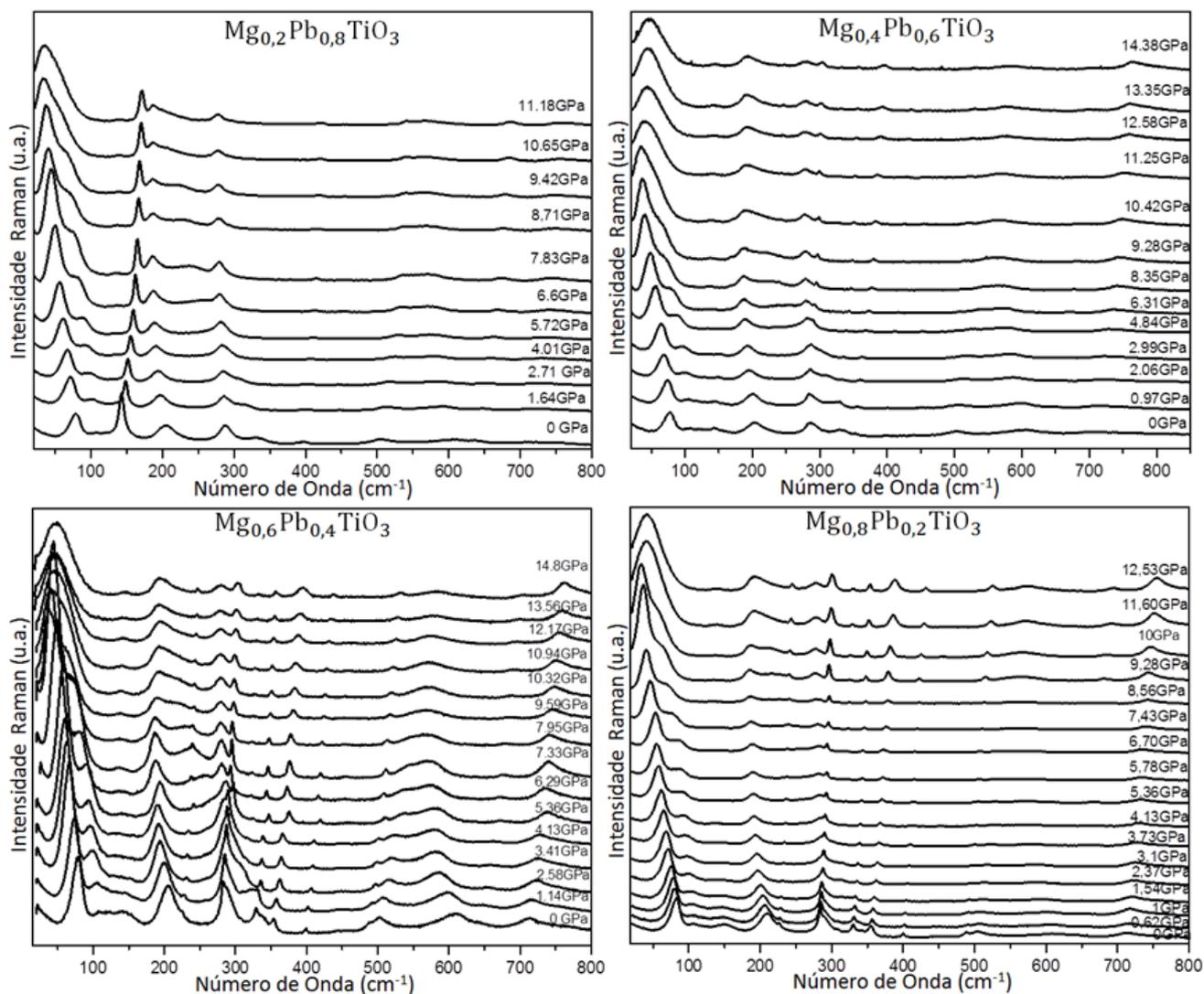


Figura 41: Resultados experimentais dos espectros Raman em relação à pressão no  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ .

Fonte: próprio autor.

Em acordo com a Figura 41, também apresentada no Anexo A, cada amostra pôde ser submetida a uma pressão máxima diferente. Para a amostra  $\text{Mg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{TiO}_3$  a pressão máxima foi 12,41 GPa, para a amostra  $\text{Mg}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{TiO}_3$  a pressão máxima foi 14,85 GPa, para a amostra  $\text{Mg}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{TiO}_3$  a pressão máxima foi 14,38 GPa e para a amostra  $\text{Mg}_{0,2}\text{Pb}_{0,8}\text{TiO}_3$  a pressão máxima foi 11,18 GPa. Essa variação da pressão máxima se deve às gaxetas utilizadas, uma vez que cada gaxeta teve um comportamento diferente. Para o estudo de altas pressões teve-se cuidado com a pressão aplicada, pois com o aumento de pressão as gaxetas se dilatam,

aumentando o risco de danificar os componentes da célula de pressão. Os espectros Raman das amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , mostram deslocamentos dos picos devida a compressão que os materiais foram submetidos.

A posição dos picos do espectro Raman como função da pressão hidrostática que determina as frequências dos fônons Raman-ativos nas amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , estão mostradas nas Figura 42 e Figura 43, onde encontram-se os modos vibracionais da estrutura tetragonal e romboédrica, bem definidos e característicos de cada material.

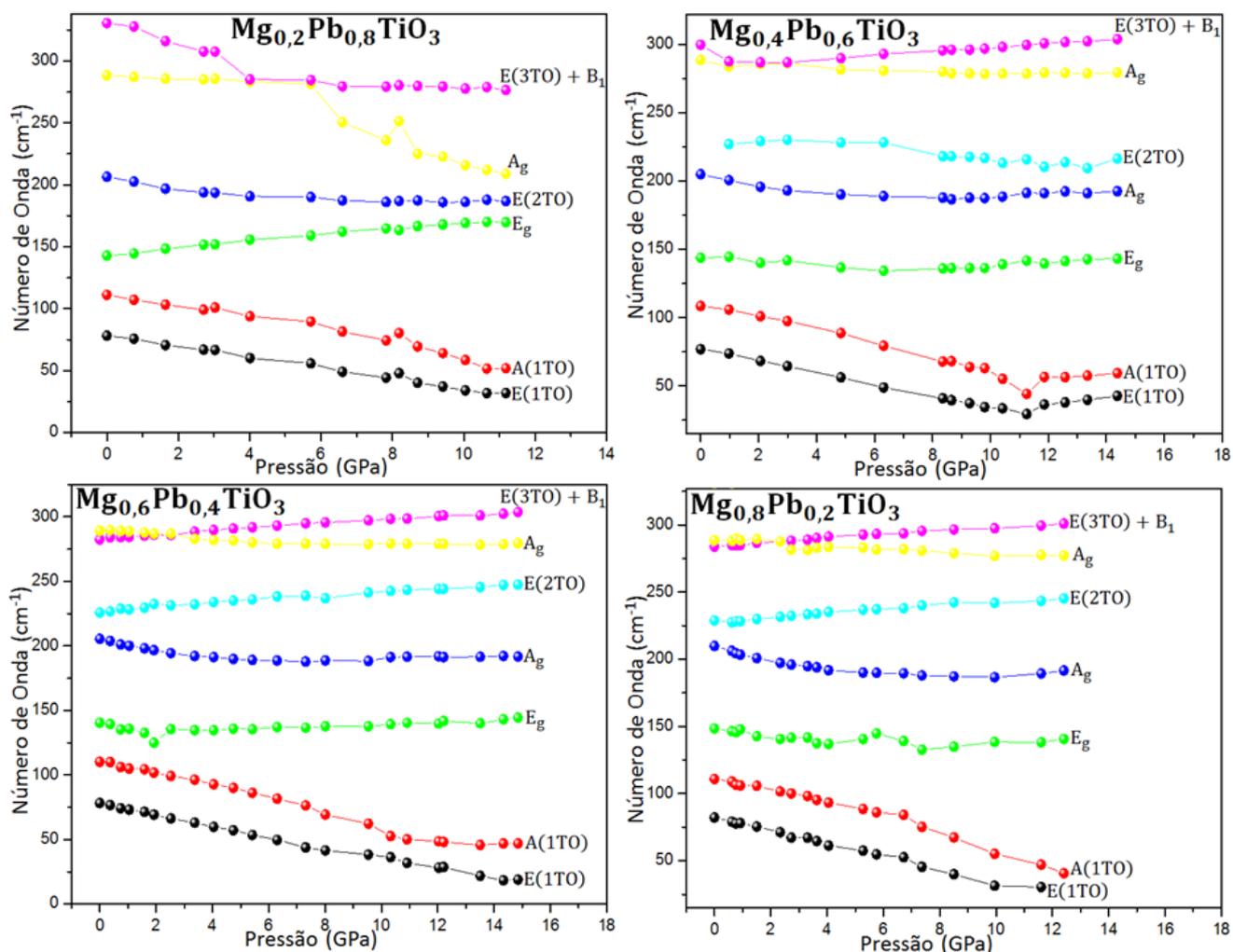


Figura 42: Resultados experimentais dos modos vibracionais Raman em relação à pressão no  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  na região de  $15cm^{-1}$  a  $335cm^{-1}$ .

Fonte: próprio autor.

