



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

*Efeitos anarmônicos e transições de fase
em $Pb_{1-x}La_xTiO_3$: estudo por espalhamento
Raman dos efeitos de substituição
catiônica, temperatura e pressão
hidrostática*

Miryam Rincón Joya

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

*Efeitos anarmônicos e transições de fase
em $Pb_{1-x}La_xTiO_3$: estudo por espalhamento
Raman dos efeitos de substituição
catiônica, temperatura e pressão
hidrostática*

Miryam Rincón Joya

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 Física.

Orientador:
Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani

São Carlos

2008

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

J88ea

Joya, Miryam Rincón.

Efeitos anarmônicos e transições de fase em $Pb_{1-x}La_xTiO_3$: estudo por espalhamento Raman dos efeitos de substituição catiônica, temperatura e pressão hidrostática / Miryam Rincón Joya. -- São Carlos : UFSCar, 2008. 122 f.

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

1. Cerâmicas ferroelétricas. 2. Transição de fase. 3. Temperatura. 4. Pressão hidrostática. 5. Diagrama de fase tridimensional. I. Título.


CDD: 530.474 (20^a)

MIRYAM RINCÓN JOYA

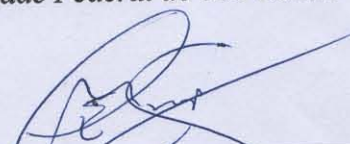
Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutora em Ciências.

Aprovada em 22 de agosto de 2008.


BANCA EXAMINADORA



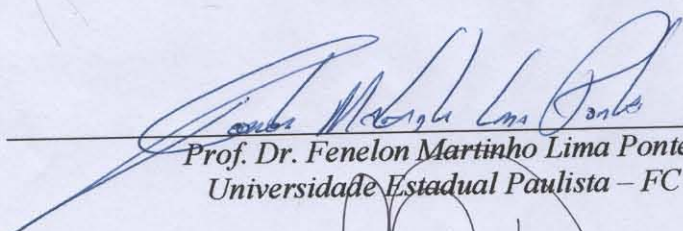
Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani (orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF



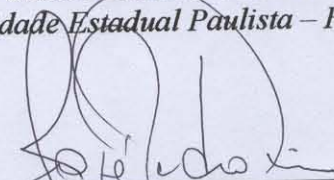
Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos
Universidade Federal de Santa Catarina – DF



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
Universidade de São Paulo – IFSC



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
Universidade Estadual Paulista – FC



Prof. Dr. José Pedro Rino
Universidade Federal de São Carlos – DF

A meu avô Pablo Joya in memoriam, por seu carinho,
À Maria Trancito Joya, minha mãe, a quem devo tudo o que eu sou, todo o que tenho
Aos meus irmãos e sobrinhos pela constância em suas palavras e amor.

“E comecei a aprender que é possível divergir e discutir sem ódio;
discordar e opinar com respeito; pode-se mesmo brigar com amizade”
Otto Lara Rezende

Agradecimentos

Minha eterna gratidão à UFSCAR, minha casa por longo tempo e meu alimento de saber, que me permitiu atingir esse importante grau universitário.

Agradeço a CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior, pela concessão da bolsa de doutorado - um importante aspecto de manutenção de uma doutoranda de outro país.

A realização deste trabalho de Tese de Doutorado - como deve acontecer com muitas monografias permitiu dividir sucessos e compartilhar preocupações em importante colaboração direta ou indireta com muitas pessoas que, em maiores ou em menores medidas, tiveram participação no processo de desenvolvimento e elaboração desta tese. A todos eles desejo expressar os meus mais sinceros agradecimentos.

Particularmente agradeço a algumas pessoas:

- Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani, por sua dedicação na orientação desta pesquisa, ao longo de os vários anos de doutorado;

- Prof. Dr. José Pedro Rino, por sua excelente ajuda que, além de ensinar-me os princípios básicos da Dinâmica Molecular, mostrou sempre boa disposição e paciência na intenção de montar uma simulação de aspectos associados à parte experimental de minha tese;

- Ao grupo de pessoas ligadas ao laboratório de Semicondutores do Departamento de Física: ao professor Chiquito pela amizade, Galzerani; a Ariano, Olívia e Edgar pelos bons momentos de descontração;

- Ao professor César por sua amizade e boas piadas, ao Grupo de Cerâmica da Física UFScar e ao grupo da Química da UFSCar - com os quais trabalhei em vários projetos e, em especial, à Elaine, Laécio e aos Professores Longo, Leite e Varela;

-A todos os membros do Departamento de Física da UFSCar que contribuíram para criar um inigualável ambiente de trabalho, do qual nunca esquecerei.

- Agradeço, também: Tânia e Francesco, o Kiko, agora professor em Barreiras, Bahia,

pelo inestimável apoio; vocês sempre foram minha mão direita para que eu aprendesse como me conduzir no laboratório de Física Raman; pelo suporte nos momentos ruins e as celebrações dos bons momentos no Departamento de Física da UFSCar. Sou grata pela hospitalidade, generosidade e atenção mesmo,-e principalmente - por já estarem distantes.

- A Sandra e Fabiano pela amizade e vários auxílios; à Julina pela amizade e os bons papos e discussões; ao Denilson pela perseverança em continuar uma luta voltada à obtenção de sucesso no processo de Simulação Computacional; ao Hélio e ao Fabrício pelo companheirismo, amizade e compartilhamento de sala;

- Ao Elcio Correia de Souza Tavares pelas amostras desta Tese.

- Ao grupo da mancha (aqueles da USP): Maribel, Rosamel, Katlin, Kátia, Patrícia, Jancarlo, Katerin pelas inúmeras comemorações, as festas de dança de salsa; e, ainda, pelo apoio e pelas inúmeras discussões;

- Finalmente, gostaria agradecer aqueles de minha ligação mais próxima, meus familiares e TQM (Ginástica R.) que foram os verdadeiros pilares do dia a dia e com quem compartilhei muitas coisas durante estes longos anos. Pela contribuição tanto profissional como pessoal, veio de vocês o carinho e apoio constantes para superar aqueles momentos mais difíceis e, claro, agradeço também pelas celebrações daqueles bons momentos.

Resumo

Neste trabalho foram estudados os efeitos de substituição catiônica, pressão hidrostática e temperatura no espectro de fônons de amostras de $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ (*PLT*) através do espalhamento Raman. As amostras, com concentrações de La iguais 0, 2.5, 5, 10, 15 e 20%, foram preparadas pelo método clássico de mistura de óxidos. Também foram usadas outras técnicas complementares de caracterização entre elas Difração de Raios-X (*DRX*), Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*) e medidas de Densidade Aparente (DA). Além das técnicas experimentais acima citadas, a Dinâmica Molecular Clássica (*DM*) foi utilizada para simular parte dos resultados experimentais obtidos com o espalhamento Raman. A variação da frequência do modo vibracional transversal óptico de mais baixa frequência foi especialmente explorada a fim de caracterizar a transição da fase tetragonal ferroelétrica para a cúbica paraelétrica. Com estes resultados foi possível construir um diagrama completo de fase estrutural relativamente à concentração de La, temperatura e pressão hidrostática, obtendo os valores da concentração crítica (X_c), temperatura crítica (T_c) e da pressão crítica (P_c) nas quais ocorreram as transições de fase para cada uma das amostras. Além do diagrama de fase, os resultados permitiram também a determinar os coeficientes de temperatura e pressão das frequências de todos os modos vibracionais. Para a simulação da transição de fase estrutural induzida por variações de temperatura através de DM, foi proposto um modelo de potencial de interação entre íons da rede cristalina, baseado no mesmo modelo de potencial formulado para a simulação do composto $PbTiO_3$ puro encontrado na literatura. Os resultados desta simulação mostram que este modelo de potencial descreve corretamente o comportamento geral desse material, ao mostrar uma boa concordância com certos resultados experimentais.

Abstract

In this work were studied effects of cationic substitution, hydrostatic pressure and temperature on the phonon spectra of PLT samples, $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ (*PLT*), using Raman scattering technique. The samples having La concentration $x= 0, 2.5, 5, 10, 15$ and 20%, were prepared by the classic powder mixture of oxides. Other complementary techniques were used to characterize the samples as X-ray Diffraction, Scanning Electronic Microscopy (SEM), apparent density measurements (ADM). Besides these cited experimental techniques, the Classic Molecular Dynamic Simulation was used to simulate, theoretically, the Raman scattering experimental results in PLT samples. The vibrational transverse optical (TO) mode frequency, with the lowest value, was specially explored in order to characterize and study the tetragonal-ferroelectric to cubic-paraelectric phase transition observed in PLT samples. With this set of results was possible to create a three-dimensional diagram for the structural phase transition as a function of La concentration, temperature and hydrostatic pressure. In this diagram is seen the critical values for pressure (P_c), La concentration (x_c) and temperature (T_c) at the phase transition for each sample. Besides the phase diagram, the results also permitted to determine coefficients for temperature, pressure and vibrational modes of materials. For the theoretical MD simulation of the structural phase transition induced by temperature was proposed a total potential function for four atoms, determining the ion-ion interaction on the crystalline structure based on the three atoms potential used to simulate $PbTiO_3$. These simulated results show that this potential model can describe correctly the general structural behavior of PLT samples. These findings are in good agreement with the experimental results.

Lista de Figuras

2.1	(a) Espalhamento Rayleigh: a susceptibilidade é independente do tempo, a polarização elétrica varia harmonicamente enquanto que o espectro possui uma única ressonância. (b) Espalhamento Raman: a susceptibilidade dependente do tempo, modula a polarização elétrica.	24
2.2	Representação das energias de transição envolvidas nos processos de espalhamento Raman: Stokes, Rayleigh e Anti-stokes.	26
2.3	A) Cinemática no efeito Raman: conservação de momento linear, para algumas configurações de interesse na caracterização de um cristal. B) Diagrama de Feynman.	28
2.4	Representação esquemática do aparato experimental.	32
3.1	Representação esquemática da formação de uma célula em estruturas perovskite.	34
4.1	Difratogramas de raios-x, das amostras PLT 0.0, 2.5, 5, 10, 15 e 20% de lantânio a temperatura ambiente.	44
4.2	Parâmetros de rede e c/a , a temperatura ambiente das amostras PLT, 0, 2.5, 5, 10, 15 e 20% de lantânio.	45
4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura, (MEV) em amostras de PT puro (a) e dopadas com: 2.5% (b), 5% (c), 10% (d), 15% (e) 20% (f) de La. . . .	48
5.1	Modos vibracionais do <i>PT</i> puro na fase tetragonal a temperatura ambiente (300K), sinterizado em 1200 °C.	54
5.2	Modo vibracional <i>soft mode</i> a temperatura ambiente (300K) para as diferentes concentrações de Lantânio, sinterizado 1200 °C.	56
5.3	Modos vibracionais do <i>PLT</i> na fase tetragonal a temperatura ambiente (300K), sinterizado 1200 °C.	57

5.4	Frequência do <i>soft mode</i> ($E(1TO)$) em função da concentração de lantânio, a temperatura ambiente (300K)	58
6.1	Comportamento dos modos com a temperatura para o PT puro e o PLT 2.5% de <i>La</i>	61
6.2	Comportamento dos modos Raman em diferentes temperaturas para o PLT 5,10,15 e 20 % de <i>La</i>	63
6.3	Evolução dos modos do PLT com o aumento da temperatura e concentração de <i>La</i>	65
6.4	Comportamento da intensidade dos modos $E(1TO)$, $A_1(LO) + E(2TO)$, <i>silent</i> e $E(3TO)$ com a temperatura para uma das amostras (2.5 % <i>La</i>). . .	66
6.5	Comportamento da razão da intensidade normalizada do modo $E(1TO)$ e o modo <i>silent</i> ou $(B1 + E(LO) + E(TO))$ em função da temperatura no <i>PLT</i>	68
6.6	Comportamento da razão da área do modo $E(1TO)$ e o modo <i>silent</i> ou $(B1 + E(LO) + E(TO))$ em função da temperatura no PLT	69
6.7	Comportamento dos modos de vibração do <i>PLT</i> para uma temperatura de 100K.	70
6.8	Espectros Raman para uma concentração de 2.5% de <i>La</i> a diferentes temperaturas	71
6.9	Frequência dos diferentes fônons, em função da temperatura, obtida do espectro Raman para a amostra PLT com 10% de <i>La</i>	73
6.10	Frequência do <i>soft mode</i> $E(1TO)$ em função da temperatura para as diferentes concentrações de <i>La</i>	74
6.11	O modo $A_1(1TO)$ para <i>PLT</i> a temperatura de 10 K.	75
6.12	$A_1(1TO)$ para <i>PLT</i> a uma temperatura de 100K. As linhas cinza mostram a decomposição do pico em três lorentzianas.	76
6.13	$A_1(1TO)$ para <i>PLT</i> a temperaturas de 300K e 450K.	77
6.14	Lagura meia altura <i>FWHM</i> no PLT, nestes dois casos as linhas cheias e tracejadas são somente um guia de orientação para os olhos.	80
6.15	<i>FWHM</i> e frequência do modo $E(1TO)$ versus temperatura de 0 até 10 % de <i>La</i> , as linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.	81

6.16	Diagrama de fase tridimensional para o PLT $\omega - T - x$	83
7.1	a)Partes da célula de diamante e b) espectros de referência do rubi	85
7.2	Espectros micro Raman das amostras 2.5 e 10 % de La, exemplo do comportamento de PLT sobre pressão hidrostática.	90
7.3	Espectros micro Raman das amostras PLT em regiões ampliadas, para uma melhor observação.	91
7.4	Evolução das frequências dos modos Raman ativos do PLT (2.5 % La) em função da pressão hidrostática aplicada. As linhas tracejadas referem-se aos comportamentos dos deslocamentos dos modos com a pressão.	92
7.5	Evolução das frequências dos modos Raman ativos no PLT, 10 % La em função da pressão hidrostática aplicada. As linhas tracejadas é o ajuste linear.	94
7.6	a) Frequência do <i>soft mode</i> $E(1TO)$ em função da pressão hidrostática; b) Pressão crítica em função da concentração de La.	95
7.7	Espectro de fônons com a variação de concentração de lantânio, variação de temperatura (2.5% de La) e variação de pressão hidrostática.	98
7.8	Constante de expansão térmica e $(\frac{\partial w}{\partial T})_P$ versus concentração de lantânio.	99
7.9	<i>FWHM</i> e frequência versus pressão de 0 ate 20 % de La para o modo $E(1TO)$	100
7.10	Frequência Raman do modo $E(1TO)$ em função da tensão calculada para este modo.	101
7.11	Diagrama de fase estrutural frequência Raman- Pressão hidrostática- concentração de La, no sistema PLT do modo $E(1TO)$	102
8.1	PT: primeiro painel parâmetros de rede com a temperatura (transição tetragonal-cúbica), segundo painel ângulo em diferentes temperaturas, ultimo painel distancia chumbo-chumbo em diferentes temperaturas	107
8.2	Distancia atômica, no caso Pb-Pb no sistema PLT 2. 5 % La obtidos por ajuste de uma gaussiana.	108
8.3	Parâmetros de rede obtidos por ajuste da distancia átomo- átomo (Pb-Pb) em função da temperatura no sistema PLT.	108

8.4	Parâmetros de rede em função de T/T_c onde T_c é a temperatura de transição: a) pela simulação de <i>DM</i> para os compostos 2.5, 5 e 15 % La, b) dados experimentais a partir da temperatura ambiente até a transição de fase	109
8.5	Efeitos da temperatura sobre a densidade de estados vibracionais do sistema PLT, 2.5 % La.	110
8.6	Diagrama de fase tridimensional resultante da simulação por DM: razão c/a-temperatura -concentração de lantânio.	111

Lista de Tabelas

4.1	Óxidos utilizados para a preparação das amostras	42
4.2	Amostras de titanato de chumbo com as diferentes concentrações lantânio usadas neste trabalho	43
4.3	Parâmetros de rede do PLT a temperatura ambiente	46
4.4	Tamanhos médios de grão médio obtidos por micrografia, no PLT sinterizado a 1200 °C/3h	49
4.5	Densidade do PLT a 300 K; calculada teóricamente para(PLT), determinada por densidade aparente e por raios-X	51
6.1	Valores calculados de $(\partial\omega/\partial T)_P$ através de ajuste linear, para todos os modos Raman ativos com a concentração de Lantânio	82
6.2	Valores calculados de $(\partial\omega/\partial T)_P$ através de ajuste linear, para todos os modos Raman ativos com a concentração de Lantânio	82
7.1	Valores calculados de $(\partial\omega/\partial P)_T$ através, de ajuste linear, para todos os modos Raman-ativos com a concentração de lantânio	96
7.2	Valores calculados de $(\partial\omega/\partial P)_T$ através, de ajuste linear, para todos os modos Raman-ativos com a concentração de lantânio	96
7.3	Valores calculados para o parâmetro de Grüneisen usando a equação 7.1 no PLT	97
7.4	Valores calculados para o parâmetro de Grüneisen usando a equação 7.1 no PLT	97
8.1	Parâmetro do potencial de interação de dois corpos para o $PbTiO_3$ onde e é a carga elementar	106
8.2	Constantes obtidas na simulação para o PT puro.	106
8.3	Números de átomos de chumbo (Pb) substituídos por átomos de lantânio (La) e oxigênios (O) para diferentes concentrações de La	107

Sumário

1	Introdução	16
2	Espalhamento Raman	19
2.1	Espalhamento de luz	20
2.2	Tratamento clássico	21
2.3	Descrição quântica	24
2.3.1	Leis de conservação	28
2.3.2	Regras de seleção e polarização	29
2.4	Montagem do aparato experimental para microscopia Raman	31
3	Generalidades sobre propriedades dos materiais ferroelétricos	33
3.0.1	Matérias ferroelétricos com estrutura tipo perovskite (ABO_3) . . .	33
3.0.2	Titanato de chumbo (PT)	37
3.0.3	Titanato de chumbo e lantânio (PLT)	39
4	Resultados Experimentais com Técnicas Complementares	42
4.1	Amostras cerâmicas de PLT	42
4.2	Difração de raios X	43
4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
4.4	Densidade aparente	50
5	Resultados experimentais de espectroscopia Raman: efeitos de substituição catiônica	53

5.1	Espectros micro Raman	53
6	Resultados experimentais de espectroscopia Raman: efeitos de temperatura	60
6.1	Espectros micro Raman versus temperatura	60
6.1.1	Diferença das intensidades relativas no PLT com a temperatura	64
6.1.2	Comportamento dos modos vibracionais com a concentração e temperatura	69
6.1.3	Anomalia na forma da linha do fônon $A_1(1TO)$	73
6.1.4	Efeitos da temperatura na largura à meia altura nos modos Raman das amostras PLT	78
7	Resultados experimentais de espectroscopia Raman: efeitos de pressão hidrostática	84
7.1	Parâmetro de Grüneisen	86
7.2	Os espectros micro-Raman em amostras submetidas a pressão	88
8	Simulação por Dinâmica Molecular: efeitos de temperatura	103
8.1	Dinâmica Molecular (DM)	104
8.2	Antecedentes da simulação no $PbTiO_3$ por DM	105
8.3	Simulação do $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ por DM	106
9	Conclusões e sugestões	112
	Referências Bibliográficas	115
	Lista de Publicações	121

1 *Introdução*

A evolução tecnológica da humanidade sempre esteve relacionada ao desenvolvimento da ciência dos materiais, na qual, investigação e caracterização de materiais apresentam-se como uma tarefa complexa por requerer aparatos de medição com uma ótima precisão, além de uma teoria adequada para a interpretação dos dados experimentais. Deste modo, os princípios da Física do Estado Sólido, os modelos teóricos desenvolvidos nas últimas décadas, assim como alguns avanços experimentais tais como o aparecimento dos lasers- permitiram, entre outras coisas, um entendimento cada vez mais detalhado das propriedades dos materiais. Dentre os vários materiais de interesse científico e tecnológico, os materiais ferroelétricos destacam-se por sua vasta área de aplicação, desde capacitores cerâmicos até memórias não voláteis. Assim, nos últimos anos, um enorme esforço tem sido direcionado pelos cientistas com vistas à obtenção de novos e mais complexos materiais.

Alguns trabalhos pioneiros no estudo de materiais ferroelétricos surgiram no começo da década de 40; porém, a pesquisa massiva desses sistemas teve início a partir dos anos 50. Isto está relacionado com o desenvolvimento de métodos adequados para a preparação das amostras, novas técnicas de caracterização ou melhoramento das existentes, assim como o avanço nos modelos teóricos. A descoberta das propriedades ferroelétricas em cristais de Sal de Rochelle (1) despertou grande interesse nos pesquisadores devido às propriedades que apresentam como possíveis aplicações tecnológicas e, também, por seus interessantes aspectos teóricos.

Um destes materiais $PbTiO_3$, o Titanato de Chumbo (PT), é uma cerâmica extremamente frágil devido às distorções estruturais quando da passagem da transição de fase cúbica para tetragonal. Entretanto, é possível obter amostras deste material mecanicamente resistentes se forem adicionados elementos modificadores ou dopantes em proporções adequadas. Assim, neste trabalho, o elemento escolhido para a substituição foi o lantânio, que apresenta uma melhora nas propriedades mecânicas do material. Na substituição do íon de chumbo pelo íon de lantânio (La^{3+}), porém, podem ser observadas algumas mudanças em outras propriedades físicas do composto. Embora este material tenha

sido bastante estudado, ainda há muitos aspectos que necessitam ser melhor compreendidos. Por exemplo, foram realizados poucos estudos a baixas temperaturas e nenhum sobre seu comportamento sob pressões hidrostáticas.

O material composto $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ (*PLT*), pertencente à classe dos ferroelétricos com estrutura perovskita, tem como sua principal característica a formação do octaedro de oxigênio com o íon Ti^{4+} fora de centro, em sua estrutura cristalina. Este composto é classificado em um grupo denominado “ferroelétricos normais”, uma vez que sua transição de fase ferroelétrica \Leftrightarrow paraelétrica é bem definida, para concentrações de *La* entre 0 e 20%, caso deste estudo. Várias técnicas experimentais permitem obter informações sobre estruturas moleculares e cristalinas, níveis de energia, ligações químicas, entre outras. Neste trabalho estudou-se os espectros vibracionais das amostras de *PLT*, com o uso da espectroscopia Raman como técnica principal e algumas outras técnicas complementares.

Existem três mecanismos básicos pelos quais se manifesta a interação da radiação eletromagnética com a matéria: absorção; emissão, tanto espontânea quanto estimulada, e espalhamento de luz. Os processos de espalhamento ainda podem ser classificados como elásticos (Rayleigh) ou inelásticos (Raman). Este trabalho traz um pequeno desenvolvimento ou revisão teórico e apresenta algumas aplicações unicamente para os processos de espalhamento inelásticos de luz ou Raman em sólidos.

A espectroscopia Raman ocupa um *posto* privilegiado dentro do estudo de excitações elementares, como fônons¹, devido a sua alta resolução experimental e grande sensibilidade a mudanças estruturais. No início do uso e do desenvolvimento desta técnica, a obtenção dos espectros Raman era de certa forma “artesanal”, usando lâmpadas como fontes de luz e, portanto, com aplicações e estudos limitados às frequências ópticas na região do visível. Com o avanço da tecnologia e o aparecimento de fontes lasers, espectrômetros de varredura com monocromadores duplos ou triplos e detecção por *CCD* (Charge Coupled Device), entre outras, esta técnica torna-se a cada vez mais eficiente, sensível e rápida nos diferentes campos de aplicação. O pesquisador brasileiro Sérgio Porto, teve enorme contribuição para o entendimento e desenvolvimento destes processos de espalhamento Raman (2).

Com relação à organização deste trabalho, tem-se no capítulo 2 uma breve descrição do fenômeno de espalhamento Raman de primeira ordem, assim como uma breve descrição do aparato experimental utilizado neste trabalho.

¹Por fônon entenderemos uma partícula quântica cujo quantum de energia é igual a separação entre dois níveis vibracionais de uma rede cristalina.

No capítulo 3 apresenta-se uma breve descrição sobre o fenômeno de ferroeletricidade e algumas características da estrutura perovskita dos materiais ferroelétricos denominados “normais”, não relaxores. Também apresenta-se, breve revisão de trabalhos sobre os sistemas *PT* e *PLT* encontrados na literatura.

No capítulo 4 estão os resultados experimentais obtidos através das técnicas Microscopia Eletrônica de Varredura *MEV*, Difração de Raios-X (*DRX*) e medidas de Densidade Aparente (*DA*).

No capítulo 5 reporta-se os resultados experimentais obtidos nesta pesquisa através de espectroscopia Raman à temperatura ambiente (*300K*) em função da substituição iônica.

No capítulo 6 estão apresentados os resultados experimentais obtidos nesta tese através de espectroscopia Raman em baixas temperaturas (*10 – 300K*) e altas temperaturas (*300K* a *T_c*).

No capítulo 7 estão o estudo e a análise dos resultados de medidas nas amostras de *PLT* submetidas à altas pressões hidrostáticas, à temperatura ambiente, com o uso de uma célula com bigornas de diamante.

No capítulo 8 está descrito, de forma sucinta, um estudo de simulação por meio de Dinâmica Molecular (*DM*) para o sistema *PLT*, apenas para efeitos em função da temperatura.

Por último, apresenta-se algumas conclusões obtidas durante a realização deste trabalho, assim como algumas sugestões para futuros trabalhos nesta linha de pesquisa.

2 *Espalhamento Raman*

Muito além do simples papel desempenhado pela luz na vida cotidiana, ela tem uma função fundamental na obtenção de importantes informações de diferentes fenômenos físicos. Existe um grande número de técnicas ópticas, como absorção (espectroscopia de absorção no infravermelho ou em outras frequências), que exploram e utilizam a propriedade que a matéria possui de espalhar luz inelasticamente. Este fenômeno de espalhamento inelástico de luz concedeu o prêmio Nobel de Física, em 1932, para o trabalho de Raman e Krishnan na revista *Nature* (3). A partir desta descoberta, teve início a chamada espectroscopia Raman e, desde então, ano a ano tem aumentado muito o número de trabalhos publicados com esta técnica. Os avanços ocorridos em instrumentação, com a introdução do laser, de redes de difração, de espectrômetros com duplos e triplos monocromadores e de detecção com uso de câmaras multiplexadas CCD's, facilitaram enormemente a obtenção de espectros ópticos, originais ou inéditos, de uma série de sistemas importantes em Física do Estado Sólido, Medicina, Engenharias e Química, entre outros ramos de ciências.

Este capítulo aborda alguns aspectos físicos da interação da radiação eletromagnética com a matéria, e descreve, especificamente, o espalhamento inelástico da luz -o espalhamento Raman. Em primeiro lugar é apresentado um tratamento baseado na teoria clássica do espalhamento Raman. A seguir é feita uma descrição quântica, com emprego do Hamiltoniano da interação da radiação eletromagnética com a matéria -necessário para a compreensão do processo de espalhamento inelástico de luz. Nesta abordagem consideramos como quantizados o campo eletromagnético e os estados vibracionais (fônons) da matéria. Os detalhes das quantizações dos campos envolvidos não serão apresentados aqui, por não serem o principal objetivo do trabalho. Porém, serão discutidos seus efeitos nos processos de espalhamento Raman, no qual pode ser aplicada a fórmula de Kramer-Heisenberg para o cálculo da seção de choque diferencial para processos de espalhamento Raman. Com esta abordagem foram determinadas, as leis de conservação de energia e de momento linear, bem como as regras de seleção para transições entre os estados quânticos -inicial e final.

As vibrações dos átomos numa rede cristalina geralmente são muito complexas. Porém, todas podem ser obtidas através das chamadas vibrações normais ou modos normais de vibração (4). Em um modo normal, todos os átomos oscilam com a mesma frequência (modo coletivo), com fases em função da polarização (direção de oscilação) das vibrações, nas quais as amplitudes podem ser diferentes. No espalhamento Raman, frequências dos modos vibracionais são determinadas pelas diferenças entre as frequências da radiação eletromagnética espalhada e incidente. Com o auxílio da Teoria de Grupos, pode ser feita uma previsão do número e tipos de modos vibracionais que podem participar de um processo de espalhamento Raman.

2.1 Espalhamento de luz

A resposta essencial obtida da espectroscopia óptica provém da interação de uma radiação eletromagnética com o sistema que se deseja estudar. As radiações eletromagnéticas incidente e espalhada diferem em função do tipo de transição produzida entre os estados do sistema em estudo e a técnica permite que sejam obtidas informações associadas aos processos internos do sistema. A espectroscopia Raman após, à construção do laser, começou a ser considerado uma técnica importante no estudo de propriedades vibracionais e rotacionais de moléculas. A introdução do laser na espectroscopia Raman promoveu um grande avanço na busca e no estudo de vários aspectos do sistema em questão. A antiga espectroscopia Raman, com excitação baseada em lâmpadas, renasceu e trouxe novas adaptações que permitiram estender o estudo para diferentes materiais, como os sólidos cristalinos e amorfos, gases etc.

A interação do campo elétrico de uma onda eletromagnética com os elétrons de um sistema gera o espalhamento de luz. Esta interação induz oscilações periódicas nos elétrons (ligados ou livres) e, assim, produzindo momentos de dipolo elétricos oscilantes. Na aproximação clássica, o cristal é representado por um conjunto de átomos que realizam vibrações harmônicas simples sob a ação das forças interatômicas. A radiação incidente sobre a matéria introduz uma força devido à presença do campo elétrico oscilante. Na descrição quântica, tanto a radiação (fótons) quanto os osciladores (fônons) são quantizados. De modo geral, adota-se a chamada aproximação de Born-Oppenheimer que, devido à diferença entre as massas, trata os elétrons e os núcleos atômicos dos íons de forma independente (2, 5).

O espalhamento Raman de primeira ordem é um processo de espalhamento inelástico

de luz pela matéria (6, 7), que envolve a absorção de um fóton com energia suficiente para excitar uma transição eletrônica (par elétron-buraco); o elétron excitado ao interagir com os modos de vibração do cristal (interação elétron-fônon) pode ser espalhado, emitindo outro fóton no processo final. Desde que não exista emissão de elétrons pelo sólido, o sistema permanecerá eletricamente neutro durante todo o processo Raman. Os seguintes processos de espalhamento de luz podem ocorrer:

a) espalhamento elástico: em que a frequência da luz (energia do fóton) espalhada é igual à frequência da luz incidente. Este caso é denominado espalhamento Rayleigh.

b) espalhamento inelástico: neste caso, é possível distinguir dois tipos. i) a frequência da luz espalhada é menor que a incidente; ii) a frequência da luz espalhada é maior que a da luz incidente, processos denominados de espalhamento Raman.

Um processo de espalhamento Raman envolve dois fótons de diferentes energias ou frequências, por isso com respeito ao campo eletromagnético, o processo é inelástico. A diferença entre as energias dos fótons incidente e espalhado é compensada por mudança (excitação) de um estado vibracional do cristal. Então, da análise dos espectros Raman são obtidas informações sobre as propriedades do material, assim como dos modos e dos tipos de vibração do sistema (caso clássico) e da polarização dos fônons (caso quântico).

2.2 Tratamento clássico

Quando um feixe de luz monocromático incide sobre um cristal, os elétrons das nuvens eletrônicas do sólido deslocam-se em relação aos íons fixos nos sítios da rede. Como resultado deste deslocamento, é produzido um momento dipolar oscilante induzido que atua como fonte de radiação. O espalhamento de luz pode ser compreendido pela teoria eletromagnética clássica, na qual um campo elétrico (no caso, luz do laser) é aplicado a um sólido, cujo vetor polarização elétrica resultante é igual a:

$$\vec{\mathcal{P}} = \vec{\alpha} \vec{E}. \quad (2.1)$$

A relação entre as componentes da polarização elétrica, $\vec{\mathcal{P}} = (\mathcal{P}_x, \mathcal{P}_y, \mathcal{P}_z)$, e as componentes do campo elétrico é dada pela seguinte equação na forma matricial

$$\begin{pmatrix} \mathcal{P}_x \\ \mathcal{P}_y \\ \mathcal{P}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

As quantidades α_{ij} formam as componentes do tensor polarizabilidade elétrica, $\overleftarrow{\alpha}$ que, geralmente, são independentes do tempo (8) mas dependem da direção cristalina ou da orientação do cristal em relação aos eixos x, y e z . Usando os eixos principais, onde o tensor polarizabilidade toma uma forma diagonal, as componentes da polarização elétrica serão dados por $\mathcal{P}_x = \overline{\alpha}_{xx}E_x$, $\mathcal{P}_y = \overline{\alpha}_{yy}E_y$, $\mathcal{P}_z = \overline{\alpha}_{zz}E_z$. Para aqueles materiais cristalinos ditos isotrópicos estas três componentes diagonais, $\overline{\alpha}_{ii} \equiv \overleftarrow{\alpha}_i$, ao longo dos eixos principais serão iguais e, neste caso, a polarização elétrica do material é uniforme ou independente da direção. Na eq. 2.2 assumimos que a polarizabilidade é independente do tempo. No entanto, as vibrações da rede podem modular a polarizabilidade, tornando-a também uma função periódica no tempo. Se as amplitudes de vibração pequenas forem comparadas com as distâncias interatômicas, a polarizabilidade poderá ser expandida em função das coordenadas normais. Logo, na equação 2.1 (ou em sua forma diagonal $\overrightarrow{\mathcal{P}}_i = \overleftarrow{\alpha}_i \overrightarrow{E}_i$), o tensor polarizabilidade eletrônica do sólido $\overleftarrow{\alpha}_i$, também passa a depender do tempo. O vetor campo elétrico \overrightarrow{E} no instante t (9), pode ser escrito como

$$\overrightarrow{E}_i(\overrightarrow{r}, t) = \hat{e}_i E_0 e^{[i(\overrightarrow{k}_i \cdot \overrightarrow{r}_i - \omega_i t)]}, \quad (2.3)$$

em que \hat{e}_i define o vetor polarização da luz de amplitude E_0 , sendo \overrightarrow{k}_i o vetor de onda e ω_i a frequência da luz incidente. Vale lembrar que as vibrações da rede estão associadas aos deslocamentos atômicos, $\overrightarrow{u}(\overrightarrow{r}, t)$, em torno das posições de equilíbrio, que podem ser descrito por

$$\overrightarrow{u}(\overrightarrow{r}, t) = \overrightarrow{u}_0 e^{[i(\overrightarrow{q} \cdot \overrightarrow{r} - \omega_0 t)]}, \quad (2.4)$$

\overrightarrow{u}_0 é o vetor amplitude, ω_0 a frequência própria e \overrightarrow{q} o vetor de onda da vibração da rede, respectivamente. Supondo que as frequências dos modos vibracionais são muito menores que as frequências das luzes incidente e espalhada ($\omega_0 \ll \omega_i, \omega_s$), cada componente do tensor polarizabilidade $\overleftarrow{\alpha}$ pode ser expandido em uma série de Taylor, com respeito aos deslocamentos $\overrightarrow{u}(\overrightarrow{r}, t) = (u_x, u_y, u_z)$, como

$$\overleftarrow{\alpha}_{ij}(u, \omega_i) = \overleftarrow{\alpha}_{0ij}(\overrightarrow{k}_i, \omega_i) + \left(\frac{\partial \overleftarrow{\alpha}_{ij}}{\partial u_j} \right) u_j + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \overleftarrow{\alpha}_{ij}}{\partial u_i \partial u_j} \right) u_i u_j + \dots, \quad (2.5)$$

em que $\overleftrightarrow{\alpha}_0$ representa polarizabilidade elétrica estática do sistema. O segundo termo representa a susceptibilidade oscilante induzida pela onda eletromagnética na rede. Substituindo 2.3, 2.4 e 2.5 em 2.1 obtém-se o vetor polarização elétrica induzida, escrito numa forma compacta, como

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\mathcal{P}}_i &= \overleftrightarrow{\alpha}_0(\overrightarrow{k}_i, \omega_i) E_0 e^{i(\overrightarrow{k}_i \cdot \overrightarrow{r} - \omega_i t)} + \left(\frac{\partial \overleftrightarrow{\alpha}}{\partial \overrightarrow{u}} \right) E_0 u_0 e^{\{i[(\overrightarrow{k}_i \pm \overrightarrow{q}) \cdot \overrightarrow{r} - (\omega_i \pm \omega_0) t]\}} \hat{e}_i + \\ &\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \overleftrightarrow{\alpha}}{\partial \overrightarrow{u}^2} \right) E_0 u_0^2 e^{\{i[(\overrightarrow{k}_i \pm 2\overrightarrow{q}) \cdot \overrightarrow{r} - (\omega_i \pm 2\omega_0) t]\}} \hat{e}_i + \dots, \end{aligned} \quad (2.6)$$

Em outras palavras, o dipolo oscilante induzido pela radiação eletromagnética de frequência ω_i excita polarização elétrica (radiação) com frequências $\omega_i + \omega_0$ (criação de 1 fônon), $\omega_i - \omega_0$ (destruição de 1 fônon), $\omega_i + 2\omega_0$ (criação de 2 fônons), $\omega_i - 2\omega_0$ (destruição de 2 fônons), etc. Aqui, ω_0 é a frequência de um dos modos normais de vibração cristalina (10).

No primeiro termo da equação 2.6, pode ser observado que a frequência da radiação espalhada é a mesma que a da radiação incidente, motivo pelo qual descreve um processo de espalhamento elástico de luz, denominado espalhamento Rayleigh. O segundo termo descreve o espalhamento Raman de primeira ordem, no qual as frequências da radiação espalhada é dada por $\omega_s = \omega_i \pm \omega_0$. Estes dois casos são denominados de Raman Stokes (−) e Raman Anti-Stokes (+). Aqui, espalhamento Stokes (anti-Stokes) representa a emissão (destruição) de um fônon do ponto de vista quântico ou da excitação (de-excitação) de um modo normal de vibração caso da rede na visão clássica. Em um caso a luz transfere (+) para e no outro (−) retira energia da rede. De modo geral, os termos não-lineares seguintes não serão considerados, pois as intensidades que envolvem estes processos multi-fônons é muito fraca em comparação com as intensidades dos termos de primeira ordem. Observe que os termos lineares somente terão contribuições relevantes quando existir variação da polarizabilidade elétrica (11) com respeito ao deslocamento $\overrightarrow{u}(\overrightarrow{r}, t)$ em torno da posição de equilíbrio, ou seja $\frac{\partial \overleftrightarrow{\alpha}}{\partial u} \neq 0$, em que $\frac{\partial \overleftrightarrow{\alpha}}{\partial u}$ define o tensor Raman, \overleftrightarrow{R} , do sistema cristalino. Os efeitos destes processos nas diferentes propriedades do material são visualizados esquematicamente na figura 2.1 (12).

Para que haja atividade Raman é necessário que uma das diversas componentes do tensor Raman possua a mesma simetria que a coordenada normal associada a um dado modo de vibração (9), ou seja

$$\overleftrightarrow{R} = \frac{d \overleftrightarrow{\alpha}}{du}. \quad (2.7)$$

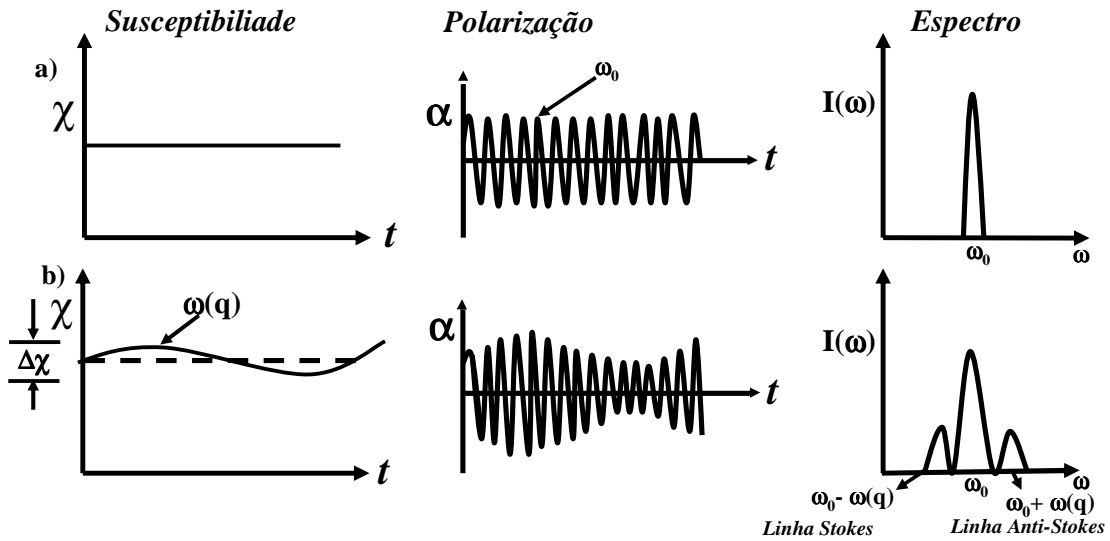


Figura 2.1: (a) Espalhamento Rayleigh: a susceptibilidade é independente do tempo, a polarização elétrica varia harmonicamente enquanto que o espectro possui uma única ressonância. (b) Espalhamento Raman: a susceptibilidade dependente do tempo, modula a polarização elétrica.

Em outras palavras, através da equação 2.6 são definidos tanto as frequências para os processos Rayleigh e Raman como o tensor Raman e as intensidades das linhas. O primeiro termo α_i^0 determina a intensidade do caso Rayleigh ao passo que o módulo das componentes de \vec{R} determinam as intensidades dos dois casos Raman. Finalmente observe que, neste tratamento clássico, as linhas denominadas Stokes ($\omega_i - \omega_o$) e Anti-Stokes ($\omega_i + \omega_o$) mostram intensidades iguais. Neste ponto a teoria clássica não explica nem concorda com os resultados experimentais (13, 14) uma vez que as intensidades Anti-Stokes e Stokes medidas são diferentes entre si e, assim, o tratamento requerer uma abordagem via teoria quântica que será descrito na próxima seção.

2.3 Descrição quântica

A presença de modos ativos no espalhamento Raman no espectro depende de vários fatores: i) Regras de seleção relacionadas com as simetrias que determinam os estados eletrônicos e vibracionais do cristal; ii) seção de choque para o espalhamento; iii) população dos níveis vibracionais (10). Aqui não serão detalhados o tratamento quântico completo do efeito Raman devido à extensão deste formalismo que envolve a quantização do campo de radiação e a aplicação da teoria de perturbações dependente do tempo (15), entre outras aproximações. A opção foi buscar formar uma idéia quântica semelhante aquela abordada no modelo clássico, discutido na seção anterior. Assim, nesta descrição foi considerado

tanto o campo de radiação (fótons) quanto o de vibrações descrito por osciladores (fônons) do material como quantizados. Então, no processo Stokes (anti-Stokes), um quantum de radiação incidente ($\hbar\omega_i$) é aniquilado (criando um fônon na rede) enquanto outro quantum da radiação ($\hbar\omega_f$) é criado (aniquilado um fônon da rede), originando uma excitação cristalina de energia $\hbar\omega_0$ (fônons).

No espalhamento Stokes o cristal recebe radiação de frequência ω_i e emite outra, de menor frequência ($\omega_f = \omega_i - \omega_0$). No processo, o meio material terá absorvido energia igual $\hbar\omega_i - \hbar(\omega_i - \omega_0) = \hbar\omega_0$. Portanto, se o sistema estava inicialmente no nível E_1 de energia, no final do processo estará no nível $E_2 = E_1 + \hbar\omega_0$. De forma semelhante, no processo Anti-Stokes o material perde energia e estará no nível final $E_2 = E_1 - \hbar\omega_0$. Pode-se observar que somente será possível este espalhamento inelástico (com respeito ao campo de radiação) se as frequências forem tais que correspondam a uma diferença de energia igual a separação entre níveis eletrônicos do material, isto é, quando $|E_1 - E_2| = \hbar\omega_0$.