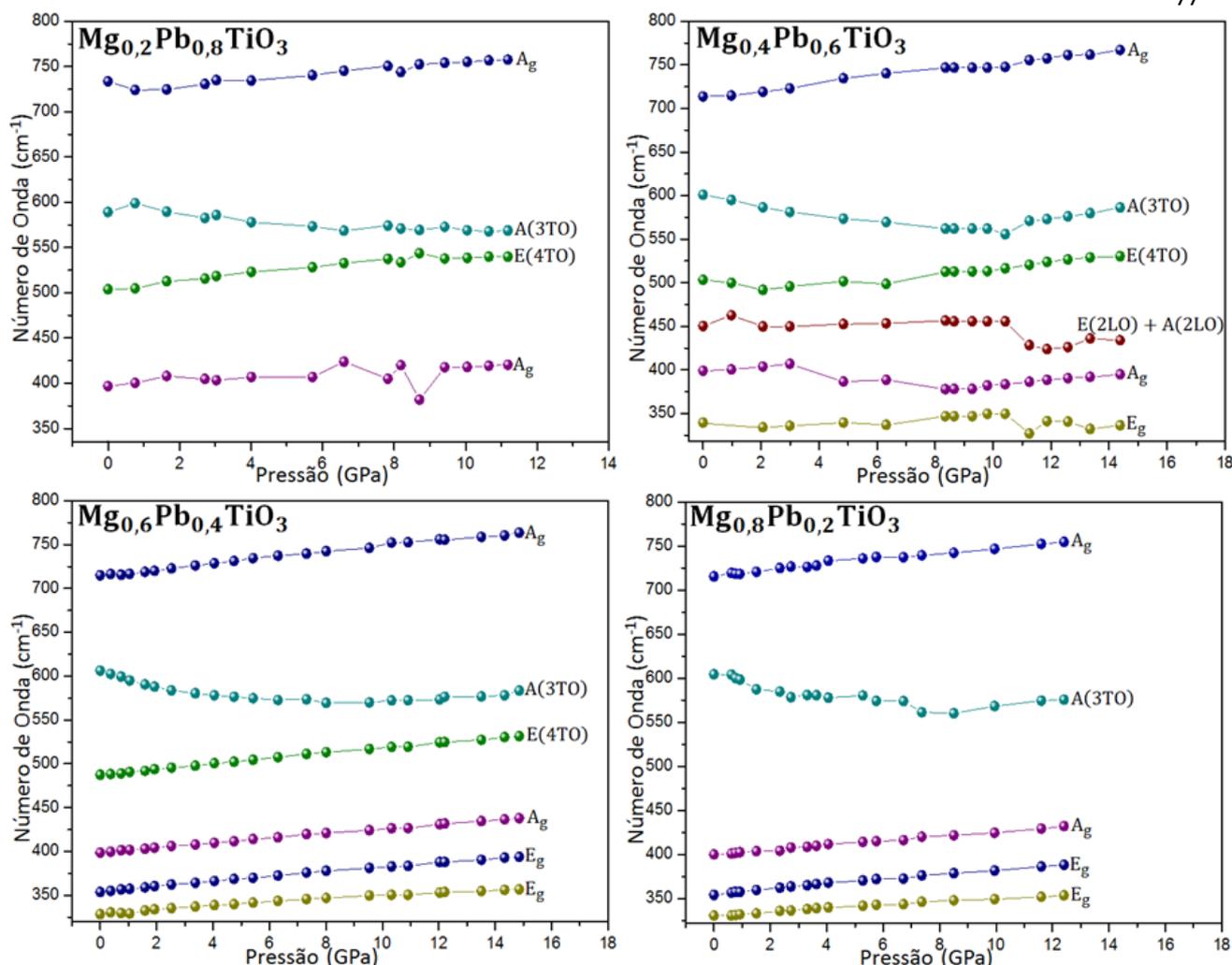


Figura 43: Resultados experimentais dos modos vibracionais Raman em relação à pressão no  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  na região de  $335\text{cm}^{-1}$  a  $800\text{cm}^{-1}$ .

Fonte: próprio autor.

Como ocorreu no estudo dos modos vibracionais em função da temperatura, os modos apresentaram mudança devido à diminuição do volume em decorrência à pressão que produz mudanças nas constantes de força com a variação da pressão aplicada e, por isso, causam variação nas frequências dos fônons.

Todos os modos vibracionais Raman apresentaram dois tipos de comportamento em relação à temperatura. O primeiro é um comportamento estável com pouca variação dos modos vibracionais e o segundo, o mais comum, é um comportamento decrescente dos modos vibracionais. Esses modos evoluem suavemente com o aumento da pressão. Além disso, com o aumento da pressão, algumas intensidades Raman diminuem, dificultando a identificação dos modos vibracionais. Para materiais ferroelétricos, a temperatura de transição de fase ferroelétrica para paraelétrica é encontrada a partir do estudo do modo  $E(1TO)$ , o modo “Soft

*Mode*”, como discutido anteriormente. Assim, da mesma forma, pode-se encontrar a transição de fase ferroelétrica para a paraelétrica com variação de pressão, utilizando o estudo do modo E(1TO) conhecido como “*Soft Mode*”.

Nas amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  tem-se dois modos “*Soft Mode*”. Pode-se observar na Figura 44, além do modo E(1TO), pode-se também observar um comportamento bem similar ao modo  $A_1(1TO)$ . Na literatura [15] verifica-se que os dois modos tendem a convergir para o zero quando a pressão se aproxima da transição de fase, com um ajuste linear com o quadrado da frequência.

No caso das amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  não foi possível encontrar um ajuste razoável dos modos  $A_1(1TO)$  e E(1TO) para que os dois modos coincidam na mesma pressão de transição de fase. Portanto, para encontrar a transição de fase ferroelétrica para paraelétrica utilizou-se somente o ajuste para o modo E(1TO). Na Figura 43 são apresentados os espectros Raman dos modos E(1TO) em aproximadamente  $80\text{ cm}^{-1}$  e  $A_1(1TO)$  em aproximadamente  $110\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se que os modos apresentam o comportamento semelhante ao que pode ser visto na Figura 44, também apresentada no Anexo B.

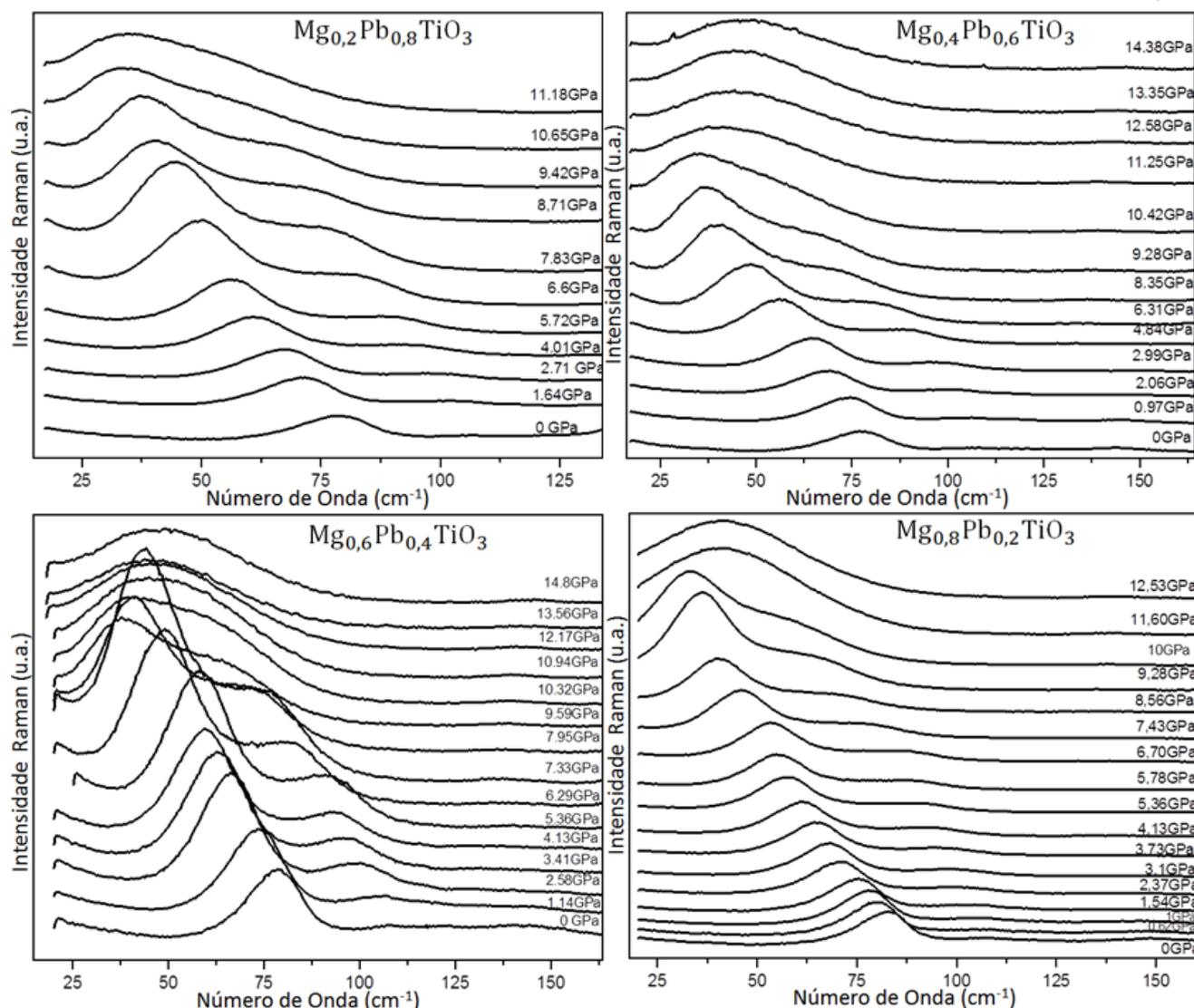
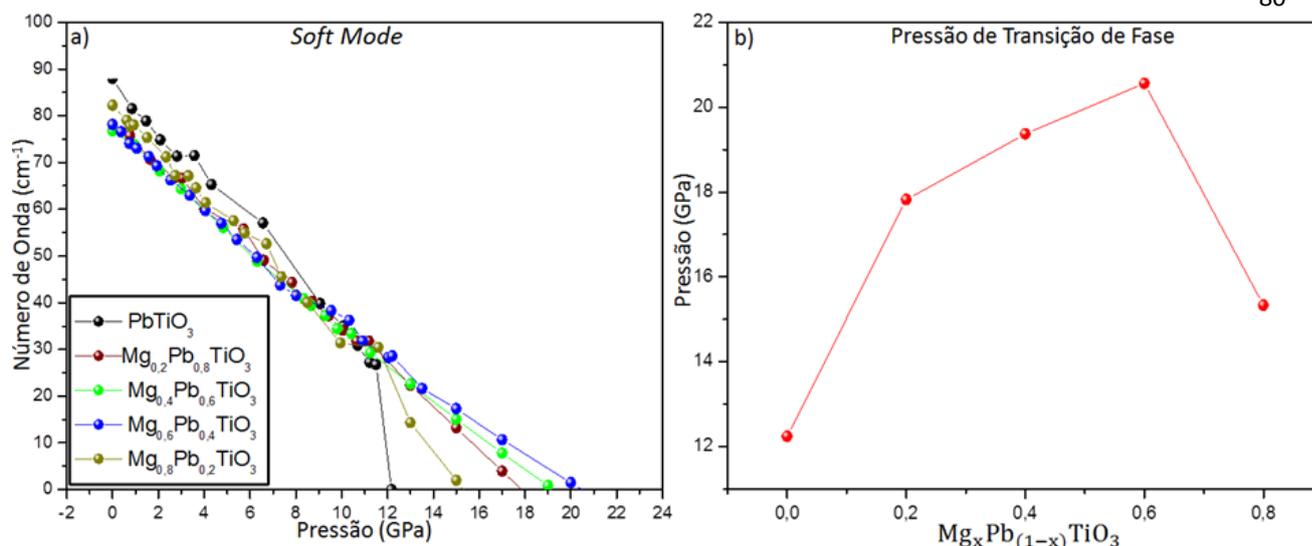


Figura 44: Espectro Raman na região do modo E(1TO) das amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  para diversas pressões.

Fonte: próprio autor.

No caso da amostra  $Mg_{0,4}Pb_{0,6}TiO_3$ , observa-se que, para pressões menores do que a esperada para transição de fase ferroelétrico-paraelétrica, o número de onda voltou a crescer, ou seja, observa-se um endurecimento da rede após a transição de fase. Esse endurecimento da rede pode ser um indicativo de efeito de desordem local do material.

Para determinar a transição de fase ferroelétrica para a paraelétrica, em função da pressão, foi utilizado o mesmo método empregado no estudo de transição de fase na temperatura com o modo E(1TO). Devido as limitações experimentais (linha Rayleigh) foi estimado a pressão para o número de onda igual a zero para as amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ . Na Figura 45 e na Tabela 7, mostram-se como foi feito esta estimativa bem como o gráfico que relaciona a pressão e a proporção de material.



Legenda: a) Gráfico das posições do número de onda do “Soft Mode” para as amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  e b) Estimativa de pressão de transição para as amostras de  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Mg}_{0,2}\text{Pb}_{0,8}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Mg}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Mg}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{TiO}_3$  e  $\text{Mg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{TiO}_3$ .

Figura 45: Estimativa da Pressão de Transição de Fase para as amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ .

Fonte: próprio autor.

Essa estimativa é feita com o gráfico do quadrado de número de onda do “Soft Mode” em função da pressão ( $\omega_{SM}^2 \times P$ ) para o  $\text{PbTiO}_3$ . Já para as amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  foi feito o gráfico da  $\omega_{SM} \times P$  e ajuste linear com os pontos experimentais do gráfico, desta forma, obtendo uma visualização mais fácil das transições. No ajuste foram considerados apenas os pontos referentes ao amolecimento de E(1TO). Já os valores do centro do pico referentes ao endurecimento, ou seja, quando o  $\omega_{SM}$  passa a retomar altas pressões, foram desconsiderados.

Tabela 7: Estimativa da pressão de transição de fase ferroelétrica das amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ .

Composto	Pressão de Transição de Fase (GPa)
$\text{PbTiO}_3$	12,24
$\text{Mg}_{0,2}\text{Pb}_{0,8}\text{TiO}_3$	17,82
$\text{Mg}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{TiO}_3$	19,34
$\text{Mg}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{TiO}_3$	20,54
$\text{Mg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{TiO}_3$	15,33

Fonte: próprio autor.

Estimou-se também a pressão de transição de fase do  $\text{PbTiO}_3$  e encontrou-se uma pressão de transição de 12,24 GPa, sendo que na literatura encontra-se o valor de 12,1 GPa

[15]. A Figura 46 mostra como foram feitos os ajustes lineares para o modo E(1TO) para todas as amostras do  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ .

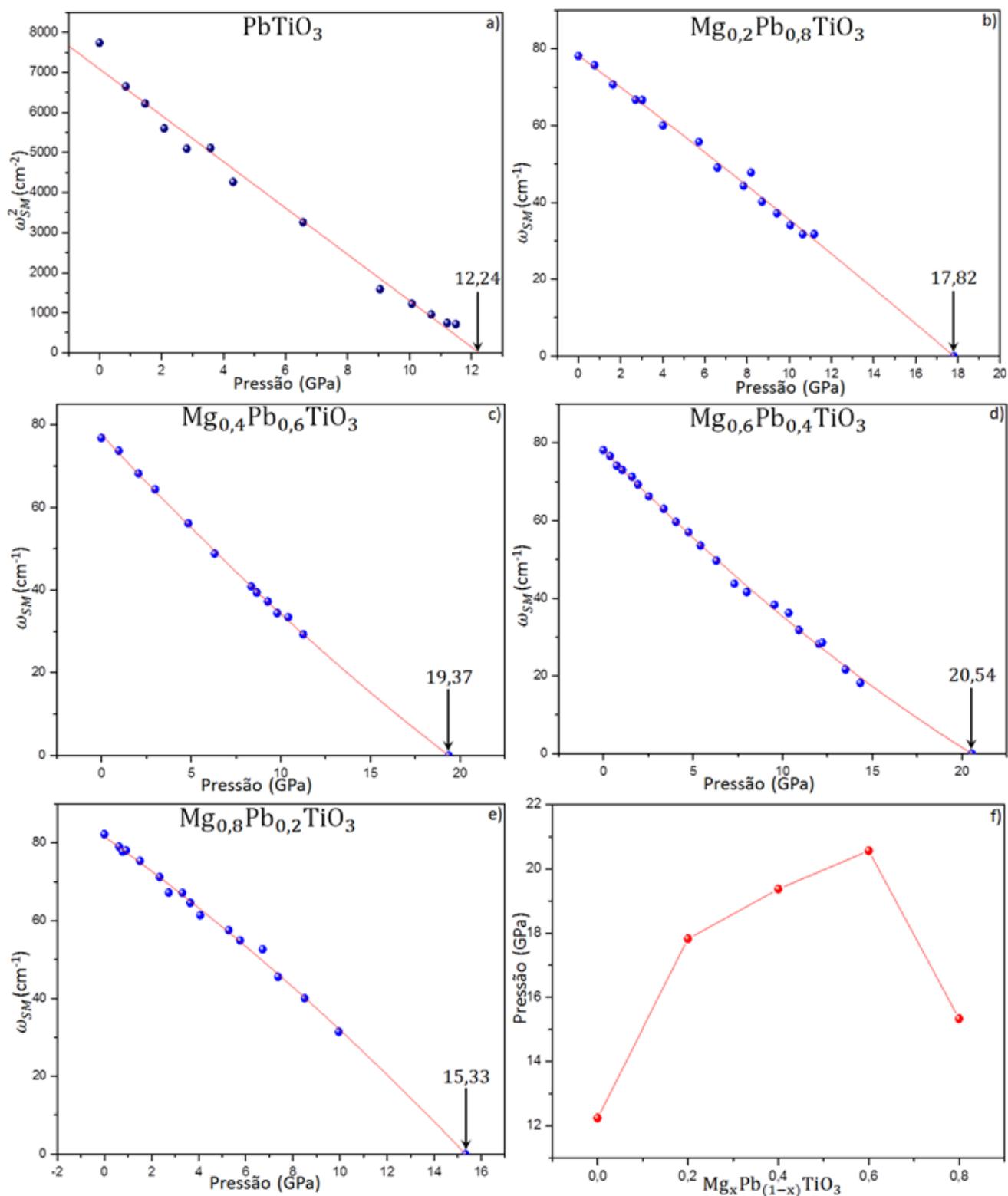


Figura 46: Ajuste linear de  $\omega_{SM}^2 \times P$  (GPa) para (a)  $\text{PbTiO}_3$ , e o ajuste linear  $\omega_{SM} \times P$  (GPa) para: (b)  $\text{Mg}_{0,2}\text{Pb}_{0,8}\text{TiO}_3$ , (c)  $\text{Mg}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{TiO}_3$ , (d)  $\text{Mg}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{TiO}_3$ , (e)  $\text{Mg}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{TiO}_3$  e (f) Pressão de transição de Fase do  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ .

Fonte: próprio autor.

À medida que se incorpora Mg na estrutura do  $\text{PbTiO}_3$ , observa-se que as transições de fase ferroelétrica – paraelétrica ficam distantes da pressão de transição de fase do  $\text{PbTiO}_3$ . No diagrama tridimensional apresentado na Figura 47 podem ser observadas as variações de frequência do modo E(1TO) de acordo com a pressão hidrostática aplicada. À medida que se aumenta a pressão, o número de onda diminui, tendendo a zero. Assim, observou-se que, para uma frequência Raman tendendo a zero, o ponto crítico para a pressão pode ser determinado no cruzamento entre as linhas que representam a pressão e a concentração, respectivamente. Este ponto, onde as linhas se cruzam, indica que o sistema passa por uma transição de fase estrutural, de tetragonal para cúbica ou, ainda, de ferroelétrico para paraelétrico.

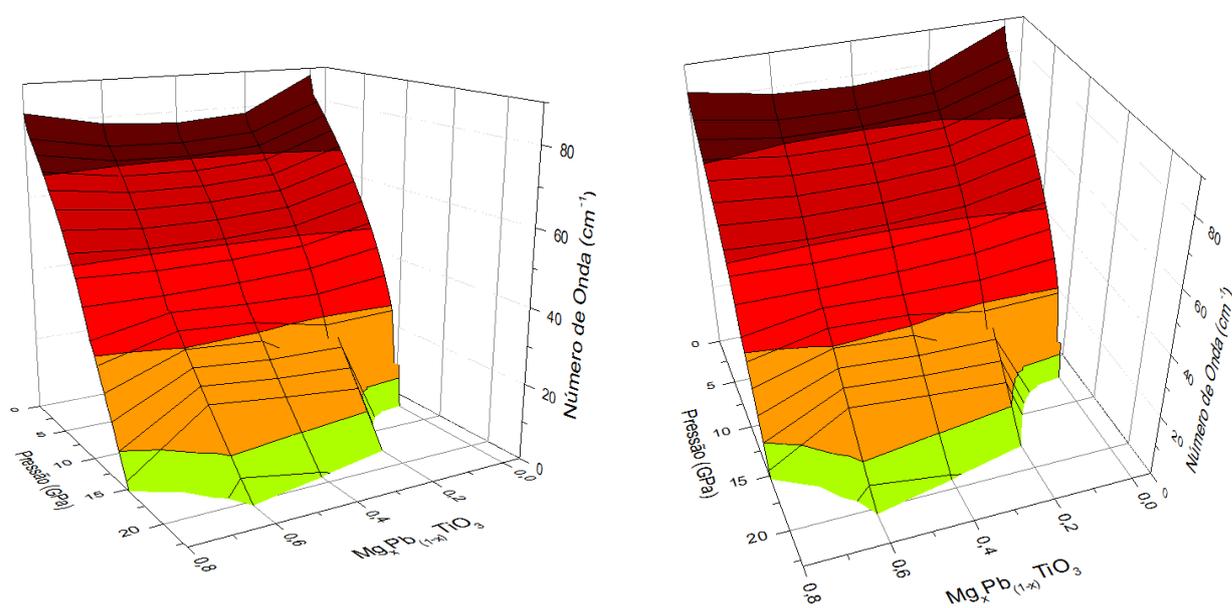


Figura 47: Diagrama de fase tridimensional da pressão para o  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ .  
Fonte: próprio autor.