Neste processo de espalhamento de luz o Hamiltoniano, que descreve a interação entre o elétron atômico e a radiação é dada por $H = H_{ele} + H_{int} + H_{rad}$. Em que o primeiro termo diz respeito somente à energia do elétron e o segundo termo à energia átomo-campo; e finalmente, o terceiro termo à energia do campo de radiação. Assim, para poder explicar quanticamente o espalhamento Raman, faz-se necessário a quantização de cada termo, uma vez que a teoria clássica não descreve, de maneira consistente os processos de emissão e absorção de fótons por átomos. Assim, com o uso de um longo formalismo matemático, determina-se o Hamiltoniano de interação do sistema elétron-campo, na forma $H_{int} = -\vec{p} \cdot \vec{A}/m$, em que \vec{p} é momento linear e \vec{A} o potencial vetor. Com H_{int} quantizada, é usada a teoria de perturbação dependente do tempo para calcular os elementos de matriz de transições entre dois estados que envolvem os processos, tanto de emissão quanto de absorção de fótons. Estes elementos de matriz entram no cálculo da probabilidade de transição por unidade de tempo e por ângulo sólido.

No processo de espalhamento de luz, envolvendo a emissão ou a absorção de um fóton, considera-se que o sistema quântico encontra-se inicialmente no estado $|a\rangle$. Após o espalhamento verifica-se que a interação leva o sistema para o estado $|b\rangle$. Em outras palavras, assumindo que o sistema quântico está inicialmente em algum estado ligado $|a\rangle$ e o campo de radiação no estado $|n_i, n_f\rangle$, contendo n_i fótons de momento $\hbar\vec{k}_i$ e polarização \hat{e}_i e n_f fótons de momento $\hbar\vec{k}_f$ e polarização \hat{e}_f -a energia associada ao autovetor ou sistema sólido+campo $|a; n_i, n_f\rangle$ é $\epsilon_a + n_i\hbar\omega_i + n_f\hbar\omega_f$. Após o espalhamento, assumimos que o sistema sofrerá uma transição para o estado $|b\rangle$, enquanto as populações dos campos

mudarão para o estado $|n_i - 1, n_f + 1\rangle$, tal que sua energia final seja $\varepsilon_b + \hbar\omega_i(n_i - 1) + \hbar\omega_f(n_f + 1)$ (16),(17). O objetivo desta descrição é calcular a probabilidade para que o processo ocorra, para ser obtida e assim obtermos a seção de choque diferencial para o espalhamento, via tratamento Kramers-Heisenberg.

A figura 2.2 ajuda a visualização dos processos de espalhamento de luz por sistema com níveis eletrônicos quantizados (moléculas, sólidos cristalinos, entre outros).

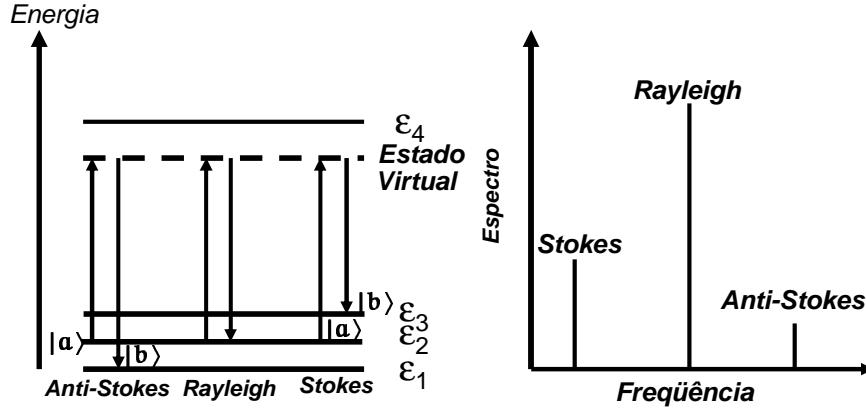


Figura 2.2: Representação das energias de transição envolvidas nos processos de espalhamento Raman: Stokes, Rayleigh e Anti-stokes.

Mais precisamente, queremos calcular a probabilidade de encontrar o sistema no estado $|b; n_i - 1, n_f + 1\rangle$ no tempo t , quando inicialmente ($t = 0$) ele se encontrava no estado $|a; n_i, n_f\rangle$. Isso implica em realizar uma soma de todas as possíveis contribuições de fótons com momento $\hbar \vec{k}_f$, contidos no elemento de ângulo sólido $d\Omega$.

Em outras palavras, a seção de choque diferencial para o espalhamento é definida como a probabilidade de transição por unidade de tempo, dividida pelo número de fótons incidentes por segundo e por unidade de área (fluxo). Como o fluxo de n_i fótons com velocidade c no volume V é (cn_i/V) , a seção de choque diferencial para os espalhamentos toma a forma (16)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (r_0)^2 (n_f + 1) \frac{\omega_f}{\omega_i} \left[(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_f) \delta_{ab} - \frac{1}{m} \sum_I \left[\frac{(\hat{e}_i \cdot \vec{p}_{bI})(\hat{e}_f \cdot \vec{p}_{Ia})}{\varepsilon_I - \varepsilon_a + \hbar\omega_f} + (i \leftrightarrow f) \right] \right]^2_{\omega_f = \omega_i - [(\varepsilon_b - \varepsilon_a)/\hbar]} \quad (2.8)$$

em que m é a massa, \vec{p} é o momento linear e r_0 o raio clássico do elétron. O segundo termo, entre chaves, é igual ao primeiro efetuando-se a troca de índices indicada. O índice I refere-se a uma somatória feita sobre todos os estados intermediários possíveis. O número de fótons n_f provém da contribuição devida ao espalhamento estimulado, enquanto o

valor 1 é devido ao espalhamento por emissão espontânea. Os termos $(\hat{e}_i \cdot \vec{p}_{bl})$, $(\hat{e}_i \cdot \vec{p}_{ba})$, e $(\hat{e}_f \cdot \vec{p}_{la})$ e $(\hat{e}_f \cdot \vec{p}_{la})$, definem as intensidades (força de osciladores) das transições ópticas para polarizações incidentes (\hat{e}_i) e espalhadas (\hat{e}_f). O termo proporcional a função delta é o espalhamento Rayleigh.

Para os casos Raman, primeiramente considera-se que os estados quânticos do sistema possuem energias $\epsilon_b > \epsilon_a$. Se a frequência da luz incidente, ω_i , e a frequência da luz espalhada, $\omega_s = \omega_i - (\epsilon_b - \epsilon_a)/\hbar$, forem tais que $\omega_s > \omega_i$, este processo é denominado de transição (ou linha ou deslocamento) Stokes. Observe a representação na Fig. 2.2. Neste caso a seção de choque diferencial é dada por :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Stokes} = r_0^2 \left(\frac{\omega_s}{\omega_i}\right) (N+1) \left| \hat{e}_s \cdot \overleftrightarrow{R} \cdot \hat{e}_i \right|^2, \quad (2.9)$$

na qual o tensor Raman, \overleftrightarrow{R} , que determina as intensidades dos picos para polarizações incidentes e espalhadas, é dado por

$$\overleftrightarrow{R} = \frac{1}{m} \sum_I \left[\frac{\vec{p}_{bl} \vec{p}_{la}}{\epsilon_l - \epsilon_a - \hbar\omega_i} + \frac{\vec{p}_{bl}^* \vec{p}_{la}^*}{\epsilon_l - \epsilon_a + \hbar\omega_s} \right], \quad (2.10)$$

em que a relação entre as frequências (energias) é

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - (\epsilon_b - \epsilon_a) < \hbar\omega_i. \quad (2.11)$$

Considerando o outro caso onde $\epsilon_a > \epsilon_b$ e a frequência espalhada ω_A é maior do que a incidente ω_i . Este processo é denominado de transição (ou linha ou deslocamento) Anti-Stokes e a seção de choque é calculada como

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Anti-Stokes} = r_0^2 \left(\frac{\omega_A}{\omega_i}\right) N \left| \hat{e}_A \cdot \overleftrightarrow{R} \cdot \hat{e}_i \right|^2, \quad (2.12)$$

com a seguinte relação entre as frequências (energias)

$$\hbar\omega_A = \hbar\omega_i + (\epsilon_a - \epsilon_b) > \hbar\omega_i, \quad (2.13)$$

na qual o tensor Raman possui a mesma forma mostrada na equação 2.10 (16).

Observou-se, destas equações, que no espalhamento Stokes, onde um fônon é criado pela radiação incidente, a intensidade do espectro (seção de choque) torna-se proporcional a $(N+1)$ fônons no sistema, enquanto a intensidade dos picos da linha Anti-Stokes será proporcional a N fônons. Aqui, fônons partículas bosônicas, seu número de ocupação

térmica, N , é dado pelo fator estatístico de Bose-Einstein $N(\omega) = 1/(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)$, em que k_B é a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta da rede. Assim, a linha Anti-Stokes será nula em baixas temperaturas ($T \rightarrow 0$), enquanto a linha Stokes será proporcional ao termo $+1$ proveniente das emissões espontâneas para o limite $T \rightarrow 0$ (2),(18). Desta forma, como a população dos estados excitados segue uma distribuição de Bose-Einstein, é esperado que as bandas Anti-Stokes tenham intensidades menores do que as Stokes, como representado na Fig. 2.2. Finalmente, observamos que estas duas bandas Raman são simétricas em relação à linha Rayleigh, como é mostrado na mesma figura. Todos os resultados obtidos através desta abordagem quântica estão em acordo com as observações experimentais.

2.3.1 Leis de conservação

O efeito Raman pode ser descrito pelo estabelecimento de uma correlação entre as propriedades de um feixe de luz incidente e aquelas do feixe de luz espalhada inelasticamente pelo sistema quântico em questão. O feixe de luz incidente (espalhada) é caracterizado por quatro parâmetros: frequência: ω_i (ω_s), vetor de onda \vec{k}_i (\vec{k}_s), polarização \hat{e}_i (\hat{e}_s) e intensidades. A interpretação de um experimento de espectroscopia Raman consiste em fazer uma ligação entre esses vários parâmetros e as propriedades vibracionais do material estudado.

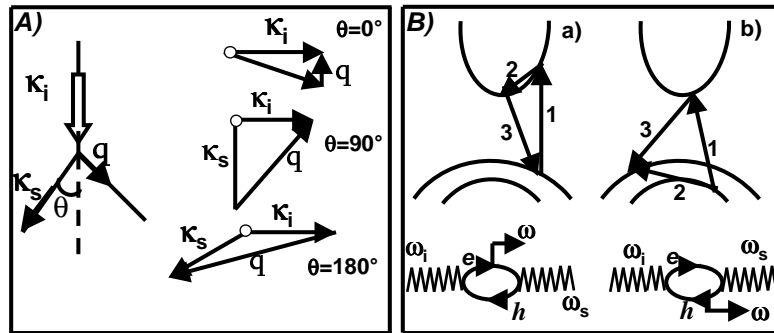


Figura 2.3: A) Cinemática no efeito Raman: conservação de momento linear, para algumas configurações de interesse na caracterização de um cristal. B) Diagrama de Feynman.

Na conservação da energia total, $\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_f$ em que $\pm\omega_f$ é a frequência do fônon criado (+) ou aniquilado (-) da rede, sendo ω_i (ω_s) a frequência do fóton incidente (espalhado). Como a frequência da luz incidente é usualmente muito maior do que a de qualquer modo normal de vibração do cristal, o acoplamento do campo eletromagnético com a rede é fraco. A contribuição à modulação da polarizabilidade elétrica vem principalmente de distorções eletrônicas.

A conservação do momento linear no processo de espalhamento obedece às condições seguintes

$$\hbar \vec{k}_s = \hbar \vec{k}_i \pm \hbar \vec{K}_f, \quad (2.14)$$

em que \vec{k}_s é o momento de luz espalhada e \vec{k}_i e $\pm \vec{K}_f$ são os vetores de onda do fóton incidente e do fônon criado (+) ou aniquilado (-) como excitação quântica da rede.

A magnitude do vetor de onda do fônon criado é determinada pela configuração experimental. Da figura 2.3 A) observa-se que o valor mínimo de $\vec{K}_f = \mathbf{q}$ é obtido no espalhamento direto $\theta = 0^\circ$, e o valor máximo obtido na configuração de retro-espalhamento (back-scattering) $\theta = 180^\circ$. Como as magnitudes dos vetores de onda da luz incidente e espalhada \vec{k}_i (\vec{k}_e) são muito menores se comparadas à dimensão da primeira zona de Brillouin, \vec{k}_i (\vec{k}_e) $\simeq 0$, o que implica $\vec{K}_f = \mathbf{q} \approx 0$ e, portanto, os processos de espalhamento Raman de primeira ordem, isto é, envolvendo criação ou aniquilação de 1 fônon, serão sensíveis somente às transições no centro da zona de Brillouin, o que permite estudar excitações eletrônicas próximas desta região.

Os mecanismos responsáveis pelo espalhamento Raman foram desenvolvidos primeiramente por Loudon¹. Assim, o evento envolvendo a interação elétron-fônon é representado no diagrama de Feynman 2.3 B). Em primeira ordem, ele representa três eventos quânticos associados ao processo de espalhamento: (i) o fóton incidente cria um par elétron-buraco no sistema (transição interbandas de energia), (ii) uma excitação intra-banda cria um fônon óptico da rede e (iii) o fóton espalhado é criado pela recombinação do par elétron-buraco (transição inter-bandas). Os processos Raman multi-fônons podem ser descritos de forma similar, com a criação/emissão de vários fônons intermediários antes da recombinação final que gerará o fóton espalhado.

2.3.2 Regras de seleção e polarização

A atividade Raman está diretamente relacionada à variação da polarização elétrica, ou do tensor polarizabilidade $\overleftrightarrow{\alpha}$, com as vibrações da rede. Como discutido acima, este tensor relaciona as componentes dos vetores polarização elétrica e campo elétrico. Assim, seu cálculo consiste na procura das combinações de simetria e de geometria possíveis para a existência de espalhamento com seção de choque não-nula.

A intensidade Raman é proporcional ao quadrado do momento de dipolo total in-

¹R. Loudon, *Adv. Phys.* 13, 423 (1964)

duzido, na forma

$$I_s \propto \left| \hat{\mathbf{e}}_s \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i \right|^2, \quad (2.15)$$

em que $\hat{\mathbf{e}}_i$ ($\hat{\mathbf{e}}_s$) corresponde à polarização da luz incidente (espalhada) e $\overleftrightarrow{\mathbf{R}}$ (α) é o tensor Raman (polarizabilidade). Desta forma, o espalhamento Raman pode ser usado para determinar tanto a frequência como a simetria dos fônons do centro da zona de Brillouin (ZB). Observe que teremos processos Raman-ativos apenas para aquelas vibrações cujas espécies de simetria contenham pelo menos uma das nove componentes do tensor de polarizabilidade.

No estudo da atividade Raman, considera-se como operadores as componentes da polarizabilidade em vez das componentes da polarização elétrica (vide Eq. 2.15). Em termos de simetria, as componentes α_{xx} , α_{yy} , α_{xy} etc, se comportam como os produtos das representações irredutíveis do grupo para as coordenadas cartesianas nelas envolvidas.

É importante lembrar que as tabelas para a representação da polarizabilidade (descritas em textos especiais de Teoria de Grupo), só tem significado de ser ativo no Raman, para cada espécie de simetria do grupo. Em outras palavras, para uma dada espécie de simetria, se o valor calculado for diferente de zero a espécie de simetria gera um processo Raman-ativo.

O tensor polarizabilidade apresenta outra propriedade importante: certas combinações de suas componentes permanecem inalteradas quando é efetuada mudança (rotação) de seus eixos principais em relação a um sistema fixo de referência. Assim, se na expressão da Eq. 2.2 se for considerado o caso de radiação incidente polarizada na direção x , ela se reduz a:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x; \quad P_y = \alpha_{yx}E_x; \quad P_z = \alpha_{zx}E_x.$$

O que indica que, embora o campo elétrico da radiação incidente somente possua componente x , a radiação espalhada será dividida nas três componentes da polarização elétrica induzida.

Normalmente, emprega-se uma notação introduzida por Sergio Porto (2) para descrever estas geometrias do espalhamento (19). Uma configuração em que se usa quatro vetores na seguinte forma: $\vec{k}_i(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_s)\vec{k}_s$. Nesta notação representa-se a direção do fóton incidente (espalhado) \vec{k}_i (\vec{k}_s) e a polarização (campo elétrico) do fóton incidente (espalhado)

\hat{e}_i (\hat{e}_s). Por exemplo, esta notação é representada de forma compactada como $x(z,x)y$, indicando que a excitação da luz incidente sobre a amostra está na direção x com campo elétrico polarizado ao longo de z , e que a luz espalhada foi detectada ao longo do eixo y e com campo elétrico polarizado na direção x . Com esta notação na geometria do espalhamento, são obtidas as regras de seleção para os modos Raman-ativos, uma vez que o campo elétrico da luz (oscilante) produz o deslocamento (dipolo), via força de Coulomb (oscilante).

2.4 Montagem do aparato experimental para microscopia Raman

Nesta seção, estão descritas as montagens experimentais utilizadas na realização dos experimentos de microscopia Raman. As configurações experimentais que incluem dados tais como comprimento da onda da luz de excitação, potência, lente objetiva, tamanho do orifício da gaxeta empregada (no caso de medidas sob pressão hidrostática), entre outras características, serão apresentadas em cada subseção dos capítulos subseqüentes.

O aparato experimental é dividido em quatro partes principais : fonte, sistema dispersivo, detector e processador de dados (computador). A representação esquemática é mostrada na 2.4.

A fonte de radiação empregada foi um laser fabricado pela Coherent, modelo INNOVA 70C Spectrum. O tubo do laser utilizado tem uma combinação de gases de argônio e criptônio e possui diferentes linhas de excitação. Para o sistema dispersivo foi utilizado um espectrômetro Jobin-Yvon *T64000* composto por um monocromador triplo equipado com redes de difração de 1800 linhas/mm, adequado para trabalhar na faixa de comprimentos de onda variando de 400 a 950 nm. Como sistema de detecção foi usada uma câmara *CCD* (Charge Coupled Device), detector de alta sensibilidade, em virtude dos sinais Raman serem tipicamente muito fracos, da ordem de 10^{-8} da intensidade da radiação incidente. Este sistema acoplado a um microcomputador, foi responsável pela aquisição e armazenamento dos dados. O conjunto *T64000* pode ser operado nos modos Macro-Raman e Micro-Raman. O modo Micro-Raman, utilizado neste trabalho, com a luz é focalizada sobre a amostra com uso de um microscópio.

Como parte dos acessórios para baixas temperaturas utilizou-se um criostato especial para Micro-Raman, da marca Janis modelo CCS-350S com ciclo fechado de refrigeração a helio, que pode ser operado em temperaturas entre 8K e 320K.

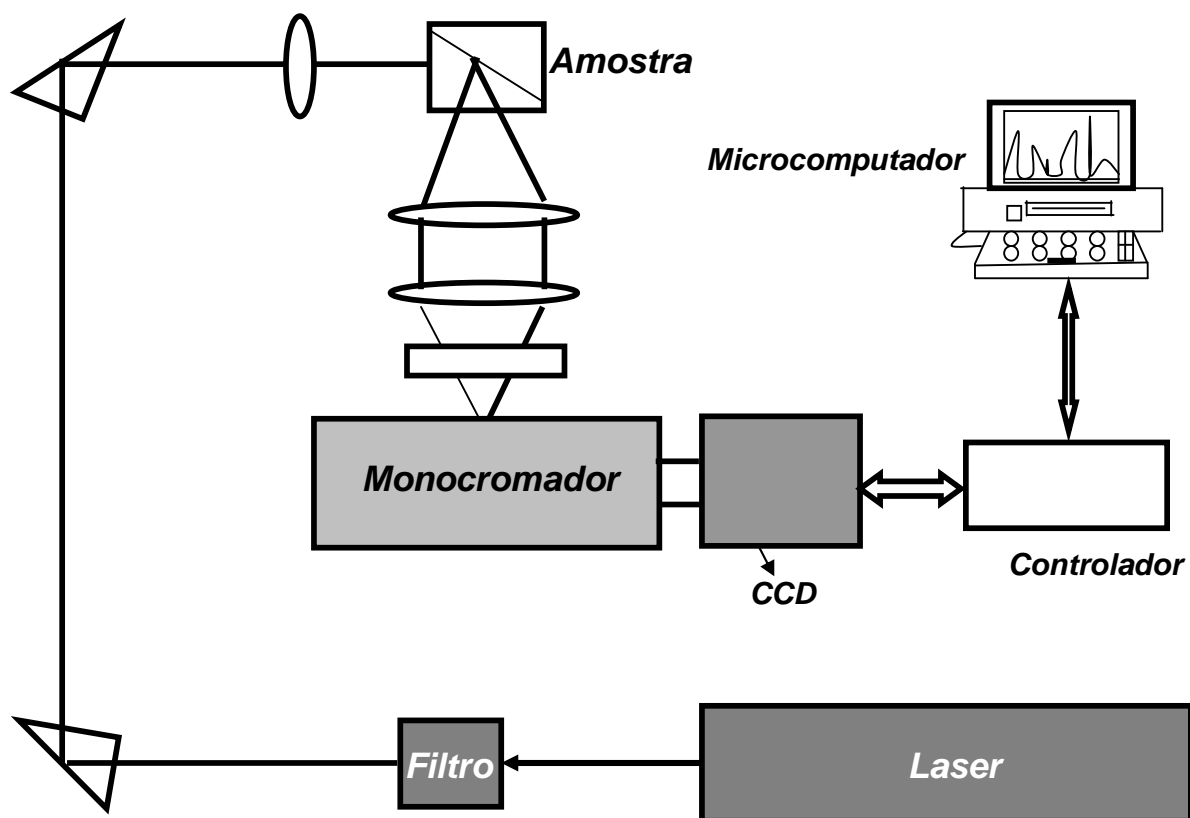


Figura 2.4: Representação esquemática do aparato experimental.

A altas temperaturas, se uso um "estágio quente", da marca Linkam Scientific Instruments LTD modelo TS 1500, juntamente com o microscópio e com uma objetiva (50X) de longa distância de trabalho. Este estágio possui um circuito externo de refrigeração de água e ar (N_2 , Ar_2 etc), e uma janela de quartzo, possibilitando a realização de experimentos em temperaturas até a faixa de $1500^{\circ}C$.

3 *Generalidades sobre propriedades dos materiais ferroelétricos*

Neste capítulo, em linhas gerais, estão apresentados alguns conceitos físicos sobre materiais ferroelétricos em geral e algumas de suas aplicações tecnológicas. Ênfase especial é dada aos materiais com estrutura perovskite, mas outros tipos também serão mencionados, principalmente em relação aos aspectos das mudanças em suas propriedades estruturais, observadas com as diferentes técnicas de pesquisa usadas neste trabalho.

3.0.1 **Matériaus ferroelétricos com estrutura tipo perovskite (ABO_3)**

É bem conhecido que os óxidos com estrutura perovskite (20, 21) tem fórmula geral ABO_3 , como mostrado na figura 3.1. Os íons A (Ba , Pb , Sr) ocupam as posições nos vértices do cubo. Os íons B (Ti , Zr , entre outros) (22), ocupam as posições octaedrais, enquanto os oxigênios estão localizados nas faces do cubo. Deste modo, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaedros de oxigênios ligados pelo vértice, conforme pode ser observado na figura 3.1.

Estes materiais sofrem pequenas mudanças em suas dimensões quando sujeitos a um campo elétrico externo, ou quando são submetidos à pressão ou à variações de temperatura, entre outros métodos de modificação. Assim, o fenômeno da ferroeletricidade¹ tem sido estudado desde que foi observado no sal Rochelle. Este fenômeno passou a ser estudado após a descoberta do fenômeno de piroeletricidade, cuja característica principal é a capacidade de produzir um momento de dipolo elétrico espontâneo com a variação da temperatura.

¹Um material é dito ferroelétrico, quando em uma determinada faixa de temperatura, possui polarização espontânea (Ps).

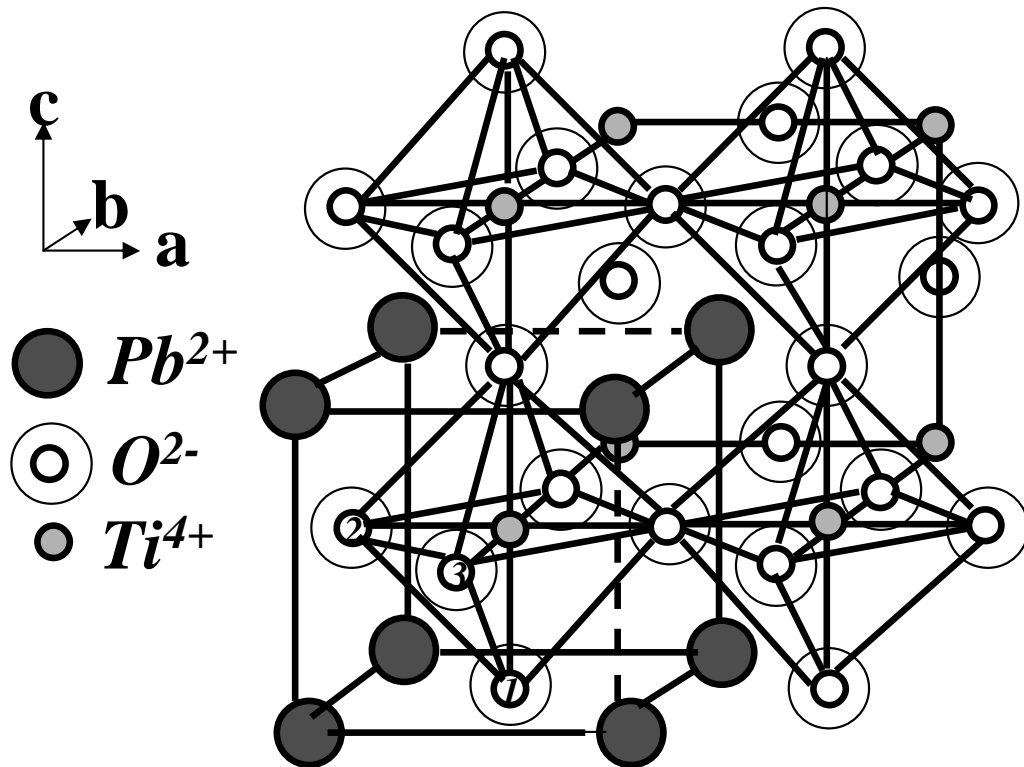


Figura 3.1: Representação esquemática da formação de uma célula em estruturas perovskite.

Um material ferroelétrico possui uma polarização elétrica espontânea que pode ser invertida aplicando um campo elétrico externo suficientemente forte. No final do século XIX, diferentes estudos foram realizados com o intuito de ser entendido o efeito da piroeletricidade em alguns compostos. Estes estudos levaram à descoberta de um outro efeito, a piezoeletricidade, que foi definido por *J. Curie* e outros em 1880, como a produção de polarização elétrica pela aplicação de pressão. Em outras palavras, a aplicação de tensão mecânica induz polarização elétrica, e a aplicação de um campo elétrico também provoca uma deformação mecânica (21) nestes materiais.

Enfim, em 1920, o fenômeno da ferroeletricidade foi publicado por *J. Valasek* quando ele descobriu que a polarização do sal de *Rochelle* podia ser invertida com a aplicação de um campo elétrico externo (23). Mas somente após de vários anos é que os estudos sobre esses materiais tomou impulso; desse modo, pode-se dizer que, historicamente, os estudos sistemáticos de materiais ferroelétricos tiveram início a partir década de 1940 (24).

Embora já fosse conhecido o fenômeno da ferroeletricidade, nessa ocasião, os primeiros estudos foram um pouco superficiais, além de estarem restritos para alguns materiais.

Porém, em 1942, com a descoberta da ferroeletricidade no titanato de bário ($BaTiO_3$), os estudos tornaram-se mais extensos e mais profundos na busca de diferentes materiais ferroelétricos. Estes estudos, levados a efeito com vistas a várias aplicações tecnológicas, requeriam o desenvolvimento de teorias um pouco mais complexas - tanto para o auxílio nas diferentes análises de dados experimentais, quanto em simulações teóricas desses compostos.

Certamente, a simplicidade da rede cristalina de $BaTiO_3$ levou ao melhor entendimento de alguns dos fenômenos físicos relacionados a essa estrutura, denominada de perovskite. Assim, conhecida a estrutura dos óxidos ABO_3 (perovskite), tornou-se mais simples e viável encontrar ou construir (crescer) outros compostos que apresentam propriedades ferroelétricas. Atualmente, é conhecido um número muito grande de sistemas ferroelétricos e esses materiais se apresentam em diversas formas, como cerâmicas², monocristais, filmes finos, nanofios, entre outros.

A origem da ferroeletricidade nos materiais óxidos do tipo geral ABO_3 , está relacionada à perda do centro de inversão espacial resultante do deslocamento relativo entre os átomos nessa estrutura perovskite, como ilustrada pela figura 3.1. Como é sabido, o composto titanato de chumbo, $PbTiO_3$ (PT), forma uma rede de octaedros na qual íons Ti^{4+} ocupam os sítios B . Na fase tetragonal ferroelétrica os íons dos sítios A (Pb^{2+}) e B (Ti^{4+}) estão deslocados da posição central do octaedro. Em virtude desse deslocamento de cargas ao longo da direção do eixo c da estrutura tetragonal, existe a formação dos dipolos permanentes dentro das células convencionais do sistema PT . Os dipolos de várias dessas células acoplam-se de forma a se alinharem paralelos (ferroeletricidade) e formam os chamados domínios ferroelétricos, macro-regiões de polarização homogênea em uma dada amostra. Entre os compostos mais comuns que apresentam estas propriedades podem ser listados: $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ e $SrTiO_3$ (25).

Assim, em linhas gerais e como já comentado anteriormente, a piroeletricidade consiste em uma polarização elétrica que acontece em certos materiais como resultado de variação da sua temperatura. Por outro lado, a piezoeletricidade é uma propriedade de geração de polarização elétrica que alguns materiais apresentam devido à aplicação de uma tensão mecânica que produz deformação e é geralmente observada em materiais “centroasimétricos” (sem inversão espacial). Por sua vez, a ferroeletricidade ocorre em um sólido piroelétrico com um ciclo de histerese em que a polarização elétrica espontânea em uma célula unitária é reversível pela aplicação de um campo elétrico externo de polarização

²Cerâmica é definida como um composto sólido inorgânico, não-metálico, processado em altas temperaturas. Os materiais mais utilizados em sua fabricação são óxidos, carbetos e nitretos (22).

conhecida.

Em ordem decrescente na classificação destes materiais temos: todo material ferroelétrico é também piroelétrico; todo material piroelétrico é também piezoelétrico e este, por sua vez, é um dielétrico. Aqui não se cumpre a regra vice-versa.

Semelhante ao caso de ímãs naturais, a fase de polarização ferroelétrica nesses materiais aparece devido a distorções permanentes nas posições dos íons na rede cristalina. A fase de polarização elétrica - na qual não existe deslocamentos permanentes de íons, mas das cargas positivas e negativas dos íons quando se aplica um campo elétrico - é denominada, fase paraelétrica (26, 27). Portanto, o tipo de polarização elétrica de um dado material depende não apenas da sua estrutura cristalográfica, mas também da temperatura e da pressão.

Outro fato importante que aconteceu por volta dos anos 50, foi a identificação das anomalias no comportamento das propriedades ferroelétricas de alguns materiais que foram chamados *ferroelétricos relaxores* (24), os quais na transição de fase ferroelétrica \Leftrightarrow paraelétrica a transição não ocorre em uma temperatura definida T_c^3 , e sim em uma faixa de temperatura, que depende da frequência do campo elétrico aplicado. A exploração dessas anomalias permitiu novas aplicações tecnológicas para os materiais, o que lhes conferiu, portanto, maior relevância nestas linhas de pesquisas. Esse comportamento relaxor tem sido objeto de intensos estudos nos últimos anos (24, 25). Nos materiais com estruturas perovskites este efeito é atribuído a uma desordem em sua composição ou *frustrações* das interações responsáveis pela ferroeletricidade. Entre as novas aplicações tecnológicas dos materiais ferroelétricos podem ser citados: sensores, capacitores, memórias não-voláteis e transdutores (29), além dos microfones.

Assim, as principais diferenças entre os ferroelétricos normais e relaxores, é o fato dos materiais ferroelétricos *normais* apresentarem um ciclo de histerese característico, na fase ferroelétrica com alta polarização remanescente, P_R , em contraponto os *relaxores* apresentam um ciclo de histerese bastante estreito com pequeno valor de P_R . A parte real da constante dielétrica, $\epsilon(T)$, de um ferroelétrico normal apresenta um pico estreito em T_c , com largura de linha (meia-largura) em torno de $10K$, enquanto nos *relaxores*, $\epsilon(T)$ apresentam uma curva bastante alargada em T_c (30). Os ferroelétricos *normais* obedecem à lei de Curie-Weiss acima de T_c , enquanto os *relaxores* mostram desvio desta lei. A transição de fase estrutural, nos ferroelétricos *normais* pode ser de primeira ou

³A temperatura de Curie ferroelétrica (T_c), define-se como a temperatura de transição da fase paraelétrica aleatória para a fase ferroelétrica ordenada (28).

de segunda ordem, com mudanças macroscópicas da simetria cristalina na temperatura de Curie, T_c , ao passo que os *relaxores* não apresentam mudança alguma na estrutura cristalográfica quando se varia a temperatura próximo da região do pico da curva de permissividade elétrica, em função da temperatura (21).

A substituição de íons de diferentes valências, tamanhos e polarizabilidades nos sítios *A* e *B* da rede cristalina produz defeitos ou anomalias dipolares que geram certo grau de desordem composicional em uma amostra. Conforme Neves (21) e outros autores observaram (25, 31–33), no caso do composto *PLT*, apenas acima de 25% da substituição de *Pb* por *La*, é que o composto torna-se um ferroelétrico tipo *relaxor*. Assim, neste trabalho estudamos somente materiais ferroelétricos *normais*, nos quais as amostras têm composição de *La* menor ou igual a 20%.

3.0.2 Titanato de chumbo (*PT*)

A mistura dos óxidos *PbO* e *TiO₂* gera o composto, *PbO + TiO₂* em forma de pó, que é usado na preparação de amostras cerâmicas *PbTiO₃* ou *PT*. Esta preparação de cerâmica é dificultada pelo fato de *PbO* ser muito volátil abaixo da temperatura de sinterização, em torno de 1200°C. Disto resulta a formação de uma cerâmica frágil e porosa. Ainda assim, o *PT* tem sido amplamente utilizado em dispositivos tecnológicos devido às suas excelentes propriedades ferroelétricas e piezoelétricas.

PbTiO₃ é um material que apresenta alta anisotropia cristalina. Na forma tetragonal apresenta, também, boas propriedades eletro-ópticas e alto índice de refração. Estas propriedades o tornam um bom candidato para uso em guias de onda ou mesmo em dispositivos ópticos, tais como moduladores e dobradores de frequência (34). Estas cerâmicas também são muito usadas como material dielétrico em capacitores. Os filmes finos de *PT* apresentam alto índice de refração e podem ser usados em componentes eletro-ópticos. Suas propriedades piezoelétricas e piroelétricas são exploradas em sensores, atuadores piezoelétricos e detectores de radiação infravermelha (35–37).

Este material da família das perovskitas também pode ser usado em condições de altas temperaturas e frequências, por apresentar uma transição de fase ferroelétrica \Leftrightarrow paraelétrica com temperatura de Curie, $T_c \simeq 766\text{K}$ (29, 38); ou com aplicação de alta pressão hidrostática, em torno de 12 *GPa*, na temperatura ambiente. A primeira transição é de primeira ordem e muitos autores a associam como deslocamento típico relacionado diretamente com *soft mode* presente no espectro de fônons. O *PT* tem um alto deformação

ou tensão (*strain*) de 6.5% (7%) a temperatura ambiente na direção do eixo c (39). Estruturalmente, abaixo de T_c o PT tem estrutura tetragonal ($P4mm$) (40) enquanto acima de T_c tem estrutura cúbica ($Pm-3m$). A estrutura tetragonal apresenta deslocamento dos íons ao longo do eixo c (38), com forte polarização elétrica espontânea (fase ferroelétrica) enquanto na fase cúbica é paraelétrica.

Em 1970, um estudo da dinâmica de rede do $PbTiO_3$, que usou espalhamento inelástico de nêutrons, revelou a existência do *soft mode* no espectro de fônons do PT (38). A partir de então, surgiram alguns trabalhos que estudaram o espectro de fônon do material; este material apresenta doze modos Raman-ativos (34, 38, 41–44). A transição de fase ferroelétrica - paraelétrica do PT tem sido extensivamente estudada nas últimas décadas, por meio de diferentes técnicas experimentais e métodos computacionais. Nesses estudos, esta transição foi considerada como transição de fase ferroelétrica do tipo deslocamentos iônicos (40, 45). O PT também forma parte dos ferroelétricos *relaxores* como por exemplo $PZN-PT$, $PMN-PT$ entre outros (38).

Alguns autores afirmam que o PT tem uma transição de fase cúbica - ortorrômbica em baixa temperatura ($T \simeq 183K$) (46, 47), enquanto *Garcia* (41) afirma que, aquilo que é observado é simplesmente instabilidade estrutural, pelo fato de, nessas temperaturas, os átomos de oxigênio se moverem; em direções opostas ao longo do eixo c , mas esta instabilidade não se configura como transição de fase. Neste ponto *Tomeno* (38) também concorda em que não existe essa transição de fase nesta temperatura para o PT . Outros autores discutem essa transição em $123K$ (48). Assim, em baixas temperaturas a estrutura do $PbTiO_3$ tem estado sujeita a algumas controvérsias e discussões inconclusivas, uma vez que por outro lado, medidas de raios-x, ópticas e elétricas do PT indicaram algumas anomalias na região de temperaturas $123K \leq T \leq 173K$. Alterações nos parâmetros da rede cristalina foram detectadas em $173K$ (46, 47). Esses efeitos foram interpretados como possível transição de fase de segunda ordem. Mais tarde esta fase foi identificada como ortorrômbica ferroelétrica (48). Com tudo isto fizeram-se necessárias medidas em alta resolução e baixas temperaturas, as quais foram realizadas com uso de luz síncrotron (49). Essas medidas permitiram concluir que PT permanece tetragonal em baixas temperaturas (49).

Algumas técnicas experimentais têm demonstrado efeitos que indicam distorções de ordem local na rede do PT (49), este tipo de distorções sugere certo grau de ordem-desordem na transição de fase, e não puramente de deslocamento, pelo fato do $PbTiO_3$ ser considerado um exemplo de ferroelétrico de transição de fase tipo deslocamento (“dis-

placive”) (45, 50–52). Entre essas técnicas é destacada a espectroscopia Raman (53–55), hiper-Raman (40, 56) infravermelho e *XAFS* (21) entre outros tantos autores que têm trabalhado no assunto (25, 34, 38, 40, 41, 46, 47).

3.0.3 Titanato de chumbo e lantânio (*PLT*)

É bem conhecida o fato de a estrutura ABO_3 permitir grandes variações em suas composições: por substituição dos materiais nos sítios *A* ou *B*, por íons com raios iônicos comparáveis ou não, e até mesmo, por substituição heterovalente. Introduzindo lantânio na estrutura *PT*, estes entram na rede preferencialmente substituindo os átomos de chumbo, que ocupam os sítios *B*. Em razão da incorporação de lantânio ao $PbTiO_3$ o material torna-se mais denso, o que melhora sensivelmente a qualidade desta cerâmica com relação as suas propriedades mecânicas. Essa incorporação de lantânio leva também a outras modificações no sistema, como suas propriedades dielétricas, onde se observa um decréscimo linear da temperatura de Curie, T_c , e modificações no espectro Raman, típicas de desordem estrutural. Além de tudo, com substituição acima de 25% de La^{+3} , o *PLT* comportar-se-á como uma cerâmica ferroelétrica do tipo *relaxor*. Esse material (*PLT*) tem, sido usado em várias aplicações tecnológicas e tem sido alvo de várias pesquisas nos últimos anos (22, 41, 42, 44, 47, 57).

Devido à diferença de valências químicas (Pb^{2+} e La^{3+}), acontece um desbalanço de cargas elétricas na neutralidade de carga total. Para compensar e manter a neutralidade elétrica global na célula cristalina faz-se necessário a formação de vacâncias nos sítios *A* e *B* (26, 57); vacância é um tipo de defeito pontual ou falta de átomos no arranjo periódico da rede. Os defeitos pontuais também afetam as propriedades das cerâmicas ferroelétricas, porém o papel mais importante nestes materiais é desempenhado por defeitos causados por substituição de átomos ou por impureza em uma rede pura. A substituição de íons com alta carga positiva é chamada impureza doadora enquanto com baixa carga positiva é chamada impureza aceitadora. Por exemplo, o La^{+3} substituindo o Pb^{+2} , em uma estrutura *PT*, é chamado impureza doadora.

O raio iônico é o principal parâmetro que determina uma preferência para ocupação ou localização específica de um íon substituinte (defeito) em uma estrutura. Uma análise da diferença entre os raios iônicos dos íons permite estimar a posição preferencial ou localização da impureza. Naturalmente é fácil entender que na presença de íons com aproximadamente os mesmos raios iônicos o efeito da troca entre eles será substituinte com poucas alterações no volume da rede local. O objetivo principal na substituição é

buscar, explorar ou adequar alguma propriedade específica do material visando aplicações especiais (23). No entanto, ampla variação das propriedades físicas pode ser modificada com a manipulação da concentração.

A estrutura cristalina também se altera devido à substituição atômica, à variações de temperatura e pressão hidrostática, entre outras. O sistema *PLT* em condições ambientes, é um material ferroelétrico com estrutura tetragonal que pode sofrer transição para uma fase cúbica paraelétrica. Nos materiais tipo ABO_3 , a substituição de *Ca, Ba, Pb* por íons de terras raras como *La, Sm, Nd*, tem por efeito alterar as propriedades dielétricas das amostras cerâmicas. Como consequência dessa substituição, o fator tetragonalidade pode ser reduzido, o que diminui o estresse químico. Essas mudanças podem modificar drasticamente o espectro Raman.

O Titanato de Bário, $BaTiO_3$, é um dos materiais mais populares desta família de ferroelétricos, pelo fato de ter sido o primeiro composto a ser sintetizado. Ele possui algumas das propriedades ferroelétricas importantes tecnologicamente, porém, ultimamente, os compostos mais usados em memórias, microeletrônica, óptica, electro-ópticas, interruptores, fibras ópticas, e cerâmicas piroelétricas- além de detectores no infravermelho e transdutores em ultra-som (36), são *PZT, SBT, PLT* entre outros.