O diagrama de transição de fase serve como referência para compreender o comportamento das amostras de  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  submetida a variação de pressão e temperatura. Com a determinação dos diagramas de fase do  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  para temperatura e pressão, pode-se fazer um diagrama mais geral para esse material. Na Figura 48, é apresentado um diagrama de fase do  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ .

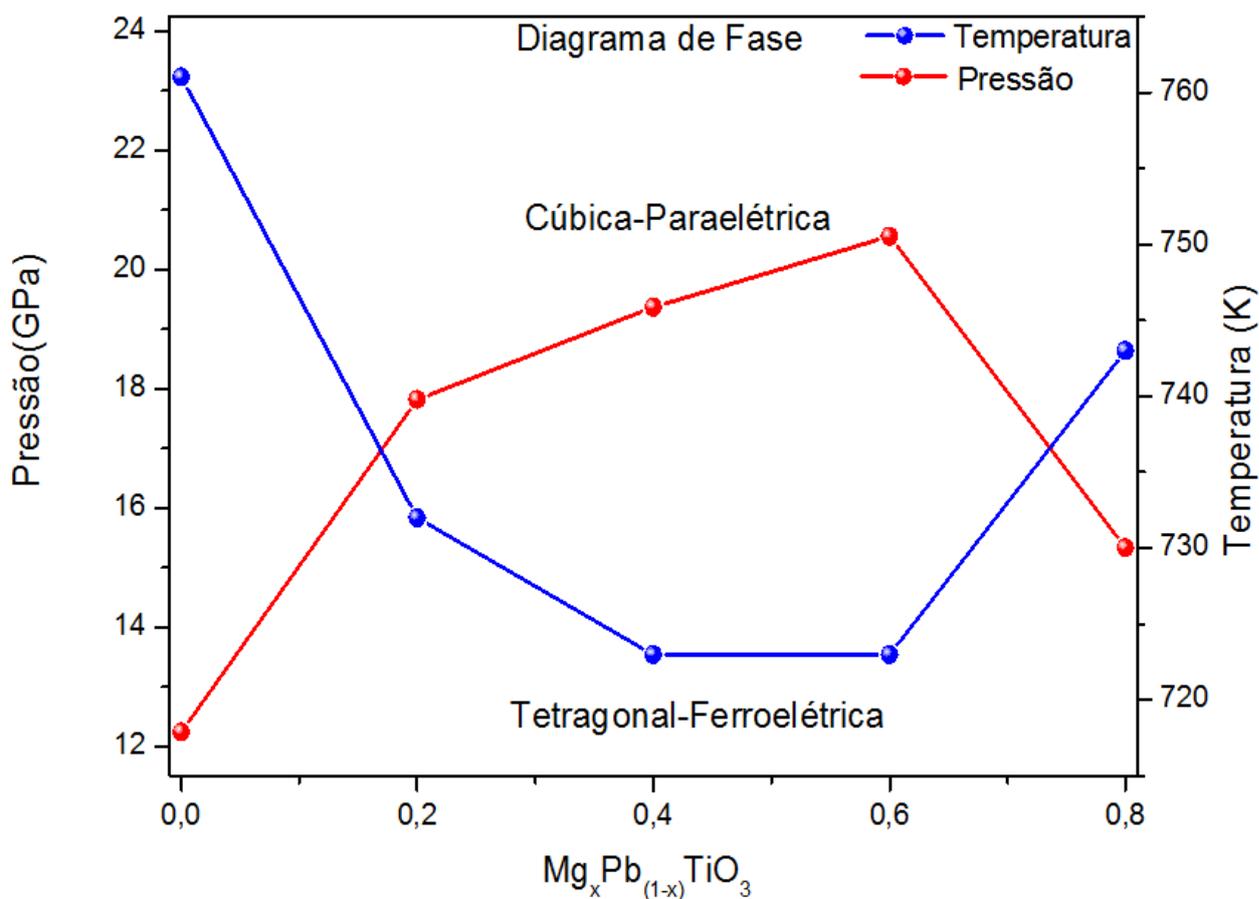


Figura 48: Diagrama de fase da Pressão x Temperatura para o  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ .  
Fonte: próprio autor.

## 4.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Neste trabalho foi encontrada a temperatura de transição de fase, bem como a pressão de transição de fase por espectroscopia Raman, referente à transição ferroelétrica para paraelétrica. Na Figura 49 são apresentados os valores das constantes dielétricas do  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  medidas em várias frequência à temperatura ambiente (300 K).

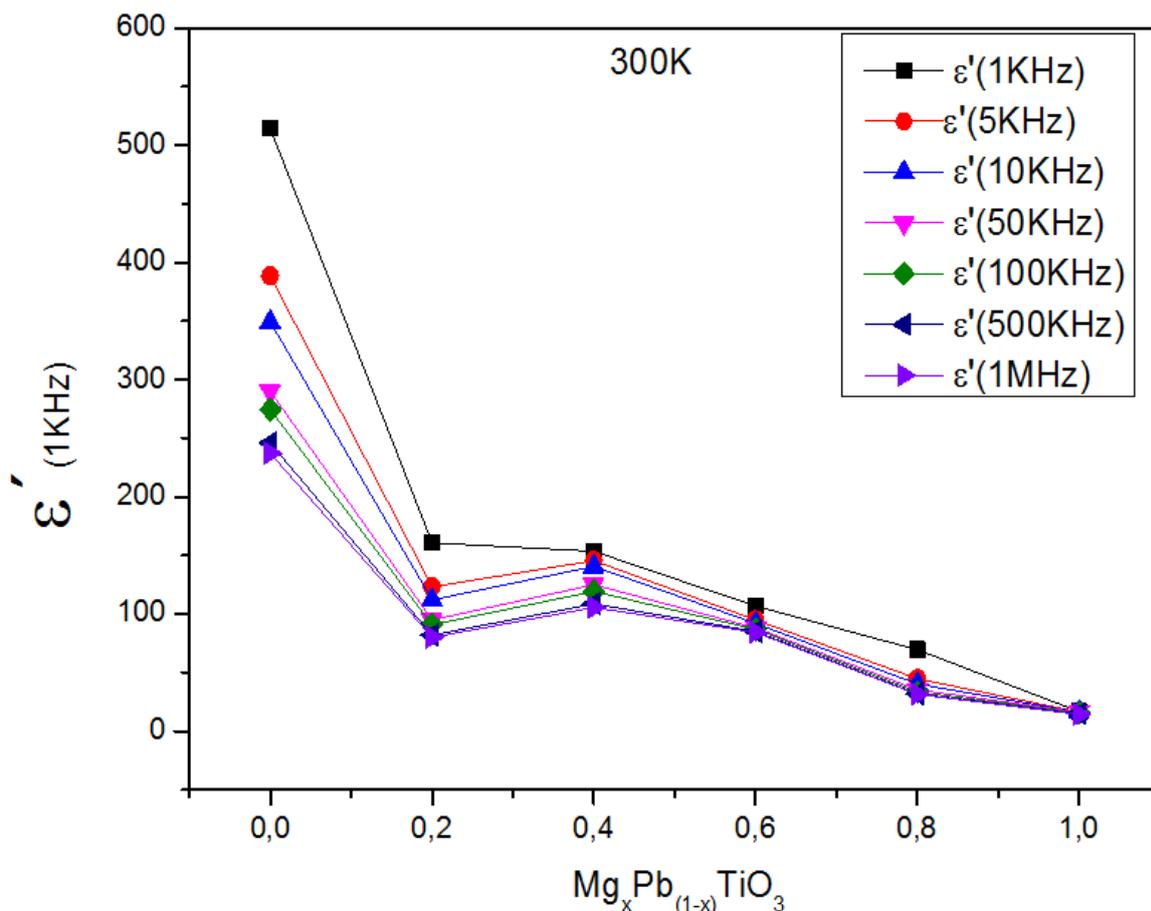


Figura 49: Constante dielétrica para varias frequência das amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ .  
Fonte: próprio autor.

Todas as amostras apresentam uma resposta à frequência aplicada. À medida que se aumenta a frequência tem-se uma queda da resposta dielétrica em todos os materiais, exceto para o  $MgTiO_3$ , o que era esperado devido a contribuição eletrônica resultante do deslocamento de nuvens de elétrons em relação a núcleos atômicos, ou seja, o efeito de blindagem do campo elétrico referente à polarização iônica. Além disso, à medida que se aumentou a proporção de Mg, ocorreu a diminuição do caráter ferroelétrico. As amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$ , tiveram constantes dielétricas diferentes, mas superiores ao  $MgTiO_3$ .

### 4.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Nesse trabalho, as medidas de transmitância foram feitas em um equipamento Carry 5000 da *Agilent Instrument*. A energia do *gap* ótico ( $E_{gap}$ ) foi estimada pelo método proposto por Wood e Tauc [64]. De acordo com esses autores o *gap* da banda ótica está associado com a absorbância e com a energia do fóton incidente de acordo com a equação (32).

$$Ah\nu \propto (h\nu - E_{gap})^n \quad (32)$$

Na equação (32),  $A$  representa a absorbância,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de onda da radiação incidente,  $E_{gap}$  é o *gap* da banda ótica e  $n$  é o expoente associado aos diferentes tipos de transição eletrônica [38].

As medidas das amostras  $Mg_xPb_{(1-x)}TiO_3$  foram feitas a partir da transmitância em relação à energia do fóton, como mostrado na Figura 50. Optou-se por realizar medidas de transmitância, uma vez que estas se baseiam no percentual de luz absorvido em relação à quantidade de energia e comprimento de onda da radiação luminosa incidente, facilitando assim os processos de obtenção das medições e consequente análise dos mesmos.