As técnicas de difração de raios-x, *XAS* (Espectroscopia de absorção de raios-x), medidas elétricas, Raman em temperatura ambiente e alta (20–22, 25, 57), têm sido utilizadas para estudar certas propriedades do material *PLT*, como a desordem estrutural de curto alcance e a transição de fase estrutural no material. Entre os pesquisadores, *Neves* (32) estudou os efeitos de incorporação do lantânio na estrutura cristalina do *PT* e a transição de fase induzida por substituição de cátions em função da temperatura; ele reporta ter observado alguns deslocamentos e vacâncias na rede. *Tavares* (22, 58) estudou a desordem estrutural de curto alcance, a qual pode estar correlacionada com dopagem de *La* nas amostras analisadas. *Badillo* (26) trabalhou com caracterização elétrica de amostras de cerâmicas de *PLT* transparentes na busca de outras aplicações. Recentemente, *Tae* (59) observou a presença de bandas proibidas no espectro Raman, acima da temperatura de transição nas cerâmicas com 30% de lantânio. Ele atribuiu o aparecimento dessas bandas proibidas como à formação de pequenos clusters com simetria tetragonal em amostras com concentrações superiores a 25% de *La*.

A resposta eletromecânica gigante nos ferroelétricos relaxores também é um fenômeno que pode ser usado em aplicações tecnológicas para conversões diretas de energia elétrica em trabalho mecânico. Este efeito pode ser ilustrado pelo comportamento da cerâmica

tipo *relaxor*, $Pb(MgNb)O_3 - PbTiO_3$, que exibe resposta eletromecânica gigante (piezoeletricidade) e é usada em aplicações como transdutores de ultra-som, aplicações médicas assim como em telecomunicações. A origem desta resposta eletromecânica gigante, observada em algumas cerâmicas, entretanto, é ainda muito pouco conhecida (60) no sistema PLT. Motivados pela importância do material e dos fenômenos físicos presentes no PLT, nos próximos capítulos será relatado o estudo do espalhamento Raman do *PLT*, observando as mudanças devidas à concentração de *La*, temperatura, pressão hidrostática e, finalmente, foi proposto um potencial de interação, através do qual foi possível simular, via Dinâmica Molecular, algumas propriedades observadas experimentalmente.

4 *Resultados Experimentais com Técnicas Complementares*

A difração de raios-x é eficiente ferramenta para determinar a simetria cristalina dos materiais enquanto a microscopia eletrônica de varredura *MEV* auxilia a caracterização e a análise de sua morfologia e na visualização de formação de grãos. Por último, a técnica de determinação de densidade aparente é útil nos estudos da relação massa-volume do material, com a adição de Lantânio nas amostras.

4.1 Amostras cerâmicas de PLT

As amostras estudadas neste trabalho foram preparadas no Laboratório de Cerâmicas do Departamento de Física da *UFSCar*. Os materiais, em forma de pós precursores para as amostras cerâmicas, foram preparados da forma convencional, através da manipulação e sinterização da mistura de óxidos de alta pureza e reação de estado sólido. As amostras foram prensadas isostaticamente, a fim de dar maior homogeneidade ao conjunto. Após serem prensadas, as amostras foram sinterizadas por 3 horas à temperatura de 1200°C . Os procedimentos de síntese das amostras, assim como parte da caracterização, foram estudadas no trabalho de Doutorado de *Tavares* (22). As composições, purezas e fabricantes dos óxidos usados na preparação das amostras estudadas neste trabalho estão listados na tabela 4.1, (22).

Óxido	Nome do fabricante	Pureza (%)
<i>PbO</i>	Aldrich	>99.9
<i>TiO₂</i>	Vetec	99.8
<i>TiO₂</i>	TAM	99.9
<i>La₂O₃</i>	Aldrich	>99.9
<i>La₂O₃</i>	Vetec	99.8

Tabela 4.1: Óxidos utilizados para a preparação das amostras

Como é bem conhecido, não são apenas modificações na composição e as substituições

de íons que podem produzir mudanças nas propriedades de cerâmicas *PT*. A aplicação de temperatura, pressão, controle do tamanho de grãos, assim como as condições observadas durante preparação das amostras também podem produzir mudanças nas propriedades de materiais.

O grupo de medidas realizadas neste trabalho e nessas amostras, foi realizada por etapas, divididas em:

* na primeira foi realizada caracterização das amostras por meio de raios -X, microscopia eletrônica de varredura e densidade. Em seqüência

*medidas Raman à temperatura ambiente nas diferentes concentrações de *La*.

*medidas Raman em baixas (8K- 300K) e altas temperaturas (300K- ate Tc para cada amostra).

*medidas Raman à altas pressões hidrostáticas para cada amostra.

* Simulação por dinâmica molecular dos efeitos no PLT medidos experimentalmente com concentração e temperatura.

Sistema	Concentração	Composto
$Pb_{1-x}La_xTiO_3$	0%	$PbTiO_3$
	2.5%	$Pb_{0.975}La_{0.025}TiO_3$
	5%	$Pb_{0.95}La_{0.05}TiO_3$
	10%	$Pb_{0.90}La_{0.10}TiO_3$
	15%	$Pb_{0.85}La_{0.15}TiO_3$
	20%	$Pb_{0.80}La_{0.20}TiO_3$

Tabela 4.2: Amostras de titanato de chumbo com as diferentes concentrações lantânio usadas neste trabalho

Na seqüência deste capítulo, está apresentada a análise de uma coleção de resultados obtidos por técnicas de caracterização complementares, que serão importantes e fundamentais para o estudo de essas amostras de *PT* dopadas com lantânio com uso de espectroscopia micro-Raman para diferentes valores de temperatura. As amostras estudadas, assim como as concentrações de Lantânio, estão listadas na Tabela 4.2.

4.2 Difração de raios X

Um estudo da fase estrutural do material através da determinação dos parâmetros de rede e do fator de tetragonalidade (razão c/a), foi realizada através da técnica de difração de raios-X (*DRX*) em amostras de cerâmicas *PLT* sinterizadas a 1200°C. Estas

medidas foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica (*LIEC*) da UFSCar, usando um difratômetro Rigaku, modelo DMax 2500PC, com radiação $\text{CuK } \alpha = 1.5418$ (Å). Todas as medidas foram feitas na temperatura ambiente, com variação refinada do ângulo 2θ entre 15° a 75° . Os parâmetros de rede foram obtidos através de um programa de ajuste das posições dos picos de difração que usa o método dos mínimos quadrados. Primeiramente, na Figura 4.1 observa-se, que estas amostras encontram-se livres de presença de fases secundárias para todas as concentrações usadas neste estudo. A análise dos difratogramas de *DRX* revelou a existência de uma estrutura típica perovskite das amostras para as diferentes concentrações, (no difratograma do PT puro aparecem referenciados os diferentes picos da estrutura tetragonal).

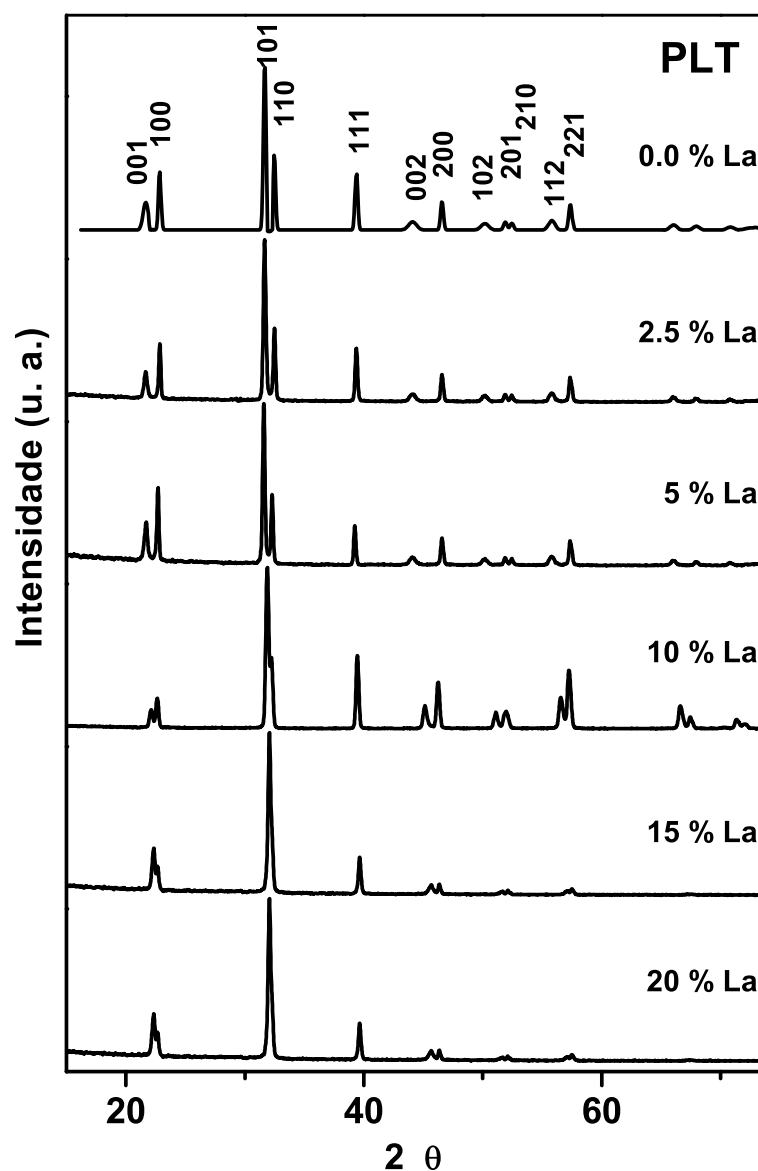


Figura 4.1: Difratogramas de raios-x, das amostras PLT 0.0, 2.5,5,10,15 e 20% de lantânio a temperatura ambiente.

A figura 4.1 ilustra os difratogramas obtidos por *DRX* para as diferentes amostras *PLT*, com concentrações que variam entre 2.5 e 20% de lantânio. Verifica-se pela evolução dos difratogramas uma transição estrutural gradual da simetria *tetragonal* para a simetria cúbica. A adição de lantânio ao *PT* promove uma progressiva união entre vários picos com reflexões equivalentes: (001) com (100), (101) com (110), (002) com (200), entre outros. Esta superposição dos picos é acentuada com o aumento da concentração de La, ou seja, estes difratogramas mostram a tendência para formação de uma fase cúbica - o que indica o grau de incorporação do lantânio à rede cristalina da cerâmica.

Observa-se que, a partir de 10% de incorporação de *La*, os principais picos do difratograma de fases tetragonais mudam de posição, indicando diminuição da tetragonalidade. Somente os picos referentes à fase cúbica tendem a ser preservados nos espectros, indicando uma transição de fase estrutural, tetragonal \leftrightarrow cúbica nestas amostras de *PLT*.

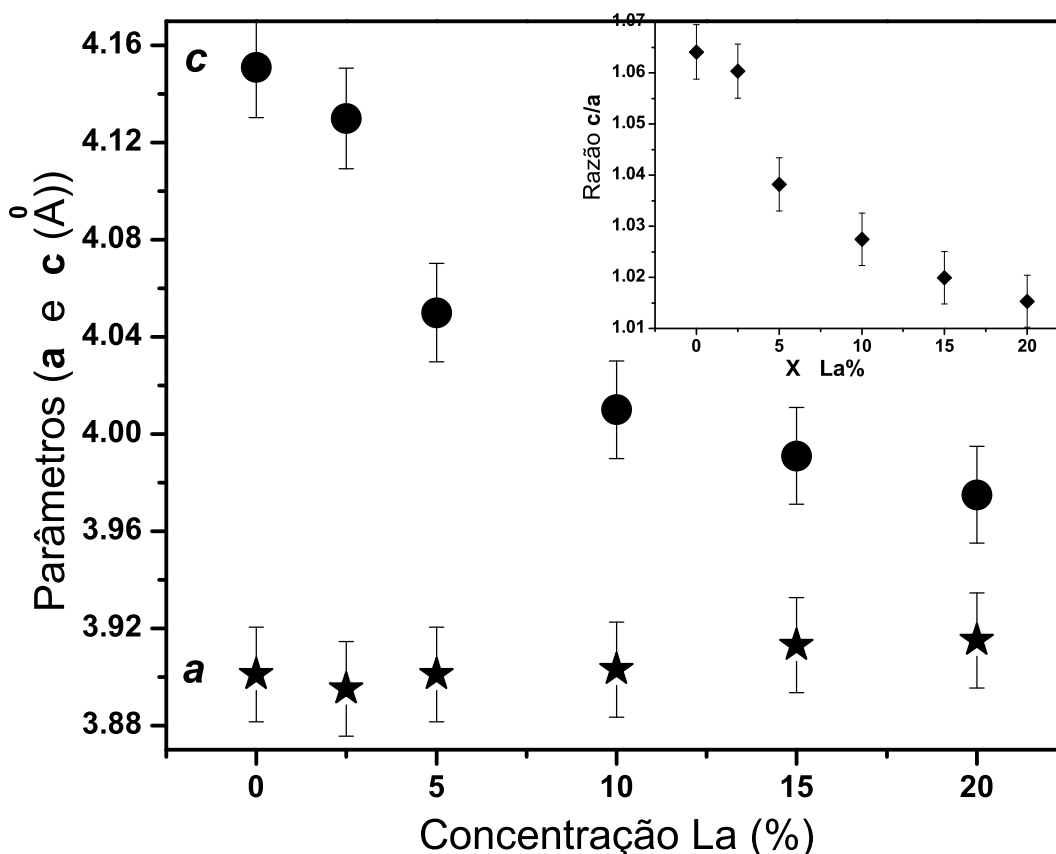


Figura 4.2: Parâmetros de rede e *c/a*, a temperatura ambiente das amostras *PLT*, 0, 2.5, 5, 10, 15 e 20% de lantânio.

Na figura 4.2 pode ser observada variação dos parâmetros de rede *a* e *c*, assim como o comportamento do fator de tetragonalidade *c/a* para o *PLT*, em função da concentração de lantânio. O aumento da concentração faz aumentar o parâmetro *a* e diminuir gradualmente *c*, o que revela decréscimo na tetragonalidade.

Concentração $La(\%)$	a (Å)	c (Å)	V (Å) ³	c/a
0	3.901	4.138	62.971	1.0607
2.5	3.895	4.130	62.656	1.0603
5	3.901	4.050	61.632	1.0382
10	3.903	4.010	61.085	1.0274
15	3.913	3.991	61.108	1.0199
20	3.915	3.975	60.925	1.0153

Tabela 4.3: Parâmetros de rede do PLT a temperatura ambiente

A Tabela 4.3 mostra os parâmetros de rede a e c , assim como a razão c/a e a evolução do volume da célula unitária. O decréscimo observado no valor de c/a é indicativo da diminuição com conseqüente diminuição da tetragonalidade. Também foi observado que o grau de tetragonalidade da rede de *PLT* diminui com o aumento da concentração de *La*, como foi observado por Tavares (22). A relação c/a para o *PT* decresce de 1.0607 até 1.0153 para *PLT* com concentração de 20% *La*; esses resultados são similares com os encontrados na literatura (32, 61).

A partir dos resultados obtidos por difração de raios-X, também é possível calcular o tamanho médio dos grãos usando uma relação devido a Sherrer (62), que é dada por:

$$DXR = k\lambda / (\beta \cos \theta). \quad (4.1)$$

Nesta relação, λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X ($\lambda = 1.54056$ Å), β é a largura-a-meia-altura (*FWHM*) da linha de difração medida em radianos, em que o parâmetro β pode ser corrigido usando a largura instrumental ($\beta_{instr.}$) extraída de uma amostra padrão, ($\beta^2 = \beta_{exp}^2 - \beta_{instr.}^2$); θ é o ângulo de difração e k é uma constante. A equação de Scherrer foi derivada originalmente para análise de amostras em pó, assumindo um perfil Gaussiano para a distribuição das partículas, com valor $k \approx 1$ para a constante. Uma derivação matemática desta relação foi apresentada por Bragg que obteve um valor $k = 0.9$ para esta constante.

A forma de uma linha de difração de raios-X está diretamente relacionada à cristalinidade do material e permite estimar o tamanho médio de grãos cristalinos. Esta fórmula, embora seja uma boa aproximação, apresentará algum erro, pelo fato de ser considerado os tamanhos médios grãos em uma região do cristal, livre de defeitos; por esse motivo serão analisadas apenas as micrografias.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para este tipo de estudo das amostras foi utilizado o *MEV* da marca Philips XL 30 FEG (Field Emission Gun) do laboratório do DEMA da UFSCar. Essa técnica permite observar e caracterizar diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons com as amostras, o que tornou possível caracterizá-la do ponto de vista de sua morfologia estrutural. A investigação morfológica é usada para obter informações diretas sobre o formato das partículas, e textura do material.

Nesta análise foi produzido um mapeamento das superfícies nas diferentes amostras do *PLT*, com diferentes resoluções. Aqui estão apresentadas apenas as imagens com aumento de a) 10.000 e b-f) 40.000 vezes. Atualmente, as várias técnicas de microscopia eletrônica são consideradas importantes ferramentas para estudo de estruturas finas (microestrutura), bem como da morfologia de materiais. A microscopia eletrônica de varredura habitualmente é usada para o estudo de estruturas em amostras não-transparentes a elétrons, podendo produzir imagens com detalhes muito finos. Ademais, pode ser combinada com detectores apropriados e servir como ferramenta analítica que fornecer informações sobre composição química e estrutural (EDS).

Uma vez que nesta técnica as imagens são construídas ponto a ponto é possível analisar microestruturas e identificar fases e segregações químicas que, freqüentemente, estão associadas a interfaces ou defeitos da estrutura. Nos materiais policristalinos, o controle dos tamanhos de grãos é uma das formas utilizadas para se otimizar propriedades de materiais. Além do tamanho de grão, os seus contornos também desempenham papel importante nesta análise.

Neste estudo, a utilização do *MEV* como técnica complementar, possibilitou a obtenção de imagens de alta resolução que foram importantes para a analisar as propriedades destas amostras cerâmicas; por exemplo sua morfologia e tamanho de grão - com o aumento da concentração de *La*.

A figura 4.3 apresenta os resultados obtidos por *MEV*. No painel *a*) tem-se o *PT* puro com um aumento de 10000x e uma guia de 5 μm . Observa-se o aparecimento de pequenas aglomerações em duas regiões da amostra. Uma delas mais escura, possivelmente indica uma aglomeração com diferentes tamanho de grão na morfologia, no qual a porosidade indica falta de homogeneidade. O tamanho de grão, observado é pequeno e sem forma geométrica bem definida. Nos painéis *b*) até *f*) estão amostras de *PLT* com aumento de 40000x e uma guia de 1 μm . A figura *b*) revela um ordenamento de grãos diferente

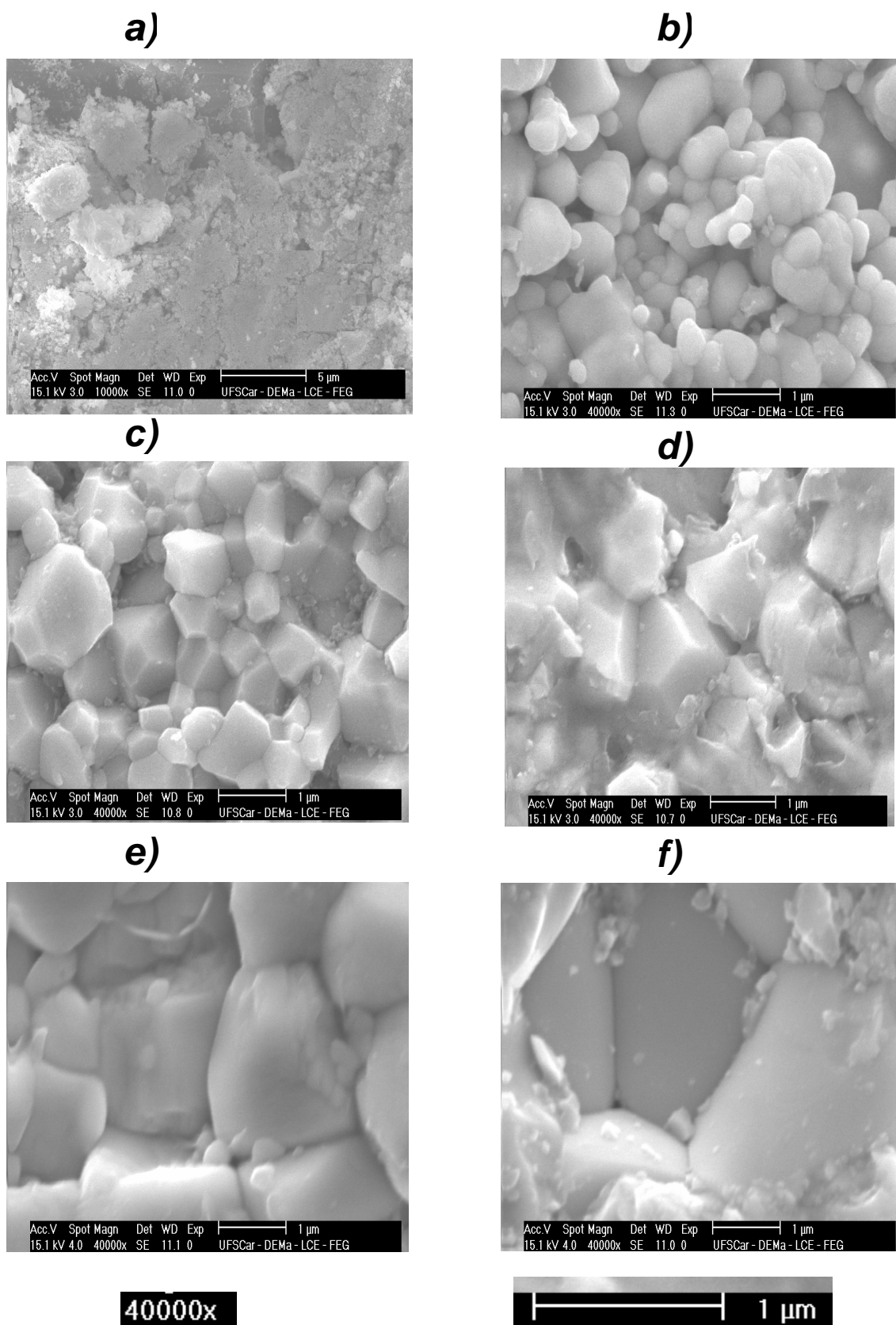


Figura 4.3: Microscopia Eletrônica de Varredura,(MEV) em amostras de PT puro (a) e dopadas com: 2.5% (b), 5% (c), 10% (d), e)15% (e) 20% (f) de La.

daquele da - amostra pura, na qual quase todos os grãos apresentam morfologia de tendência geométrica esférica. Esse tipo de definição geométrica de partícula pode indicar bom crescimento dos grãos. Nota-se também o aparecimento de pequenas alterações nos tamanhos dos grãos assim como algumas aglomerações de partículas. Nas figuras *c*) e *d*) a forma geométrica apresentada pela morfologia das amostras não é mais de esferas. Os grãos aparentam formar uma estrutura hexagonal. Para amostras com 15% de *La* (painel *e*)) com 20% de *La* (painel *f*)) novamente reaparece a morfologia de formato quase esférica, na qual os maiores grãos ocorrem para a amostra do painel *f*). Assim, fica claro que o tamanho de grão é alterado com a concentração de lantânio, como relatado por alguns autores (63),(64). A Tabela 4.4 mostra os resultados das análises para a amostras com adição de diferentes concentrações de *La* ao *PT*.

Concentração <i>La</i> (%)	Grão na foto(μm)
20	2.8
15	1.6
10	0.9
5	0.8
2.5	0.6
0	0.2

Tabela 4.4: Tamanhos médios de grão médio obtidos por micrografia, no PLT sinterizado a 1200 °C/3h

Os resultados por *MEV*, apesar de não serem tão precisos, são bastante úteis na análise de tamanhos de grãos. O tamanho dos grãos aumenta com o aumento da concentração de *La*. Alguns autores (64) argumentam que a diferença de tamanho dos grãos não seria a principal razão da observada diminuição de ferroeletricidade em amostras *PLT*. Entretanto, outros autores, como Yoshikawa (65), referem a necessidade de existir tamanho crítico de grão para a fase tetragonal. Esse valor mínimo para o *PT* puro é 13.8 nm, e valores do tamanho de grãos menores produziriam redes com simetria cúbica. Esta argumentação sinaliza a existência de uma relação entre o tamanho dos grãos e a temperatura de transição entre as fases ferroelétrica e paraelétrica. Isto nos permite, observar que os tamanhos de grãos definem, com boa concordância, a fase tetragonal, uma vez que o valor médio é muito maior que 13.8 nm. Como existe um tamanho mínimo para o *PT* puro, parece razoável acreditar que também existirá uma condição de máximo para a existência da fase tetragonal no *PLT* com aumento da concentração de lantânio. Isso é corroborado com a tendência de aumento do tamanho dos grãos nas micrografias observadas de *MEV*, à medida que se aproxima da transição de fase estrutural (mais exatamente com 30% de

La) tetragonal \Leftrightarrow cúbica no *PLT*.

Através das micrografias obtidas por *MEV* é possível estimar um valor do tamanho dos grãos, para fins de comparação nas diferentes amostras. Este valor é semi-quantitativo, pois o tamanho médio dos grãos foi obtidos através do valor médio dos diâmetros medidos diretamente nas micrografias. Em todas essas análises das micrografias, os grãos foram selecionados aleatoriamente, mantido o mesmo número de medidas para cada amostra. Como pode ser observado na Tabela 4.4, os valores médios dos tamanhos dos grãos das amostras, para altas concentrações de *La*, são bastante parecidos ou comparáveis com os obtidos por Katiyar (66). Como podemos observar nas imagens por *MEV*, o tamanho do grão muda gradualmente com a concentração de lantânio.

4.4 Densidade aparente

Para esta outra técnica complementar, o estudo da densidade aparente das amostras sinterizadas, foi explorado o conceito de empuxo. A densidade aparente do material foi obtida por meio de um sistema de densidade por empuxo, acoplado a uma balança “Mettler Toledo XS205”. As medidas foram realizadas no Laboratório de Cerâmicas do Departamento de Física UFSCar. Para a densidade aparente das cerâmicas do *PLT*, foi considerado o peso do material no ar, $w(a)$ e, posteriormente, o peso do mesmo em um reservatório com água à temperatura ambiente, $w(f)$, na qual, a água possui densidade $\rho(f)$. Assim, pode ser determinada a densidade aparente do material pela relação:

$$\rho_a = \frac{w(a) \cdot \rho(f)}{w(a) - w(f)}, \quad (4.2)$$

No cálculo das densidades ideais para os materiais foram estimados os volumes molares e as massas moleculares em função das concentrações de *La*. Lembrando que o volume da célula unitária é $V_m = a^2 \cdot c$, uma vez que os valores dos parâmetros estruturais foram determinados por medidas de raios-X. Jang (67), em seu estudo das vacâncias nos sítios *A* e *B* do *PLT*, verificou que amostras com vacâncias no sítio *A* (*PLT* – *A*) exibem ferroeletricidade normal na transição de fase estrutural devido à substituição de *Pb* por *La*, mesmo para amostras com altas concentrações. Por outro lado amostras com vacâncias no sítio *B* (*PLT* – *B*) apresentaram um comportamento tipo *relaxor* na transição de fase estrutural. Assim, é bastante provável que, o comportamento tipo *relaxor* que apresenta o *PT* dopado com *La* acima de 25%, esteja diretamente associado às vacâncias do material nos sítios *B*.

Concentração La (%)	$\rho \frac{gr}{cm^3}$ teorica	$\rho \frac{gr}{cm^3}$ aparente	$\rho \frac{gr}{cm^3}$ raios - x
0	7.89	-	
2.5	7.8	7.6	7.99
5	7.73	7.68	8.02
10	7.57	7.83	8.05
15	7.42	7.8	7.99
20	7.24	7.81	7.98

Tabela 4.5: Densidade do PLT a 300 K; calculada teóricamente para(PLT), determinada por densidade aparente e por raios-X

Sabe-se que quando os íons de La^{3+} substituem os de Pb^{2+} , será necessária uma compensação de cargas elétrica, fato que ocorre com criação de vacâncias, conforme discutido anteriormente. A fórmula química para as vacâncias no sitio A ($PLTA$) é dada pela seguinte equação (67):



Em outras palavras, as compensações de cargas elétricas, via vacâncias, aumentam gradualmente com a concentração x de La. Para altas concentrações de lantânio, como foi dito, as medidas da permissibilidade dielétrica com a temperatura indicam acentuado comportamento da cerâmica ferroelétrica tipo *relaxor* para o $PLT - B$. Por outro lado, as amostras $PLT - A$ apresentam comportamento ferroelétrico normal, a razão de escolha por esta fórmula, foi o fato de ser esperado que concentrações de 0 até o 20% de La apresentem comportamento ferroelétrico *normal*. Os dados de as duas densidades encontra-se na tabela ??.

A análise do comportamento da densidade teórica para $PLT - A$, mostrou que o aumento da concentração de La provocou diminuição da densidade. Para o PLT , a observação da densidade aparente mostrou que o aumento da concentração de lantânio também intensificou a oscilação da densidade, a qual atingiu valores no intervalo de $7.6g/cm^3$ a $7.83g/cm^3$; nesse intervalo foi menor na concentração de 2.5% La comparando à concentração de o 20% La. Não foi possível medir a densidade aparente do PT puro, porque a amostra referência era muito pequena.

Na Tabela ?? indica uma tendência da densidade aparente aumentar em função do aumento da concentração do Lantânio; porem para a densidade teórica aconteceu o contrário. Este resultado mostra que a presença de La favorece o processo de densificação durante a sinterização. Essa diferença entre os dois valores de densidade, embora pequena,

mostra uma boa proximidade dos valores e, por outro lado parece indicar, boa qualidade do materiais cerâmicos que não apresentam grau significativo de porosidade.

5 *Resultados experimentais de espectroscopia Raman: efeitos de substituição catiônica*

A substituição do Pb (divalente), por terras raras (trivalente), gera dois tipos de defeitos - o próprio íon substituinte e vacâncias (*A* e/ou *B*) (20). Portanto, quando a valência dos íons substituintes difere da valência dos receptores, ou íons substituídos, seja por valência menor - os aceitadores (por exemplo, Na^{1+}) ou por valência maior os doadores - (como por exemplo, o La^{3+}), no sítio *A*, as vacâncias podem assumir as duas formas. Os substituintes aceitadores são compensados por vacâncias de oxigênio e os doadores por vacâncias de cátions. As vacâncias de oxigênios podem se movimentar mais facilmente na estrutura da rede dos oxigênios, enquanto os cátions, são separados por uma barreira de energia de outros cátions. Os cátions são rodeados por uma rede octahedral de oxigênios e estão separados de seus vizinhos do mesmo tipo por uma célula unitária inteira, enquanto os sítios dos oxigênios são adjacentes uns aos outros, e guardam entre si, distâncias menores. Por isso, a vacância de oxigênio pode-se movimentar com maior facilidade. Assim, com o substituinte *La* doador no *PT*, a neutralidade da carga é conservada pela concentração de defeitos ou vacâncias de Pb na rede cristalina (35).

5.1 Espectros micro Raman

A célula primitiva do *PT* contém um átomo de Chumbo, um de Titânio e três átomos de Oxigênio. Este material ferroelétrico, $PbTiO_3$, acima da temperatura T_c apresenta estrutura cúbica. Nesta estrutura, seus átomos têm as seguintes coordenadas: (68, 69): *Pb*: (0.0,0.0,0.0), *Ti*: (0.5,0.5,0.5) e os três íons de oxigênio ocorrem nas posições: O_1 : (0.5,0.0,0.5); O_2 : (0.5,0.5,0.0); O_3 : (0.0,0.5,0.5), respectivamente.

Para temperaturas abaixo de T_c , o *PT* apresenta estrutura tetragonal, e seus átomos ocorrem nas coordenadas: *Pb*: (0.0,0.0,0.0), *Ti*: (0.5,0.5,*u*), $u = 0.541$; e os três íons de

Oxigênio estão nas posições: O_1 : $(0.5, 0.5, v)$, $v = 0.112$, O_2 : $(0.5, 0.0, w)$ e O_3 : $(0.0, 0.5, w)$, $w = 0.612$.

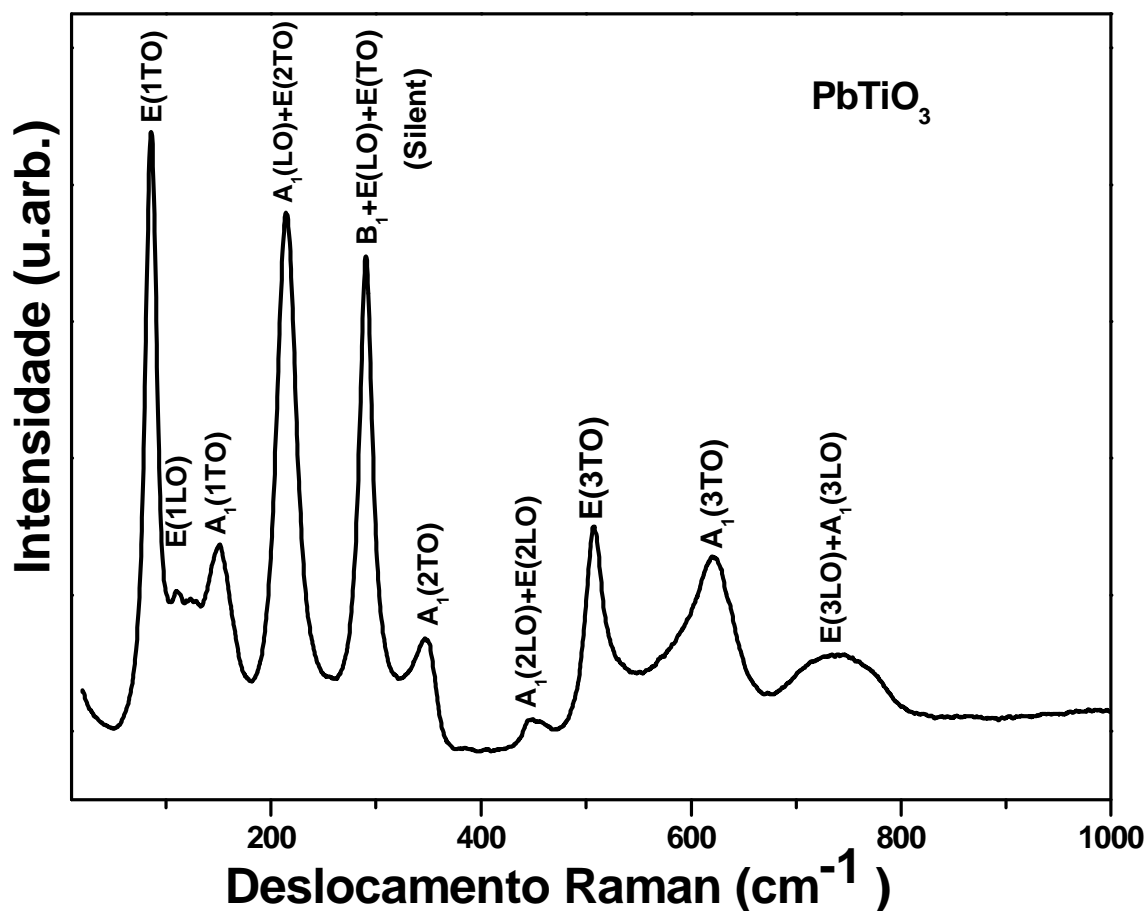


Figura 5.1: Modos vibracionais do *PT* puro na fase tetragonal a temperatura ambiente (300K), sinterizado em 1200 °C.

A figura 5.1 apresenta o espectro Raman do *PT* a temperatura ambiente (~ 298 K). Esse espectro é referência para este estudo. O emprego da Teoria de Grupo, permite verificar que as vibrações da rede cristalina são bastante simplificadas para determinada simetria que é usada no estudo da classificação das simetrias dos fônons. A Teoria de Grupo, entre outras coisas, permite determinar o número e também o tipo de níveis de energia envolvidos nas transições ópticas que satisfazem as regras de seleção para espectroscopia Raman e infravermelho em átomos, moléculas e sólidos. Na fase cúbica, o *PbTiO*₃ pertence ao grupo espacial O_h^1 e seus modos normais de vibração no centro da zona de Brillouin estão representados pela decomposição das representações irredutíveis, $3F_{1u} + F_{2u}$. O primeiro termo é ativo no regime infravermelho; porém, nenhum deles pode ser ativo no regime Raman. Na fase tetragonal, de grupo espacial C_{4v}^1 , os 12 modos normais

para o estado ferroelétrico tetragonal são descritos pela decomposição $3A_1+1B_1+4E$ das representações irredutíveis. Com base em estudos prévios (41, 68), todos os modos Raman foram assinalados nesta figura.

O espalhamento Raman pode ser observado tanto com ondas vibracionais longitudinais como transversais. Então, sempre será encontrado duas vezes o número de modos A_1 e E , os quais, em algumas simetrias, podem ser degenerados. Tendo como referência os modos do *PT* puro, a figura 5.1 mostra os modos A_1 que correspondem às vibrações cujos deslocamentos ocorrem na direção c . Por outro lado, os modos E correspondem às vibrações com deslocamentos paralelos às direções x ou y . Mais ainda, o modo $E(1TO)$, com frequência em $\pm 89 \text{ cm}^{-1}$, à temperatura ambiente, corresponde a uma vibração dos íons de chumbo contra os íons de titânio e oxigênio. Este modo tem denominação especial - ele é referido como “modo mole” ou *soft mode*. Nesse modo, os deslocamentos dos íons, são paralelos ao eixo x . O modo $A_1(1TO)$, com frequência de 105 cm^{-1} , é bastante semelhante ao modo $E(1TO)$ e também corresponde à vibração dos íons de chumbo contra os íons de titânio, porém, os deslocamentos ocorrem paralelamente ao eixo z (68). Este modo $A_1(1TO)$ também pode estar diretamente relacionado à transição de fase e ser responsável pela mudança de estrutura do cristal na transição de fase tetragonal \Leftrightarrow cúbica em 493°C . Para temperaturas acima desta transição os modos $E_1(1TO)$ e $A_1(1TO)$ combinam-se ao modo F_{1u} da fase estrutural cúbica. Em outras palavras, 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 .

Com o objetivo de verificar a influência do substituinte (La) na estrutura do PT considerando-se o efeito na transição de fase tetragonal para cúbica do material, foi feita uma análise do comportamento dos picos à temperatura ambiente. As condições experimentais das medidas micro Raman foram as seguintes: $\lambda=514.5 \text{ nm}$, potência na amostra de $\sim 1 \text{ mW}$ para evitar aquecimento, abertura da fenda de $\sim 60 \mu\text{m}$, focalização com uma lente de 50x de aumento. Na figura 5.2 está mostrado o deslocamento do *soft mode* para baixas frequências, com o aumento da concentração de lantânio na matriz $PbTiO_3$. Como se observa nesta figura o alargamento do pico é maior no 20% de *La* comparado com o PT puro (0.0 %). Esse deslocamento do modo $E(1TO)$ em função da concentração é um indicativo da influência do cátion terra rara (La^{3+}) na transição do material PLT (ferroelétrico-paraelétrico).

A figura 5.3 mostra o comportamento de todos os modos de vibracionais para o sistema PLT à temperatura ambiente. Nesta figura pode ser observado que até 5% de lantânio, os

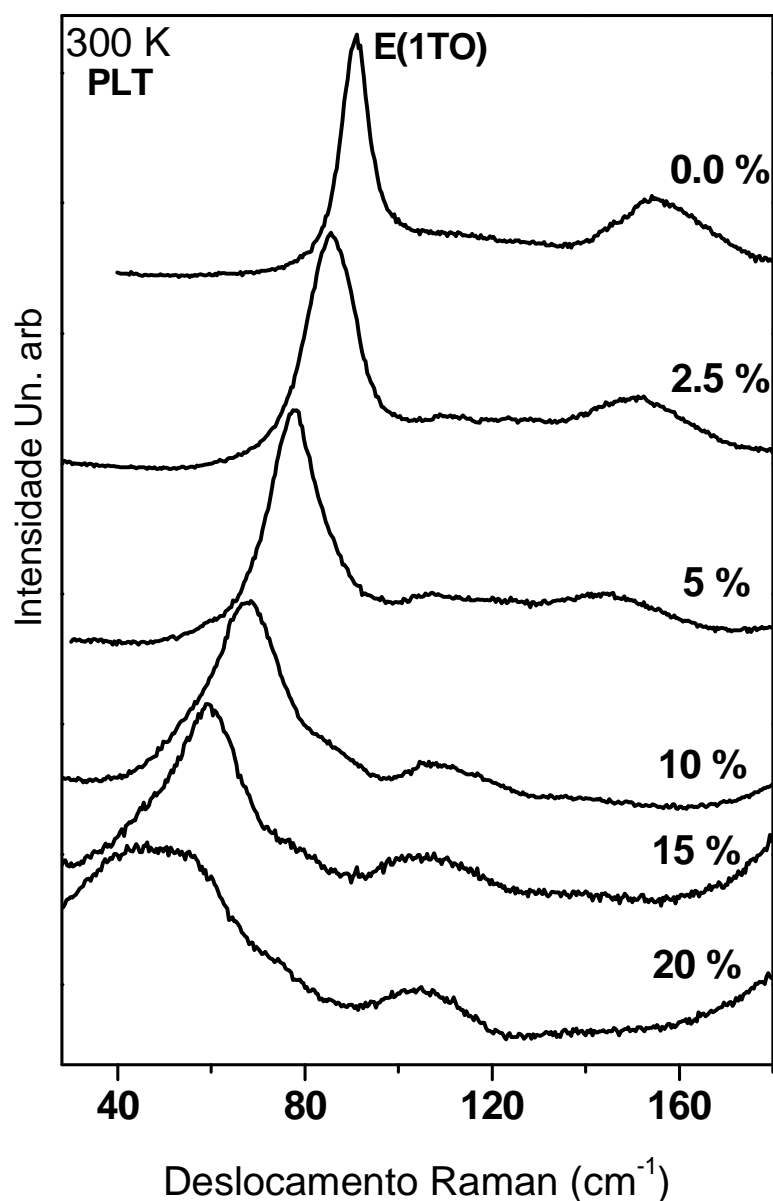


Figura 5.2: Modo vibracional *soft mode* a temperatura ambiente (300K) para as diferentes concentrações de Lantânio, sinterizado 1200 °C.

modos permanecem bem separados, comparados aos modos do *PT* da figura 5.1. Ademais, é preciso ressaltar que, o modo E(3TO) (em comparação com o modo A₁(3TO)) ainda permanece relativamente mais intenso. A partir de 10% de La os dois modos se aproximam e há inversão da intensidade relativa com o aumento da concentração do La, o modo A₁(3TO) fica mais intenso que o modo E(3TO). Entre os modos que se sobrepõem com o aumento da concentração de lantânio, está o A₁(2TO) com o modo *silent* e A₁(TO) com E(1LO). Estes fatos da sobreposição dos modos, inversão das intensidades e alargamento dos modos com a concentração de La - estão diretamente relacionados com a diminuição da tetragonalidade do sistema, ou transição de fase estrutural com o aumento da substituição

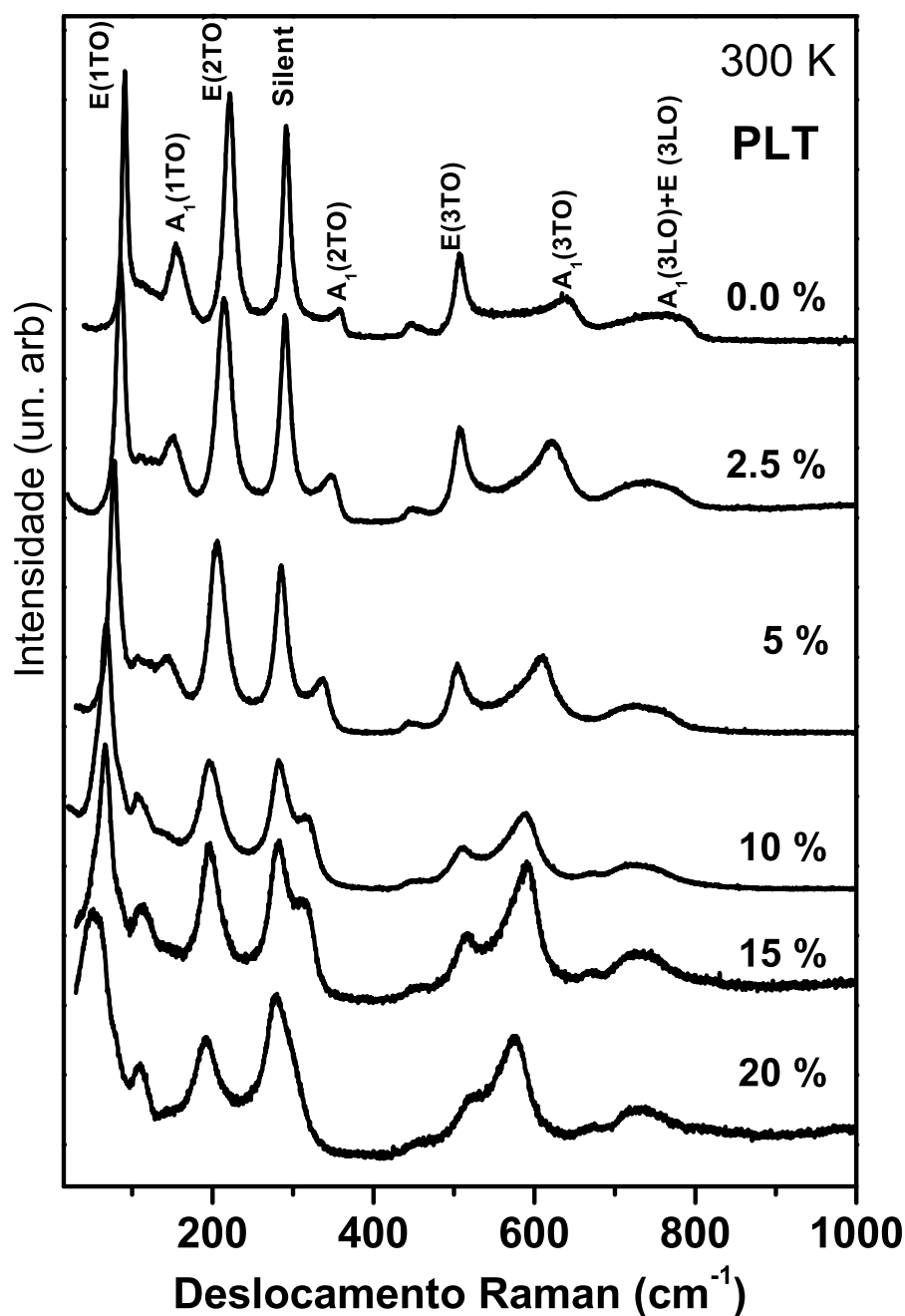


Figura 5.3: Modos vibracionais do *PLT* na fase tetragonal a temperatura ambiente (300K), sinterizado 1200 °C.

catiônica.

A figura 5.4 mostra a evolução da frequência do modo E(1TO) com o aumento da substituição catiônica (chumbo por lantânio). Este modo é o mais sensível à substituição e está diretamente associado à transição de fase, sua frequência tende a zero com o aumento da concentração de *La*. A variação da frequência em função da quantidade de lantânio no sistema é mostrada na figura 5.4; nota-se que este valor tende para zero com o aumento

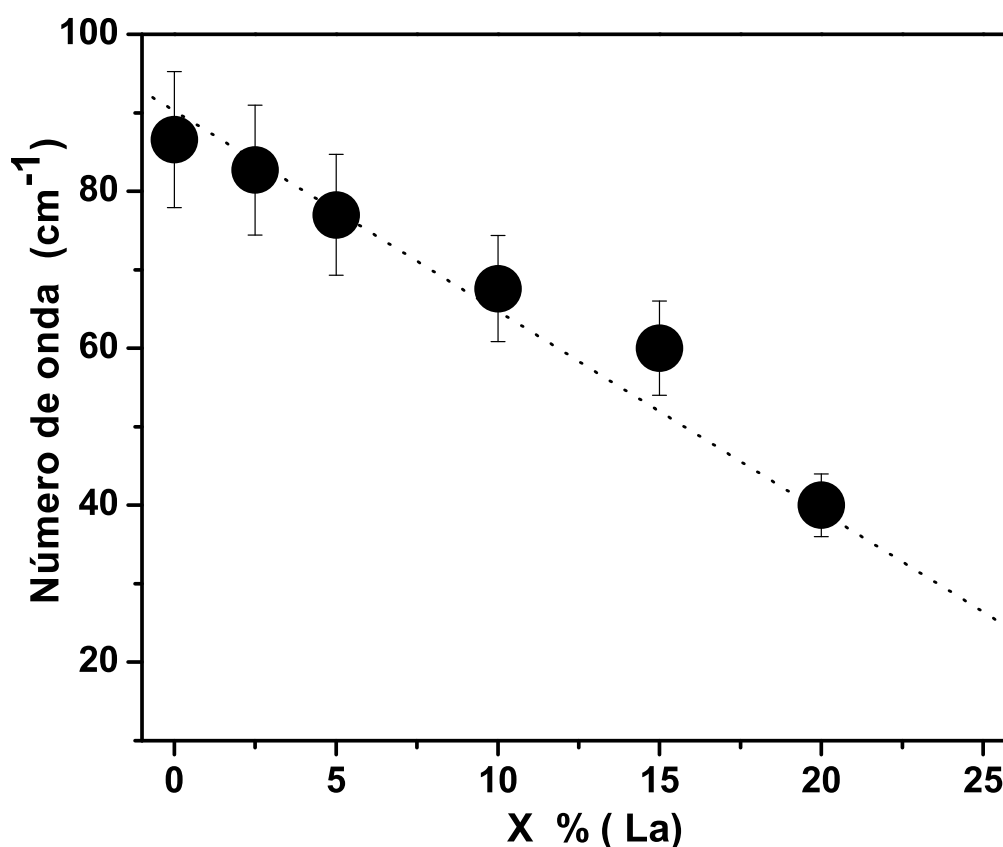


Figura 5.4: Frequência do *soft mode* (E(1TO)) em função da concentração de lantânio, a temperatura ambiente (300K)

da concentração. Conforme mencionado na análise dos difratogramas de raios-x, a fase tetragonal do *PT* inicia uma transição gradual para a fase cúbica, com o aumento da porcentagem de lantânio. Fato este que pode ser observado com a diminuição dos picos (001) e (110), que não se apresentam na fase cúbica do material. A literatura reporta que para concentrações de lantânio acima do 20% ocorreria uma transição de uma fase tetragonal para uma fase denominada de “pseudo-cúbica” (21). Neves (21) em seu estudo sobre o deslocamento entre os átomos de oxigênio e de titânio, do PLT por XANES, DRX, EXAFS observou que, à medida que a quantidade de lantânio aumenta, essas distorções entre átomos decrescem de forma linear tendendo a zero para amostras com 30% La. Em outras palavras, essa diminuição do deslocamento dos íons ao longo do eixo *c* pela substituição ocorre concomitante à diminuição da frequência do modo E(1TO).

O efeito da geração de vacâncias também pode ser responsabilizado pelo deslocamento do modo E(1TO) com o aumento de concentração de lantânio, devido à redução de massa pela substituição dos cátions e/ou pelo tipo de vacância. Kim (67), fez um estudo do efeito da geração de vacâncias nos sítios dos cátions na transição de fase do PLT cúbica-tetragonal por meio de difração de raios-x e Raman em diferentes temperaturas. Kim

e seus colaboradores prepararam as amostras separadamente com as vacâncias nos dois sítios de cátions A/B . Nesse estudo concluíram que o PLT_A exibiu ferroeletricidade normal até 30 % La na transição de fase estrutural pela substituição com vacâncias no sítio A. No caso do $PLT - B$, passou a ter comportamento típico relaxor a partir do 25% de La, o que parece indicar que o comportamento relaxor estaria diretamente relacionados aos defeitos na estrutura devido à vacâncias no sítio B. Outras conclusões que os autores chegaram, foram que as vacâncias (A/B) aumentam gradualmente com o aumento de lantânio e que o fator da tetragonalidade é essencialmente independente do sitio das vacâncias dos cátions.

Dessa forma, pode-se afirmar que o estudo do efeito do substituinte terras raras no $PbTiO_3$ (20), oferece amplo campo de pesquisa para o entendimento da influência dos mesmos nas propriedades estruturais e dielétricas do PT, para que essas propriedades possam ser otimizadas para uma ampla gama de aplicações tecnológicas.

6 *Resultados experimentais de espectroscopia Raman: efeitos de temperatura*

As propriedades ferroelétricas de um material estão sempre associadas a um particular intervalo de temperatura, pressão e composição. Uma transição de fase estrutural ocorre quando as condições de temperatura e/ou pressão e/ou composição são modificadas, com conseqüente mudança entre duas configurações estáveis. A transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, em cerâmicas ferroelétricas, ocorre numa temperatura crítica, denominada de temperatura Curie, T_c . Nessa temperatura crítica, o valor da polarização espontânea da amostra atinge o valor zero. Assim, a elevada permissividade dielétrica, típica de materiais ferroelétricos, que depende da temperatura e da intensidade do campo elétrico aplicado - atinge o máximo na temperatura de Curie, T_c .

O espectro de fônons, que também depende da temperatura, pode modificar drasticamente o espectro Raman se houver transição de fase ou provocar variações nas frequências deste, devido a efeitos anarmônicos no qual, em geral, as frequências diminuem com o aumento da temperatura. Em particular, alguns modos podem apresentar um comportamento oposto, cuja frequência tende a zero com a aproximação da transição de fase; esses modos, são denominados *soft mode* ou “modo mole”, (30, 35, 70).

6.1 **Espectros micro Raman versus temperatura**

As figuras a seguir são uma amostragem das muitas medidas que foram realizadas para cada amostra para cada concentração de lantânio - tomadas em diferentes temperaturas, desde 10K até temperaturas acima da transição de fase estrutural. Os valores de concentração foram de 0 (PT) até 20% La (PLT). Com base nos espectros em função da temperatura, para cada uma das concentrações, foi possível determinar a evolução na posição do pico (deslocamento de frequência) de cada um dos 12 modos de vibração

Raman- ativos, assim como suas larguras de linha à meia altura (*FWHM*, *Full width at half maximum*), usando para ajuste uma forma Lorentziana. Esta largura de linha está relacionada ao inverso do tempo de vida do estado excitado do fônon em questão. Como as modificações estruturais no material ocasionam mudanças nos modos de vibração, é de se esperar que haja alteração nos tempos de vida dos fônons com a variação da concentração de lantânio no material. Por esse motivo, apenas alguns dos espectros desses resultados, serão apresentados no transcorrer deste capítulo; esta opção se deu pelo fato de existir muita semelhança no comportamento geral de aqueles espectros não apresentados; porém é preciso lembrar que eles foram absolutamente necessários para a obtenção dos resultados.

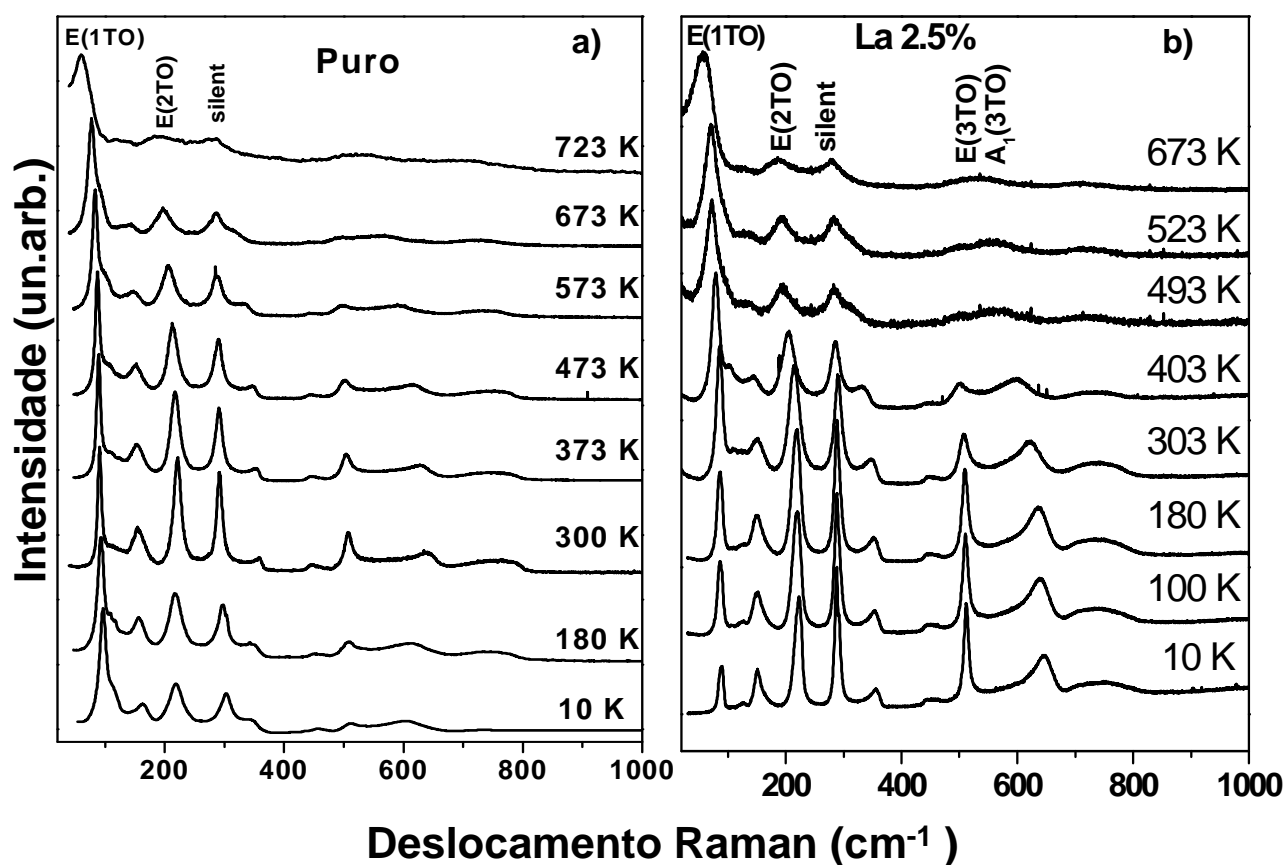


Figura 6.1: Comportamento dos modos com a temperatura para o PT puro e o PLT 2.5% de *La*

A discussão tem início pela análise dos resultados obtidos para diferentes temperaturas e para as diferentes concentrações das amostras que variam desde 0% até 20% *La*. Na qual se continuo usando a linha $\lambda = 514.5$ nm e uma potência de ~ 1 mW, as medidas em baixa temperatura foram realizadas, usando um criostato para micro-Raman e variando a temperatura em passos de 10 K (10K até 300K). Para altas temperaturas se uso um

estagio a quente, mantendo a mesma variação em passos, potência e linha de excitação.

Na figuras 6.1 *a)* são mostrados alguns dos espectros para o *PT* em diferentes temperaturas. Como se observa, o modo $E(1TO)$ conserva sua intensidade relativa sempre um pouco maior em comparação com os outros modos. Contudo, até à temperatura ambiente os modos $E(2TO)$ e *silent* aumentam um pouco suas intensidades, mas prosseguindo com o aumento da temperatura esta decai em relação ao $E(1TO)$. É bastante interessante poder seguir os espectros Raman em função da temperatura, para poder analisar a transição de fase estrutural induzida por ela nas diferentes concentrações de *La*. Nota-se que com o aumento de *T*- os picos característicos da estrutura tetragonal começam a se deslocar para baixas frequências e tendem a desaparecer ou ficarem encobertos por aqueles picos mais intensos. Desta forma, o aumento da temperatura no material promove a transição de fase estrutural tetragonal \leftrightarrow cúbica, na qual os modos Raman ativos passam a ser inativos. A baixas temperaturas, a largura de linha do pico $E(1TO)$, o *soft mode*, é bastante estreito. Observa-se haver aumento de largura de linha no modo $E(1TO)$ com o aumento da temperatura, fato que pode estar relacionado ao tempo de vida do fônon e/ou, possivelmente, o deslocamento do modo $E(1LO)$ para baixas frequências.

Na figura 6.1 *b)* está mostrada a evolução característica com a temperaturas dos espectros para a amostra com concentração de 2.5% de *La*. Neste caso observa-se que o *soft mode* $E(1TO)$, apresenta menor intensidade em baixas temperaturas, quando comparado às intensidades dos picos dos modos *silent*, $E(2TO)$ e $E(3TO)$. Este efeito não acontece para *PT* puro. A partir da temperatura ambiente o *soft mode* aumenta sua intensidade relativa, alargando o pico e deslocando-se mais rapidamente para baixas frequências. Porém, aqueles modos em que os picos eram Raman ativos mais intensos à baixas temperaturas apresentam comportamento bem parecido com o comportamento do *PT* puro; no entanto, o deslocamento e alargamento são mais rápidos para temperaturas menores em comparação com o puro. Assim, a transição de fase estrutural acontecerá em uma temperatura menor, devido ao aumento da concentração de *La*.

Na figura 6.2 de *a)* até *d)* estão apresentados os espectros, para amostras com concentrações que variam entre 5% e 20% *La*, em função da temperatura. No espectro da amostra com 5% *La*, na figura *a)*, o comportamento dos modos é semelhante ao comportamento para 2.5%. Porém, pode ser notado que tanto o alargamento de linha como o deslocamento dos picos para baixas frequências acontecem em temperatura menor que aquela observada para amostra 2.5% *La*. A partir de 10% *La* é observado que o alargamento da linha é cada vez maior, ocasionando a superposição dos picos. Nas amostras

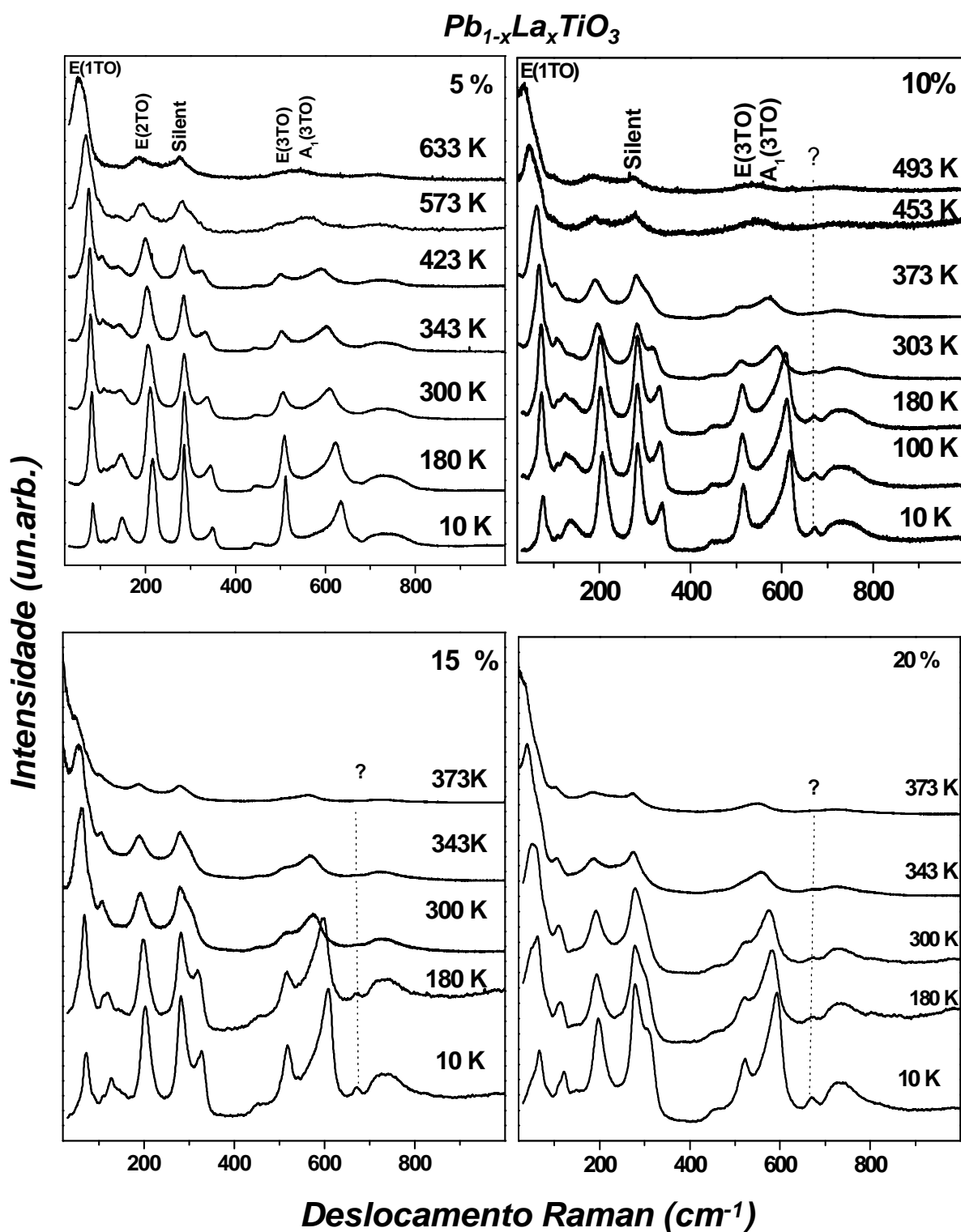


Figura 6.2: Comportamento dos modos Raman em diferentes temperaturas para o PLT 5,10,15 e 20 % de La

com concentrações de 15 e 20% de La , o modo $E(1LO)$ ($\pm 80\text{ cm}^{-1}$ no puro) está completamente encoberto pelo *soft mode* $E(1TO)$ ($\pm 89\text{ cm}^{-1}$ no puro), mesmo em baixas temperaturas. Para o *soft mode*, nota-se que a frequência diminuiu e a largura aumentou

próximo de T_c , comportamentos similares acontecem para os demais modos.

O espectros da figura 6.2 pode ser observado que, para baixos valores de temperatura, existe uma anomalia para as amostras com concentrações de La iguais a 10, 15 e 20%. Em torno de 670 cm^{-1} observa-se o surgimento de um novo pico que desaparece a partir da temperatura ambiente. A origem desse novo pico pode estar relacionada com: *i*) simplesmente um espalhamento de segunda ordem (harmônico ou combinação), ativado por defeitos, observáveis somente para baixas temperaturas. *ii*) uma possível transição de fase à baixas temperaturas que só acontece para o PLT e não para o (PT) puro.

A figura 6.3 mostra os espectros Raman das diferentes amostras *PLT*, para alguns valores de temperatura: 10, 150, 300 e 375K. Observa-se que para 10K os picos dos modos Raman-ativos são mais estreitos e mais intensos, nos quais existe clara superposições dos modos $A1(2TO)$ e *silent* e dos modos $E(1LO)$ e $E(1TO)$, para altas concentrações de La . Também pode ser observado que o modo $E(3TO)$ é mais intenso para baixas concentrações. Este comportamento se inverte para o modo $A1(3TO)$ em altas concentrações, além de mostrar uma tendência de superposição com o modo $E(3TO)$. Também podemos claramente observar nessas amostras o aparecimento do pico $\approx 670\text{ cm}^{-1}$, como discutido anteriormente. Nos espectros tomados em 150K os valores são mais acentuados tanto para o deslocamento como para o alargamento e superposição dos picos. Para 300K aquele pico próximo de 670 cm^{-1} praticamente desaparece e em 375K já não aparece. Para esta ultima temperatura poucos modos permanecem visíveis nas amostras com concentrações mais altas.

O fato do o estreitamento com simultâneo aumento da intensidade das linhas $E(3TO)$, *silent* e $E(2TO)$ nas amostras com menores concentrações e em baixas temperaturas; pode ser atribuído ao estado mais ordenado para baixas concentrações, visto que os átomos de La são poucos. O segundo fato pode ser atribuído a danos estruturais que afetam a orientação local do cristal devido a vacâncias. O alargamento de linha e simultâneo decréscimo das frequências de quase todos os modos nas amostra *PLT* são indicativos de aumento de desordem estrutural na matriz local.

6.1.1 Diferença das intensidades relativas no PLT com a temperatura

A figura 6.4 mostra uma completa evolução do espectro Raman para a amostra do 2.5 % de La , em função da temperatura na qual pode ser observado o comportamento das intensidades com a temperatura. Todos os espectros foram normalizados

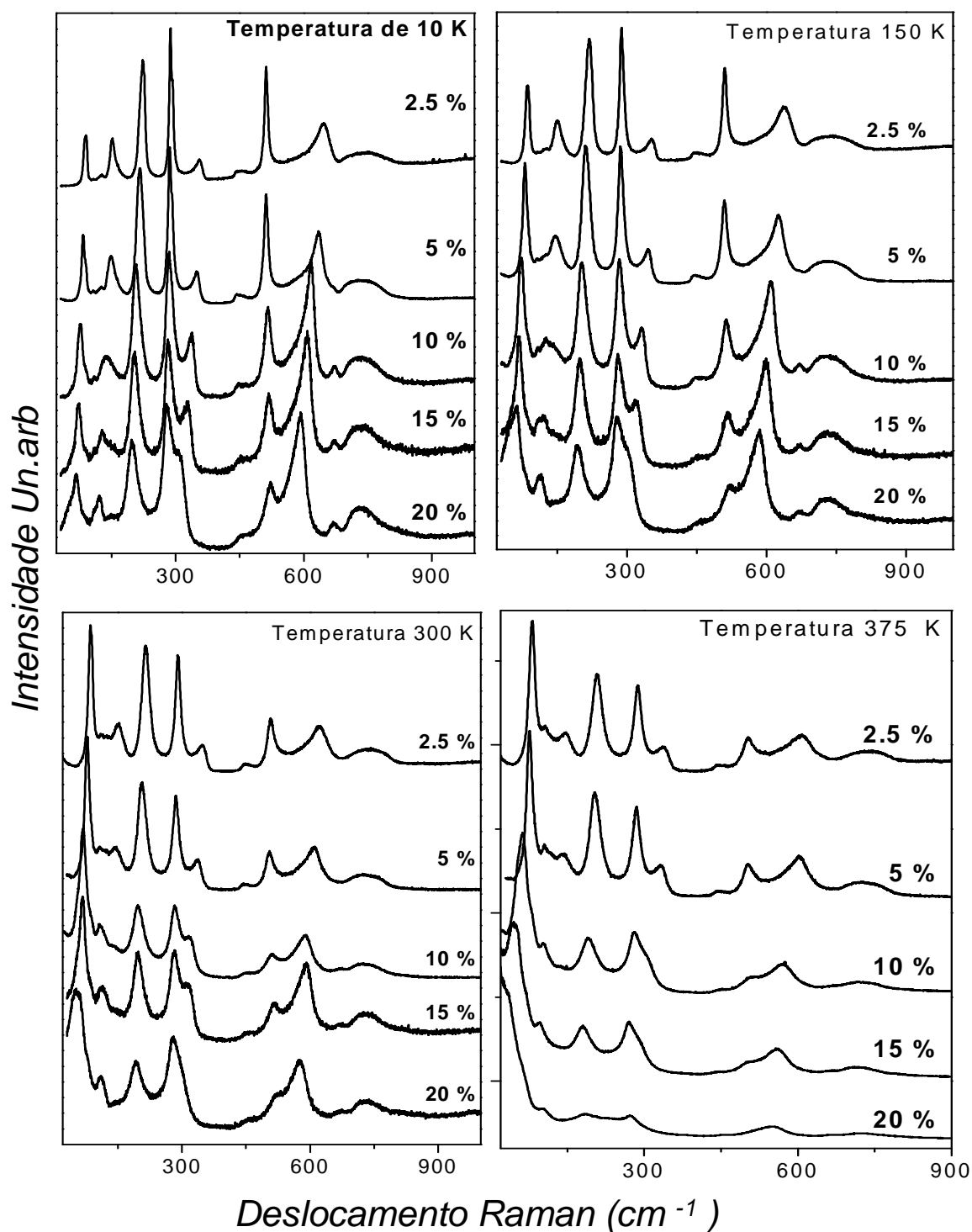


Figura 6.3: Evolução dos modos do PLT com o aumento da temperatura e concentração de *La*

com relação ao mais intenso. Observa-se que as intensidades dos modos $E(1TO)(\pm 89\text{ cm}^{-1})$ no puro), $\text{silent}(\pm 289\text{ cm}^{-1})$, $A_1(\text{LO})+E(2TO)(\pm 230\text{ cm}^{-1})$, $E(3TO)(\pm 530\text{ cm}^{-1})$ e $A_1(3TO)(\pm 620\text{ cm}^{-1})$ mudam com a concentração de lantânio à baixas temperaturas, em

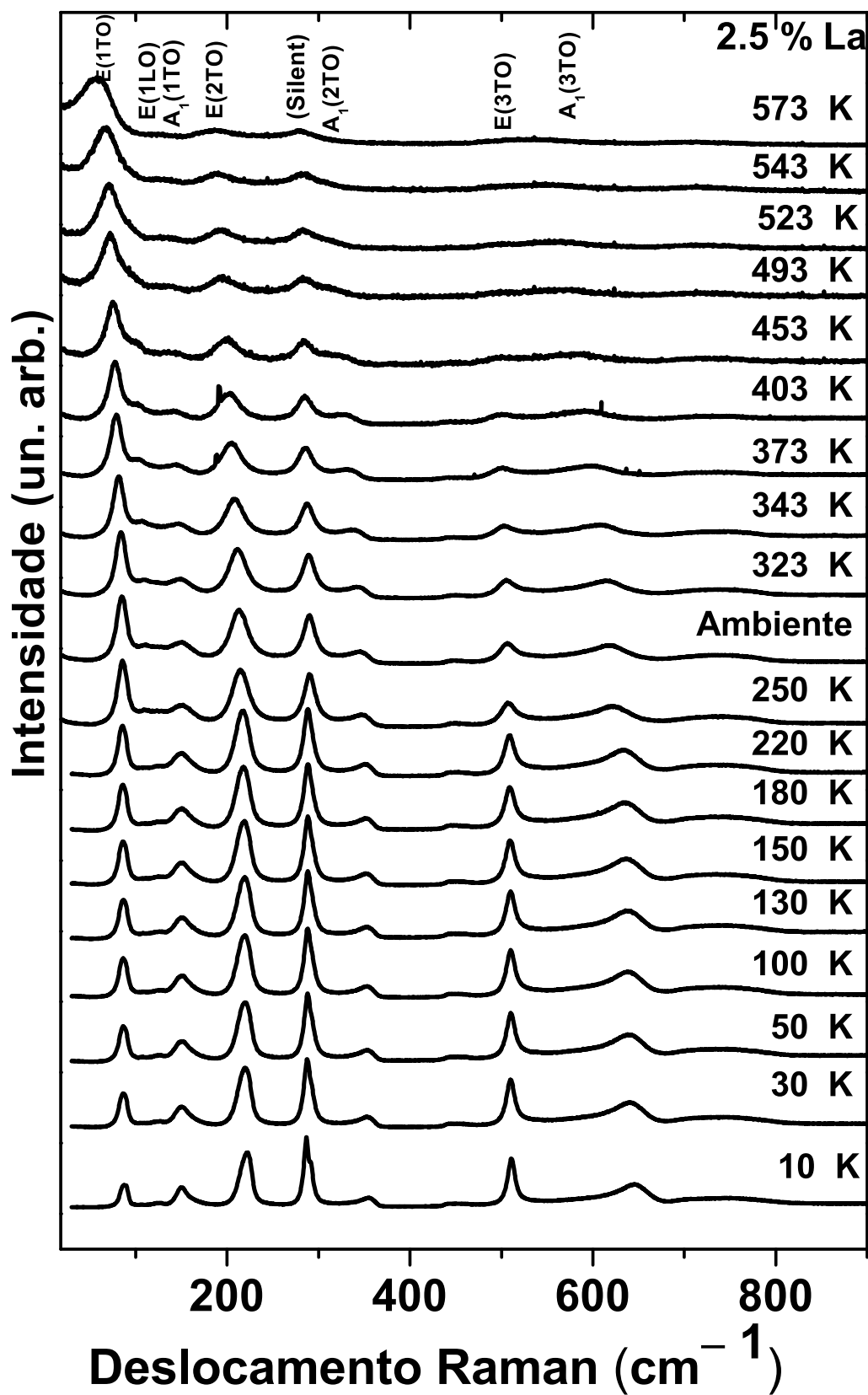


Figura 6.4: Comportamento da intensidade dos modos $E(1TO)$, $A_1(LO) + E(2TO)$, *silent* e $E(3TO)$ com a temperatura para uma das amostras (2.5 % La).

comparação ao PT puro (figura 6.1 a). À baixas temperaturas o modo E(1TO), apresenta uma intensidade relativa menor que a intensidade dos modos *silent*, A1(LO)+E(2TO) e E(3TO) mas, à medida que a temperatura atinge a temperatura ambiente, o comportamento da intensidade dos modos é invertido; e torna ainda maior a intensidade relativa para o modo E(1TO). Esse comportamento da intensidade inicialmente sugere tratar-se de uma possível transição de fase em torno de 170 K do PT puro, este tem sido tema de várias discussões como foi comentado no capítulo 3. No entanto, pode ser observado na figura 6.1 a) que o comportamento das intensidades para estes modos do PT puro é diferente, e a intensidade do modo E(1TO) é sempre maior em relação à intensidade dos outros modos.

Outro comportamento que pode ser observado na figura é a separação dos modos *silent* e A1(LO)+E(2TO), e também do modo E(1TO) com relação ao modo *silent*, mostrado na figura 6.4; ainda é notada a superposição de alguns modos como E(1LO) com E(1TO) acompanhado por alargamento com o aumento da temperatura.

As figuras 6.5 e 6.6 apresentam as razões das intensidades do modo *silent* e *soft mode* em função da temperatura. Na figura 6.5 está mostrada a razão da normalização da intensidade em função da temperatura de $E(1TO)/Silent$. No caso do PT puro essas razões têm comportamento não-linear. Neste caso a intensidade do *soft mode* (E(1TO)) sempre é maior em relação aos outros modos. Para as amostras de PLT o comportamento continua não-linear mas, neste caso, o modo *silent* é mais intenso para baixas temperaturas em relação ao *softmode*. Esta inversão da intensidade muda com a temperatura e concentração de lantânio, por exemplo, para o 2.5% La o *silent* é mais intenso com relação ao E(1TO) até ($\pm 250K$) e já para o 20% La é em $\pm 150K$.

A figura 6.6 apresenta a razão das áreas das intensidades dos modos em função da temperatura. Neste caso, à baixas temperaturas as razões desses modos mostram uma oscilação em todos os casos, e apresentam um comportamento crescente em altas temperaturas para $E(1TO)/silent$. Qualquer explicação plausível para o comportamento das razões entre intensidades de modos como função da temperatura (baixa) ainda é uma das questões em aberto. Uma possibilidade é existir em uma determinada faixa de temperatura, ressonância de Fermi ou também pode ser, devido à mudança no Gap de energia para cada concentração. Uma explicação mais consistente exige trabalho de pesquisa direcionado a esse assunto.

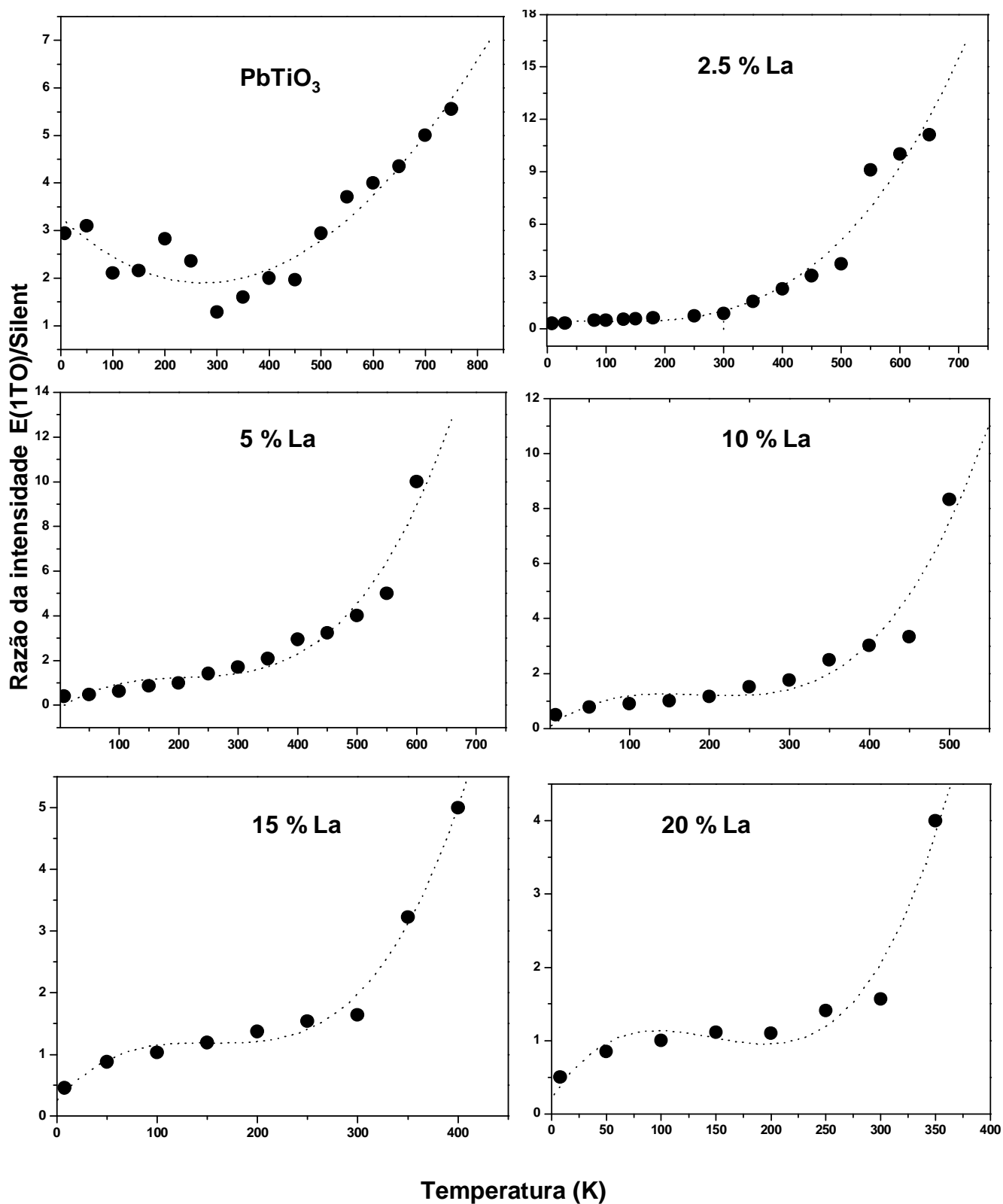


Figura 6.5: Comportamento da razão da intensidade normalizada do modo $E(1TO)$ e o modo silent ou $(B1 + E(LO) + E(TO))$ em função da temperatura no PLT

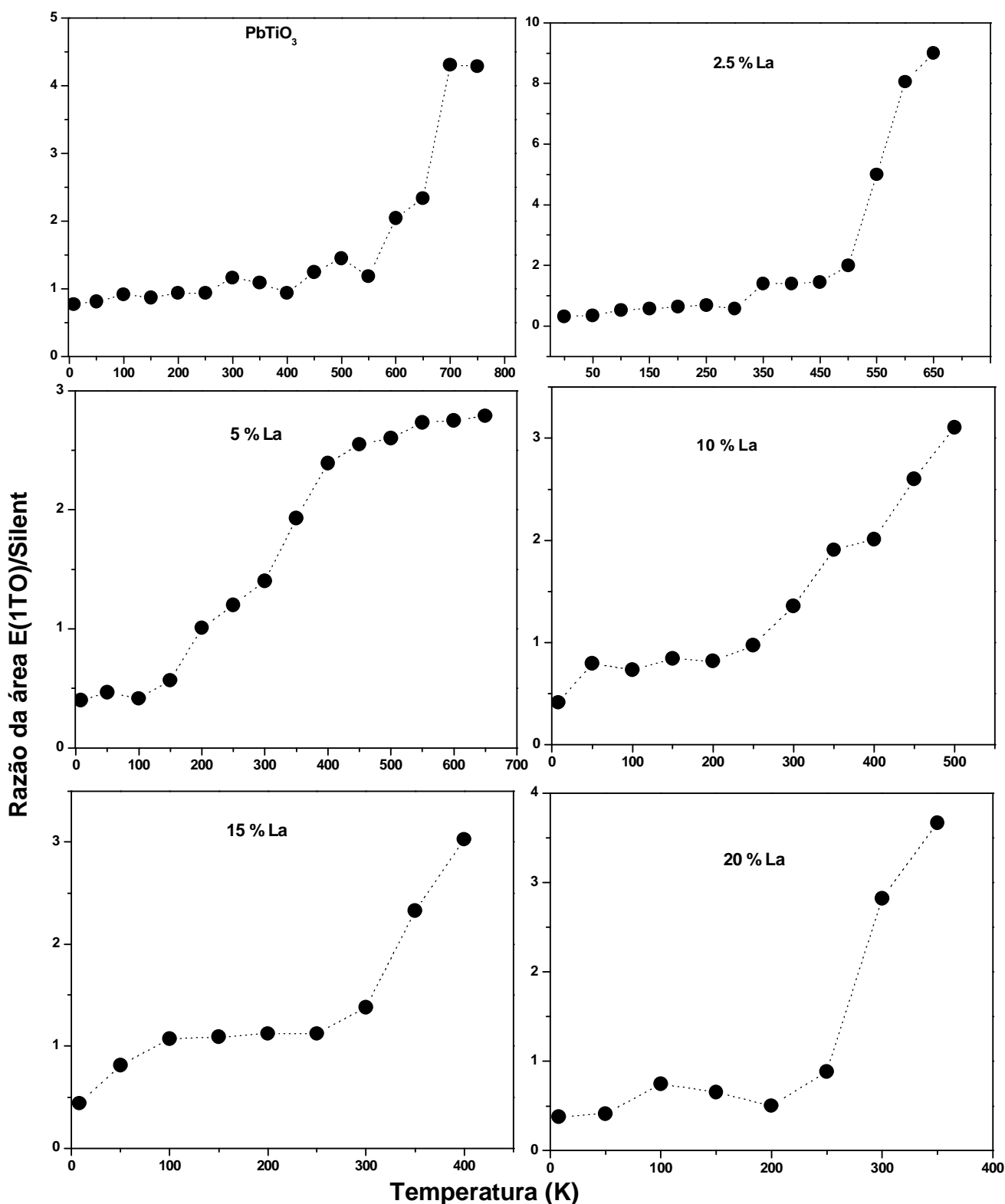


Figura 6.6: Comportamento da razão da área do modo $E(1TO)$ e o modo silent ou $(B1 + E(LO) + E(TO))$ em função da temperatura no PLT

6.1.2 Comportamento dos modos vibracionais com a concentração e temperatura

Na figura 6.7 estão comparados os modos vibracionais de PT e de PLT , como função da concentração de La , para a temperatura fixa de $100K$. Observa-se que quase todos os

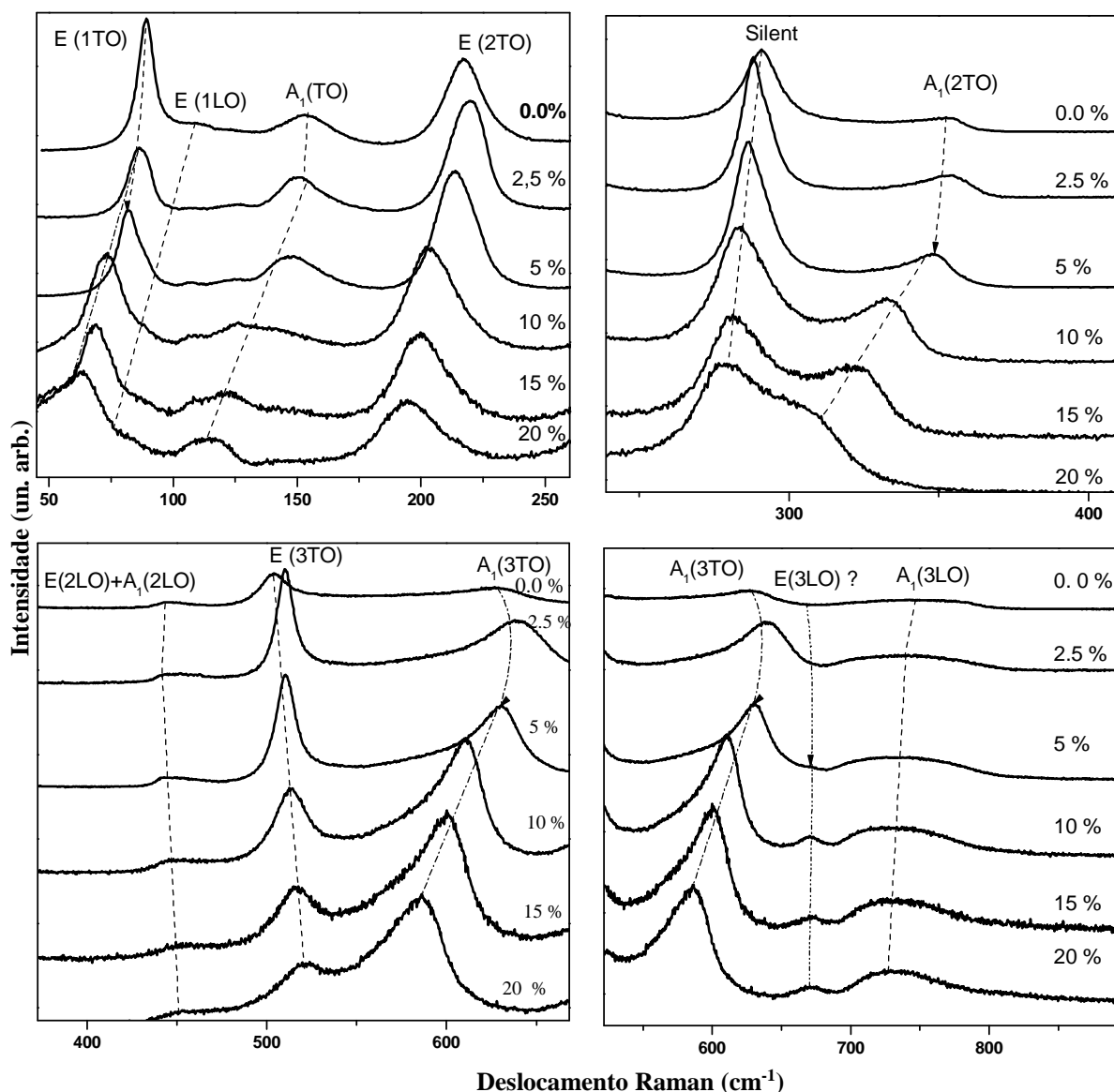


Figura 6.7: Comportamento dos modos de vibração do *PLT* para uma temperatura de 100K.

modos deslocam-se para baixas frequências com o aumento da concentração de *La*; exceto o modo $E(3TO)$ que se move ligeiramente para frequências mais altas. No entanto o comportamento do modo $A_1(3TO)$ é bem curioso, pois apresenta um pico bastante alargado no material puro. No *PLT* aparece como um pico que, com o aumento da concentração, fica cada vez mais estreito e melhor definido. Este mesmo comportamento também acontece com o modo $E(3LO) + A_1(3LO)$, extremamente alargado para baixas concentrações, com um pico cada vez mais estreito com aumento de *La*. Este comportamento devido confirma a hipótese de que o aumento de concentração de lantânio, à baixas temperaturas, promova uma separação do modo $E(3LO)$. Observe que os modos $A_1(3TO)$ e $A_1(3LO)$ ficam

cada vez mais estreitos e separados e este fato possivelmente, estaria também associado à formação de vacâncias que alteram a estabilidade da rede cristalina.