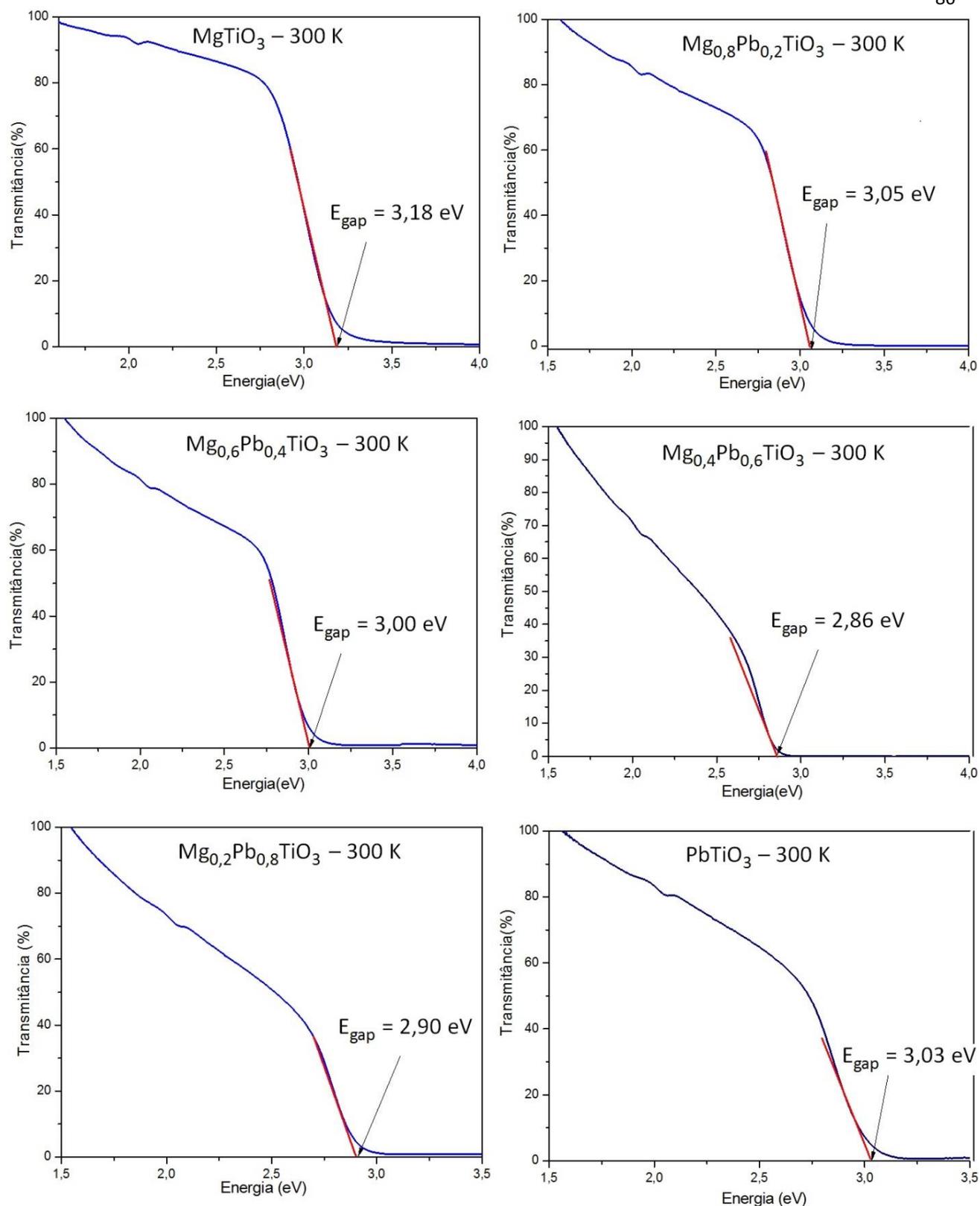


Figura 50: Estudo de transmitância das amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ .  
Fonte: próprio autor.

A Figura 50 mostra a extrapolação linear de parte da curva para determinar o *gap* de energia para cada composição. Verifica-se que o *gap* de energia se altera com o aumento da

incorporação de Mg. Todas as amostras do  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  apresentaram *gap* de energia diferente, mas com energia abaixo das amostras referência, no caso  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{MgTiO}_3$ , como mostrado na Figura 51.

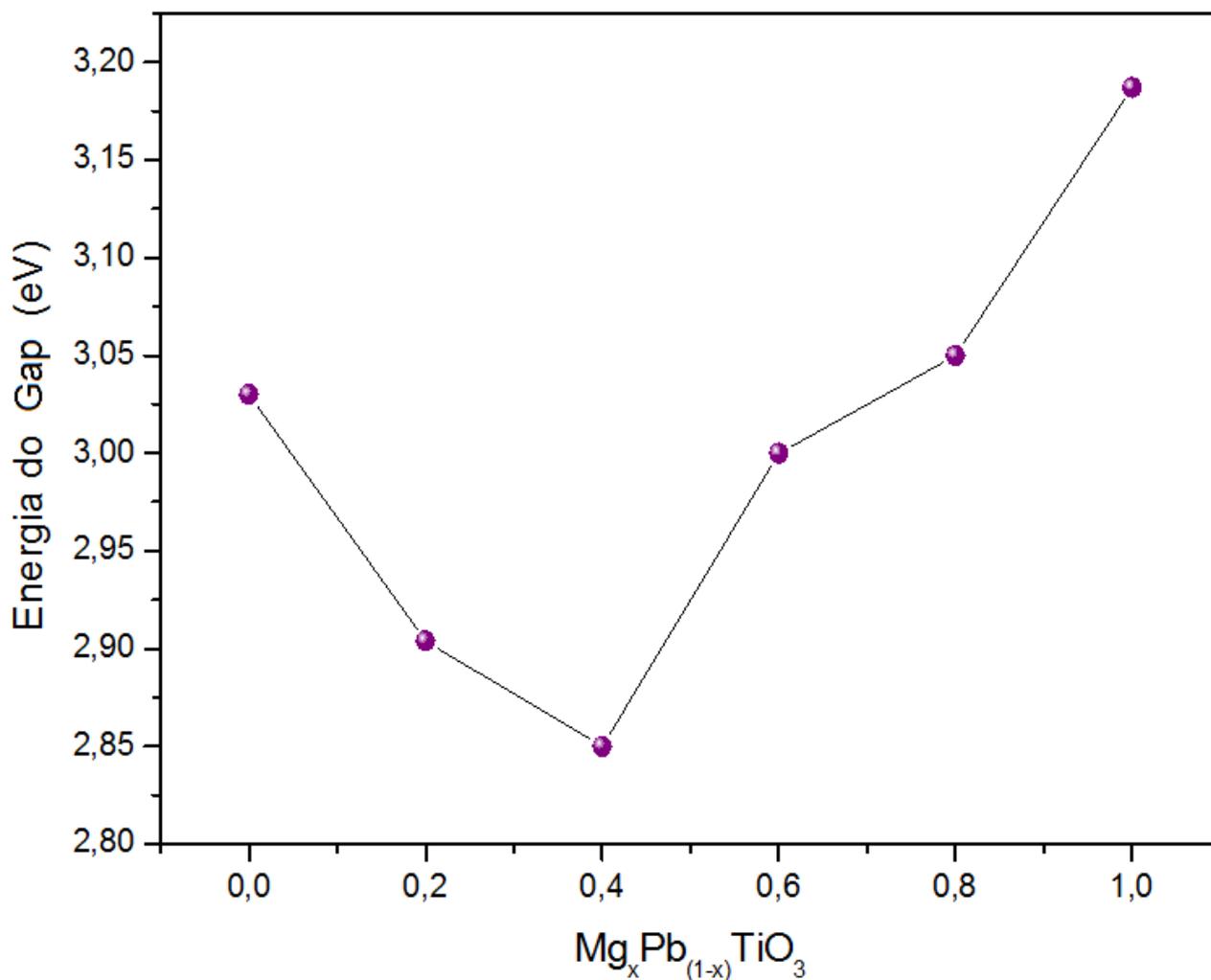


Figura 51: *Gap* de energia do  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ .

Fonte: próprio autor.

Assim, pode-se afirmar que estudo realizado é importante, pois foi possível verificar que, com a incorporação de Mg, pode-se controlar o *gap* de energia.

## 5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

Neste trabalho foi apresentado um método de fabricação de amostras por meio de reação de estado sólido. Pode-se afirmar que se obteve sucesso com método de fabricação das amostras, uma vez que se conseguiu fabricar satisfatoriamente as duas amostras referência  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{MgTiO}_3$ , cujos os resultados foram confirmados a partir das referências da literatura.

Além das amostras referência, foram fabricados amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  para as proporções de  $x = 0,2, 0,4, 0,6$  e  $0,8$ , as quais apresentaram as fases do  $\text{ABO}_3$  e romboedral. Nas amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ , também foram encontradas uma pequena proporção de fase do  $\text{TiO}_2$ , considerada fase espúria. Assim, o método desenvolvido se mostrou uma alternativa eficiente para a fabricação de novos materiais ferroelétricos cerâmicos.

As micrografias obtidas por MEV permitiram a análise a morfologia dos grãos, de forma que, em média, foram obtidos grãos com 532 nm para uma concentração de 0,2 de Mg, 643 nm para concentração de 0,4 Mg, 711 nm para 0,6 de Mg e 1100 nm para concentração de 0,8.

O estudo do DRX revelou a estrutura do  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ . Foram feitos cálculos do fator de tolerância Goldschmidt a partir dos raios iônicos, onde se pode confirmar a reação de estado sólido para todas as amostras e que foi produzido um material que tem estrutura modificada em relação ao  $\text{PbTiO}_3$ .

O estudo Raman das amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  para as proporções  $x=0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  e  $1,0$ , à temperatura ambiente confirmou os dados obtidos por DRX, já que todas as amostras com concentração de Mg apresentaram o modo característico da tetragonalidade-ferroeletricidade, ou seja, o “*Soft Mode*”, típico do titanato de chumbo( $\text{PbTiO}_3$ ). Realizou-se o estudo Raman com várias temperaturas, de 10 até 723K, para cada concentração de Mg próximo da transição de fase estrutural. O estudo do “*Soft Mode*” para as amostras  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ , se mostrou eficiente para estimar o valor das transições ferroelétricas-paraelétricas.