O deslocamento dos picos para baixas frequências e assimetria são induzidos pelo aumento da concentração de *La*. O maior alargamento das linhas pode estar associado ao aumento na desordem química e conseqüentemente a uma relaxação nas regras de seleção e, portanto, com uma diminuição do tempo de vida dos fônons.

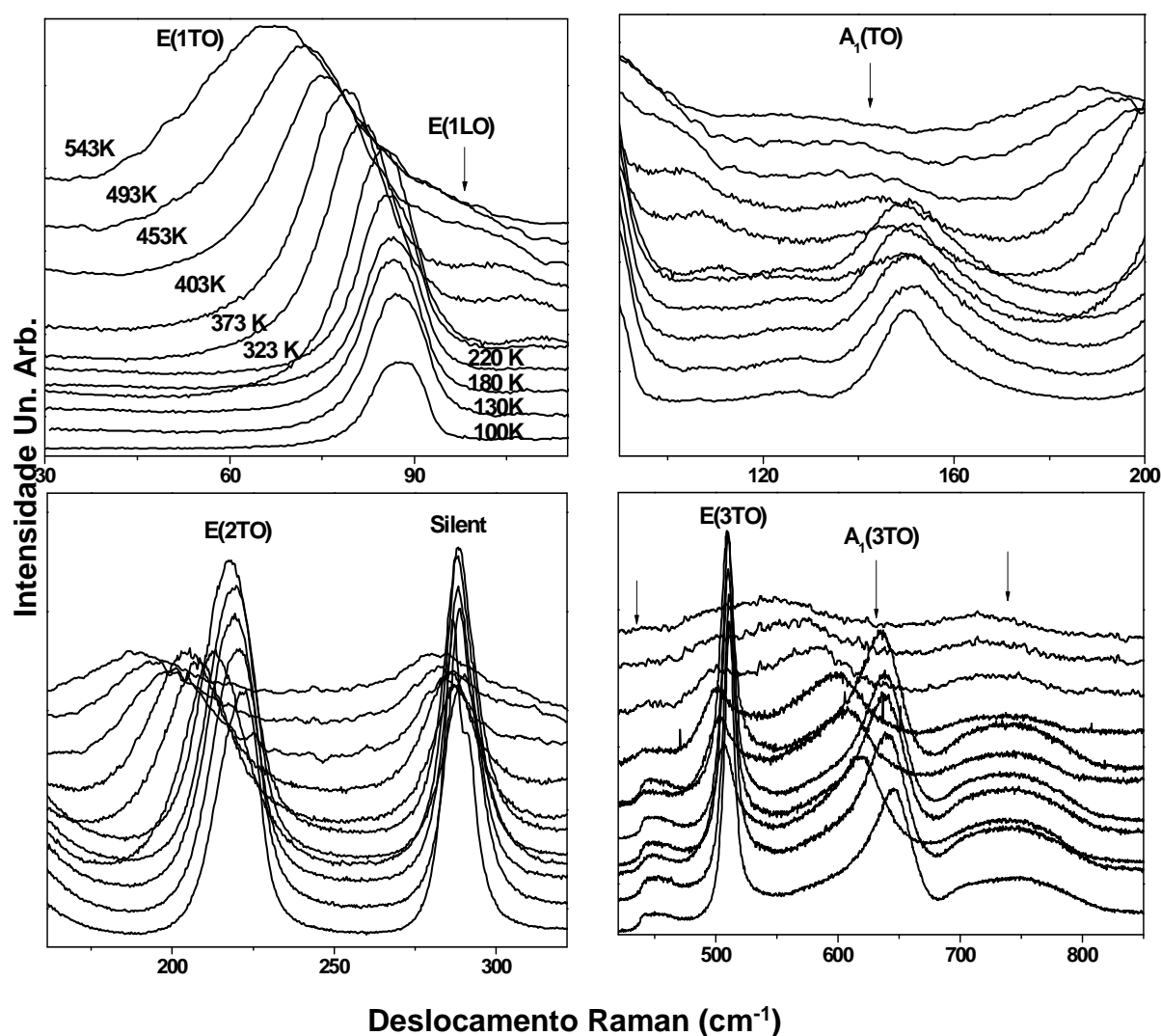


Figura 6.8: Espectros Raman para uma concentração de 2.5% de La a diferentes temperaturas

Estes alargamentos, assim como a superposição de alguns modos vibracionais no *PLT* certamente estão relacionados à presença de defeitos ou vacâncias nas amostras. Estas vacâncias e/ou defeitos também causam diminuição no factor da tetragonalidade (razão entre os parâmetros *a* e *c*) e diminuição da temperatura de Curie devido ao aumento de

concentração de *La*. Estes efeitos também alteram as propriedades elétricas assim como mudam as características da transição de fase estrutural do material puro, de distorsiva para ordem-desordem. A mudança ordem-desordem provoca uma relaxação no cristal, efeito este que aumenta com a temperatura. Ainda que a espectroscopia Raman não possa fornecer informação direta sobre a fase estrutural de longo alcance, ela é bastante sensível à mudanças de simetria de curto alcance, como pode ser observado nas figuras anteriores.

Na figura 6.8 está apresentada em detalhes, a evolução dos modos vibracionais da amostra *PLT-2.5%* para diferentes valores de temperatura. Esta evolução é diferente do apresentado na figura 6.7, pois neste caso a concentração constante e a temperatura variável. A Comparação destes dois resultados evidencia a tendência de evolução do *soft mode* para baixas frequências assim como o alargamento de linha, devido à temperatura e ao aumento da concentração. Quando em altas temperaturas percebe-se evidente alargamento do modo $A_1(1TO)$, figura 6.8. Este efeito tem sido tema de muitas discussões por parte de alguns pesquisadores na área e, por este motivo, ele será tratado em separado. Finalmente, pode ser observado que os modos $E(2TO)$, *silent*, $E(3TO)$ e $A_1(3TO)$ são bastante intensos e apresentam larguras de linhas estreitas em baixas temperaturas. Nota-se também aumento no alargamento com o aumento da temperatura.

A figura 6.9 apresenta as frequências para os diferentes modos de vibração para a amostra com 10% de *La* como função da temperatura. Este diagrama também foi feito para as outras amostras nas quais a posição dos picos foi determinada através de programa comercial de ajustes. Nesta figura 6.9 o *soft mode*, juntamente com os outros modos $E(1LO)$, $A_1(1TO)$, $A_1(2TO)$, $A_1(3LO)$ exibem um comportamento não linear com a temperatura. Por outro lado, os modos *silent* e $E(3LO)$ mostram pequena variação com a temperatura, o que revela um comportamento harmônico. Nos ajustes que foram feitos para o modo $E(1LO)$ com o aumento da temperatura, este aparentemente ficava superposto pelo *soft mode* e, assim, aparecendo como um pequeno ombro lateral. O gráfico 6.9 permite acompanhar o comportamento do deslocamento das frequências dos modos vibracionais do gráfico anterior 6.8.

A assimetria nas linhas Raman, assim como o deslocamento não linear dos picos para baixas frequências, são atribuídos à interação fônon-fônon e ao comportamento anarmônico dos fônons ópticos. Contudo, as vacâncias também desempenham papel fundamental no comportamento de alguns modos devido à variação nas constantes de força interatômicas que aparecem pela troca de íons de *Pb* por íons de *La*. Nesta troca temos

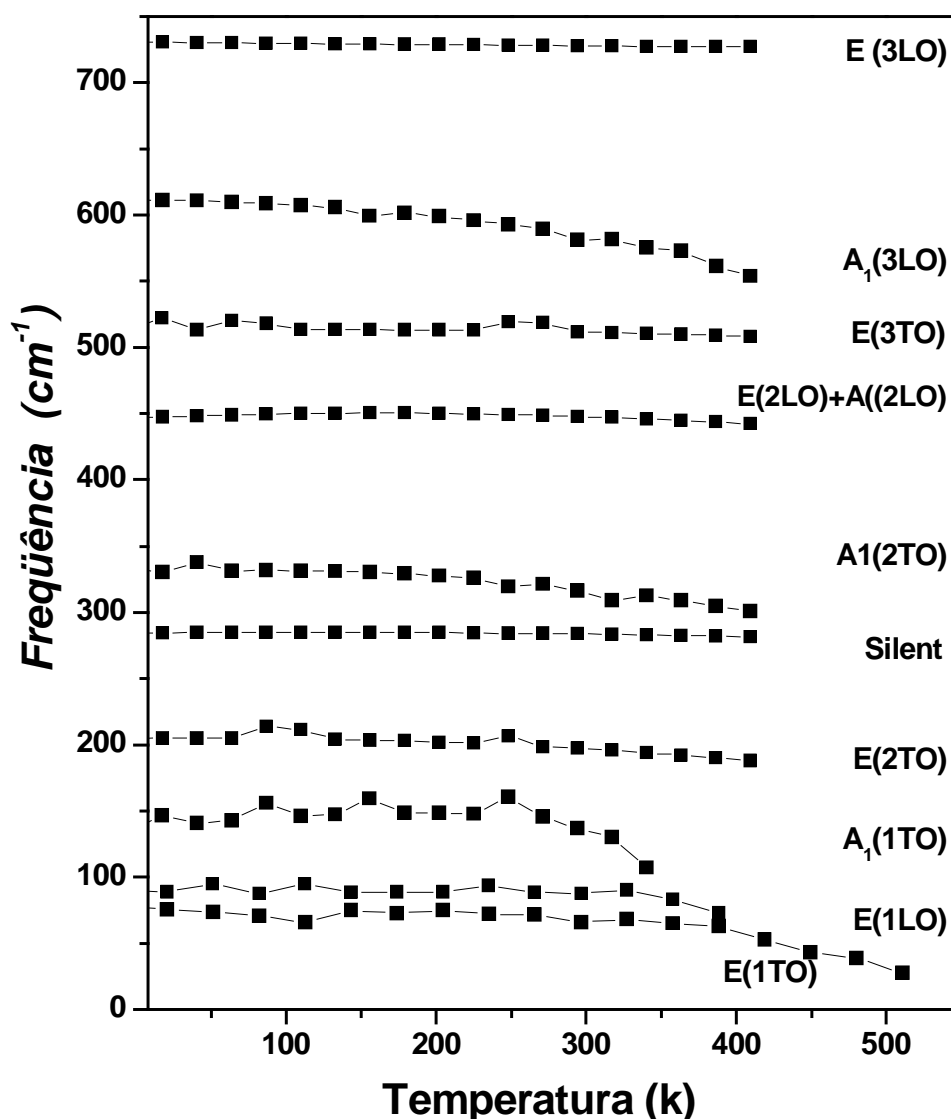


Figura 6.9: Frequência dos diferentes fônons, em função da temperatura, obtida do espectro Raman para a amostra PLT com 10% de La

diferentes valores de massas efetivas, diferenças que podem influenciar no valor das frequências dos fônons. O comportamento do *soft mode* para as diferentes concentrações e temperaturas está apresentado na figura 6.10.

6.1.3 Anomalia na forma da linha do fônem $A_1(1TO)$

O comportamento complicado da forma deste pico com temperatura tem sido relacionado com o potencial interatômico efetivo anarmônico sugerindo que o modo $A_1(1TO)$ teria quatro sub-picos degenerados diferentes. Cada um dos sub-picos corresponde a uma transição entre dois estados vibracionais quânticos vizinhos: $n = 0 \Leftrightarrow n = 1$, $n = 1 \Leftrightarrow n = 2$,

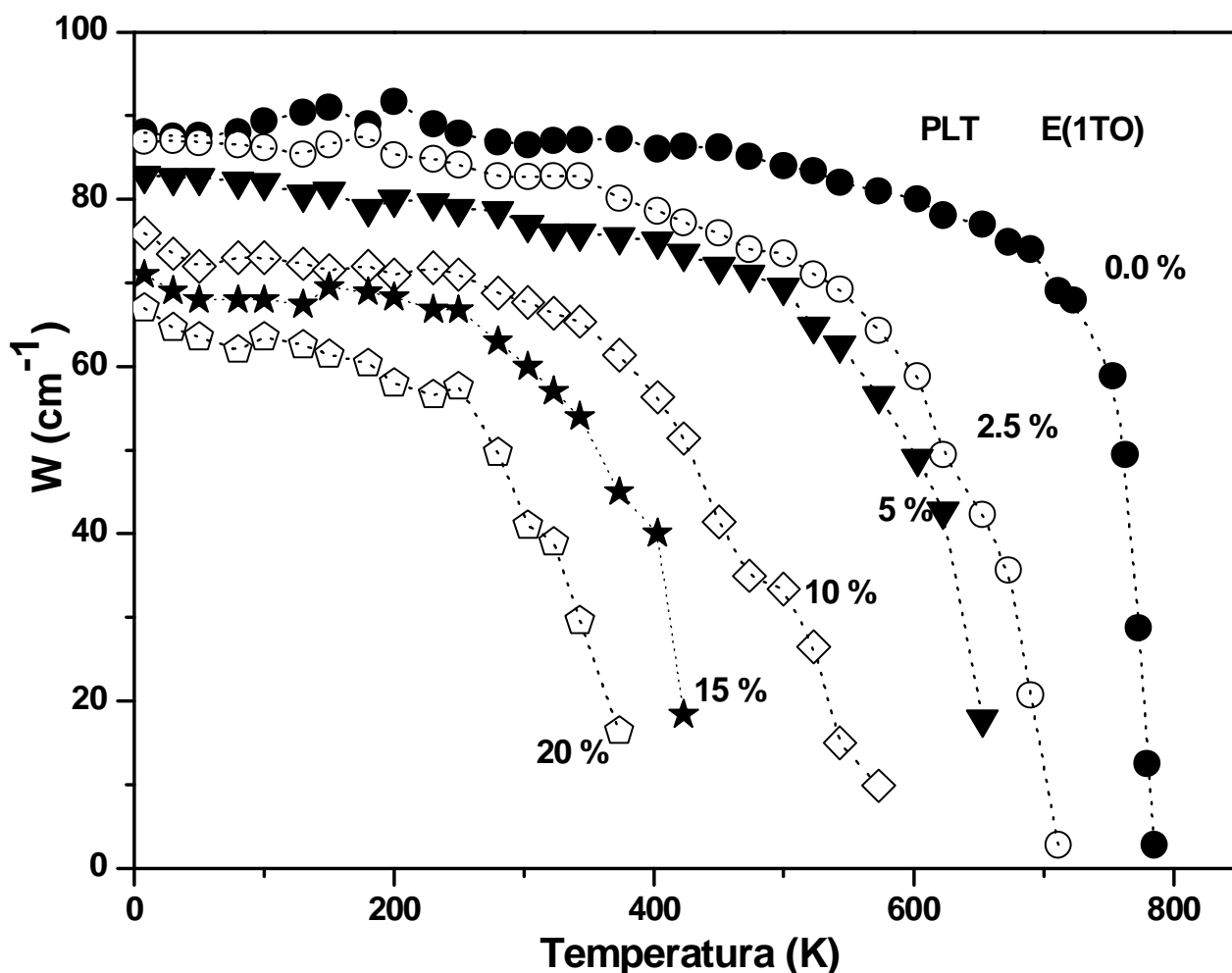


Figura 6.10: Frequência do *soft mode* E(1TO) em função da temperatura para as diferentes concentrações de *La*

$n = 2 \Leftrightarrow n = 3$ e $n = 3 \Leftrightarrow n = 4$. Em outras palavras, a frequência de cada sub-pico é igual à energia de transição entre dois estados vibracionais correspondentes. O primeiro pesquisador a formular uma explicação para o comportamento desta linha A1(1TO) em altas temperaturas de 225K até 400K no PT, foi *Foster* (71); atribuído também este efeito anômalo do pico à natureza anarmônica do potencial interatômico efetivo.

Posteriormente, *Jang* (72) também estudou os sub-picos do *PbTiO3* tanto puro como dopado com *Ba* em altas temperaturas de 300K até 700K. Os autores admitiram não terem encontrado uma explicação definitiva para o comportamento do pico de mais baixa frequência do modo A1(1TO). Segundo estes mesmos autores, eles não estudaram o efeito com baixas temperaturas, mas afirma que, possivelmente, o fato possa ser atribuído ao espalhamento multifônons como o responsável pelas anomalias no modo A1(1TO) para altas temperaturas. Em seu estudo do sistema *PBT* ($Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$) os autores relatam

que impurezas podem aumentar a intensidade do pico de mais baixa frequência do modo $A_1(1TO)$ e que este aumento de intensidade talvez seja devido aos efeitos de defeitos na rede, como vacâncias. Esta anomalia dupla pode estar associada à diferença entre as constantes de força interatômica para o deslocamento atômico relativo aos cluster BO_6 , ou à distorção, devido ao deslocamento dos íons de titânio, causada pela substituição dos cátions nos sítios A.

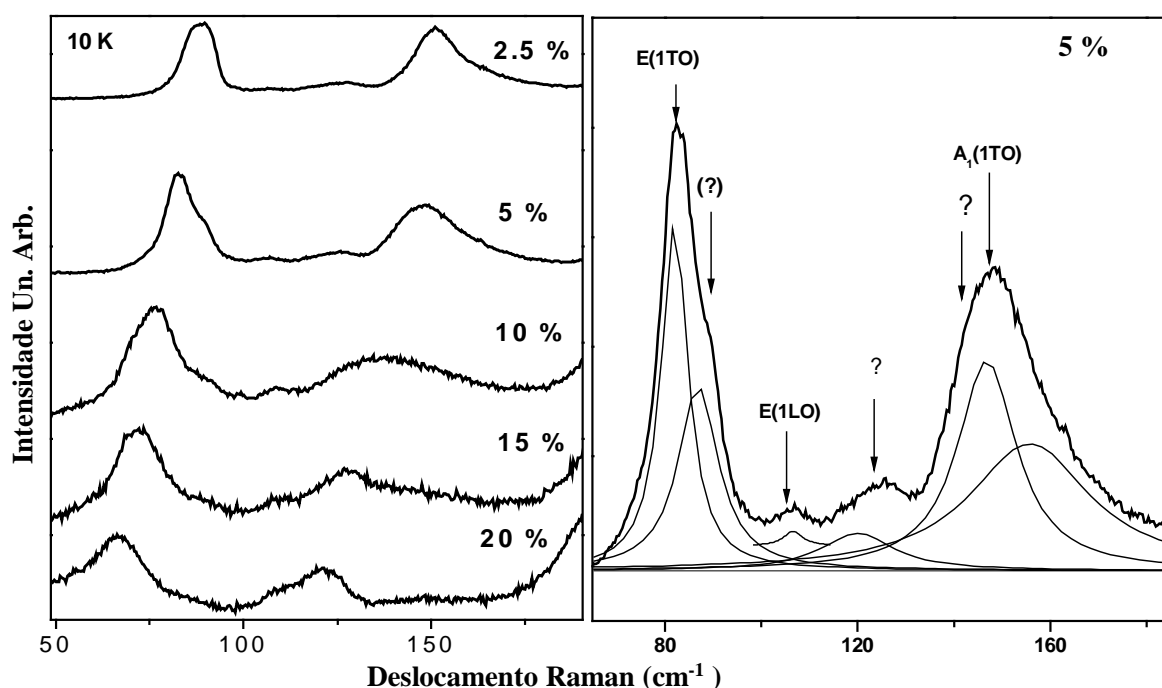


Figura 6.11: O modo $A_1(1TO)$ para PLT a temperatura de $10 K$.

A evolução do pico $A_1(1TO)$ do PLT , à temperatura de $10 K$, pode ser observada no painel esquerdo da figura 6.11. Este modo apresenta comportamento anômalo muito semelhante ao observado em PBT e PT puro em altas temperaturas, comportamento observado através de estudos realizados com diferentes polarizações da luz incidente, os quais recentemente foram reportados na literatura (72). Estudos desse comportamento anômalo para este pico em PLT não foi encontrado na literatura disponível. Neste nosso estudo, os espectros Raman foram obtidos por técnicas de retroespalhamento e em baixas temperaturas. Como pode ser observado, para baixas concentrações de lantânio, este pico é bem mais estreito. Estes picos anômalos do modo $A_1(1TO)$, pode ser visualizado através de uma ampliação da região, como mostrado no lado direito da figura 6.11 para a amostra com concentração do 5% de La . Estes picos do modo $A_1(1TO)$ para altas concentrações, como as amostras com 15 e 20% La são difíceis de serem observados devido

aos alargamentos das linhas. Porém, é possível observar que, nesta região existem um número bem maior dos picos que aqueles previstos pelas regras de seleção usuais para este material.

Estes fatos podem ser indicativos da existência de efeitos anarmônicos no material e que o efeito tenha relação bastante forte com a concentração de lantânio na rede, uma vez que para altas concentrações e altas temperaturas, como mostra os gráficos a seguir, fica bastante difícil separar estes efeitos devido ao aumento dos alargamentos da linhas dos modos. São fortes as evidências que realmente esses efeitos aconteçam quando das substituições dos íons Pb^{2+} por íons La^{3+} . Defeitos na rede devem ser a causa do aparecimento dessa anomalia no modo $A_1(1TO)$ e sua explicação encontra apoio do modelo anarmônico.

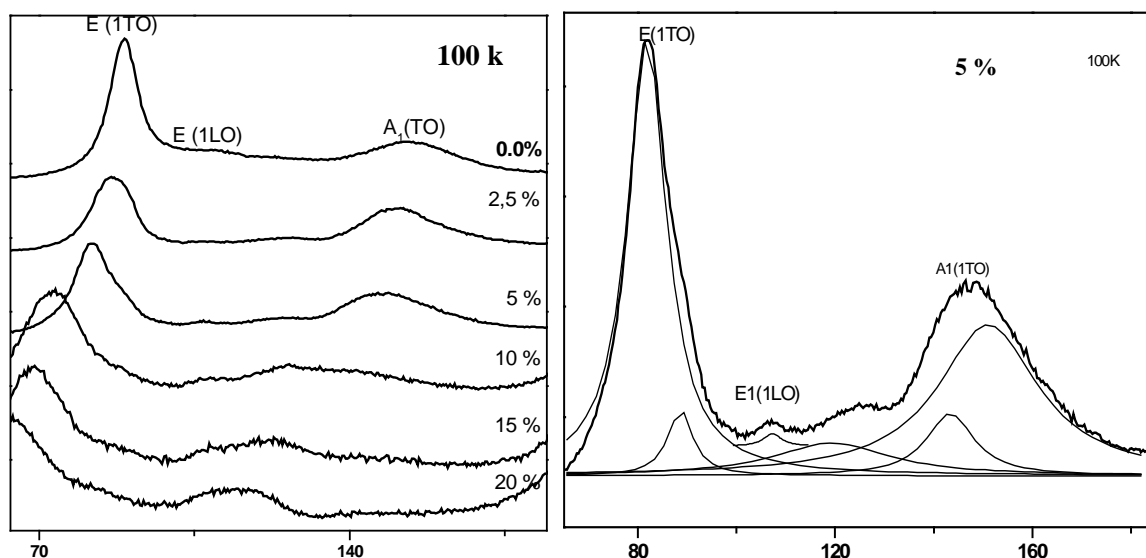


Figura 6.12: $A_1(1TO)$ para PLT a uma temperatura de $100K$. As linhas cinza mostram a decomposição do pico em três lorentzianas.

A evolução do modo $A_1(1TO)$ para temperatura de $100K$ é apresentado na figura 6.12. Este modo apresenta um deslocamento gradual do pico para baixas frequências, com aumento da temperatura e de concentração de La . Na ampliação da região para a amostra com 5% de Lantânio, observa-se que os picos do modo $A_1(1TO)$ apresentam uma diminuição de intensidade ao mesmo tempo um alargamento das linhas e deslocam os picos para baixas frequências. Em primeira instância é possível pensar que estes efeitos seriam quase impossíveis de serem observados à altas temperaturas, devido aos rápidos deslocamentos do modo $A_1(1TO)$. Nesta faixa de temperaturas, apesar do PT puro apresentar a mudança, sua intensidade do pico do modo $A_1(1TO)$ é menor que para

as amostras de 2.5 e 5% de *La*. Porém, para altas concentrações de *La*, os picos deste modo são mais alargados e sua intensidade diminui.

Observa-se também que o aumentado relativo das intensidades para baixas temperaturas ($T \leq 100$ K) nas concentrações de 2.5 e 5% e mostradas nos gráficos anteriores (6.1 e 6.2), as intensidades relativas dos modos $A_1(1TO)$, $E(2TO)$, *silent* e $E(3TO)$ são maiores em comparação ao modo *soft mode*. Porém, para o *PT* puro e para altas concentrações de *La* os efeitos não são observados. A partir destas comparações podemos inferir que, realmente os deslocamentos dos átomos $B(Ti)$ possam ter papel fundamental nas frequências dos fônons transversais óptico, como afirma o pesquisador *Tomeno* (38). Além disso, é possível que os efeitos que estão na origem dos comportamentos anômalos do modo $A_1(1TO)$, à baixas temperaturas, estejam diretamente relacionados àquela possível transição de fase estrutural do *PT* puro, em torno de 150 K, que foi observada e reportada por alguns pesquisadores. Certamente, esta questão merece um estudo mais profundo para ser definitivamente esclarecida a origem desse comportamento anômalo.

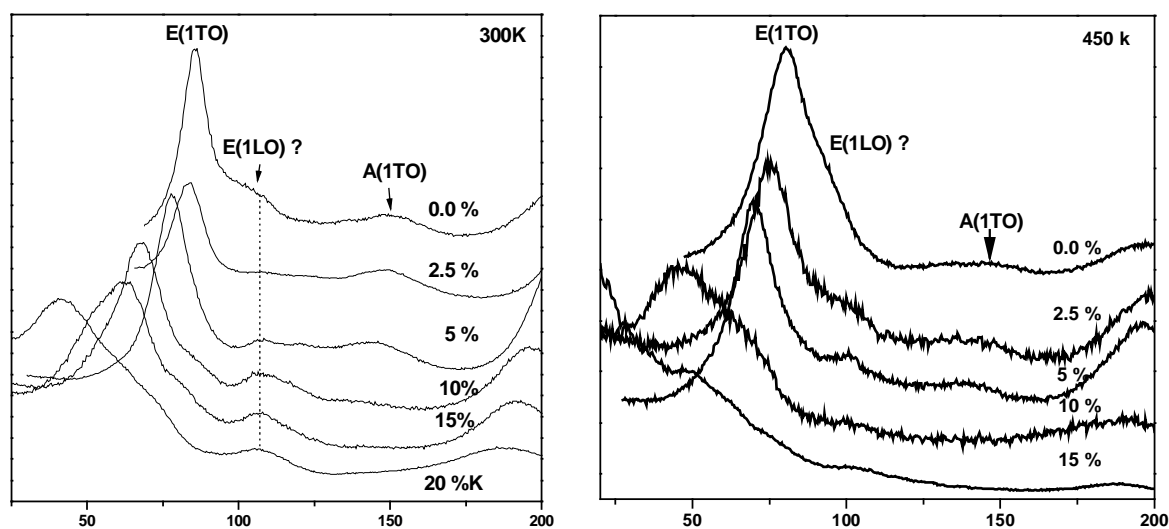


Figura 6.13: $A_1(1TO)$ para *PLT* a temperaturas de 300K e 450K.

O deslocamento gradual do modo $A_1(1TO)$ para os ambos *PLT* à temperatura ambiente e para 450K, é apresentado na figura 6.13. À temperatura ambiente, os modos $A_1(1TO)$ são mais intensos no *PT* puro que em amostras *PLT* com 2.5% e 5% de *La*. Nesta temperatura foi sugerido que o modo que é atribuído como $E(1LO)$ não se desloca com aumento de concentração de *La*. Esta diferença possivelmente possa ser atribuída ao fato de os efeitos induzidos pelos deslocamentos dos cluster BO_6 acontecerem devido as impurezas, uma vez que os fônons ópticos transversais são bastantes sensíveis a este tipo de deformação da rede. Segundo os estudos das amostras *PT* realizadas por Garcia (??),

não deve existir a transição de fase em baixa temperatura ($170K$), portanto, esta questão, precisa de um estudo mais detalhado. O autor admite que tanto os íons de *Pb* como os de *Ti* são deslocados de seus correspondentes planos definidos pelos íons de oxigênio. Este efeito pode ter sido induzido em amostras de *PLT* devido as variações de temperatura. Como verificado nos estudos para altas temperaturas e com polarização para o *PT* puro, um aumento da temperatura deslocava gradualmente o modo $A1(1TO)$.

Neste trabalho, estes deslocamentos anômalos são também observados nas amostras *PLT*. Para $450K$, os dois modos $A1(1TO)$ e $E(1LO)$ devem mostrar um cruzamento e este comportamento fica evidenciado pelo enorme alargamento observado para o pico do *soft mode* nas amostras com 10 e 15% de *La*. Assim, também neste caso faz-se necessário um estudo mais sistemático para esclarecer as origens anômalas dos modos $A1(1TO)$ em amostras *PLT*, no qual também seja discutido o papel da transição de fase estrutural nesta faixa de temperatura.

6.1.4 Efeitos da temperatura na largura à meia altura nos modos Raman das amostras *PLT*

Experimentalmente, o tempo de vida do estado excitado vibracional, pode ser obtido por meio espectroscopia Raman através de medidas do alargamento da linha. Neste caso é necessário admitir contribuições de terceira e/ou quarta ordens nos potenciais cristalinos para as contribuições anarmônicas. Estes fônons têm um tempo de vida finito, que é dado por $\Gamma \cdot \tau \simeq 1$, sendo Γ (*Full width at half maximum FWHM*) a largura medida em energia. O valor de $1cm^{-1}$ corresponde a um tempo de vida, $\tau = 5 ps$. A homogeneidade da linha Raman também é um importante parâmetro físico que reflete o grau de interação anarmônica dos fônons ópticos Raman ativos, cujo decaimento determina o tempo de vida do fônion. A interação anarmônica nos potenciais cristalinos foi introduzido por Gruneisen, com o intuito de interpretar e isolar os efeitos de anarmonicidade associados com a expansão térmica.

A dependência das frequências dos fônons com a temperatura é observada em duas manifestações principalmente : *i*) a interação fônion-fônion, *ii*) a expansão térmica produzida pela contribuição da variação do volume. O efeito da anarmonicidade, induzido pela interação fônion-fônion, é obtido através de processos não-lineares nos quais um fônion no estado *i* é destruído e são criados dois fônions no estado *j*. Ou, ainda, o inverso, nos quais dois fônions no estado *i* são destruídos e um fônion é criado no estado *j*. As frequências dos fônions envolvidos podem ser expandidas como (73):

$$\omega_i(T) = \omega_i(T=0) - \sum_j B_{ij} n_j(T) \quad (6.1)$$

em que, $n_j(T)$ é o número de ocupação de fônons no estado j (j^{sim} modo vibracional) na temperatura T , $n_j(T) = [\exp(\hbar\omega_j/k_B T) - 1]^{-1}$ é a função de ocupação de Bose-Einstein e B_{ij} são os coeficientes de anarmonicidade da expansão das frequências (ω_i) dos fônons até ordem três ou quatro para os modos i, j e k_B é a constante de Boltzmann. Por outro lado, os coeficientes de temperatura e pressão estão relacionados pela expressão:

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_V - \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial\omega}{\partial P}\right)_T. \quad (6.2)$$

Na equação 6.2 precedente, o termo $\left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_V$ representa a contribuição anarmônica devido à interação fônon-fônon enquanto o termo $-\frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial\omega}{\partial P}\right)_T$ representa a contribuição anarmônica devido à expansão térmica, $\beta = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T$ é a compressibilidade ou o inverso do (*Bulk modulus*) módulo volumétrico, $\alpha = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P$ é o coeficiente de expansão térmica volumétrica.

Conforme observado anteriormente, as bandas Raman alargam-se com o aumento da temperatura, o que resulta em redução do tempo de vida do fônon. Um modelo simples e capaz de descrever este alargamento de linha foi proposto na literatura (74), no qual está suposto que o tempo de vida do fônon óptico esteja limitado pelo decaimento em dois fônons acústicos, sendo cada um com a metade da frequência (energia). Assim, os ajustes para *FWHM* em um espectro pode ser escrita como:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \left[1 + \frac{2}{\exp((\hbar\omega_0/2k_B T) - 1)} \right]. \quad (6.3)$$

A equação 6.3 acima é uma aproximação para processos que envolvem decaimento por dois fônons, que permite determinar a dependência com a temperatura da constante de amortecimento devido a termos anarmônicos em um processo que envolva até quatro fônons. Nesta expressão, Γ_0 é a largura da linha para temperatura zero e ω_0 é a posição central da banda para o modo selecionado, \hbar (k_B) constante de Planck (Boltzmann). A generalização da equação 6.3 para um processo envolve quatro fônons toma a forma:

$$\Gamma(T) = A \left[1 + \frac{2}{\exp((\hbar\omega_0/2k_B T) - 1)} \right] + B \left[1 + \frac{3}{\exp(\hbar\omega_0/3k_B T) - 1} + 1 + \frac{3}{(\exp((\hbar\omega_0/3k_B T) - 1))^2} \right]. \quad (6.4)$$

Nesta expressão, que A e B são constantes para baixas temperaturas, mas variam

como T e T^2 , respectivamente, em altas temperaturas (74). Estas aproximações para a dependência da frequência dos modos vibracionais e das constantes de amortecimento com a temperatura, tem sido utilizada por muitos pesquisadores para estudo de efeitos anarmônicos em vários materiais.

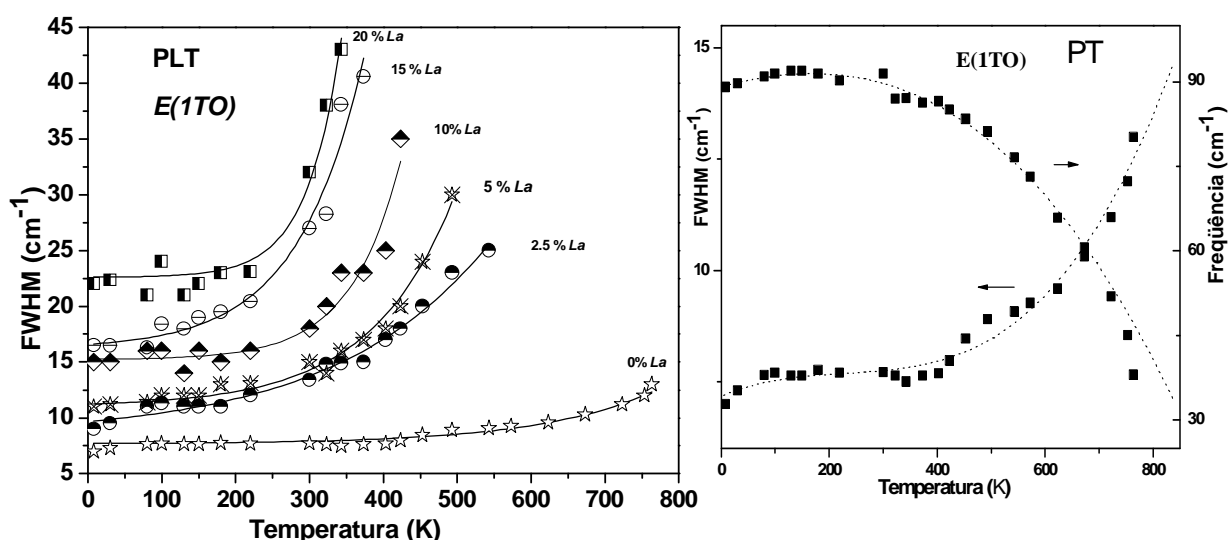


Figura 6.14: Largura meia altura $FWHM$ no PLT, nestes dois casos as linhas cheias e tracejadas são somente um guia de orientação para os olhos.

A figura 6.14 mostra a evolução da largura da linha Raman ($FWHM$) do modo $E(1TO)$, para o PLT para temperaturas entre $10K$ e a temperatura de transição estrutural para cada amostra. Este trabalho apresenta apenas a $FWHM$ para o *soft mode*, por ser o pico mais representativo em uma evolução até a transição de fase. Os ajustes para estes parâmetros foram realizados para todos os modos Raman das amostras PLT . No lado esquerdo, estão apresentadas as $FWHM$ do *soft mode* para as várias concentrações de lantânio e suas variações com a temperatura. No lado direito está a variação de $FWHM$ versus temperatura \Leftrightarrow frequência, do modo PT puro. É possível verificar que a largura $FWHM$ aumenta com a concentração de lantânio. Esse efeito é atribuído ao aumento da desordem na rede pela concentração de La^{3+} , o que aumenta a interação fônon-fônon.

O deslocamento do *soft mode* $E(1TO)$ é causado pela anarmonicidade no potencial interatômico no qual as interações anarmônicas que levam as frequências dos fônons a valores diferentes dos harmônicos causando o amortecimento destes fônons, provocam um decréscimo da tetragonalidade. Para descrever os termos que apresentam as contribuições anarmônicas à energia de um cristal basta adicionar os termos cúbicos e quárticos à energia calculada segundo a aproximação harmônica. Nesta aproximação - na qual o

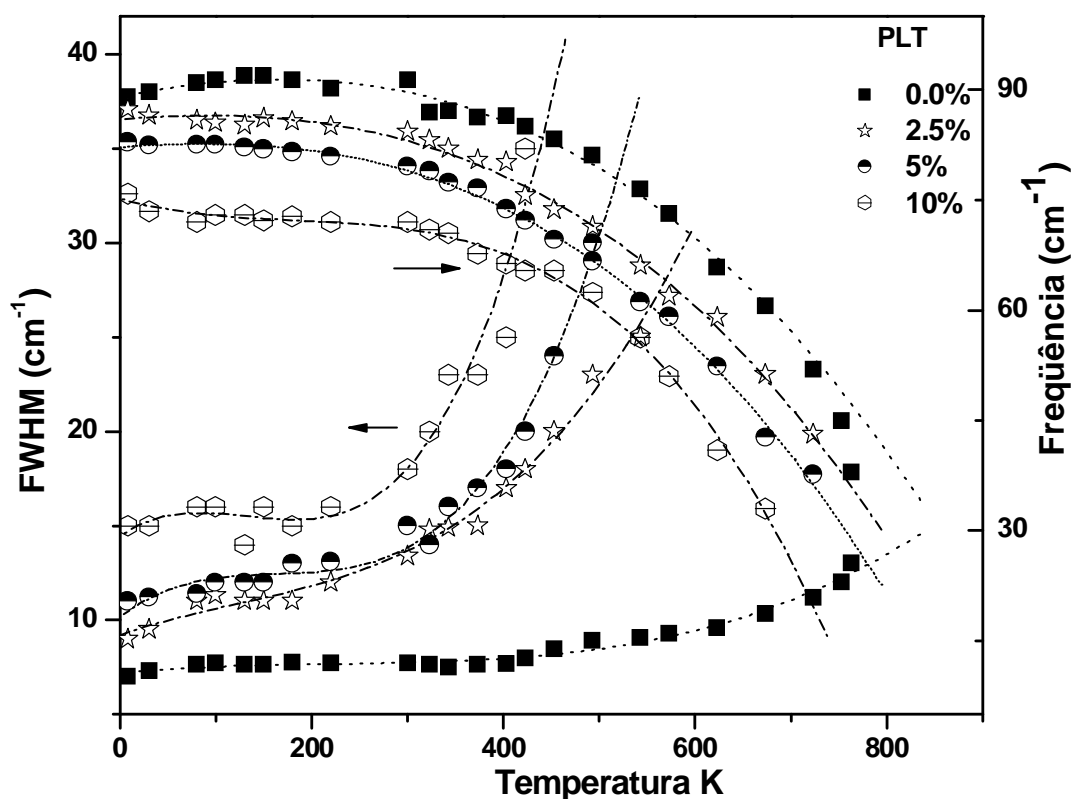


Figura 6.15: *FWHM* e frequência do modo *E(1TO)* versus temperatura de 0 até 10 % de *La*, as linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.

desacoplamento permite obter um autovalor de energia e um tempo de vida bem definido, o tempo de vida é inversamente proporcional à largura da linha Raman. Incluída a anarmonicidade na energia do potencial cristalino, as auto-freqüências e o alargamento da linha dos modos vibracionais variam com a temperatura. Assim, essas mudanças nos modos vibracionais com a temperatura são resultado da variação da expansão térmica e da interação fônon- fônon (efeitos anarmônicos).