Realizou-se também o estudo da pressão, no qual foram aplicadas várias pressões. Dependendo do material conseguiram-se pressões de transição de fases diferentes, as quais

ficaram, em média entre 12,54 e 20,54 GPa. Tal estudo de pressão ajudou na estimativa da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica para todos os materiais, além de confirmar a transição da amostra referência o  $\text{PbTiO}_3$ , estudando-se, contudo, apenas o modo “*Soft Mode*”. Pode-se afirmar que os trabalhos com variação de temperatura e pressão foram importantes, uma vez que permitiram a estimativa do diagrama de fase do  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ , para a temperatura e pressão.

No diagrama de fases desenvolvido, pode-se verificar que, para concentrações entre 0,2 e 0,6 de Mg, a fase cúbica paraelétrica está relacionada a temperatura e pressão mais elevadas, ou seja, maiores que 720 K e 17 GPa, enquanto que a fase tetragonal ferroelétrica está associadas a temperatura e pressão mais baixas, isto é, abaixo de 720 K e 17 GPa. Já a concentração de 0,8 Mg relaciona-se a temperatura e pressão em torno de 745 K e 15 GPa, respectivamente.

Após o estudo de DRX e Raman com temperatura e pressão, foi feita a pesquisa de ferroeletricidade de cada material. A partir das medidas de constante dielétrica, pode-se afirmar que as amostras referência apresentavam valores de constante dielétrica coerentes com os valores encontrados na literatura.

Observou-se que as constantes dielétricas dos materiais se mostraram numericamente menores do que o  $\text{PbTiO}_3$  e maiores do que o  $\text{MgTiO}_3$ , de acordo a proporção de cada material. O  $\text{MgTiO}_3$ , possui uma constante dielétrica fixa para qualquer frequência, mas nas amostras do  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$  se mostraram variáveis com as diversas frequência e dopagens. Assim, pode-se concluir que à medida que se aumenta a dopagem de Mg, altera-se a sua constante dielétrica à temperatura ambiente.

Utilizando-se de medidas de espectrofotometria calculou-se o *gap* de energia dos materiais em estudo. Pode-se concluir que à medida que se aumenta a concentração de Mg, altera-se seu *gap* de energia. Os valores de *gap* mais baixo foram observados para as proporções de 0.4 e 0.2 de Mg, com 2,86 eV e 2,90 eV, respectivamente.

Do ponto de vista tecnológico, o material se mostrou promissor, pois com as proporções de Mg, pode-se encontrar dispositivos que combinam redução de constante dielétricas e o efeito ferroelétrico com transições de fase entre 740 e 760 K para a temperatura e de 12,54 à

20,54 GPa para pressão. Essas características se mostram úteis para dispositivos que operam na região das micro-ondas [38].

## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

---

Diante dos resultados alcançados e das conclusões, é possível apresentar algumas sugestões para trabalhos futuros para que se possa dar continuidade a este trabalho. Sugere-se que sejam feitos estudos para constante dielétrica em função da temperatura para confirmar a estimativa feita com o estudo do “*Soft Mode*”, a partir do qual se possa confirmar a transição de ferroelétrico-paraelétrico. Sugere-se também um estudo detalhado de Raman com variação de temperatura e pressão no material, nas proporções de 0,01, passando-se por 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9, 0,91 até 0,99 de Mg, para que se possa elaborar um diagrama de fase definitivo para o material.

Sugere-se também um estudo de espectroscopia mecânica em função da temperatura, para complementar os resultados deste trabalho e confirmar a transição de fase. E, além deste, um estudo de temperatura com DRX, até próximo da transição de fase ferroelétrico-paraelétrica para se observar o comportamento dos materiais, complementando o estudo Raman com temperatura.

Além disso, pode-se realizar uma pesquisa de pressão com DRX, para pressões acima da transição de fase, de forma que se possa compreender melhor a alteração da estrutura cristalina, complementando, assim, o estudo Raman. Por fim, sugere-se a realização de simulações computacionais para o  $\text{Mg}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ , a temperatura ambiente, bem como submetendo-se o material a altas temperaturas e pressões, mediante a técnica de teoria de funcional de densidade (DFT).

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

[1] CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução, 5ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.

[2] CHAUDHARI, V. A.; BICHILE, G. K. Synthesis, structural, and electrical properties of pure pbtio3 ferroelectric ceramics. **Smart Materials Research**, v. 2013, p. 9, 2013.

[3] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials**: science and engineering. New York: Springer Science & Business Media, 2007.

[4] HAERTLING, G. H. Ferroelectrics ceramics: history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, p. 797-818, 1999.

[5] REYNARD, B.; GUYOT, F. High-temperature properties of geikielite ( $\text{MgTiO}_3$ -ilmenite) from high-temperature high-pressure Raman spectroscopy: some implications for  $\text{MgSiO}_3$ -ilmenite. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 21, n. 7, p. 441-450, 1994.

[6] TANIGUCHI, H. et al. **Raman scattering study on the phase transition dynamics of ferroelectric oxides**. INTECH Open Access Publisher, 2012. Disponível em: <<http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/41617.pdf>>. Acesso em: 23 mar. 2015.

[7] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in materials science**, v. 46, n. 1, p. 1-184, 2001.

[8] BURNS, G.; SCOTT, B. A. Raman studies of underdamped soft modes in  $\text{PbTiO}_3$ . **Physical Review Letters**, v. 25, n. 3, p. 167-170, 1970.

[9] LONG, D. A. **The Raman effect**: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd, 2002.

[10] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2 ed. São Paulo: UNESP, 2012. 276p.

- [11] RODRIGUES, A. D. G. **Interação plasmon-fônon LO em superredes semicondutoras**. 2008. Tese (Doutorado em Física). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: UFSCar, 2008.
- [12] KLEMENS, P. G. Anharmonic decay of optical phonons. **Physical Review**, v. 148, n. 2, p. 845-848, 1966.
- [13] BALKANSKI, M.; WALLIS, R. F.; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. **Physical Review B**, v. 28, n. 4, p. 1928-1934, 1983.
- [14] HEMLEY, R. J. Percy W. Bridgman's second century. **High Pressure Research**, v. 30, n. 4, p. 581-619, 2010.
- [15] SANJURJO, J. A.; LÓPEZ-CRUZ, E.; BURNS, G. High-pressure Raman study of zone-center phonons in PbTiO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 28, n. 12, p. 7260-7268, 1983.
- [16] CERDEIRA, F.; HOLZAPFEL, W. B.; BÄUERLE, D. Effect of pressure on the zone-center phonons of PbTiO<sub>3</sub> and on the ferroelectric-paraelectric phase transition. **Physical Review B**, v. 11, n. 3, p. 1188-1192, 1975.
- [17] JAFFE, B., COOK, W. R., JAFFE, H., **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971.
- [18] CAMARGO, A. S. S. et al. Spectroscopy and energy transfer characteristics of PLZT: Tm<sup>3+</sup> transparent ceramics. **Chemical Physics Letters**, v. 410, n. 1, p. 156-159, 2005.
- [19] XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**. 1 ed. Amsterdam: North Holland, 1991.
- [20] BOTERO, E. R. **Regras de ocupação e influência de dopantes trivalentes em matrizes cerâmicas transparentes de PLZT 9/65/35, 2010**. 2010. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: UFSCar, 2010.
- [21] SCOTT, J. F. Applications of modern ferroelectrics. **Science**, v. 315, n. 5814, p. 954-959, 2007.

- [22] KIM, T. Y.; JANG, H. M.; CHO, S. M. Effects of La doping on the cubic–tetragonal phase transition and short-range ordering in  $\text{PbTiO}_3$ . **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 1, p. 336-343, 2002.
- [23] PAES, C. **Transições de fases estruturais do sistema PZT, estudados por espectroscopia no infravermelho**. 2006. 75 f. Dissertação (mestrado). 2006. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira: UNESP, 2006.
- [24] GALZERANI, J. C. **Estudo das transições de fase dos cristais de  $\text{SrTiO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$  por espalhamento Raman e espectroscopia no infravermelho**. 1980. 228 f. Tese (Doutorado em Física). 1980. Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas. Campinas: UNICAMP, 1980.
- [25] KITTEL, C. **Física do estado sólido**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [26] SETTER, N. C. E. L. **Ferroelectric ceramics**. Zurich: K. Osterwalder: 1993.
- [27] BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure: a review of its role in ceramic science and technology. **Material Research Innovations**, v. 4, n. 1, p. 3-26, 2000.
- [28] GOLDSCHMIDT, V. M. Crystal structure and chemical combination. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.**, v. 60, p. 1263-1268, 1927.
- [29] VIEHLAND, D.; WUTTIG, M.; CROSS, L. E. The glassy behavior of relaxor ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 120, n. 1, p. 71-77, 1991.
- [30] MIGONI, R.; BILZ, H.; BÄUERLE, D. Origin of raman scattering and ferroelectricity in oxidic perovskites. **Physical Review Letters**, v. 37, n. 17, p. 1155-1158, 10/25/ 1976.
- [31] SHIRANE, G.; HOSHINO, S.; SUZUKI, K. X-Ray study of the phase transition in lead titanate. **Physical Review**, v. 80, n. 6, p. 1105-1106, 1950.
- [32] TOMENO, I. et al. Lattice dynamics of tetragonal  $\text{PbTiO}_3$ . **Physical Review B**, v. 73, n. 6, p. 064116, 2006.
- [33] GARCÍA, A.; VANDERBILT, D. First-principles study of stability and vibrational properties of tetragonal  $\text{PbTiO}_3$ . **Physical Review B**, v. 54, n. 6, p. 3817-3824, 1996.

[34] COSTA, S. C. et al. Structural phase transition and dynamical properties of  $\text{PbTiO}_3$  simulated by molecular dynamics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, n. 37, p. 5771–5783, 2005.

[35] WEI, X. et al. Synthesis, characterization, and photocatalysis of well-dispersible phase-pure anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, p. 6, 2013.

[36] ZHOU, X. et al. Synthesis of  $\text{MgTiO}_3$  by solid state reaction and characteristics with addition. **Journal of materials science**, v. 42, n. 16, p. 6628-6632, 2007.

[37] SURESH, M. K. et al. Synthesis of nanocrystalline magnesium titanate by an auto-igniting combustion technique and its structural, spectroscopic and dielectric properties. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 7, p. 761-765, 2010.