A figura 6.15 mostra a evolução das freqüências Raman, com a temperatura, do fônon *E(1TO)* do *PLT* até 10% de *La*, assim como da largura de linha para as mesmas concentrações. Observa-se que o aumento da concentração de La^{3+} induz um aumento da largura da linha, assim como deslocamento para baixas freqüências do modo. Estas modificações fazem com que as amostras apresentem uma menor temperatura de transição de fase estrutural com o aumento da concentração de *La*. Nesta figura pode-se notar facilmente que, de forma geral, o aumento da temperatura produz diminuição nas freqüências dos modos normais. Este mesmo comportamento é também observado para a grande maioria dos outros modos de vibracionais; este efeito é atribuído às contribuições anarmônicas

associadas a interação fônon-fônon e da expansão térmica.

$PLT \Rightarrow$	0.0%		2.5%		5%	
$Modo \downarrow$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{K}\right)$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{K}\right)$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{K}\right)$
$E(1TO)$	99	-0.040	96.3	-0.055	89.4	-0.064
$E(1LO)$	116	-0.038	116.6	-0.026	114.5	-0.033
$A_1(1TO)$	156.8	-0.033	163.4	-0.56	152.4	-0.032
$E(2TO)$	225.7	-0.042	234.7	-0.078	220	-0.051
<i>Silent</i>	297.8	-0.023	297	-0.035	290	-0.018
$A_1(2TO)$	356	-0.049	370.	-0.099	355.8	-0.079
$E(2LO)+$	449.9	-0.016	457.9	-0.043	447	-0.003
$E(3TO)$	510.3	-0.021	522.6	-0.056	522.6	-0.063
$A_1(3TO)$	652.6	-0.12	638.2	-0.020	611	-0.12
$E(3LO)+$	753	-0.048	676.8	-0.19	749	-0.056

Tabela 6.1: Valores calculados de $(\partial\omega/\partial T)_P$ através de ajuste linear, para todos os modos Raman ativos com a concentração de Lantânio

$PLT \Rightarrow$	10%		15%		20%	
$Modo \downarrow$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{K}\right)$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{K}\right)$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{K}\right)$
$E(1TO)$	89	-0.087	82	-0.089	76.6	-0.09
$E(1LO)$	113	-0.029	89.5	-0.036	91	-0.072
$A_1(1TO)$	131	-0.041	128.9	-0.06	121.6	-0.046
$E(2TO)$	217.5	-0.077	206	-0.045	199	-0.037
<i>Silent</i>	292.3	-0.037	286	-0.017	289.8	-0.068
$A_1(2TO)$	346	-0.1	330	-0.062	319.6	-0.098
$E(2LO)+$	460	-0.041	446	0.013	451	0.008
$E(3TO)$	522	-0.042	522.7	-0.026	523	-0.013
$A_1(3TO)$	600.6	-0.11	617.3	-0.11	601.3	-0.11
$E(3LO)+$	738	-0.046	734.4	-0.018	735	-0.046

Tabela 6.2: Valores calculados de $(\partial\omega/\partial T)_P$ através de ajuste linear, para todos os modos Raman ativos com a concentração de Lantânio

Todos os modos dos espectros Raman foram identificados e devidamente ajustados com um programa comercial de ajuste e uma função tipo lorentziana (ver figura 6.9). Neste processo de ajustes, usando as posições centrais obtidas dos espectros, foram feitos gráficos das frequências em função da temperatura. Um ajuste linear para $T > 100K$ permitiu a obtenção dos coeficientes $(\frac{\partial\omega}{\partial T})_P$, que estão apresentados nas tabela 6.1 e tabela 6.2.

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 6.16, mostra um diagrama de fase em três dimensões até próximo

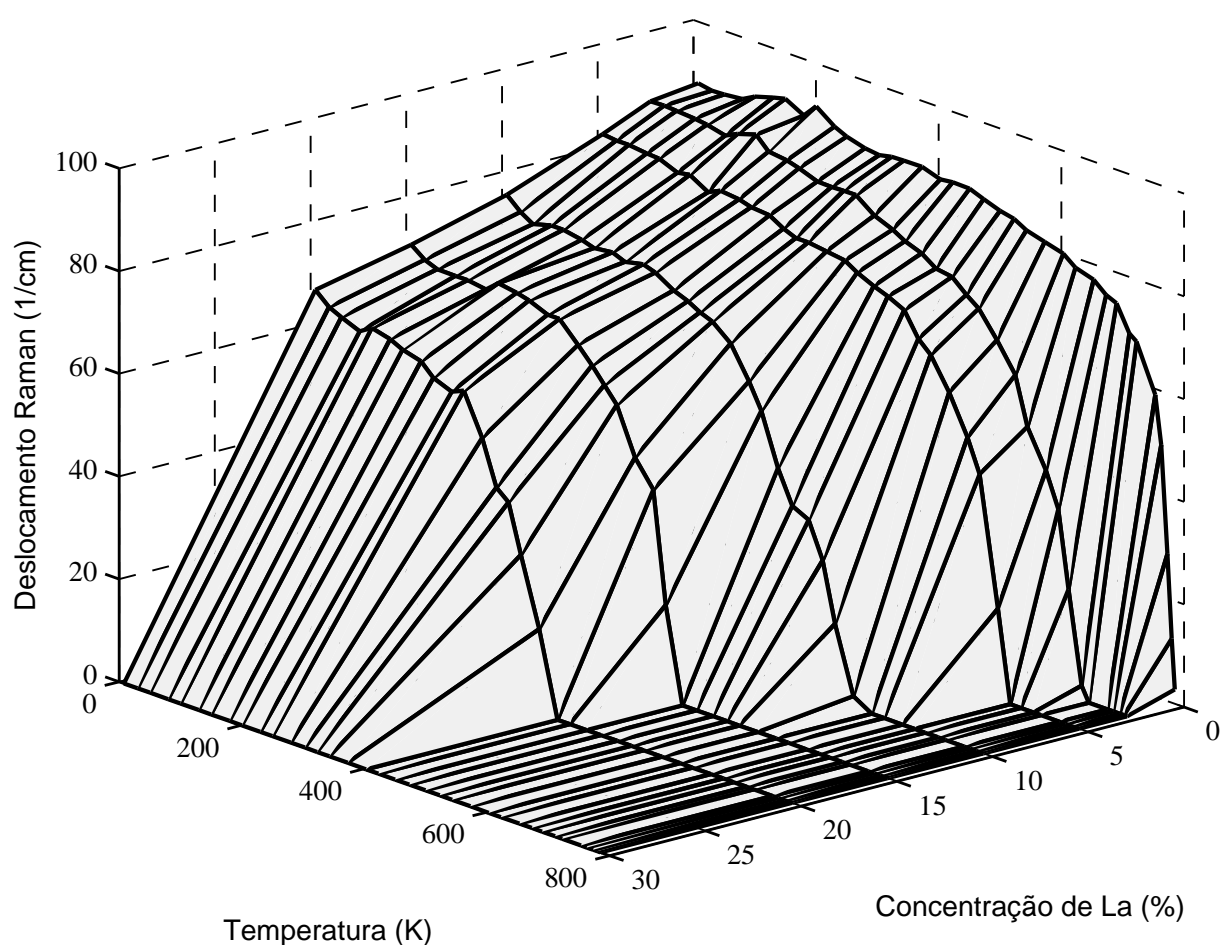


Figura 6.16: Diagrama de fase tridimensional para o PLT $\omega - T - x$

dos pontos críticos de três variáveis. Neste diagrama $3D$ aparece uma relação direta entre frequência (ω) do modo $E(1TO)$, temperatura (T) e concentração (x). Este diagrama $\omega - T - x$, define a superfície tridimensional na qual ocorre mudança de fase ferroelétrica \Leftrightarrow paraelétrica. Para qualquer outra concentração de PLT dentro da fase ferroelétrica normal (isto é, para $x < 20\% La$) os dados podem ser encontrados através deste diagrama $3D$. As temperaturas necessárias para ocorrer esta transição de fase decrescem com o aumento de concentração de Lantânio. Como discutido no capítulo anterior, o aumento de concentração de lantânio leva a diminuição da distorção tetragonal e, por conseqüência, da temperatura de Curie (T_c), e estas modificações alteram as propriedades dielétricas das amostras deste tipo de material. Aqui podemos obter tanto a temperatura crítica (T_c) para transição de fase estrutura tetragonal \Leftrightarrow cúbica, como as frequências para as diferentes temperaturas e, para os diferentes valores (amostras PLT) da concentração de lantânio. Dessa forma para qualquer concentração de La entre 0 e 20 %, as variáveis mencionadas podem ser obtidas do diagrama.

7 *Resultados experimentais de espectroscopia Raman: efeitos de pressão hidrostática*

Técnicas de caracterização estrutural, ótica, elétrica usando altas pressões têm sido usadas nos diferentes campos da Física, Química, Ciência dos Materiais e, com particular importância, em Física do Estado Sólido. A viabilidade do método foi demonstrado a partir do uso de gaxetas¹ (ou juntas) e com a possibilidade de calibração da pressão através da luminescência de rubi dentro da célula. A aplicação das pressões é feita com uma célula de diamante (DAC), cujos componentes básicos podem ser vistos na figura 7.1. A amostra a ser estudada localiza-se no orifício da gaxeta entre as faces opostas de dois diamantes. O diamante também exibe propriedades ópticas adequadas por ser transparente no comprimento de onda da radiação visível, desde infravermelho até ultravioleta (7, 75, 76). A introdução da gaxeta dentro da célula de diamante foi o passo mais importante na história do desenvolvimento desta técnica. A gaxeta contém o meio fluido de transferência de pressão hidrostática que encontra-se comprimida entre as duas faces dos diamantes; a gaxeta é preparada com uma perfuração menor que o diâmetro dos prismas, podendo ter até $200 \mu\text{m}$ de diâmetro. Desta forma, a amostra estudada e a referência de rubi são colocadas no orifício da gaxeta; o fluido colocado e a seguir é fechando rapidamente o orifício com o outro diamante. Para a calibração da pressão usa-se a fluorescência do rubi, as denominadas linhas *R1* e *R2*. A amostra do rubi tem que ter dimensão muito menor que a da amostra em estudo, devido à intensidade da luminescência de suas linhas.

A primeira demonstração de que a célula DAC podia ser usada para estudos de amostras sob altas pressões usando difração de raios-x foi reportada em 1959. Este experimento revolucionou os estudos de materiais sob altas pressões pelo fato de o dispositivo permitir a observação de transição de fase estrutural no material analisado (76, 77). Em

¹Entende-se por gaxeta uma pequena lamina metálica (que quando furada tem a função de confinar as amostras do experimento e garantir a hidrostaticidade da distribuição da pressão).

seguida ocorreram várias melhorias técnicas das células de pressão. Historicamente, este equipamento foi concebido na Universidade de Mariland, EUA para uso em espectroscopia no infravermelho e medidas de absorção óptica. Nos primeiros trabalhos, reportados em 1968, foi usado espalhamento Raman e o feixe transmitido foi detectado sem desvio (forward scattering ou 0°), sem obter sucesso nos resultados (77). Em 1973 foi possível obter um primeiro espectro Raman com resultados significativos no estudo do Si em função da pressão, pelo o método de retroespalhamento (180°). Assim esta técnica abriu novas possibilidades para a investigação dos efeitos de deformação mecânica nas propriedades ópticas. Entre 1978-1980 foi reportado o deslocamento devido à mudança de energia do gap com a pressão em CuCl e GaAs, entre outros sistemas cristalinos, usando luminescência (7, 75–77). As energias ressoantes nos espectros de luminescência mostram claramente as mudanças produzidas no *gap* de energia com a variação de pressão, resultados estes consistentes com os obtidos por medidas de absorção óptica.

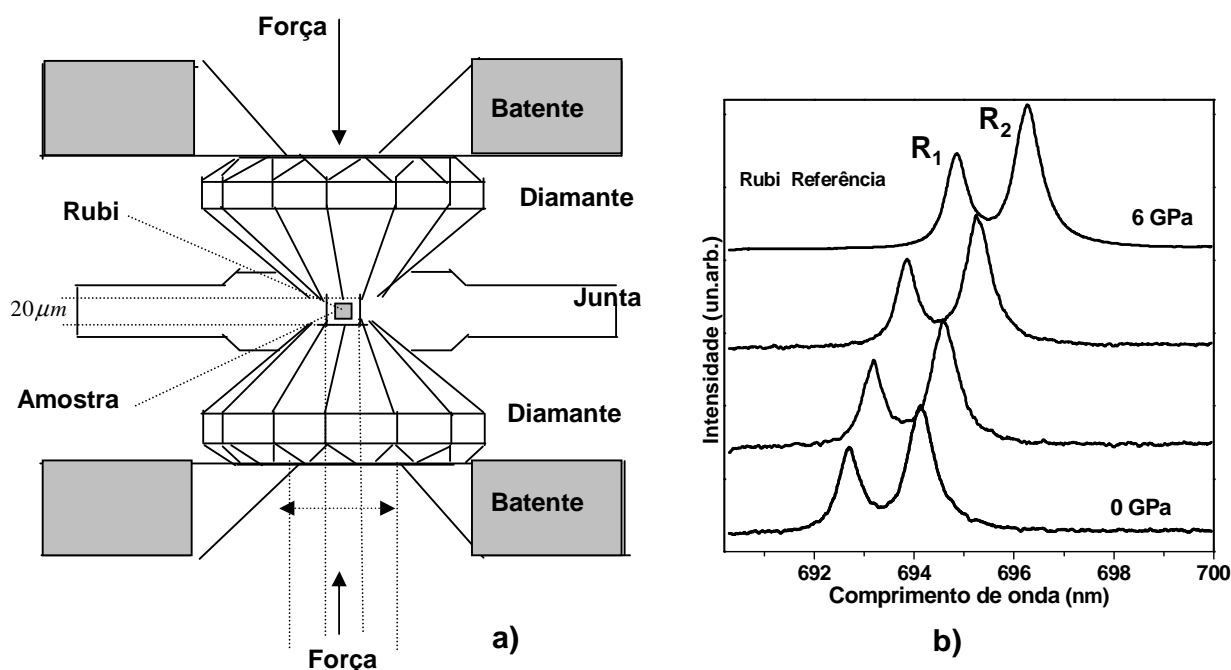


Figura 7.1: a) Partes da célula de diamante e b) espectros de referência do rubi

O princípio básico de funcionamento de uma célula de diamante está baseado no fato de que uma força aplicada em uma pequena área da amostra produzirá como resultado, altas pressões sobre ela. Nestas células, a pressão é aplicada hidrostaticamente através de um fluido que preenche toda a região do buraco da gaxeta. O valor limite da pressão aplicado sobre uma amostra é determinado pela dureza do diamante, pela resistência da gaxeta à pressão aplicada e pelo líquido transmissor usado (78). Cada vez mais, os valores limites de pressão atingidos em laboratório têm sido ampliados, abrindo espaços para

novas investigações. Sob condições extremas de pressão, um material pode apresentar propriedades físicas completamente diferentes daquelas observadas à pressão ambiente. Um exemplo clássico é a transição do hidrogênio (H_2), que se solidifica a altas pressões. Nestas condições, H_2 é um isolante elétrico com um “gap” da ordem de 15 eV(79, 80). Nos estudos com uso de altas pressões, a espectroscopia Raman tem desempenhado um papel de destaque. Os trabalhos mais comuns são realizados em temperatura ambiente. Outros estudos podem variar a temperatura e, para isto, requerem células especiais. Entre suas aplicações sobre propriedades dos materiais sob pressão estão as caracterizações de transições de fase estruturais induzidas por pressão e/ou temperatura e o estudo dos efeitos anarmônicos no espectro de fônons.

Para realizar uma deformação é preciso forças exteriores de duas classes aplicadas em um corpo: (i) Algumas são as chamadas forças que atuam distribuídas em superfícies, como a pressão hidrostática e uniaxial, ii) Outras são forças distribuídas no volume, do tipo gravitacional, cujo efeito total aparece no centro de massa. De forma geral, sabe-se que, para as forças da primeira classe, o valor F/A é denominado de tensão (*stress* medido em *GPa*) é representado pela letra σ . Assim, define-se módulo de elasticidade ou módulo de Young (Y) do material pela relação, $Y \Delta L/L_0 = F/A$, em que $\Delta L/L_0$ denomina-se de deformação elástica (*strain*) geralmente indicado pela letra ϵ . Logo, para deformações elásticas e lineares, temos $\sigma = Y \epsilon$, o rigoroso tratamento deste efeito é representado por uma relação tensorial entre *strain* e *stress*. Nas pressões uniaxiais, como nas endentações, geralmente ocorrem deformações que atingem a região denominada plástica. Sob pressões hidrostáticas, o material comporta-se elásticamente; quando é retirada a força aplicada, ele retorna a sua estrutura ou forma original, mas isto nem sempre ocorre para todos os materiais. No caso das pressões aplicadas nas amostras de *PLT* ele se comporta de forma elástica, em que foi possível medir a pressão sobre a amostra, comprimindo e descomprimindo a amostra.

7.1 Parâmetro de Grüneisen

A variação da frequência dos fônons em função da temperatura fornece informações sobre a anarmonicidade do potencial cristalino que gera os modos de vibrações. Por outro lado, a variação da frequência dos fônons com a pressão fornece informações sobre as propriedades elásticas do material. A aplicação de pressão externa sobre a rede cristalina, por meio da compressão do volume, produz mudanças na frequência dos fônons, pois essa compressão diminui as distâncias interatômicas do material. O parâmetro de Grüneisen

no estudo de fônons (ω_i), é determinado por:

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} = \frac{1}{\beta \omega_i} \left[\frac{\partial \omega_i}{\partial P} \right]_T, \quad (7.1)$$

em que, ω_i é a frequência do fônon, β é a compressibilidade isotérmica, V é o volume do cristal e P é a pressão aplicada.

O parâmetro de Grüneisen combina a expansão térmica com outras constantes termodinâmicas do material, e fornece uma descrição aproximada da dependência entre a expansão térmica e a temperatura de uma amostra.

Se o coeficiente da pressão é linear e as frequências dos modos vibracionais forem conhecidas (81), então a pressão hidrostática que determina as componentes diagonais do tensor tensão (*stress*) são iguais: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma$. Então, o deslocamento, $\Delta \omega_i$, da frequência dos modos vibracionais ω_i assim como o coeficiente linear da pressão $(\frac{\partial \omega}{\partial P})_P$, podem ser relacionados da seguinte forma:

$$\Delta \omega_i = \left(\frac{\partial \omega}{\partial P} \right)_T \sigma. \quad (7.2)$$

Portanto, para calcularmos o parâmetro de Grüneisen do modo $E1(TO)$, relacionado ao coeficiente linear de pressão, tem-se:

$$\gamma = \frac{B}{\omega_0} \left[\frac{\partial \omega_0}{\partial P} \right]_T, \quad (7.3)$$

em que B é o módulo volumétrico isotérmico (*bulk modulus*) definido como: $B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$. Para o $PbTiO_3$, o seu valor é $B = 85.7 \text{ GPa}$ (39), e ω_0 a frequência pode ser de qualquer modo por exemplo $E1(TO)$, em amostras livre de deformação (*strain*).

Fica claro que o parâmetro de Grüneisen dá uma descrição aproximada de como varia a expansão térmica com a temperatura da amostra, uma vez que, o módulo volumétrico isotérmico depende da temperatura, enquanto o coeficiente de expansão térmica volumétrica depende da pressão.

7.2 Os espectros micro-Raman em amostras submetidas a pressão

A proposta do presente trabalho é, também, conhecer os efeitos de pressão hidrostática em estruturas perovskitas, para poder ser determinada a evolução estrutural do composto, submetido a pressão. Neste trabalho foi usada como fluido transmissor de pressão, uma mistura de etanol-metanol na proporção 1 : 4, para uma pressão hidrostática à temperatura ambiente. A pressão hidrostática foi medida usando-se como linha de calibração a fluorescência da linha intensa e dupla do rubi. Para excitação, foi utilizada a linha de 514.5 nm, como mencionado no Capítulo 2, e uma objetiva de 50x. O diâmetro do furo da gaxeta foi de 120 μm . Em uma primeira tentativa foram usadas gaxetas de 200 μm , as quais foram descartadas porque elas rachavam, rapidamente quando em pressões muito baixas (sem conseguir subir as pressões, $\sim 2.5(GPa)$ no máximo). A relação entre a pressão (P) aplicada (82) e o deslocamento ($\Delta\lambda$) Raman é dada por:

$$P(GPa) = 380.8 \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^5 - 1 \right] \quad (7.4)$$

Em que $R_0 = \lambda_l - \lambda_r$, sendo λ_l a linha do laser de excitação (cm^{-1}), λ_r é a posição da linha do rubi a pressão ambiente (cm^{-1}) (R_0), e R a posição da linha do rubi em cm^{-1} a pressão P (R_2).

É bem conhecido que a transição de fase, tetragonal-cúbica observada no PT puro, é de primeira ordem quando induzida por variação de temperatura ao passo que é de segunda ordem quando induzida por pressão hidrostática (83). Na seqüência, foi estudado o comportamento estrutural de amostras de compostos PLT , submetidas a altas pressões, com o intuito de compreender como se comporta essa estrutura quando submetida a modificações induzidas por compressões hidrostáticas. Estas compressões, primeiramente, produzem um aumento na densidade do material comprimido devido a diminuição das distâncias inter-atômicas e, em segundo lugar, produzem modificações no nível de empacotamento dos compostos proporcionando, assim, a possibilidade de 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 \Leftrightarrow paraelétrica em amostras de cerâmica PLT . Os resultados apresentados neste trabalho apontam que espectroscopia Raman é uma técnica extremamente útil na caracterização destes materiais cerâmicos.

Trabalhos encontrados na literatura têm predito algumas transições de fase para o PT puro. *Wu* (83) em seu trabalho por simulação computacional, a uma temperatura de 0 K, sob pressão observou uma seqüência na transição de fase, a qual passa de tetragonal para monoclínica (9.5 GPa) -monoclínico para romboedral (11 GPa) e de romboedral para cúbico (22 GPa). Um outro trabalho do PT, *Cohen* (84), foi realizado experimentalmente a uma temperatura de 10 K sob pressão. O estudo foi realizado por difração de raio-x e Raman. Neste trabalho, as fases de $PbTiO_3$ puro devido à pressão aplicada em baixas temperaturas, podem ser assim, resumidas: uma transição de fase contínua, de tetragonal para romboedral, que é intermediada por uma fase simétrica monoclínica. Esta fase intermediária é responsável pelas altas propriedades eletromecânicas do composto. Nesta região associada a esta fase, a simetria da rede permite uma rotação da polarização no material. Fases monoclínicas são usuais em materiais complexos e desenvolvidos com o intuito de atingir altas propriedades piezelétricas. Por exemplo, materiais a base de PMN_PT freqüentemente são usados em aparelhos de ultrassom porém, devido a seu complexo processo de preparação, são materiais caros por seus altos custos de processamento. Assim, o PT puro é um candidato promissor para aplicações tecnológicas que exploram as propriedades mecânicas e piezoelétricas, presentes na fase monoclínica, gerada pela pressão hidrostática.

Assim, experimentalmente e a 10K, *Cohen* e colaboradores observaram a transição de fase tetragonal para a fase monoclínica, a uma pressão de 10GPa. Quando eles aplicaram polarização ao longo de $[x0z]$ obtiveram a fase de grupo espacial Pm . Para uma polarização incidente ao longo de $[xxz]$ e pressões em torno de 15 GPa, foram obtidas, uma fase monoclínica do grupo espacial Cm . Quando foi aumentada a pressão para 20 GPa obtiveram uma fase romboedral instável, que poderia passar da fase romboedral $R3m$ para a fase romboedral $R3c$. Alguns autores consideram esta fase em baixas temperaturas como sendo pseudo cúbica. Na fase romboedral existe uma rotação do octaedro TiO_6 , enquanto na fase monoclínica a rotação é do octaedro de oxigênio.

Como mencionado nos capítulos anteriores, o PT tem sido usado como um ferroelétrico clássico por suas transições estruturais, de tetragonal-ferroelétrico para cúbica-paraelétrico, que ocorre a temperatura $T = 766K$ a pressão ambiente. Vários estudos com uso de espectroscopia Raman demonstraram que $PbTiO_3$, à temperatura ambiente (300K) sofre uma transição de fase estrutural devido a aplicação de pressão em $P \simeq 12GPa$. No entanto, este assunto, para o PT sobre pressão, ainda está em aberto e no caso do PLT não há informação na literatura do estudo estrutural com pressão hidrostática aplicada.

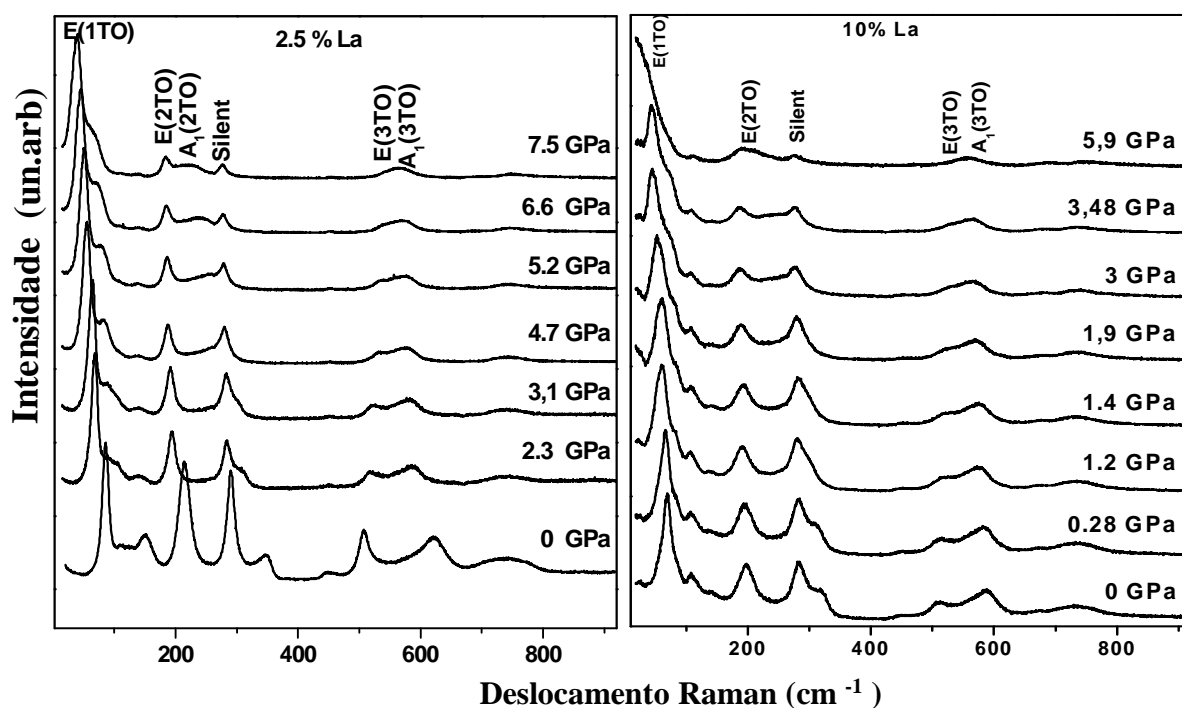


Figura 7.2: Espectros micro Raman das amostras 2.5 e 10 % de La, exemplo do comportamento de PLT sobre pressão hidrostática.

As figuras 7.2 servem de base para ilustrar os diferentes comportamentos exibidos por amostras de cerâmica *PLT* sob pressão hidrostática. Vários são os parâmetros a serem considerados para a análise dos processos envolvidos; entre eles a diminuição no volume, deformações produzidas tanto nas posições quanto nas distâncias entre íons, tensão e, talvez como consequência, uma transição de fase estrutural no material. Muitas dessas mudanças podem levar a modificação das propriedades físicas do sistema em estudo. Através dos espectros da figura 7.2 têm-se uma amostra dos diferentes espectros micro-Raman que foram medidos nas amostras de *PLT*, todos eles em temperatura ambiente para amostras com concentração 2.5 e 10% de *La*. Nos dois casos, chama a atenção as modificações induzidas por pressão nos modos $E(3TO)$ (520 cm^{-1}) e $A_1(2TO)$ (345 cm^{-1}), que se deslocam mais rapidamente em comparação aos outros modos. Note que o modo $E(3TO)$ desloca para frequências mais altas (*blue shift*) enquanto o modo $A_1(2TO)$ desloca-se para frequências menores (*red shift*). Além disso, este último modo chega, inclusive, a cruzar com o modo *silent* (289 cm^{-1}). A medida que a pressão hidrostática nas amostras é aumentada, observa-se que os modos $E(3TO)$ e $A_1(3TO)$ se sobrepõem, assim como existe superposição para os modos $A_1(2TO)$ e $E(2TO)$, e para $A_1(1TO)$ e $E(1TO)$. Estes efeitos dificultam sobremaneira uma melhor definição para ajustar os espectros tomados a pressões elevadas.

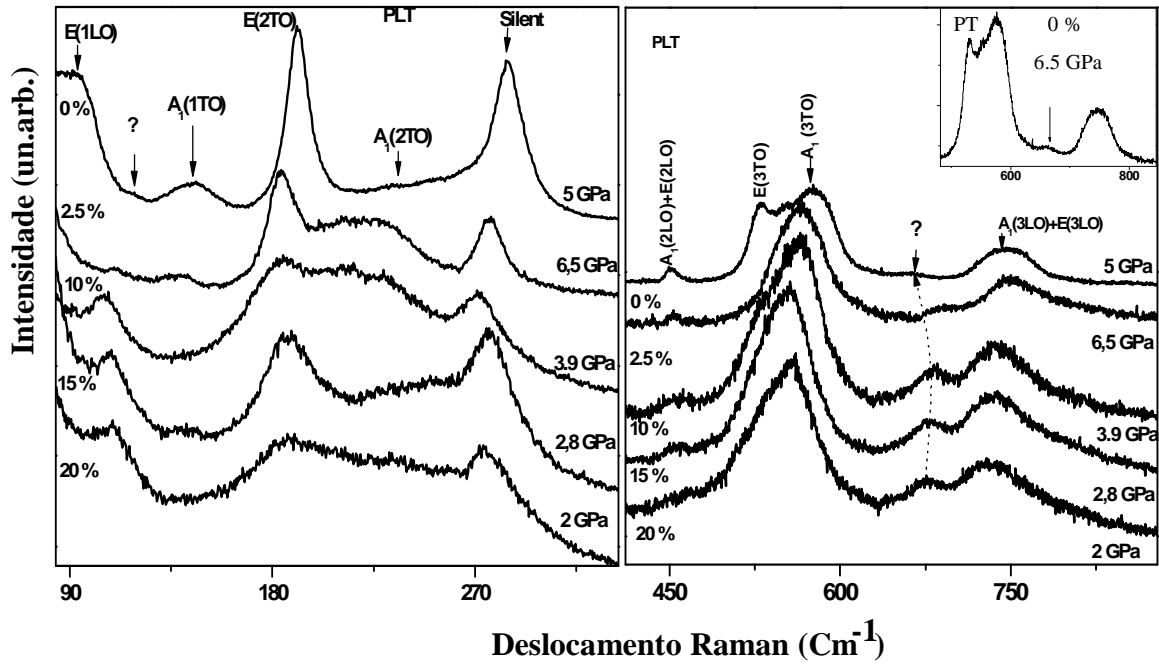


Figura 7.3: Espectros micro Raman das amostras PLT em regiões ampliadas, para uma melhor observação.

O comportamento do modo vibracional $E(1TO)$, também denominado *soft mode*, mostra uma tendência de deslocamento gradual para baixas frequências devido ao aumento da pressão hidrostática, semelhante a aumentar a temperatura. Este efeito indica a existência de uma transição de fase estrutural que, para amostras de *PLT*, esteja associada à mudança da simetria tetragonal-ferroelétrica para cúbica-paraelétrica, quando o *soft mode* tende para valores de zero na frequência. Comparando os comportamentos dos modos Raman-ativos quando submetidos a variações de pressão com aqueles exibidos com variações de temperatura, apresentados no capítulo anterior, observa-se que uma das diferenças é o fato de quase todos os modos se deslocarem para baixas frequências ou permanecerem quase inalterados - com o aumento de temperatura. Outra grande diferença é verificada no comportamento do modo anômalo, em aproximadamente 667 cm^{-1} , ele existe a baixas temperaturas ($T < T_{\text{ambiente}}$) porém quando ela aumenta e diminui a concentração. Entretanto, este modo não desaparece com o aumento da pressão, ao contrario é mais proeminente e apresenta sempre os maiores valores de intensidade para um aumento de concentração de *La* nas amostras (como antes aconteceu com baixa temperatura).

Pode ser observado no painel esquerdo da figura 7.3, que mostra uma ampliação da região em que o modo $A_1(2TO)$ cruza o modo *silent*, nas diferentes amostras de *PLT*, quando submetidas a diferentes pressões hidrostáticas. À medida que aumenta a con-

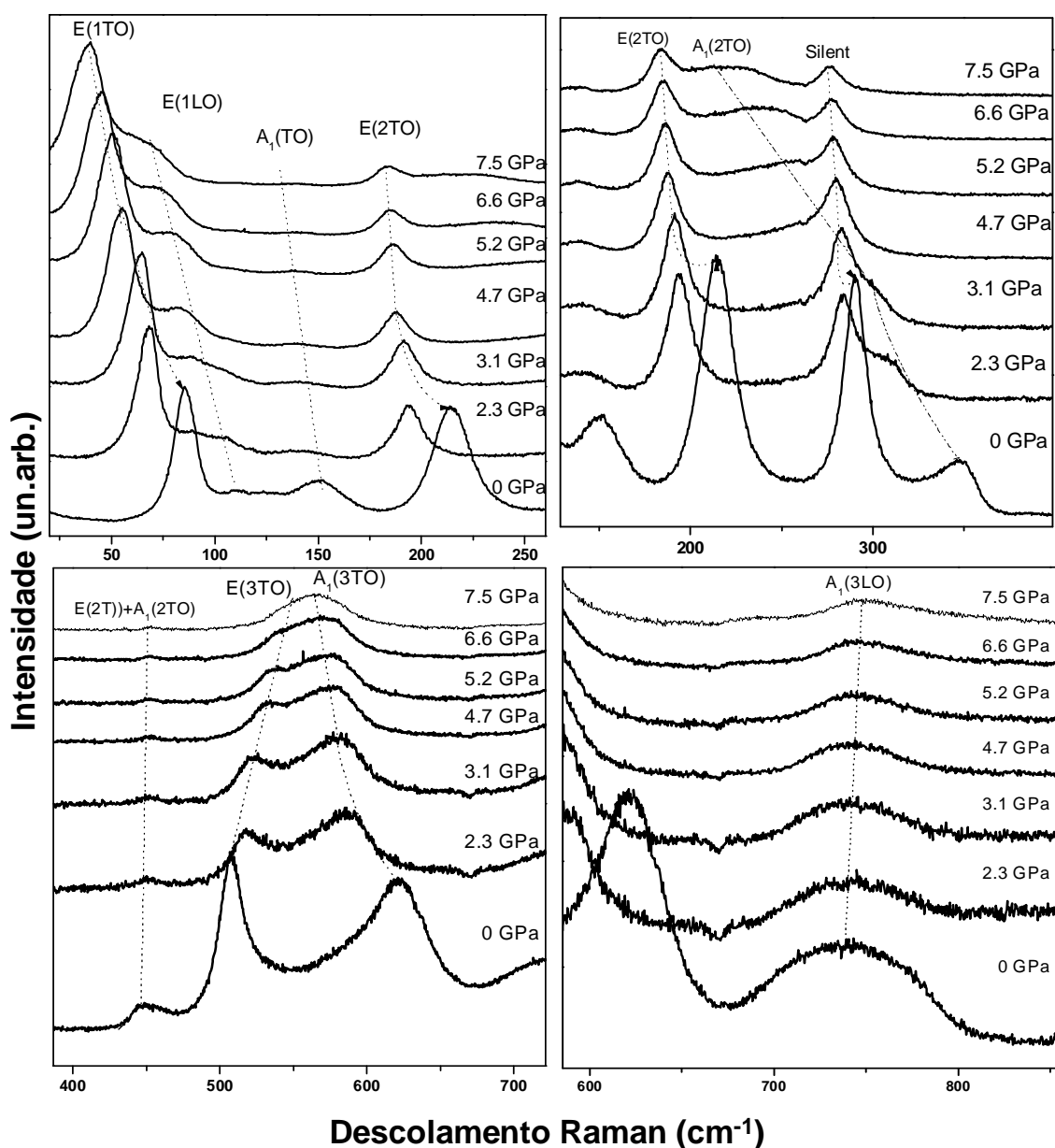


Figura 7.4: Evolução das frequências dos modos Raman ativos do PLT (2.5 % La) em função da pressão hidrostática aplicada. As linhas tracejadas referem-se aos comportamentos dos deslocamentos dos modos com a pressão.

centração de *La* e a pressão hidrostática, observa-se um aumento da largura de linha dos modos e, também, uma região de superposição. A frequência vibracional do modo $A_1(1TO)$ desloca-se suavemente para menores valores com o aumento da concentração de *La* e com a pressão aplicada. Também é observado que entre os modos $A_1(TO)$ e $E(1LO)$ aparece outro pico bastante intenso para baixas concentrações e altas pressões. Além disso, o modo *silent* permanece praticamente inalterado com diferentes pressões.

No painel direito da figura 7.3 nota-se, outra ampliação para a região dos modos ($2LO$), $E(3TO)$, $A_1(3TO)$, $E(2LO) + A_1(2LO)$ e $E(3LO) + A_1(3LO)$. O modo ($2LO$) praticamente não sofre qualquer alteração com o aumento da concentração e/ou da pressão aplicada. Entretanto, os modos $E(3TO)$ e $A_1(3TO)$ se aproximam e superpõem com o aumento da pressão aplicada nos compostos *PLT*. Observa-se também um outro efeito interessante neste gráfico; com o aumento da pressão, aquele mesmo modo que praticamente desaparecia com o aumento da temperatura, assim, reaparece na medida em que se aumenta a pressão e também a concentração de *La*. O efeito é mais forte com aumento de concentração. Neste caso, este modo também é visível mesmo para o *PT* puro ($x = 0$), o que não aconteceu apenas com aumento de temperatura. Em uma primeira análise poder-se-ia pensar que este pico se tratasse de uma separação dos modos $E(3LO) + A_1(3LO)$. Maior rigor é necessário na análise da origem deste pico.

Na figura 7.4 pode ser observado o comportamento dos modos Raman-ativos com aplicação de pressão hidrostática na amostra *PLT* contendo 2.5 % de *La*. Observa-se que a diferença do comportamento induzido por temperatura apresentado no capítulo anterior, nesta situação os modos desloca-se também, mas seu alargamento é alterado. O alargamento do pico é menor com aumento de pressão do que com aumento de temperatura; fato que indica um tempo de vida maior para estes modos. Os modos destas amostras *PLT* que permanecem praticamente inalterados ou que têm deslocamentos pequenos para baixas frequências com aumento da pressão são: $E(1LO)$, $A_1(TO)$, $E(2TO)$, *silent* e $E(2TO) + A_1(2TO)$. O *soft mode* desloca gradualmente para baixas frequências e sofre um pequeno alargamento de linha. Finalmente, o modo $A_1(2TO)$ desloca para baixas frequências, enquanto os modos $E(3TO)$ e $A_1(3LO)$ deslocam para altas frequências; de essa forma este último varia mais suavemente em comparação com o anterior.

A Figura 7.5 apresenta a posição dos picos do espectro Raman como função da pressão hidrostática que determina as frequências dos fônons Raman-ativos na amostra de *PLT* com 10% *La*. Estas frequências foram obtidas por meio de um programa de ajuste comercial. Como é bem conhecido, as forças interatômicas apresentam mudanças devido à diminuição do volume e outras propriedades físicas que geram efeitos anarmônicos, por pressão. Efeitos anarmônicos produzem mudanças nas constantes de força com a variação da pressão aplicada e, por consequência, causam variação nas frequências dos fônons. À medida que a pressão aumenta, a densidade de empacotamento do material aumento, também. Possivelmente, este efeito fez com que as frequências de vibração do modo $A_1(2TO)$ fossem deslocadas para baixas frequências, enquanto as do modo $E(3TO)$ foram deslocadas para altas frequências. Todos os modos Raman-ativos sobre pressão aplicada

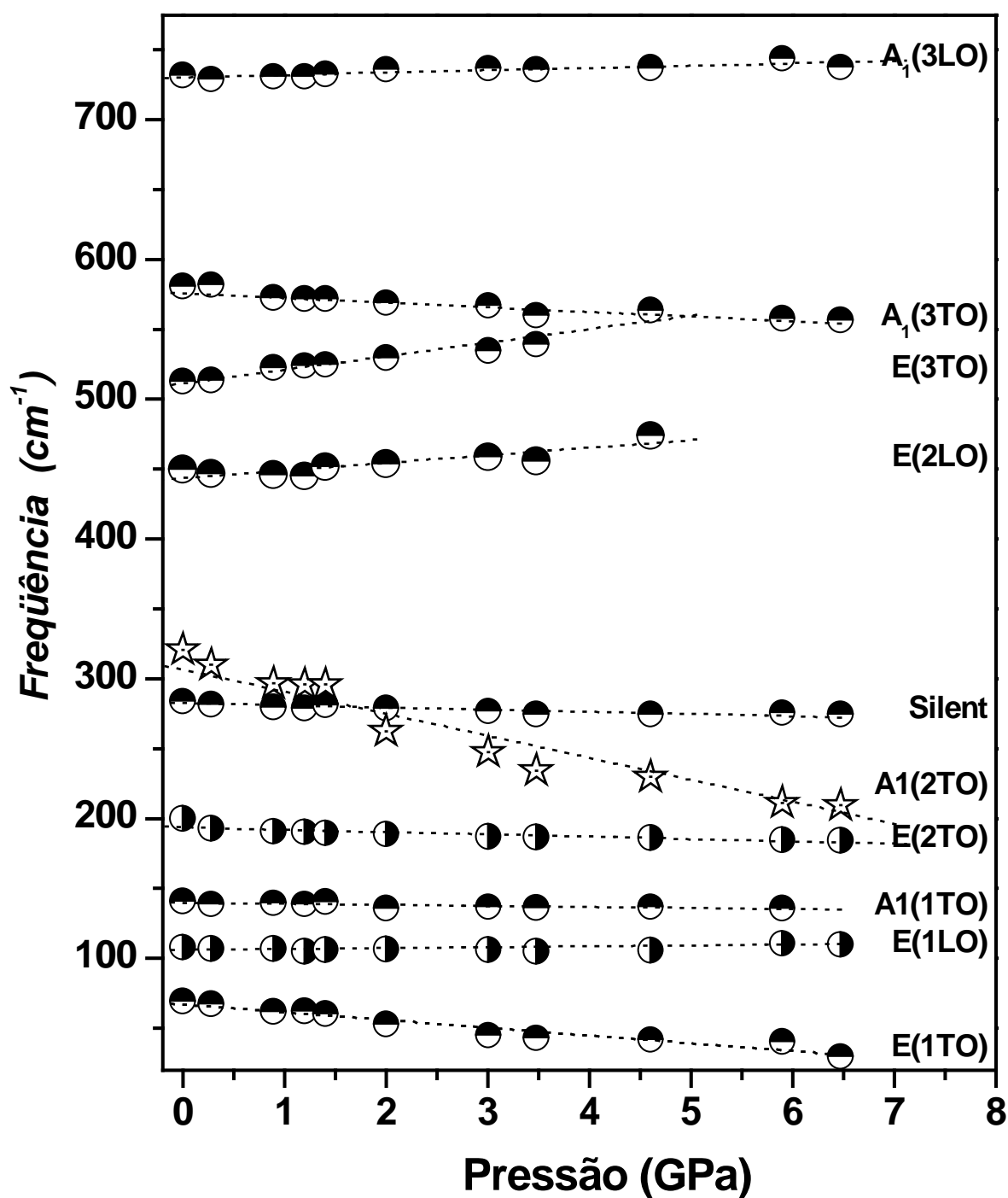


Figura 7.5: Evolução das frequências dos modos Raman ativos no PLT, 10 % La em função da pressão hidrostática aplicada. As linhas tracejadas é o ajuste linear.

apresentaram um comportamento linear e, na maioria dos casos, foram decrescentes. Estes picos evoluem suavemente com o aumento de pressão. Também com o aumento da pressão alguns picos desapareceram ou passaram a ter intensidades muito fracas, tornando quase

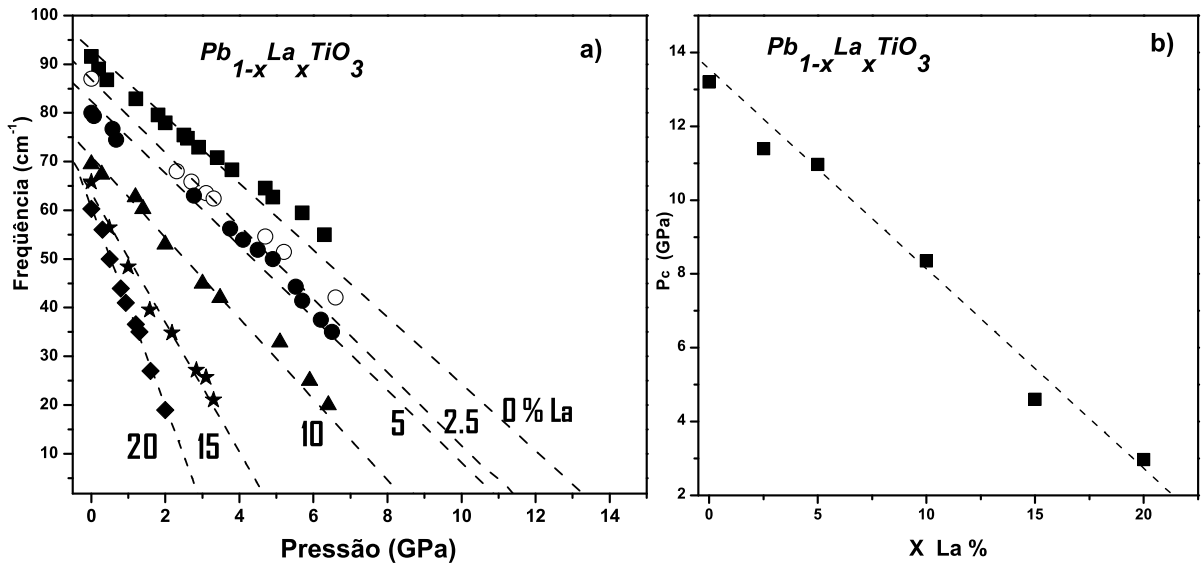


Figura 7.6: a) Frequência do *soft mode* $E(1TO)$ em função da pressão hidrostática; b) Pressão crítica em função da concentração de La.

impossível fazer ajustes.

A Figura 7.6 mostra as frequências do *soft mode* versus pressão hidrostática aplicada nas amostras *PLT*. Nota-se um comportamento linear com a pressão, com valores tendendo a zero, à medida que se aproxima da transição de fase estrutural tetragonal-ferroelétrica para cúbica-paraelétrica.

Nas tabelas 7.1 e 7.2 são apresentados os valores das frequências dos modos Raman-ativos para cada uma das amostras com concentrações de lantânio desde $x = 0$ (*PT*) até $x = 20\%$, tomadas à pressão ambiente ($(\frac{\partial w}{\partial P})_T$). Também estão expressos os valores dos coeficientes de variação da frequência com a pressão aplicada para estas amostras. Estes valores foram obtidos através de ajuste linear dos dados obtidos experimentalmente. Nestas tabelas pode ser observado, que os coeficientes para o *soft mode* aumentam, em valor absoluto, com o aumento da concentração de *La*. Este coeficiente apresenta um valor mínimo de 5.5 (valor absoluto) para o *PT* puro e um valor máximo de 18.4 para a amostra com 20 % de *La*. O valor (-5.5) para o coeficiente do *soft mode* para o *PT* puro deste trabalho corrobora com os dados reportados por *Sanjurjo* (85), entre -5.8 e -6 , para o coeficiente deste modo. Não é possível fazer comparações para outras concentrações por não ter sido encontrado na literatura.

As tabelas 7.3 e 7.4 apresentam os resultados obtidos no cálculo do parâmetro de Grüneisen (γ_i), usando a equação 7.1. Uma vez determinados os valores dos coeficientes da variação da frequência com a pressão, os parâmetros de Grüneisen, ou coeficientes de

$PLT \Rightarrow$	0.0%		2.5%		5%	
$Modo \downarrow$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial P}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{GPa}\right)$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial P}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{GPa}\right)$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial P}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{GPa}\right)$
$E(1TO)$	89.6	-5.5	82.6	-5.9	80	-6.3
$E(1LO)$	-	-	111	-4	104	-2
$A_1(1TO)$	155.6	-5.8	146	-2	145	-1.9
$E(2TO)$	218.5	-8	208.8	-4.9	202	-3.5
<i>Silent</i>	291	-1.3	287	-1.7	280	-1.8
$A_1(2TO)$	353.8	-14.5	347.6	-19	346	-19
$E(2LO)+$	446	1	444	1.4	-	-
$E(3TO)$	506.9	4	505	5.5	502	5.7
$A_1(3TO)$	635	-1.6	581	-1.7	578	-1.7
$E(3LO)+$	750	-1.4	735	1.3	735	1.1

Tabela 7.1: Valores calculados de $(\partial\omega/\partial P)_T$ através, de ajuste linear, para todos os modos Raman-ativos com a concentração de lantânio

$PLT \Rightarrow$	10%		15%		20%	
$Modo \downarrow$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial P}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{GPa}\right)$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial P}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{GPa}\right)$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial P}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{GPa}\right)$
$E(1TO)$	71.12	-8.35	58.6	-13.3	42.5	-18.4
$E(1LO)$	105	0.4	104.6	-1.3	104	0.2
$A_1(1TO)$	140	-0.7	138.6	-6.7	-	-
$E(2TO)$	163.8	-1.6	187	-0.9	-	-
<i>Silent</i>	281.8	-1.2	277	-3.5	268	-3.8
$A_1(2TO)$	312	-17.7	286	-23.5	-	-
$E(2LO)+$	444	5	441	5.5	-	-
$E(3TO)$	511.6	9.6	515.5	12.5	-	-
$A_1(3TO)$	575.8	3	568.8	-5.7	557	-4
$E(3LO)+$	730	1.6	731	1.2	731.5	1

Tabela 7.2: Valores calculados de $(\partial\omega/\partial P)_T$ através, de ajuste linear, para todos os modos Raman-ativos com a concentração de lantânio

anarmonicidade, podem ser obtidos por ajuste linear para todos os modos Raman-ativos. Entretanto, na tabela estão apresentados apenas os valores para o *soft mode* por ser o mais representativo na transição de fase estrutural do material. Pode ser observado que, a frequência ω_0 deste modo diminui com a concentração de lantânio, enquanto o parâmetro de Grüneisen, em valor absoluto, aumenta. O valor do parâmetro de Grüneisen para *PT* puro, obtido neste trabalho, também está de acordo com valores encontrados na literatura (85). Para serem obtidos os valores de γ_i para as amostras de *PLT* foi utilizado o valor do *módulo volumétrico* (ou *bulk modulus*) de *PT* puro, por não serem reportados valores na literatura para *PLT*. Por esta razão, os valores deste parâmetro para as diversas concentrações de lantânio devem ser vistos como sendo apenas estimativas para os valores reais de cada amostra.

$PLT \Rightarrow$	0.0%		2.5%		5%	
$Modo \Downarrow$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial P}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{GPa}\right)$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial P}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{GPa}\right)$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial P}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{GPa}\right)$
$E(1TO)$	89.6	-5.5	82.6	-5.9	80	-6.3
γ	-5,3		-6.1		-6.7	

Tabela 7.3: Valores calculados para o parâmetro de Grüneisen usando a equação 7.1 no PLT

$PLT \Rightarrow$	10%		15%		20%	
$Modo \Downarrow$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial P}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{GPa}\right)$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial P}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{GPa}\right)$	$w_0(cm^{-1})$	$\left(\frac{\partial w}{\partial P}\right) \left(\frac{cm^{-1}}{GPa}\right)$
$E(1TO)$	71.12	-8.35	58.6	-13.3	42.5	-18.4
γ	-10,1		-19.8		-37	

Tabela 7.4: Valores calculados para o parâmetro de Grüneisen usando a equação 7.1 no PLT

Os espectros apresentados na figura 7.7 foram usados para fazer uma comparação entre os comportamentos demonstrados pelas variações concentração–temperatura–pressão nos compostos PLT . Na figura 7.7 a) estão os dados do estudo do comportamento dos modos Raman-ativos com a variação da concentração de lantânio para uma temperatura de $10 K$. Na figura 7.7 b) apresenta o comportamento dos modos com a variação da temperatura, para a amostra contendo $2.5 \% La$. A figura 7.7 c) mostra a variação dos modos fônons Raman-ativos da amostra com $2.5 \% La$, em função da pressão aplicada.

Na figura 7.7 a) é evidente o aumento das larguras de linha dos modos com o aumento da concentração de lantânio, assim como a ocorrência de superposição e mudança de intensidade dos modos, em especial dos modos *silent* e $E(2TO)$. Na figura 7.7 b) pode ser observada a diminuição das intensidades destes modos com o aumento da temperatura e a evolução da larguras de linhas do modo $E(1TO)$ ou *soft mode*. Por último, percebe-se a evolução dos modos com aumento da pressão, assim como o deslocamento e alargamento do *soft mode*. Estas modificações no *soft mode* com pressão ocorrem de forma mais suave em comparação com as variações de temperatura. Muito provavelmente, estas diferenças podem estar associadas com o fato de a temperatura aumentar o efeito de desordem.

Com esta comparação entre temperatura e pressão no PLT, o coeficiente de expansão térmica passa a ter importância em suas propriedades físicas, por existir dependência no parâmetro de Grüneisen tanto da temperatura quanto da pressão hidrostática aplicada e da frequência de deslocamento Raman no material (86). Na equação 7.1 tem-se o parâmetro de Grüneisen isotérmico dado por $\gamma_T = \frac{B}{\omega} \left[\frac{\partial \omega}{\partial P} \right]_T$; assim por definição isobárico este parâmetro é igual a $\gamma_P = -\frac{1}{\alpha_p} \frac{1}{\omega} \left[\frac{\partial \omega}{\partial T} \right]_P$, em que α_p é o coeficiente de expansão térmica.

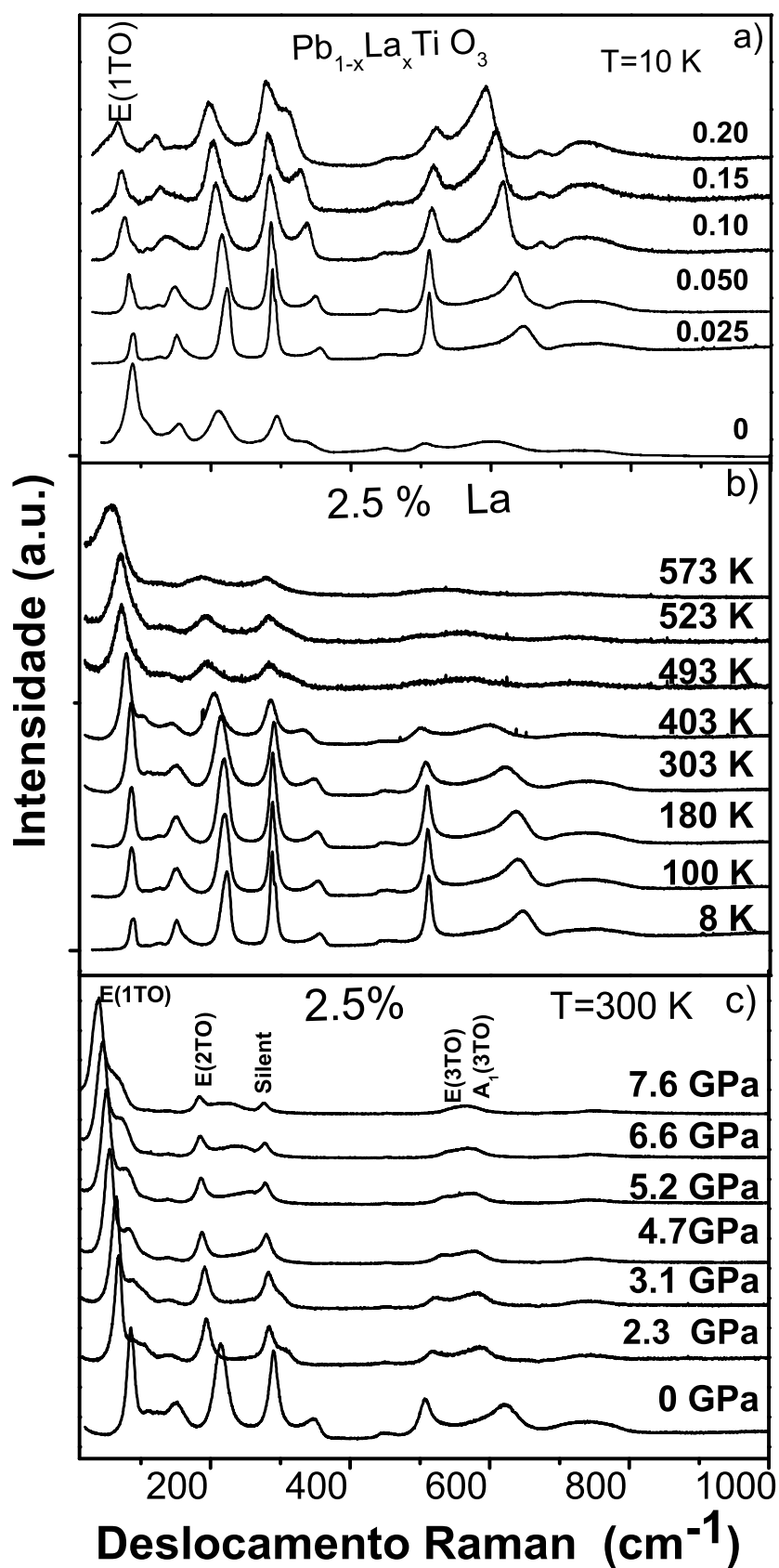


Figura 7.7: Espectro de fônons com a variação de concentração de lantânio, variação de temperatura (2.5% de La) e variação de pressão hidrostática.

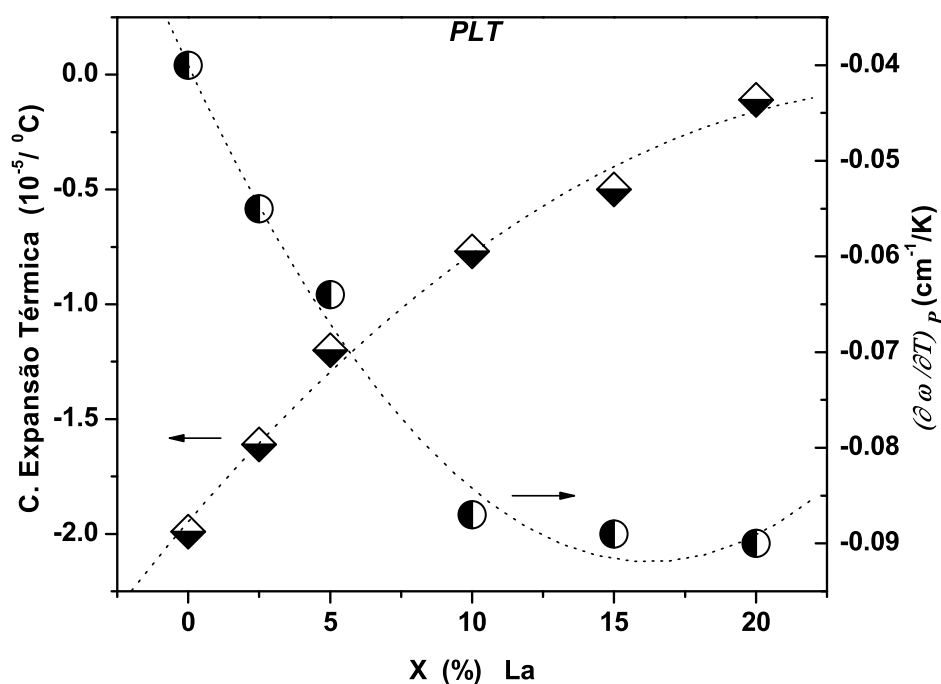


Figura 7.8: Constante de expansão térmica e $(\frac{\partial\omega}{\partial T})_P$ versus concentração de lantânio.

Na figura 7.8 apresenta a dependência do coeficiente de expansão térmica para o *PLT* para temperaturas que variam entre 25°C até a temperatura de transição estrutural para cada amostra estudada. Valores para a expansão térmica para filmes de *PLT* foram reportados por *Xing* (61). Para a amostra com 2.5% de *La* o valor do coeficiente de expansão térmica foi obtido por extrapolação dos dados de *Xing* (61). A mesma figura também mostramos os valores para $(\frac{\partial\omega}{\partial T})_P$ em função da concentração, estimados por estes processos de ajustes, para o modo vibracional *E(1TO)*. Observa-se que a expansão térmica para este material tem valor negativo, assim como o coeficiente $(\frac{\partial\omega}{\partial T})_P$. Em valores absolutos este coeficiente de expansão térmica é bastante pequeno para concentrações de *La* entre $10 \leq x \leq 20$.

Na figura 7.9 pode ser observado o comportamento das larguras de linha, *FWHM*, para *soft mode* em função da pressão hidrostática. As linhas tracejadas são guias indicativas para as evoluções das larguras dos picos do modo *E1(TO)* em cada amostra. Observa-se - que a variação das larguras da linha induzidas por pressão aumenta gradual e suavemente em comparação às induzidas por temperatura, mostrada na figura 6.15. O alargamento dos modos é observado pelo deslocamento para mais baixas frequências, o que indica diminuição do grau de tetragonalidade do material gerada pela pressão aplicada e, portanto, diminuição da ferroelétricidade do composto. Como discutido no capítulo anterior, o tempo de vida do estado excitado é inversamente proporcional à largura da

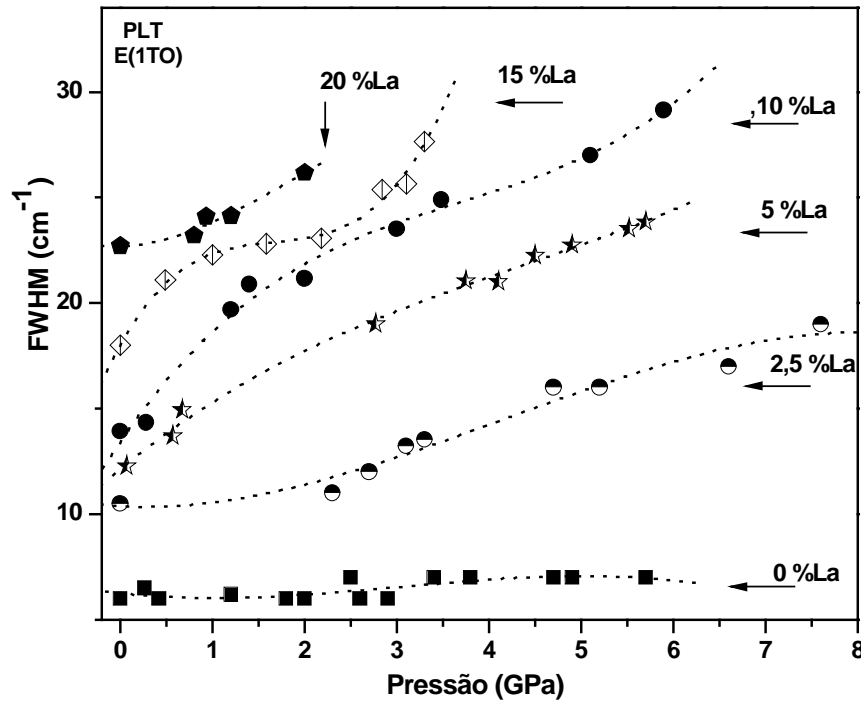


Figura 7.9: $FWHM$ e frequência versus pressão de 0 até 20 % de La para o modo E(1TO)

linha Raman. Assim, pode-se observar que o tempo de vida diminui com o aumento da concentração de lantânio e com a pressão aplicada, indicando um aumento da interação fônon-fônon. O comportamento da largura deste modo já não é parabólico crescente comparado àquele da temperatura, este apresenta um comportamento quase linear crescente. Neste caso, na maioria das amostras é encontrado o comportamento que melhor se ajusta com um polinômio cúbico (ordem 3). Pode ser percebido que, mesmo com pressão zero há um alargamento intrínseco devido à concentração de lantânio. Na figura 7.7 c) se observa que o *soft mode* desloca suave e gradualmente com a pressão aplicada, mas seu alargamento apresenta um valor pequeno, à medida que a pressão aumenta, sendo este alargamento menor que aquele da temperatura.

Na figura 7.10 está apresentado o comportamento da frequência Raman do *soft mode* em função da tensão (σ) aplicada nas diferentes amostras do composto *PLT*. O valor desta tensão é calculada com a equação 7.2. Por outro lado, o deslocamento ($\Delta\omega_{e(1TO)}$) da frequência do modo *E1(TO)* pode ser relacionado ao coeficiente da pressão (vide Eq. (5.2)). Pode ser verificado na figura 7.10, que o valor da tensão é maior para pressões mais altas, fato indicativo de que para concentrações menores a tensão é maior, na medida em que a pressão aplicada esteja próxima do valor crítico (P_c) na transição de fase estrutural. Para altas concentrações a deformação do material deve ser menor, por não suportar pressões e tensões muito altas. Isto acontece devido às mudanças estruturais produzidas

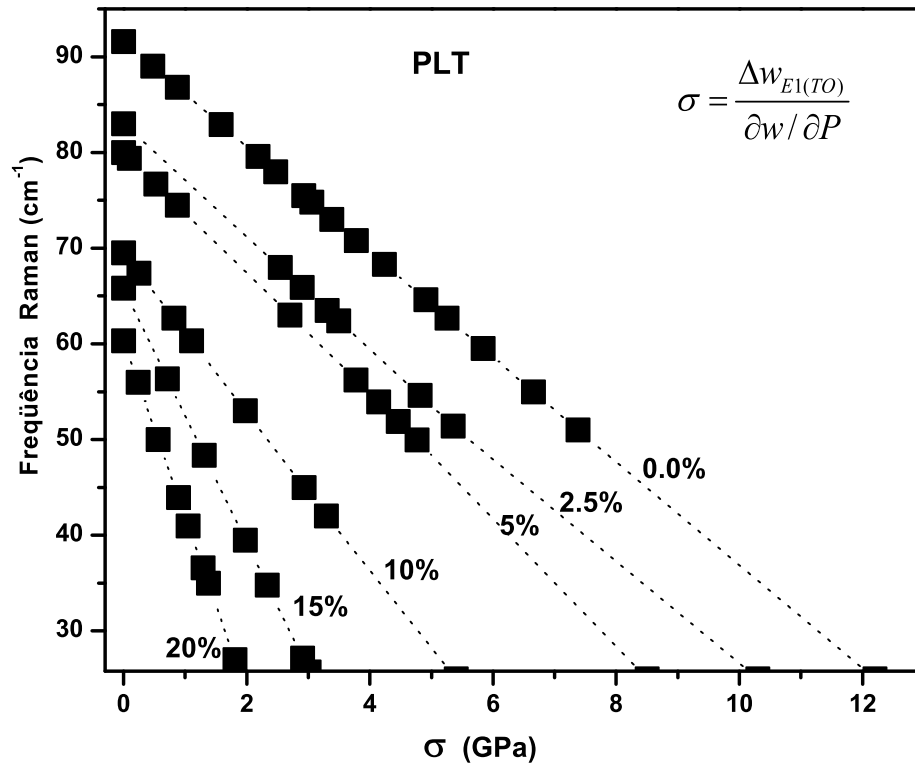


Figura 7.10: Frequência Raman do modo E(1TO) em função da tensão calculada para este modo.

pela adição de (*La*) na rede cristalina. Outras formas para determinar deformação (*strain*) no material seriam por meio de difração de raios-*x*, por meio da diferença no volume, ou com o módulo volumétrico (*bulk modulus*), definido por $\mathbf{B} = -\sigma/\varepsilon = -\Delta P/(\Delta V/V)$. Isto tudo demonstra que a espectroscopia Raman e a difração de raios-*x* são técnicas bastante sensíveis tanto à deformações como à tensão no material. Estas propriedades têm grande importância para estudos de mudanças mecânicas, ópticas e elétricas no material.

No diagrama de fase apresentado na figura 7.11 podem ser observadas as variações da frequência do modo *E(1TO)* com a concentração de lantânio e a pressão hidrostática aplicada. O ponto crítico para a pressão, P_c , pode ser determinado no local do cruzamento da linha *P* – *x* (pressão-concentração) para uma frequência Raman tendendo a zero. Este cruzamento indica que o sistema passa por uma transição de fase estrutural de tetragonal \leftrightarrow cúbica ou ainda de ferroelétrica \leftrightarrow paraelétrica, à temperatura ambiente ($T \simeq 300k$). A extrapolação dos pontos permitirá obter dados sobre a frequência, pressão e concentração para a fase tetragonal das amostra na temperatura ambiente. Fora deste diagrama espera-se que o sistema em estudo, esteja na simetria da fase cúbica. Os últimos pontos P_c dos dados foram obtidos por extrapolação, devido às limitações experimentais no equipamento (linha Rayleigh) para ser observado o comportamento do sistema nas

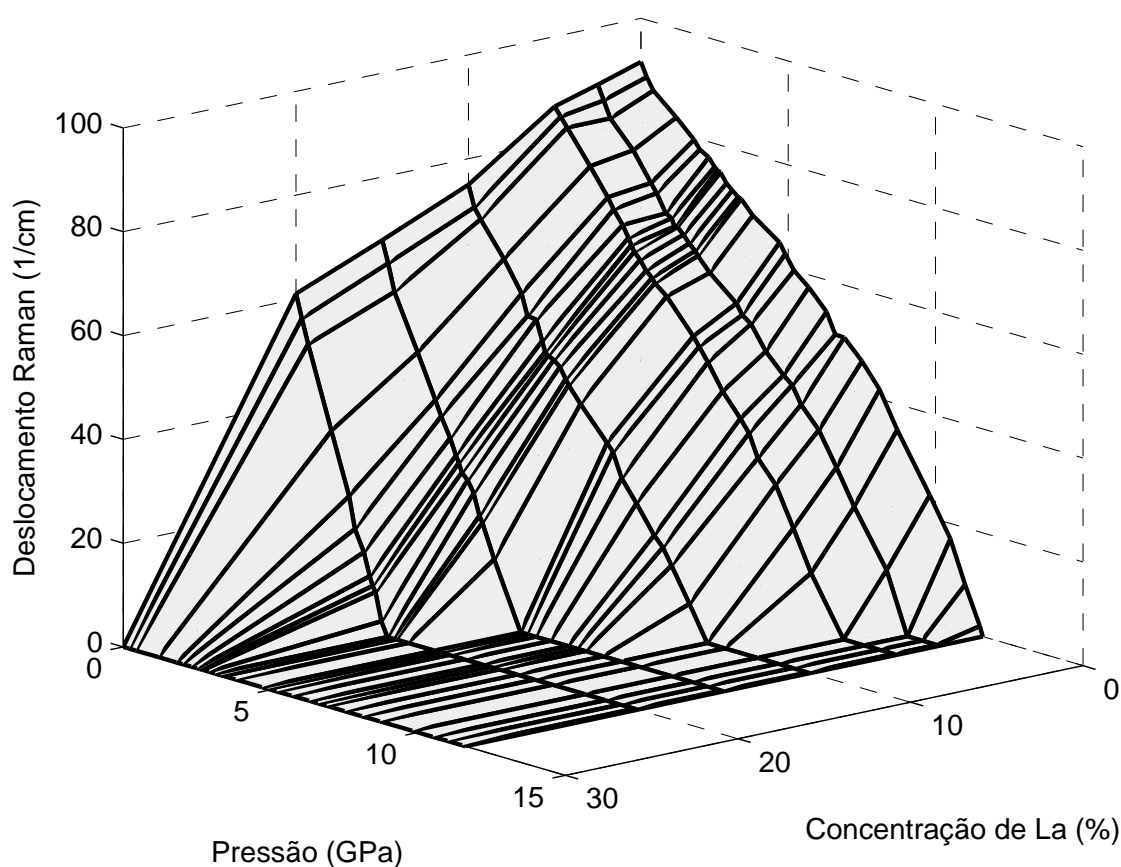


Figura 7.11: Diagrama de fase estrutural frequência Raman- Pressão hidrostática- concentração de La, no sistema *PLT* do modo $E(1TO)$

freqüências mais baixas do modo $E(1TO)$. Além disso, as intensidades dos outros modos Raman-ativos diminuiriam, gradualmente, com o aumento da pressão aplicada. Na literatura não foram encontrados dados referentes às transições de fase em cada uma das amostras de *PLT*, com diferentes concentrações de lantânio, motivo pelo qual não foi possível efetuar comparações. Porém, este diagrama poderá servir como referência para serem obtidos quaisquer dados de pressão, concentração e energia (freqüência) nas simulações e estudos de difração de raios-x, com pressão no sistema *PLT* em diferentes temperaturas.

8 *Simulação por Dinâmica Molecular: efeitos de temperatura*

O método de simulação dinâmica molecular (DM)- que surgiu na década de 50 simultaneamente a outros como: o de Monte Carlo e os *ab initio* (década de 60), tornou-se ferramenta básica para a pesquisa científica e tecnológica. Cada método de simulação tem vantagens e desvantagens - quanto aos tipos de propriedades físicas que são capazes de demonstrar, esclarecer, provar, prever etc. e quanto à capacidade computacional que exigem. A física computacional é hoje uma área de pesquisa de fundamental importância nos mais variados tópicos, incluindo aplicações em fenômenos tecnológicos, geológicos, projetos industriais e de materiais, nanotubos, nanofios, nanofitas entre outros. DM consiste em determinar explicitamente as trajetórias de pontos representativos do espaço de fase, através da solução numérica das equações de movimento. Simulações numéricas bem elaboradas podem contribuir para novos discernimentos teóricos e descobertas experimentais (44, 87–89).

A submissão de materiais sólidos à variações de temperatura, concentração e pressão hidrostáticas experimentalmente fornecem dados importantes para a simulação. As simulações computacionais dos mesmos constituem um dos meios para propor e testar formas de potenciais interatômicos que descrevam corretamente as propriedades dos materiais. Assim, neste trabalho foi usada a simulação computacional, com a técnica DM, para ser levado a efeito um estudo comparativo com os resultados experimentais no sistema ferroelétrico *PLT*.

As simulações de DM envolvem a solução das $3N$ equações de movimento de Newton para as N partículas que constituem o sistema e que interagem entre si através de um dado potencial. A “escolha” do potencial é o ponto chave na DM. Construído o potencial, empregam-se algoritmos numéricos bem conhecidos como Beeman, Runge-Kutta, Verlet, Gear (“predictor-corrector”), para a solução das equações diferenciais e integrais. Com as

soluções das equações de movimento, são obtidas as propriedades físicas através de médias estatísticas.

8.1 Dinâmica Molecular (DM)

A DM clássica (equações de Newton) é uma técnica de simulação para estudar as propriedades de sistemas de muitas partículas tanto em equilíbrio, quanto fora do equilíbrio. A evolução temporal do sistema de partículas, que interagem através de certo potencial, se calcula por integração numérica das equações de movimento. Os passos mais comuns a seguir são:

- *ter o modelo do sistema
- *escolher um potencial de interação adequado
- *colocar condições de contorno
- *inserir condições iniciais
- *utilizar algoritmo para o modelo
- *usar programa fonte
- *testar o programa
- *medir magnitudes de interesse
- *processar e analisar os dados obtidos.

Uma das primeiras demonstrações do alcance da dinâmica molecular, foi realizada por Rahman em 1964 (87) simulando o argônio líquido (levar em consideração a capacidade dos computadores disponíveis à época). O potencial escolhido foi do tipo $(1/r^{12} - 1/r^6)$, em que r é a distância entre as partículas; seu sistema era constituído por 864 partículas, dispostas arbitrariamente em uma caixa cúbica e sujeitas à condições periódicas de contorno.

Um ponto fundamental para o tipo de informação que se deseja obter é a definição do *ensemble* estatístico usado. O algoritmo mais simples, que se baseia no *ensemble* microcanônico, é conveniente para estudo das propriedades estruturais, mas não permite a obtenção de transições de fase estrutural. Grande contribuição foi dada por Andersen (1980) (87) que introduziu o volume do sistema como uma variável dinâmica adicional e, também, por Parrinello e Rahman (1980 também) (90) pois permitiram que não só o tamanho, mas também a forma da caixa de simulação pudesse variar. O *ensemble*

estatístico assim gerado é o isobárico-isoentálpico.

Quanto ao potencial de interação, entre os vários que podem ser encontrados na literatura, foi escolhido o proposto por Vashishta e Rahman (91)

$$V(r) = \frac{H_{\alpha\beta}}{r^{\eta_{\alpha\beta}}} + \frac{Z_{\alpha\beta}e^{-r/\lambda}}{r} - \frac{D_{\alpha\beta}e^{-r/\xi}}{2r^4} - \frac{W_{\alpha\beta}}{r^6} \quad (8.1)$$

em que, o primeiro termo descreve a repulsão esteriométrica com parâmetros $H_{\alpha\beta}$ e $\eta_{\alpha\beta}$; o segundo termo é a interação coulombiana devido à transferência de carga entre os íons; o terceiro termo inclui a interação carga-dipolo devido à polarizabilidade eletrônica; e, finalmente, o último termo é a interação de van der Waals. λ e ξ são parâmetros para evitar o cálculo da soma de Ewald nos termos de longo alcance, porque acarretaria um considerável aumento no tempo de simulação.

Os valores dessas constantes são ajustados até ser obtidos um potencial estável que reproduza propriedades típicas do material. Muitos deles podem ser obtidos para o mesmo material e, também, há materiais para os quais esse potencial não é o mais adequado. O objetivo básico da técnica é observar a evolução do sistema através da determinação do movimento das partículas individuais. Devido às interações entre partículas, o sistema é capaz de manter tanto o equilíbrio mecânico quanto o térmico, e, no caso de perturbações externas o sistema pode adquirir uma nova configuração de equilíbrio. Na DM a trajetória do sistema obedece à dinâmica de Newton-Hamilton. Segundo Rino et al (87), o procedimento na resolução da equação de Newton consiste em discretizar as equações diferenciais acopladas, em outras palavras transforma-las em diferenças finitas, supondo que o potencial de interação, forças entre partículas são funções diferenciáveis num instante t_0 . Posteriormente $t + \Delta t$ se poderá obter qualquer outra variável dinâmica (a escolha do Δt é importante na evolução do sistema).

8.2 Antecedentes da simulação no $PbTiO_3$ por DM

A simulação do PT puro foi parte do trabalho de pós-doutoramento da Dra. Sandra C. Costa (44), o qual, tanto quanto o trabalho desta tese, foi realizado no mesmo Departamento de Física/UFSCAR. No trabalho de simulação Costa, que utilizo o potencial proposto por Vashishta e Rahman, foi possível descrever corretamente a transição de fase estrutural do PT puro induzida por variação de temperatura. Para calibrar os parâmetros do potencial, os valores experimentais de constantes físicas como constantes elásticas, pa-

râmetros de rede, módulo volumétrico e temperatura de fusão foram usadas como guias. Quando essas constantes são reproduzidas por um conjunto de parâmetros do potencial, eles são fixados e, então, o potencial é usado para simular as propriedades de interesse. Vide tabelas 8.1 e 8.2. Detalhes deste trabalho, no qual foi usada uma caixa de simulação com 1715 partículas, encontram-se na referencia (44).

	Pb-Pb	Pb-Ti	Pb-O	Ti-Ti	Ti-O	O-O
$H_{\alpha\beta}$	$1,0378 \cdot 10^{-7}$	$1,4943 \cdot 10^{-9}$	$6,3421 \cdot 10^{-10}$	$7,2681 \cdot 10^{-10}$	$4,8635 \cdot 10^{-10}$	$4,612010 \cdot 10^{-10}$
$Z_{\alpha\beta}$	$1,025e^2$	$2,2995e^2$	$-1,134e^2$	$4,7961e^2$	$-2,3652e^2$	$1,1664e^2$
$D_{\alpha\beta}$	$1,764e^2$	$2,0696e^2$	$1,2474e^2$	$0,9592e^2$	$0,9461e^2$	$0,6998e^2$
$W_{\alpha\beta}$	$7,39 \cdot 10^{-12}$	$7,39 \cdot 10^{-12}$	$7,39 \cdot 10^{-12}$	$7,39 \cdot 10^{-12}$	$4,39 \cdot 10^{-12}$	$7,39 \cdot 10^{-12}$
$\eta_{\alpha\beta}$	11	9	7	11	9	7

Tabela 8.1: Parâmetro do potencial de interação de dois corpos para o $PbTiO_3$ onde e é a carga elementar

Constantes elásticas(GPa)	Parâmetros de rede (Å)	
$c_{11} = 293.4$	$a = 3.904$ $c = 4.153$	Modulo "bulk" 135 (GPa)
$c_{33} = 96.8$		
$c_{44} = 90$		
$c_{66} = 95.6$		
$c_{12} = 95$		
$c_{13} = 81.9$		T. de fusão 2000 K

Tabela 8.2: Constantes obtidas na simulação para o PT puro.

A transição de fase estrutural foi caracterizada através dos ângulos de ligação química, do número de coordenação e da densidade de estados vibracionais para vários valores de temperatura. A figura 8.1 mostra alguns resultados que caracterizam a transformação estrutural.

8.3 Simulação do $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ por DM

A DM consegue fornecer resultados importantes sobre os sistemas a serem estudados. Com o intuito de estudar as propriedades do sistema ferroelétrico PLT, este trabalho fez uso dessa técnica de dinâmica molecular. Foi de fundamental importancia, obter o potencial interatômico para descrever as propriedades PLT, sistema de quatro partículas (espécies químicas Pb^{2+} , La^{3+} , Ti^{4+} e O^{2-}). Este potencial de quatro espécies químicas foi baseado no potencial desenvolvido para um sistema de três partículas ou espécies químicas, no caso para o PT puro. Para garantir a neutralidade da carga elétrica, devido à substituição do Pb^{2+} heterovalente, a cada adição de íons de La^{3+} foi acompanhada

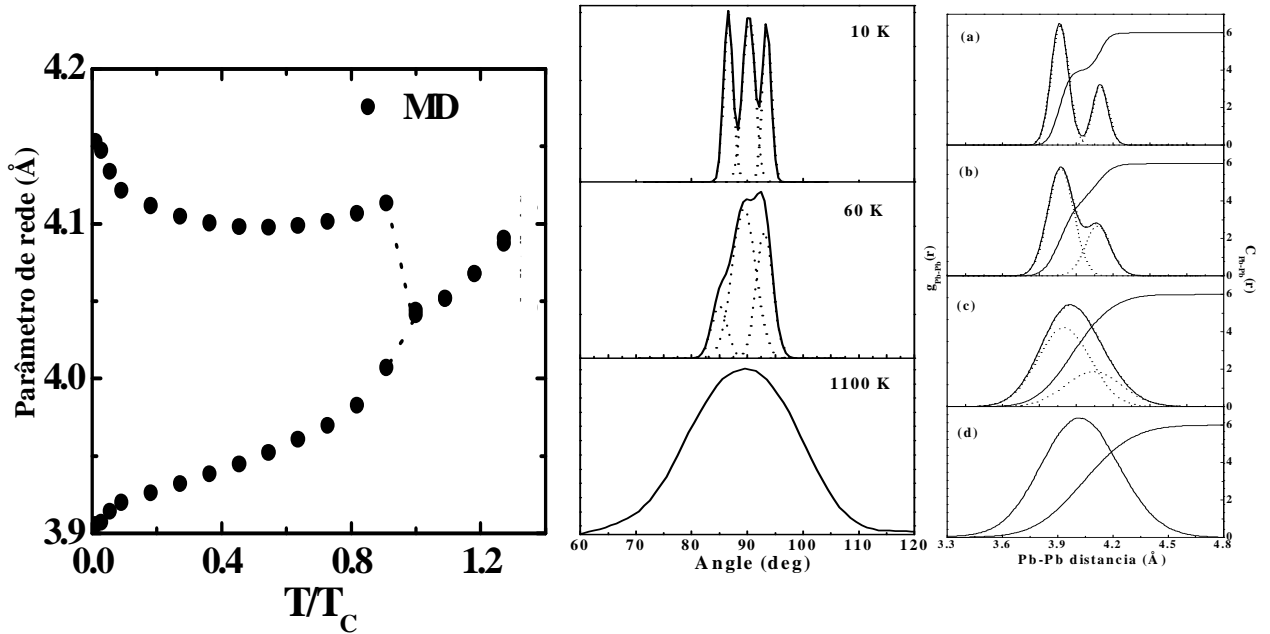


Figura 8.1: PT: primeiro painel parâmetros de rede com a temperatura (transição tetragonal-cúbica), segundo painel ângulo em diferentes temperaturas, ultimo painel distancia chumbo-chumbo em diferentes temperaturas

da adição de íons de O^{2-} ($(PbO)_{1-x}(TiO)(La_2O_3)_x$). A tabela 8.3 apresenta os valores das substituições atômicas nas diferentes concentrações de La. Obtido o potencial, as propriedades foram simuladas e comparadas com os resultados obtidos experimentalmente.