[38] FERRI, E. A. V. et al. Photoluminescence behavior in  $\text{MgTiO}_3$  powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting. **Materials Chemistry and Physics**, v. 117, n. 1, p. 192-198, 2009.

[39] WANG, C. H. et al. Assignment of Raman-active vibrational modes of  $\text{MgTiO}_3$ . **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 3, p. 4112, 2008.

[40] LYDDANE, R. H.; SACHS, R. G.; TELLER, E. On the polar vibrations of alkali halides. **Physical Review**, v. 59, n. 8, p. 673-676, 1941.

[41] MACHADO, M. A. C. **Estudo por espalhamento Raman de efeitos anarmônicos e transição de fase do  $\text{PbTiO}_3$ :  $\text{Sm}^{3+}$  induzidos por pressão hidrostática e variação de temperatura.** 2007. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: UFSCar, 2007.

[42] DOVE, M. T. **Introduction to lattice dynamics.** Press Syndicate: University of Cambridge, 1993.

[43] COCHRAN, W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. **Physical Review Letters**, v. 3, n. 9, p. 412-414, 1959.

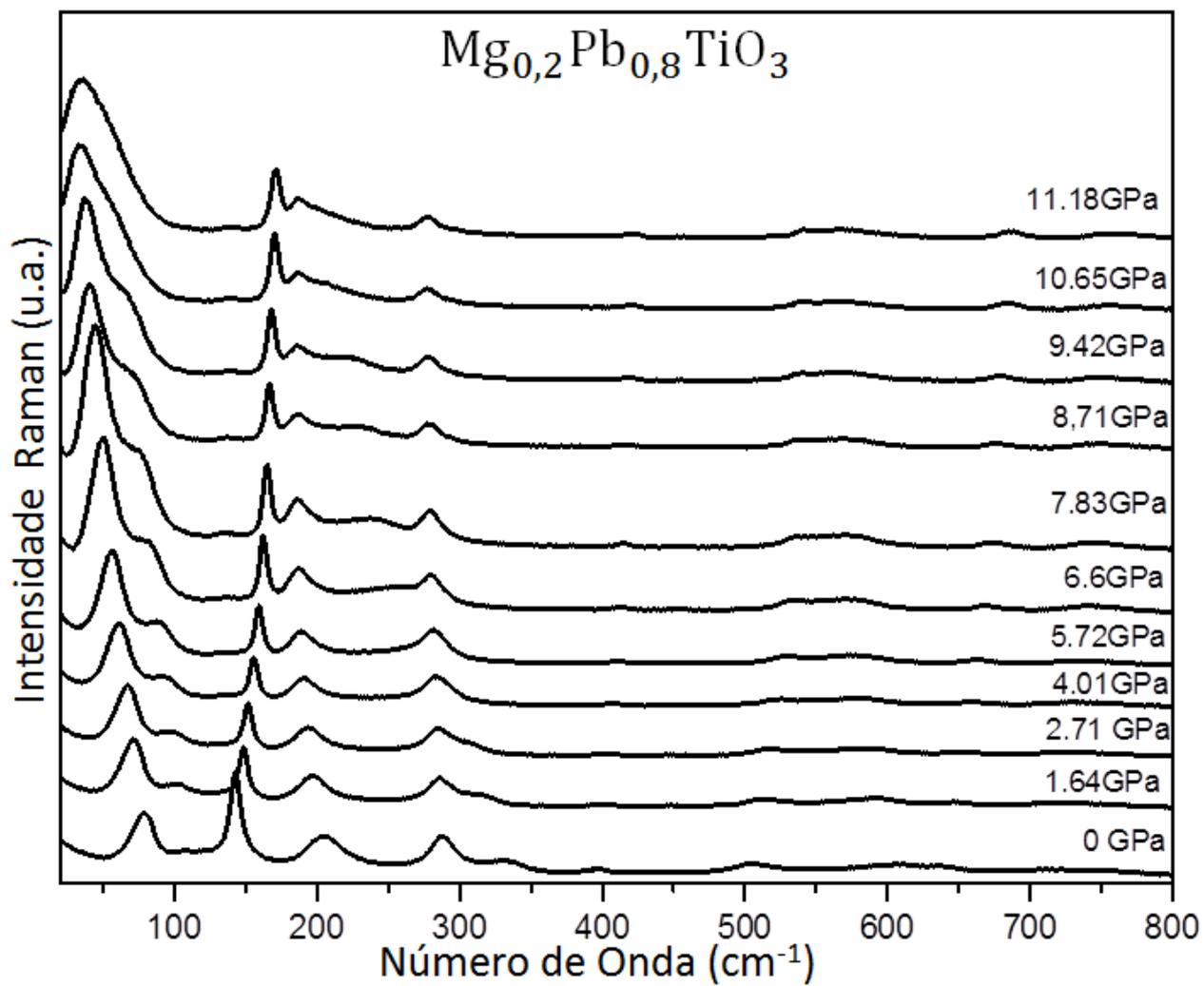
[44] AVVAKUMOV, E.; SENNA, M.; KOSOVA, N. V. **Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies.** New York: Kluwer Academic Publishers, 2001.

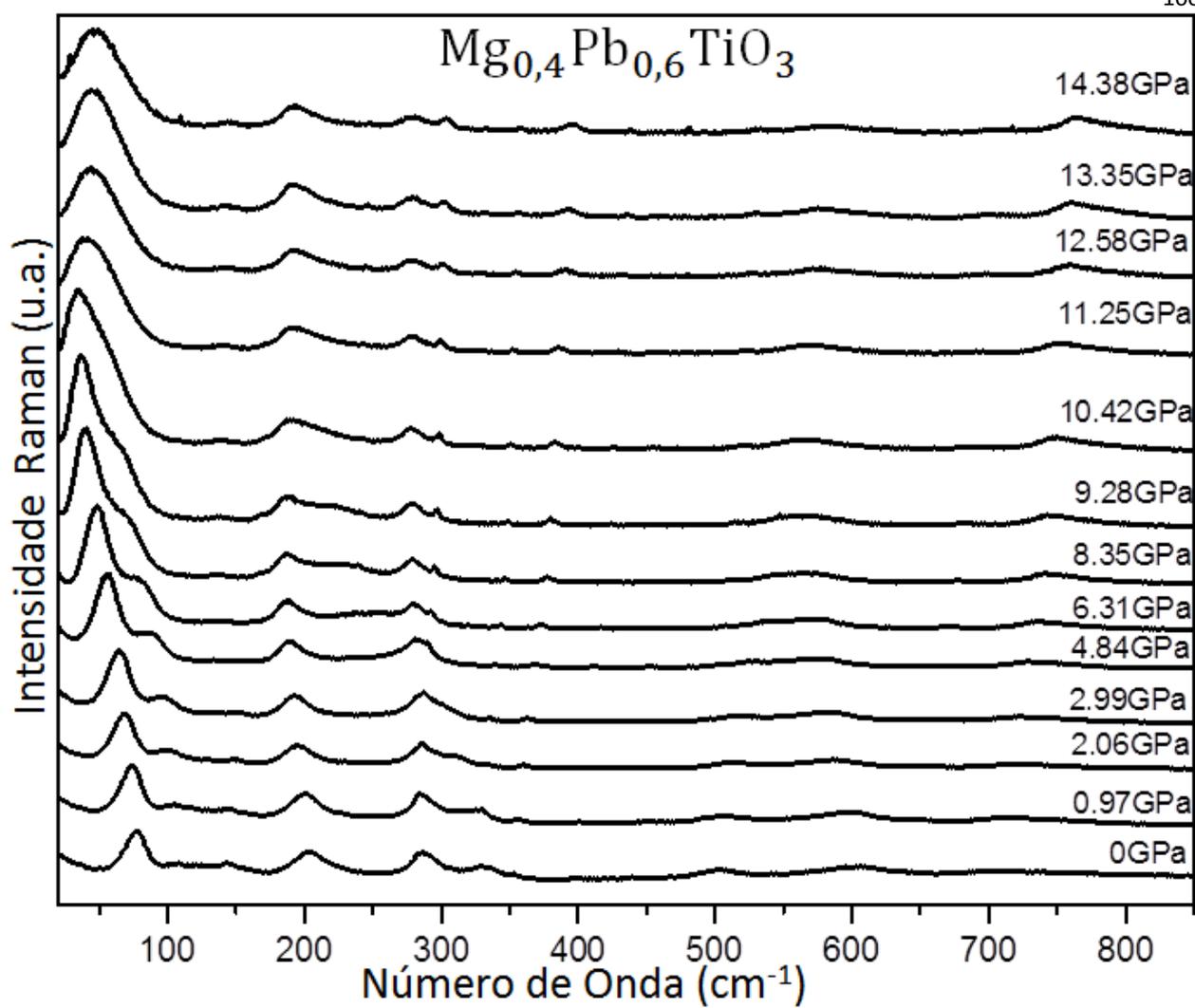
- [45] SILVEIRA, Z. C. et al. On the adaptive design and development of a mini vibratory mill applied to ceramic materials. in: international congress of mechanical engineering, 19., 2007, Brasília. **Proceedings of COBEM 2007**. Rio de Janeiro: Abcm, 2007. p. 1 - 10. Disponível em: <<http://www.abcm.org.br/app/webroot/anais/cobem/2007/pdf/COBEM2007-0110.pdf>>. Acesso em: 23 mar. 2012.
- [46] CARVALHO, R. C.; FORTULAN, C. A. Projeto de um mini-moinho vibratório auxiliado por técnicas de metodologia de projeto. **Revista Minerva**, v. 03, n. 2, p. 235-244, 2006.
- [47] FORRESTER, J. S. et al. Synthesis of  $\text{PbTiO}_3$  ceramics using mechanical alloying and solid state sintering. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 10, p. 3553-3559, 2004.
- [48] SHIMADZU. **X-ray Diffractometer XRD-6100**. Catálogo Técnico. Japão: Shimadzu Corporation, 2013.
- [49] ALMAX. **Diacell LeverDAC-Maxi**. Referência Técnica. Cambridge: Almax EasyLab Ltd, 2013.
- [50] SOUZA, S. M. **Estudo dos efeitos de altas pressões na liga nanoestruturada  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  produzida por mecano-síntese**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: UFSC, 2010.
- [51] DECKER, D. L. High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 8, p. 3239-3244, 1971.
- [52] KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes**. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004.
- [53] SALMAZZO, G. R. **Síntese e caracterização de compósitos ferroelétricos à base de Poli (Fluoreto de Vinilideno)/(Pb, La)(Zr, Ti)  $\text{O}_3$  e de Poli (Fluoreto de Vinilideno)/ $\text{BaTiO}_3$** . Dissertação (Mestrado em Química). 2013. Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Grande Dourados. Dourados: UFGD, 2013.
- [54] COSTA, R. C. et al. Atomic substitution effects on the structural and vibrational properties of  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ : X-ray diffraction and Raman scattering investigations. **AIP Advances**, v. 5, n. 7, p. 7113, 2015.