$PLT \downarrow \Rightarrow$	Pb	La	O	Ti
0% La	343	0	1029	343
2.5% La	323	16	1033	343
5% La	303	32	1037	343
10% La	268	60	1044	343
15% La	238	84	1050	343
20% La	211	106	1055	343

Tabela 8.3: Números de átomos de chumbo (Pb) substituídos por átomos de lantânio (La) e oxigênios (O) para diferentes concentrações de La

Neste estudo, a caixa de simulação foi mantida à pressão zero e o aquecimento foi feito com incrementos de $\Delta T = 50$ no intervalo de 50 até 1500K. Cada incremento de temperatura foi realizado em 10000 passos de tempo, seguidos por 50000 passos de termalização, após os quais os valores estatísticos dos parâmetros de interesse foram obtidos e comparados aos resultados da literatura. Os processos de incremento de temperatura e termalização foram realizados no *ensemble* isobárico-isoentálpico e os valores das médias estatísticas foram realizadas no *ensemble* micro canônico.

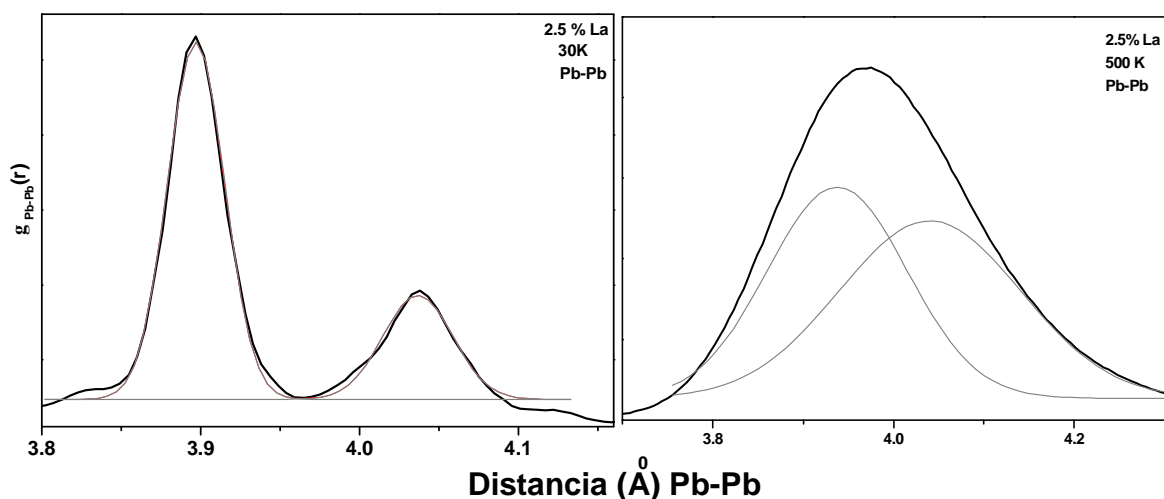


Figura 8.2: Distancia atômica, no caso Pb-Pb no sistema PLT 2. 5 % La obtidos por ajuste de uma gaussiana.

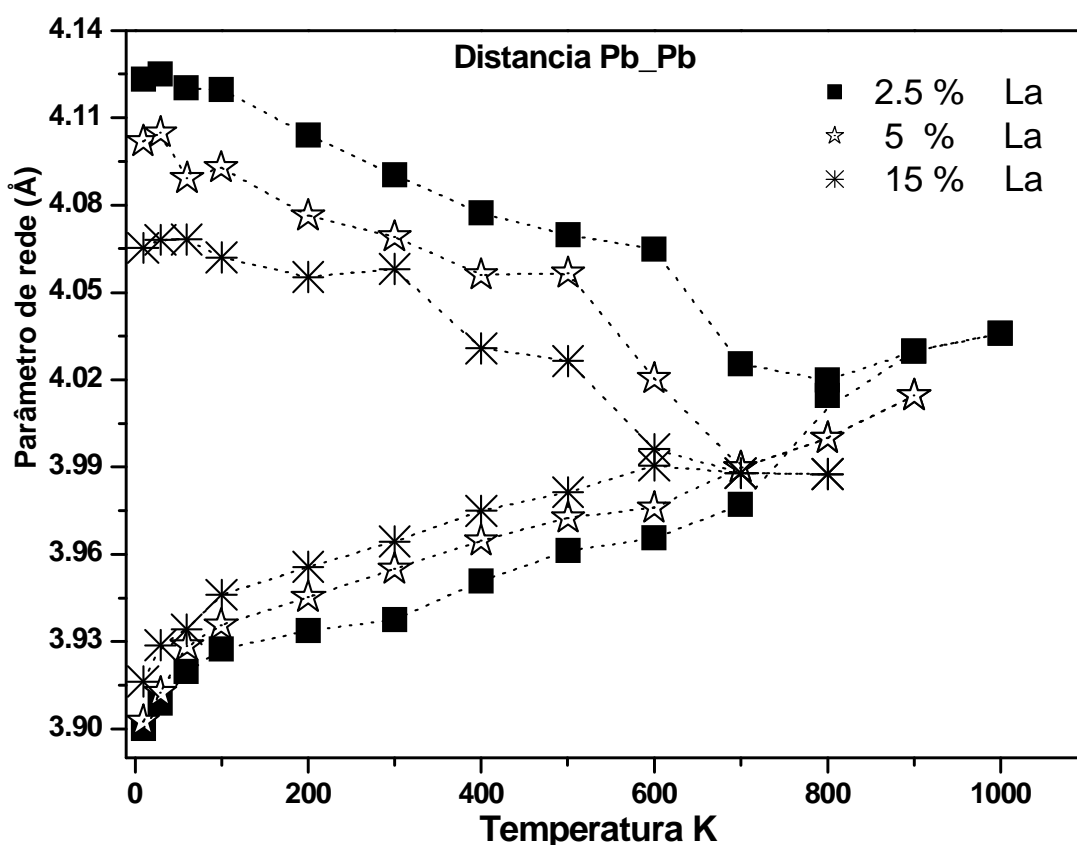


Figura 8.3: Parâmetros de rede obtidos por ajuste da distancia átomo- átomo (Pb-Pb) em função da temperatura no sistema PLT.

Uma das formas de caracterizar a transição de fase na simulação DM, é pelos resultados através da evolução do tamanho da caixa de simulação com a temperatura. Também é possível fazer uso das distancias átomo-átomo, dos ângulos de ligação ou do número de

coordenação para observar a transição de fase estrutural. A figura 8.2 mostra a evolução da distância $Pb-Pb$ entre os primeiros vizinhos, obtidas através de ajustes de uma gaussiana, para duas temperaturas, na qual é possível observar a aproximação da transição de fase tetragonal para cúbica. A figura 8.3 mostra os parâmetros de rede a e c da estrutura

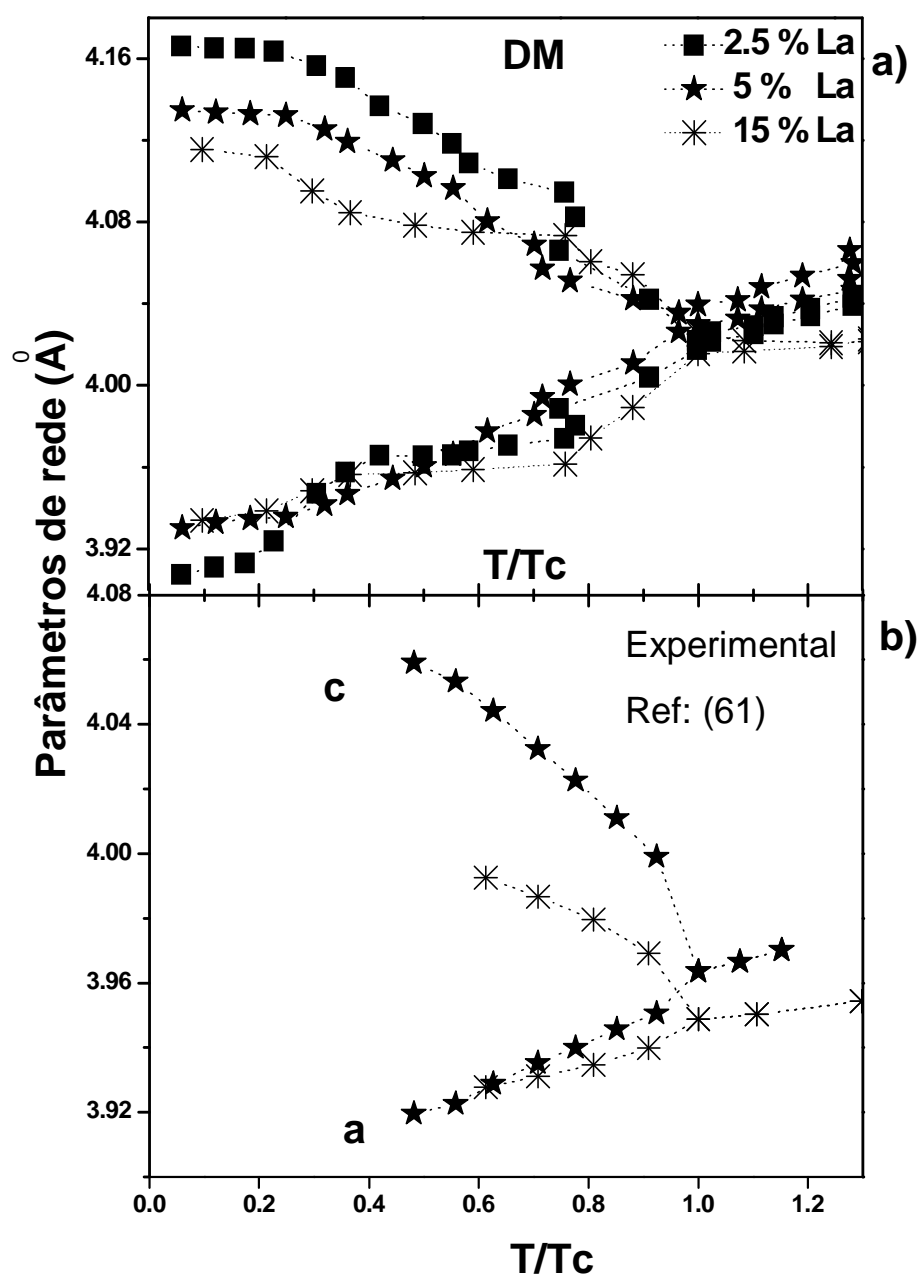


Figura 8.4: Parâmetros de rede em função de T/T_c onde T_c é a temperatura de transição: a) pela simulação de *DM* para os compostos 2.5, 5 e 15 % La, b) dados experimentais a partir da temperatura ambiente até a transição de fase

A figura 8.4 apresenta a evolução, com a temperatura, dos parâmetros de rede, desde baixas temperaturas até temperaturas nas quais a razão c/a tende à unidade, resultados

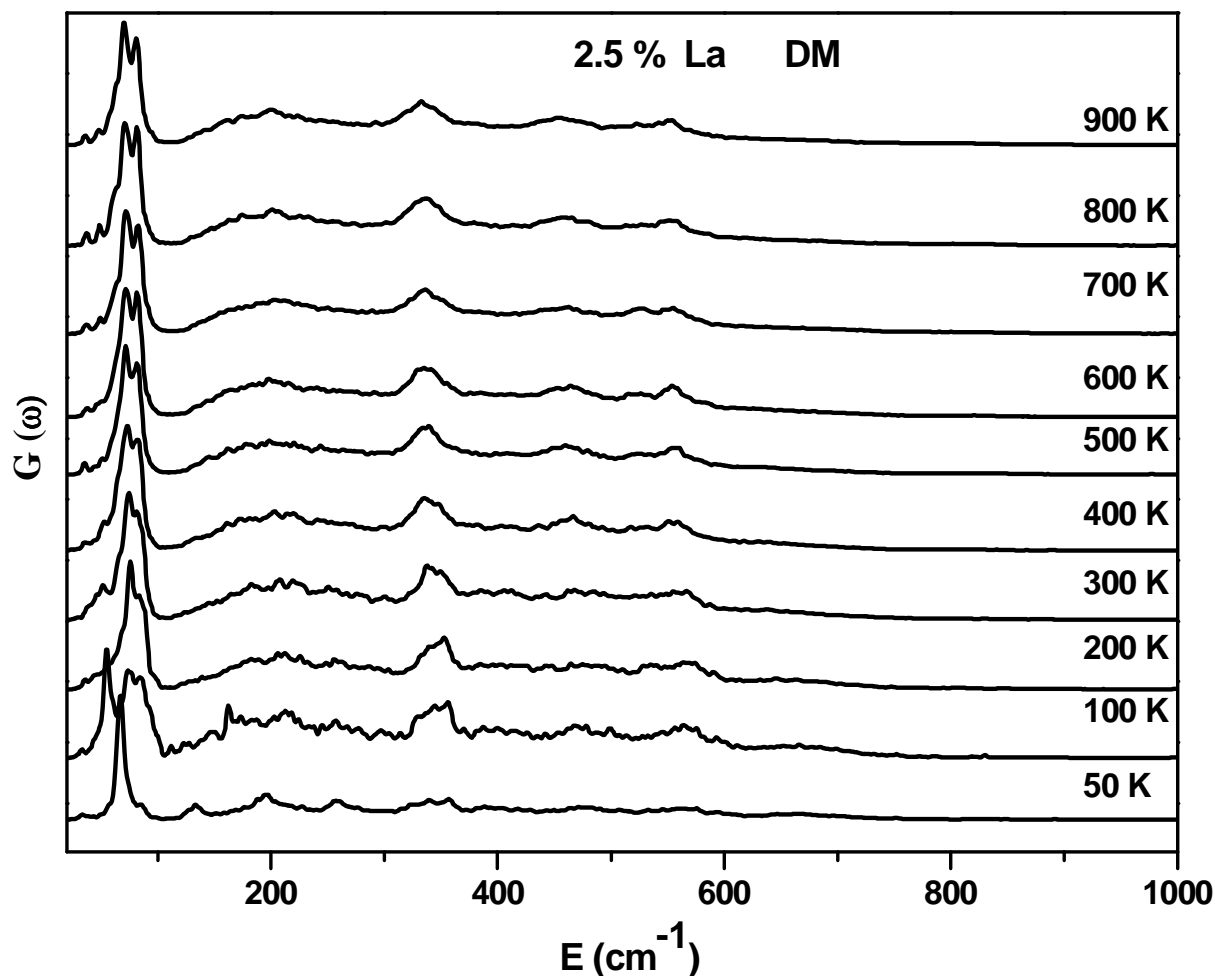


Figura 8.5: Efeitos da temperatura sobre a densidade de estados vibracionais do sistema PLT, 2.5 % La.

obtidos pelos lados da caixa de simulação. Esses resultados no comportamento geral têm boa concordância com os resultados experimentais, semelhantes aos obtidos por difração de raios-x por Chen et al (61) em seu estudo das propriedades da expansão térmica do PLT. Assim, nestes resultados, apesar das temperaturas de transição da simulação ocorrerem em temperaturas maiores que as experimentais, comparando com o comportamento experimental T/T_c , o comportamento da transição de fase estrutural - tetragonal para cúbica no PLT é bem descritos.

Os efeitos da temperatura na densidade de estados podem ser observados na figura 8.5 na qual são encontradas as energias para várias temperaturas no *PLT* com 2.5 % La. Neste caso, a diferença com os modos Raman está no fato de a DM possuir os modos acústicos e ópticos misturados além de possuir toda a primeira zona de Brillouin (ZB), enquanto em Raman são estudados os modos ópticos no centro da ZB. Pode ser observada a existência de uma diferença do modo em ± 70 (cm^{-1}) em 50K comparado com as outras

temperaturas; e do modo em ± 357 (cm^{-1}) que alarga um pouco com o aumento da temperatura. Por esses motivos, convém efetuar uma análise na densidade de estados com o aumento da temperatura, pois as mudanças são muito sutis em comparação com os modos ópticos Raman.

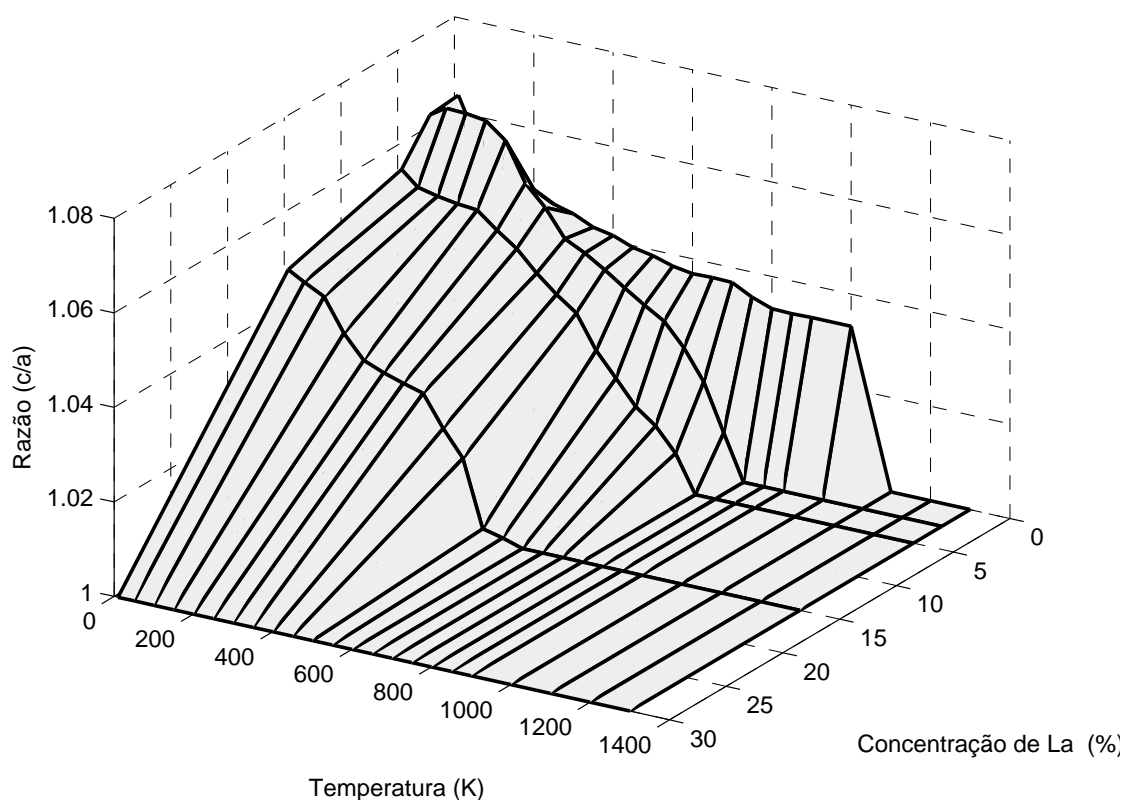


Figura 8.6: Diagrama de fase tridimensional resultante da simulação por DM: razão c/a -temperatura -concentração de lantânio.

No gráfico 8.6 observa-se o diagrama de fase no espaço da concentração de La-temperatura-razão c/a para o sistema PLT, o qual ilustra as regiões desse espaço no qual o material tem estrutura cúbica ou tetragonal - definindo assim, uma superfície tridimensional de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. A simulação computacional permitiu a obtenção destes dados que representam uma boa aproximação com os experimentais. Esta superfície do diagrama de fase estrutural neste sistema, possibilita a obtenção de alguns dados não encontrados na literatura relacionados com o fator de tetragonalidade, concentração e temperatura, além de comparar com dados experimentais existentes.

9 Conclusões e sugestões

Neste trabalho foi feito um estudo detalhado do comportamento do espectro de fônons em amostras de $PbTiO_3$ com concentrações de 0.0, 2.5, 5, 10, 15, e 20% de La , com variações de temperatura desde 10 até 800 K e pressões hidrostáticas até 7.6 GPa. A técnica principal usada neste trabalho foi o espalhamento Raman e a escolha do material deve-se ao fato que a adição do íon terra rara a um material com propriedades eletro ópticas extremamente interessantes, como o $PbTiO_3$, é usado para melhorar/alterar suas propriedades dielétricas e mecânicas, o que pode conduzir a resultados que permitem ampliar o leque de aplicações tecnológicas do mesmo. Como resultado deste trabalho, podem ser traçadas as seguintes conclusões:

1- Com relação aos efeitos da adição de La na rede do $PbTiO_3$, os resultados aqui obtidos a título de completar os dados experimentais já encontrados na literatura corroboram plenamente o que tem sido publicado na literatura, fato indicativo de que a adição de La leva a uma transição de fase estrutural de tetragonal ferroelétrica para cúbica paraelétrica.

2- Com relação à temperatura de transição da fase ferro–paraelétrica (T_c), os resultados de espectroscopia Raman mostram que T_c diminui com o aumento da concentração de La^{2+} , embora a obtenção dos valores de T_c não tenham sido muito precisos pois, como o espalhamento Raman é uma técnica que sonda desordem de curto alcance, ela é muito sensível aos efeitos de desordem química e estrutural. A transição da fase tetragonal ferroelétrica, que possui 12 modos ativos no espalhamento Raman, para a fase cúbica paraelétrica, na qual os modos vibracionais não são ativos no espalhamento Raman, não acontece de forma abrupta. Mesmo para temperaturas acima de T_c , determinadas por difração de raios-x ou medidas de constante dielétrica, o espectro Raman mostra picos característicos da fase tetragonal, indicando desordem de curto alcance. Esse efeito é mais pronunciado para concentrações maiores, nas quais a desordem química e estrutural é maior.

3- Em relação à pressão crítica de transição da fase ferro-paraelétrica (P_c), os resultados de espectroscopia Raman mostram que P_c é bastante sensível à concentração de La , e que o aumento na concentração leva à redução na pressão crítica.

4- Com esses três resultados, foi possível construir um diagrama de fase tridimensional concentração—temperatura—pressão.

5- Com as medidas das frequências em função da temperatura e da pressão hidrostática, foi possível determinar os coeficientes de temperatura e os coeficientes de pressão para a maioria dos modos vibracionais das amostras analisadas. Esses coeficientes foram obtidos através de ajuste linear na faixa de temperatura aproximadamente entre 100 K e T_c . Esses coeficientes são importantes, pois servem como “guias” para a determinação dos parâmetros dos potenciais de interação para as simulações teóricas e computacionais.

6- Foi constatado que para praticamente todos os modos de vibração a largura a meia altura e os coeficientes de pressão e temperatura aumentam com a concentração de La^{3+} , indicando que os efeitos de desordem aumentam a anarmonicidade do potencial de interação entre os íons da rede.

7- Com relação à simulação computacional por Dinâmica Molecular, foi proposto um potencial de interação capaz de descrever corretamente alguns resultados experimentais, como a ocorrência da transição de fase induzida por temperatura. Esse potencial poderá ser usado para estudar propriedades desse material em condições extremas, propriedades inatingíveis experimentalmente

Diante dos resultados alcançados e das conclusões, é possível apresentar algumas sugestões para trabalhos futuros que podem dar continuidade a esta interessante linha de pesquisa.

1- Realizar medidas por meio de espectroscopia Raman - usando simultaneamente um estudo detalhado de difração de raios-x utilizando luz síncroton para serem obtidas mudanças estruturais no material. Estes estudos poderão corroborar as mudanças estruturais na transição da tetragonal para cúbica, com o aumento da pressão e da concentração de lantânio.

2- Levar a efeito estudos sistemáticos do material em baixas temperaturas e altas pressões para observar se esse material apresenta uma fase morfotrópica contendo o efeito da piezoelectricidade gigante, associada à mudança estrutural tetragonal-monoclínica-romboedral, nas diferentes concentrações de lantânio.

3- Estudar os efeitos físicos do material PLT submetidos às altas pressões hidrostáticas

por meio de simulação computacional, tanto em temperatura ambiente, como em diferentes temperaturas para as diferentes concentrações de lantânio. Provavelmente, não será uma tarefa difícil, porque já foi conseguido o potencial de simulação para o sistema para as diferentes temperaturas.

4- Pesquisar as possíveis origens das diferenças de intensidades do espectro Raman à baixas temperaturas, bem como a origem do pico em torno de 670 cm^{-1} à baixa temperatura e altas pressões nas diferentes amostras de *PLT*.

Referências Bibliográficas

- 1 VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. **Phys. Rev.**, v. 17, n. 4, p. 475–481, 1921.
- 2 SALA, O. **Fundamentos de Espectroscopia Raman e no infravermelho**. S. Paulo: UNESP, 1996.
- 3 RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, p. 501–502, 1928.
- 4 BRISTOTI, A. **Aplicações da Teoria de Grupos na Espectroscopia Raman e do infravermelho**. Washigton: Copyright, 1980.
- 5 GARDINER, D. J.; GRAVES, P. R.; BOWLEY, H. J. **Practical Raman spectroscopy**. Berlin ; New York: Springer-Verlag, 1989.
- 6 CONTRERAS, J. G. **Espectroscopia Raman y Estructura Molecular**. Universidad de Chile: UNESCO, 1987.
- 7 SCHRADER, B.; BOUGEARD, D. **Infrared and Raman spectroscopy : methods and applications**. Weinheim ; New York: VCH, 1995.
- 8 WILSON, E. B.; DECIUS, J. C.; CROSS, P. C. **Molecular vibrations : the theory of infrared and Raman vibrational spectra**. New York: Dover Publications, 1980.
- 9 LONG, D. A. **Raman spectroscopy**. New York: McGraw-Hill, 1977.
- 10 BERMEJO, D. **Introducción a la Espectroscopia Raman**. Madrid España: Copyright, 1988.
- 11 HAYES, W.; LOUDON, R. **Scattering of light by crystals / William Hayes, Rodney Loudon**. Mineola, N.Y.: Dover Publications, 2004.
- 12 KUZMANY, H. **Solid-state spectroscopy : an introduction**. Berlin ; New York: Springer Verlag, 1998.
- 13 LASERNA, J. J. **Modern Techniques in Raman Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- 14 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. 3rd. ed. Boston: Academic Press, 1990.
- 15 SAKURAI, J. J.; TUAN, S. F. **Modern quantum mechanics**. Rev. Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co., 1994.

- 16 LOUISELL, W. H. **Quantum statistical properties of radiation**. New York,: Wiley, 1973.
- 17 LOUDON, R. **The quantum theory of light**. Oxford,: Clarendon Press, 1973.
- 18 YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties**. 1st. ed. Berlin ; New York: Springer, 1996.
- 19 ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. Jan, p. 253–290, 1981.
- 20 PARIS, E. C. **Estudo da influência do Sm^{+3} e Er^{+3} em cerâmicas de $PbTiO_3$** . 238 p. Tese (Doutorado em Química) — UFSCar, São Carlos, 2005.
- 21 PEREIRA, N. P. **Caracterização Estrutural de Cerâmicas Ferroelétricas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ e $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0.65}TiO_{0.35}O_3$ por espectroscopia de absorção e difração de raios-X**. - p. Tese (Doutorado em física) — USP, São Carlos, 2006.
- 22 TAVARES, E. C. S. **Estudo das propriedades vibracionais de Cerâmicas Ferroelétricas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$** . - p. Tese (Doutorado em física) — UFSCar, São Carlos, 1997.
- 23 HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: History and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797–818, 1999.
- 24 SMOLENSKII, G. A. et al. Ferroelectrics with diffuse phase transitions. **Soviet Physics-Solid State**, v. 2, n. 11, p. 2584–2594, 1961.
- 25 LENTE, M. H. et al. Induction of relaxor state in ordinary ferroelectrics by isovalent ion substitution: A pretransitional martensitic texture case. **Physical Review B**, v. 73, n. 5, p. 054106, 2006.
- 26 BADILLO, F. A. L. **Processamento e Caracterização de cerâmicas eletro-ópticas do sistema ferroelétrico $Pb_{1-x}La_x)TiO_3$** . - p. Tese (Mestre em física) — UFSCar, São Carlos, 2006.
- 27 GUERRA, J. de los S. **Dispersão Dielétrica em materiais Ferroelétricos**. 137 p. Tese (Doutorado em física) — UFSCar, São Carlos, 2004.
- 28 ELLIOTT, S. **The physics and Chemistry of Solids**. 794p: John Wiley & song, 1998.
- 29 TINTE, S.; RABE, K. M.; VANDERBILT, D. Anomalous enhancement of tetragonality in $PbTiO_3$ induced by negative pressure. **Physical Review B**, v. 68, n. 14, p. 68.144105, 2003.
- 30 SAMARA, G. A. Ferroelectricity revisited - advances in materials and physics. **Solid State Physics**, v. 56, p. 239–458, 2001.
- 31 GUERRA, J. L. S.; LENTE, M. H.; EIRAS, J. A. Microwave dielectric dispersion process in perovskite ferroelectric systems. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 10, p. 2172072, 2006.

- 32 NEVES, P. P. et al. XAS and XRD structural characterization of lanthanum-modified PbTiO_3 ceramic materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 39, p. 14840–14849, Sep 30 2004.
- 33 BHASKAR, S.; MAJUMDER, S. B.; KATIYAR, R. Diffuse phase transition and relaxor behavior in $(\text{PbLa})\text{TiO}_3$ thin films. **Applied Physics Letters**, p. 3997, 2002.
- 34 IJIMA, K. et al. Preparation of c-axis oriented PbTiO_3 thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties. **Journal of Applied Physics**, v. 60, p. 361–367, 1986.
- 35 MEŠTRIĆ, H. **Local structure and symmetry of paramagnetic ions in ferroelectric ceramics**. 157 p. Tese (Fachbereich Chemie) — Technische Universitaet Darmstadt, German, 2006.
- 36 UCHINO, K. **Ferroelectric Devices**. New York: Marcel Dekker, 2000.
- 37 HU, Y. M. et al. Photoluminescence and raman scattering studies on PbTiO_3 nanowires fabricated by hydrothermal method at low temperature. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 19, p. 2203436, 2006.
- 38 TOMENO, I. et al. Lattice dynamics of tetragonal PbTiO_3 . **Physical Review B**, v. 73, n. 6, p. 064116, 2006.
- 39 SANJURJO, J. A.; LOPEZCRUZ, E.; BURNS, G. Pressure-dependence of the linewidth of the soft phonons in PbTiO_3 . **Solid State Communications**, v. 48, n. 3, p. 221–224, 1983.
- 40 SANI, A.; HANFLAND, M. Pressure and temperature dependence of the ferroelectric-paraelectric phase transition in PbTiO_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 167, n. 2, p. 446–452, 2002.
- 41 GARCÍA, A.; VANDERBILT, D. First-principles study of stability and vibrational properties of tetragonal PbTiO_3 . **Phys. Rev. B**, v. 54, n. 6, p. 3817–3824, 1996.
- 42 FONTANA, M. D. et al. Inelastic neutron-scattering in tetragonal KNbO_3 . **Physical Review B**, v. 20, n. 9, p. 3850–3858, 1979.
- 43 FREIRE, J. D.; KATIYAR, R. S. Lattice-dynamics of crystals with tetragonal BaTiO_3 structure. **Physical Review B**, v. 37, n. 4, p. 2074–2085, Feb 1 1988.
- 44 COSTA, S. C. et al. Structural phase transition and dynamical properties of PbTiO_3 simulated by molecular dynamics. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 17, n. 37, p. 5771–5783, 2005.
- 45 COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. **Nature**, v. 358, n. 6382, p. 136–138, Jul 9 1992.
- 46 KOBAYASHI, J.; UESU, Y.; SAKEMI, Y. X-ray and optical studies on phase-transition of PbTiO_3 at low-temperatures. **Physical Review B**, v. 28, n. 7, p. 3866–3872, 1983.

- 47 KOBAYASHI, J.; UEDA, R. X-ray study of phase transition of ferroelectric PbTiO_3 at low temperature. **Physical Review**, v. 99, n. 6, p. 1900–1901, 1955.
- 48 IKEGAMI, S.; UEDA, I.; MIYAZAWA, T. Phase transitions of PbTiO_3 at low temperatures. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 26, n. 5, p. 1324, 1969.
- 49 MESTRIC, H. et al. Iron-oxygen vacancy defect centers in PbTiO_3 : Newman superposition model analysis and density functional calculations. **Physical Review B**, v. 71, n. 13, p. 71.134109, 2005.
- 50 SHIRANE, G. et al. Soft ferroelectric modes in lead titanate. **Phys. Rev. B**, v. 2, n. 1, p. 155–159, 1970.
- 51 SICRON, N. et al. Nature of the ferroelectric phase-transition in PbTiO_3 . **Physical Review B**, v. 50, n. 18, p. 13168–13180, 1994.
- 52 MABUD, S. A.; GLAZER, A. M. Lattice-parameters and birefringence in PbTiO_3 single-crystals. **Journal of Applied Crystallography**, v. 12, n. Feb, p. 49–53, 1979.
- 53 VEDRINSKII, R. V. et al. Combined processing of bragg diffraction and xafs data for transition-metal oxides. **Phys. Rev. B**, v. 69, n. 9, p. 092301, 2004.
- 54 YACOBY, Y. Defect induced fluctuations in Li-KTaO_3 . **Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter**, v. 41, n. 3, p. 269–276, 1981.
- 55 MARRECA, L. F. et al. Absence of a PbTiO_3 phase transition in $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ superlattices. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1615–1618, 2001.
- 56 VOGT, H.; UWE, H. Hyper-raman scattering from the incipient ferroelectric KTaO_3 . **Physical Review B**, v. 29, n. 2, p. 1030–1034, 1984.
- 57 KIM, B. G. et al. Giant dielectric permittivity observed in Pb-based perovskite ferroelectrics. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 15, p. 3404–3406, 2001.
- 58 TAVARES, E. C. S.; PIZANI, P. S.; EIRAS, J. A. Short-range disorder in lanthanum-doped lead titanate ceramics probed by Raman scattering. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 8, p. 897–899, 1998.
- 59 KIM, T.-Y.; JANG, H. M. B-site vacancy as the origin of spontaneous normal-to-relaxor ferroelectric transitions in la-modified PbTiO_3 . **Applied Physics Letters**, AIP, v. 77, n. 23, p. 3824–3826, 2000.
- 60 KUTNJAK, Z.; PETZELT, J.; BLINC, R. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon. **Nature**, v. 441, n. 7096, p. 956–959, Jun 22 2006.
- 61 JUN, C. et al. Thermal expansion properties of lanthanum-substituted lead titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 5, p. 1356–1358, 2005.
- 62 CAIA, Z. et al. Large-scale synthesis of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramic powders by molten salt method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 420, n. -, p. 273–277, 2006.

- 63 MOREIRA, E. N. **Transição de fase difusa e comportamento relaxor em materiais ferroelétricos cerâmicos**. - p. Tese (Doutorado em física) — UFSCar, São Carlos, 1996.
- 64 DENG, Y. et al. Structural and phonon characteristics of $Pb_xLa_{1-x}TiO_3$ nanocrystals prepared by hydrothermal technique. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 84, n. 3, p. 248–251, 2001.
- 65 ISHIKAWA, K.; YOSHIKAWA, K.; OKADA, N. Size effect on the ferroelectric phase-transition in $PbTiO_3$ ultrafine particles. **Physical Review B**, v. 37, n. 10, p. 5852–5855, Apr 1 1988.
- 66 DOBAL, P. S. et al. Micro-Raman investigation of stress variations in lead titanate films on sapphire. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 2, p. 828–834, 1999.
- 67 KIM, T.-Y.; JANG, H. M.; CHO, S. M. Effects of La doping on the cubic-tetragonal phase transition and short-range ordering in $PbTiO_3$. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 1, p. 336–343, 2002.
- 68 FREIRE, J. de D. **Estudo da Dinâmica de redes de cristais com a estrutura do $PbTiO_3$** . 189 p. Tese (Doutorado em física) — UNICAMP, Gleb Wataghin, Campinas, 1980.
- 69 BURNS, G.; SCOTT, B. A. Lattice modes in ferroelectric perovskites - $PbTiO_3$. **Physical Review B**, v. 7, n. 7, p. 3088–3101, 1973.
- 70 SÁGHI-SZABÓ, G.; COHEN, R.; KRAKAUER, H. First-principles study of piezoelectricity in $PbTiO_3$. **Physical Review Letters**, v. 80, p. 4321–4324, 1998.
- 71 FOSTER, C. M. et al. Raman line-shapes of Anharmonic phonons. **Physical Review Letters**, v. 71, n. 8, p. 1258–1260, 1993.
- 72 CHO, S. M.; JANG, H. M.; KIM, T. Y. Origin of anomalous line shape of the lowest-frequency $a(1)(to)$ phonon in $PbTiO_3$. **Physical Review B**, v. 6401, n. 1, p. 14103, Jul 1 2001.
- 73 ZALLEN, R.; SLADE, M. L. Influence of pressure and temperature on phonons in molecular solids. **Bulletin of the American Physical Society**, v. 23, n. 3, p. 387–387, 1978.
- 74 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.
- 75 JAYARAMAN, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. **Reviews of Modern Physics**, v. 55, n. 1, p. 65–108, 1983.
- 76 SAMARA, G. A.; PEERCY, P. S. Pressure and temperature dependences of static dielectric-constants and Raman spectra of TiO_2 (rutile). **Bulletin of the American Physical Society**, v. 17, n. 3, p. 245, 1972.
- 77 JEANLOZ, R. Physical-chemistry at ultrahigh pressures and temperatures. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 40, p. 237–259, 1989.

- 78 DUNSTAN, D. J.; SPAIN, I. L. The technology of diamond anvil high-pressure cells .1. principles, design and construction. **Journal of Physics E-Scientific Instruments**, v. 22, n. 11, p. 913–923, 1989.
- 79 JEANLOZ, R. Physical-chemistry at ultrahigh pressures and temperatures. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 40, p. 237–259, 1989.
- 80 MAO, H.-k.; HEMLEY, R. J. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen. **Rev. Mod. Phys.**, v. 66, n. 2, p. 671–692, 1994.
- 81 DARAKCHIEVA, V. et al. Deformation potentials of the e-1(to) and e2 modes of inn. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 18, p. 3636–3638, 2004.
- 82 DECKER, D. L. High-pressure equation of state for Nacl, Kcl, and Cscl. **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 8, p. 3239, 1971.
- 83 WU, Z. G.; COHEN, R. E. Pressure-induced anomalous phase transitions and colossal enhancement of piezoelectricity in PbTiO₃. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 3, p. 037601, 2005.
- 84 AHART, M. et al. Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics. **Nature Letters**, v. 451, p. 545–548, 2008.
- 85 SANJURJO, J. A.; LÓPEZ-CRUZ, E.; BURNS, G. High-pressure raman study of zone-center phonons in PbTiO₃. **Phys. Rev. B**, v. 28, n. 12, p. 7260–7268, 1983.
- 86 YURTSEVEN, H.; AYDOGDU, A. Application of the spectroscopic modifications of pippard relations to NaNO₂ in the ferroelectric phase. **Journal of Molecular Structure**, v. 560, p. 189–196, 2001.
- 87 RINO, J. P.; STUDART, N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 838–845, 2001.
- 88 MOTA, R. C. T. O. **Simulação por Dinâmica Molecular de óxidos alcalino-terrosos**. - p. Tese (Doutorado em física), São Carlos, 2006.
- 89 BORGES, D. da S. **Um Estudo por Dinâmica Molecular das Propriedades Estatísticas e Dinâmicas dos Semicondutores InSb, CdTe e ZnTe**. 107 p. Tese (Doutorado em física) — UFSCar, São Carlos, 2005.
- 90 PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Crystal-structure and pair potentials - a molecular-dynamics study. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 14, p. 1196–1199, 1980.
- 91 VASHISHTA, P.; RAHMAN, A. Ionic motion in alpha-agi. **Physical Review Letters**, v. 40, n. 20, p. 1337–1340, 1978.

Lista de Publicações

1. M. R. Joya, S. C. Costa, D. S. Borges, J. P. Rino, P. S. Pizani, Phase-transition in ferroelectric $Pb_{1-x}La_xTiO_3$: Raman Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation, a ser submetido.
2. M R. Joya P. S Pizani. Pressure-temperature-La concentration three-dimensional phase diagram of $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ determined by Raman scattering, a ser submetido.
3. E.C. Paris, M.F.C. Gurgel, T.M. Boschi, M.R. Joya, P.S. Pizani, A.G. Souza, E.R. Leite, J.A. Varela and E. Longo. Investigation on the structural properties in Er-doped $PbTiO_3$ compounds: A correlation between experimental and theoretical results v.462, p. 157-163 (2008);
4. Sczancoski, J. C. , Cavalcante, L. S., Joya, M. R. , Varela, J. A., Pizani, P. S., Longo, E., $SrMoO_4$ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties, *Chemical Engineering Journal*, v. 140, p. 632-637, (2008);
5. L.S. Cavalcantea, et. al. $BaMoO_4$ powders processed in domestic microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2008);
6. L.S. Cavalcante, et. al. Synthesis, structural refinement and optical behavior of $CaTiO_3$ powders: A comparative study of processing in different furnaces, *Chemical Engineering Journal*, (2008);
7. Volanti, D. P. , Keyson, D., Joya, M. R. et. al. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 459, p. 537-542 (2008);
8. Pizani, P. S., Joya, M. R., et. al. unable visible photoluminescence of powdered silica glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, p. 476-479, (2008);
9. L.S. Cavalcante, et. al. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of $CaTiO_3$ powders, *Solid State Sciences*, (2007);

10. Cavalcante, L. S., Gurgel, M. F. C., Joya, M. R., et. al. Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of Ba(Ti,Zr)O-3 thin films, *Acta Materialia*, v. 55, p. 6416-6426, (2007);
11. Gurgel, M. F. C. et. al. Photoluminescence of crystalline and disordered BTO : Mn powder: Experimental and theoretical modeling, *Journal of Luminescence*, v. 126, p. 771-778, (2007);
12. Cavalcante, L. S. et. at. Intense visible photoluminescence in Ba(Zr0.25Ti0.75)O-3 thin films, *Applied Physics Letters*, v. 90, (2007);
13. Bento, I. C. V. et. al. High temperature phase transition in monohydrated L-asparagine crystal, *Solid State Communications*, v.141, p. 29-32 (2007);
14. E.C. Paris, J.W.M. Espinosa, S. de Lazaro, R.C. Lima, M.R. Joya, P.S. Pizani, E.R. Leite, A.G. Souza, J.A. Varela and E. Longo Er³⁺ as marker for order-disorder determination in the PbTiO₃ system, v.335 p. 7-14, (2007)
15. Joya, M. R., Pizani, P. S., et. al. Raman scattering investigation on structural and chemical disorder generated by laser ablation and mechanical microindentations of InSb single crystal, *Journal of Applied Physics*, v. 100 (2006);
16. Lima, R. C. et. al. Photoluminescence in disordered sm-doped PbTiO₃: Experimental and theoretical approach, *Journal of Applied Physics*, v. 100, (2006);
17. de Figueiredo, A. T. et. al. Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT : Sm, *Chemistry of Materials*, v. 18, p. 2904-2911, (2006);
18. Marques, A. P. D. de Melo, D. M. A. Paskocimas, C. A. Pizani, P. S. Joya, M. R. Leite, E. R. Longo, E., Photoluminescent BaMoO₄ nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM), *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, p. 671-678, (2006);
19. Anicete-Santos, M., et al. The role of structural order-disorder for visible intense photoluminescence in the BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ thin films, *Chemical Physics*, v.316, p. 260-266 (2005);
20. Anicete-Santos M., M R Joya et. al. The role of structural order-disorder for visible intense photoluminescence in the BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ thin films, *Chemical Physics* v.316, p. 260-266,(2005);