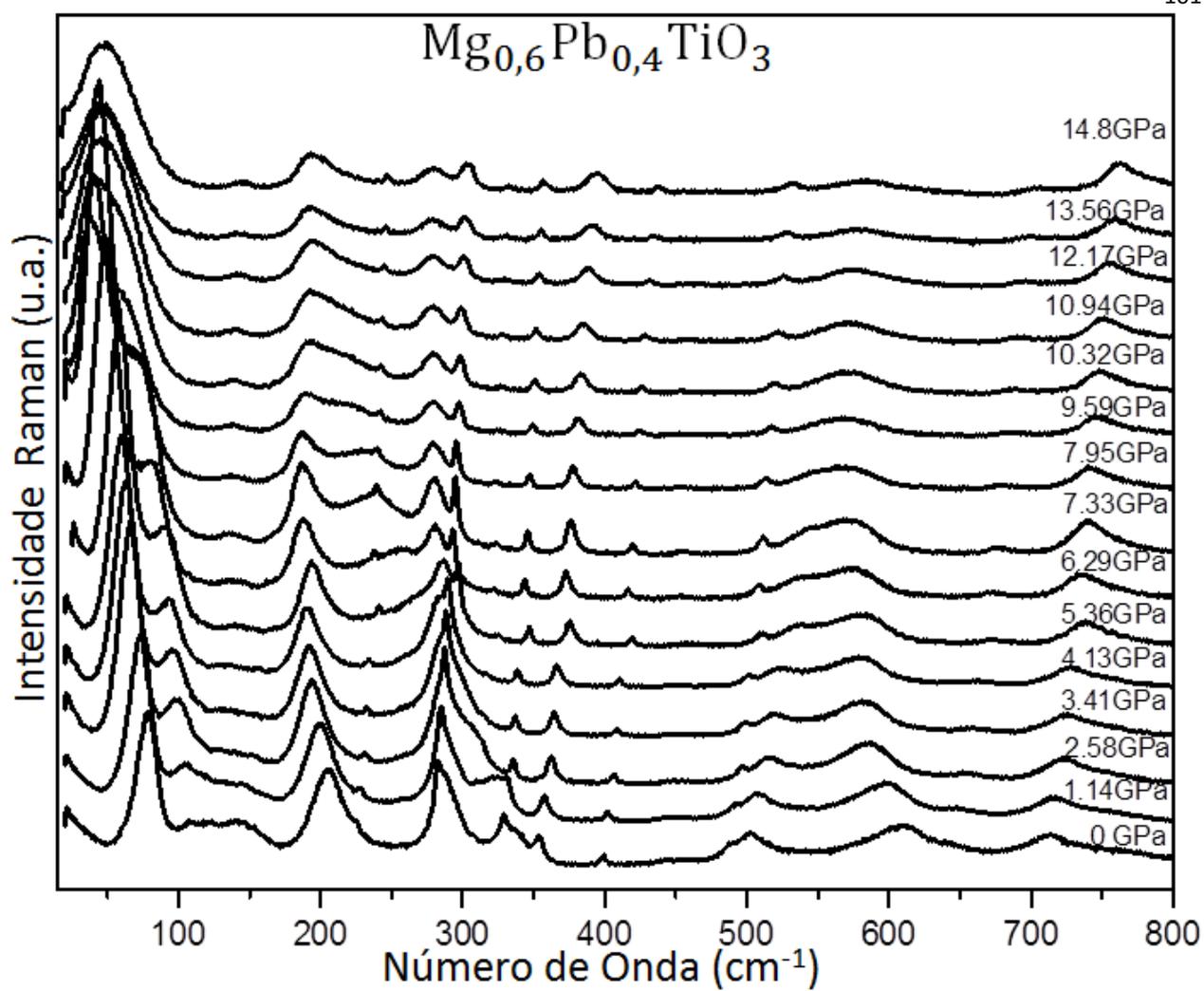
- [55] DABROWSKI, B. et al. Tolerance factor rules for  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Ba}_y\text{MnO}_3$  perovskites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 170, n. 1, p. 154-164, 2003.
- [56] XU, N. et al. Dependence of critical radius of the cubic perovskite  $\text{ABO}_3$  oxides on the radius of A-and B-site cations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 14, p. 7295-7301, 2010.
- [57] SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
- [58] ISHIKAWA, K.; YOSHIKAWA, K.; OKADA, N. Size effect on the ferroelectric phase transition in  $\text{PbTiO}_3$  ultrafine particles. **Physical Review B**, v. 37, n. 10, p. 5852, 1988.
- [59] BURNS, G.; SCOTT, B. A. Lattice modes in ferroelectric perovskites:  $\text{PbTiO}_3$ . **Physical Review B**, v. 7, n. 7, p. 3088-3101, 1973.
- [60] FOSTER, C. M. et al. Anharmonicity of the lowest-frequency  $\text{A}_1(\text{TO})$  phonon in  $\text{PbTiO}_3$ . **Physical Review B**, v. 48, n. 14, p. 10160-10167, 1993.
- [61] FREIRE, J. D. **Estudos da dinâmica de redes de cristais com a estrutura do  $\text{PbTiO}_3$** . 1980. Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas. Campinas: UNICAMP, 1980.
- [62] FREIRE, J. D.; KATIYAR, R. S. Lattice dynamics of crystals with tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  structure. **Physical Review B**, v. 37, n. 4, p. 2074, 1988.
- [63] WU, Z.; COHEN, R. E. Pressure-induced anomalous phase transitions and colossal enhancement of piezoelectricity in  $\text{PbTiO}_3$ . **Physical review letters**, v. 95, n. 3, p. 037601-1-4, 2005.
- [64] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- [65] LONGO, V. M. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in  $\text{SrTiO}_3$ : an experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 023515-1-023515-11, 2008.

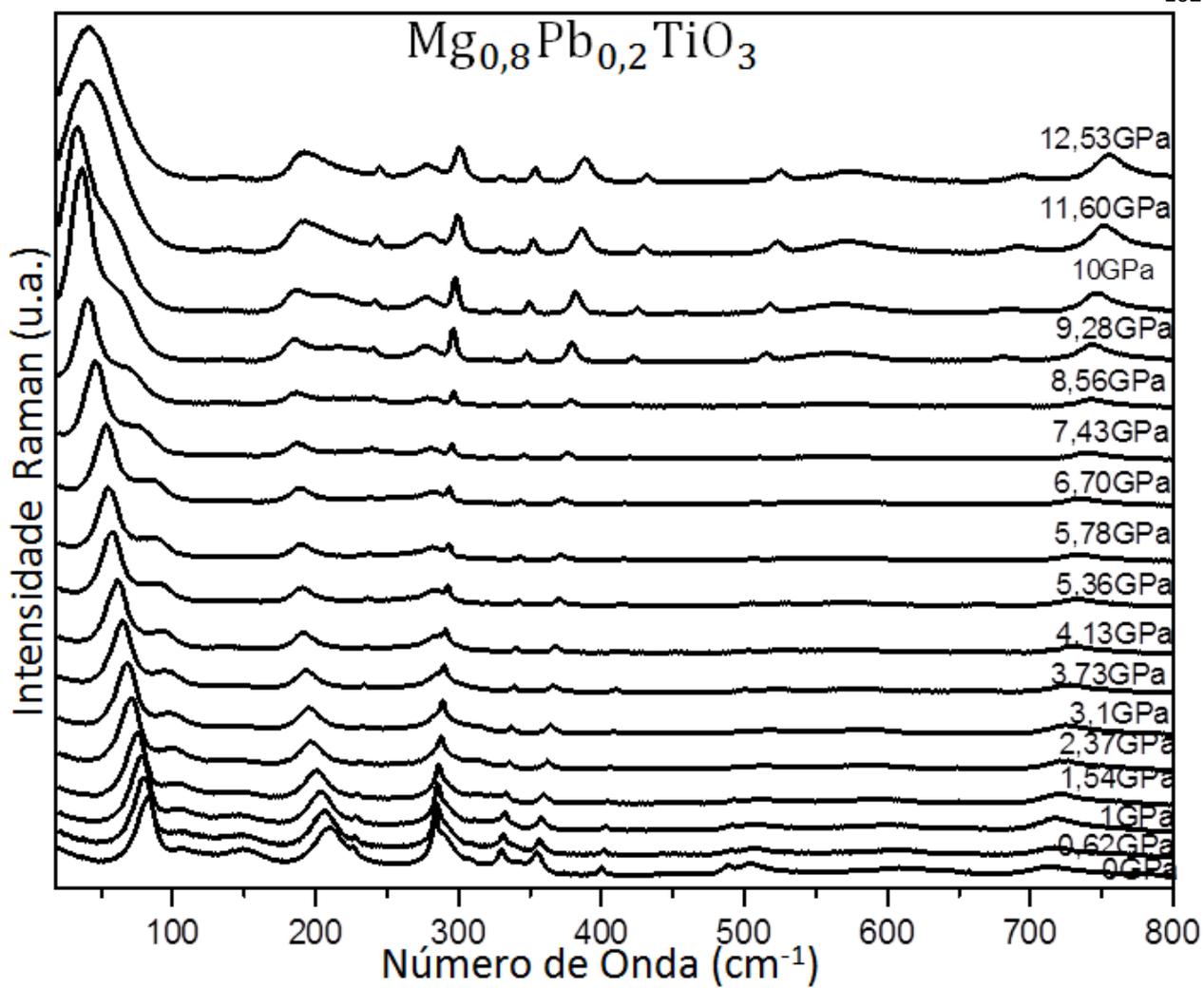
## **ANEXOS**

## Anexo A – Detalhamento da Figura 41









## Anexo B – Detalhamento da Figura 44

