

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

Jonathan Ordoñez Pimentel

**Movimento de paredes de domínio ferroelétricas com luz:
descrição teórica e investigação do fenômeno em materiais
policristalinos**

São Carlos - SP
Abril/2019

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

Jonathan Ordoñez Pimentel

**Movimento de paredes de domínio ferroelétricas com luz:
descrição teórica e investigação do fenômeno em materiais
policristalinos**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Michel Venet Zambrano

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Junior

São Carlos - SP

Abril/2019

Ordoñez Pimentel, Jonathan

Movimento de paredes de domínio ferroelétricas com luz: descrição teórica e investigação do fenômeno em materiais policristalinos / Jonathan Ordoñez Pimentel. -- 2019.

84 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador: Michel Venet Zambrano

Banca examinadora: Paulo Sérgio da Silva Junior, Michel Venet Zambrano, Jose de los Santos Guerra, Paulo Sergio Pizani

Bibliografia

1. Domínios ferroelétricos. 2. Paredes de domínio carregadas. 3. Interação luz-matéria. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

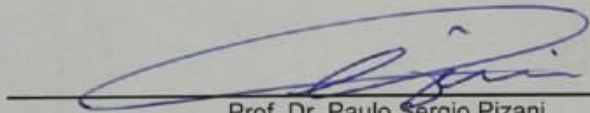
Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Jonathan Ordoñez Pimentel, realizada em 05/04/2019:

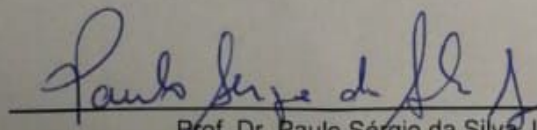

Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Junior
UFSCar


Prof. Dr. Michel Venet Zambrano
UFSCar


Prof. Dr. José de los Santos Guerra
UFU


Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani
UFSCar

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Michel Venet Zambrano e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.


Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Junior

Resumo

Os materiais ferroelétricos apresentam polarização espontânea, a qual pode ser chaveada mediante um campo elétrico externo. Esta capacidade de chaveamento está vinculada com o movimento das chamadas paredes de domínio. Recentemente, pesquisadores observaram a possibilidade de movimentar paredes de domínio em monocristais de titanato de bário (BaTiO_3) quando luz com comprimento de onda de 532nm incide na superfície do material. Apesar das evidências experimentais da manifestação deste fenômeno, a origem física ainda não é bem compreendida. Por outro lado, não está claro se o fenômeno está vinculado à natureza monocristalina do material ou se também pode ser observado em materiais policristalinos. Neste trabalho contribuiu-se para entendimento deste novo acoplamento entre luz-matéria em materiais de BaTiO_3 . Partindo do ponto de vista fenomenológico, foi desenvolvida uma descrição teórica baseada na teoria de Devoshire-Landau que relacionou o fenômeno de chaveamento da polarização induzida por luz com a perturbação de paredes de domínio, as quais apresentam um acúmulo de carga de polarização compensada, presentes nos monocristais de BaTiO_3 . Assim, fótons com energia menor que o *gap* da banda produzem flutuações na densidade de carga de compensação localizada nas paredes de domínio com acumulação de carga ligada, as quais induzem flutuações no campo elétrico depolarizante produzido pela carga ligada acumulada na interface, resultando no chaveamento da polarização ao redor da parede, descrevendo satisfatoriamente o fenômeno experimental observado em monocristais de BaTiO_3 . Ainda baseado nesta descrição fenomenológica, foi possível inferir que materiais ferroelétricos que apresentem paredes de domínio com o acúmulo de cargas livres, inclusive aqueles policristalinos, podem exibir o fenômeno. Mediante a investigação experimental da dependência do tamanho de grão em cerâmicas de BaTiO_3 com o fenômeno de chaveamento da polarização induzida por luz, foi demonstrado que cerâmicas de BaTiO_3 com grãos suficientemente grandes para apresentar domínios de 90° apresentam o fenômeno da mudança de polarização com luz, o que reforça a relação deste fenômeno com as paredes de domínio presentes em materiais. A extensão deste fenômeno à materiais policristalinos, demonstrada neste trabalho, abre um novo caminho para o desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais ferroelétricos controlados por luz.

Palavras-chaves: BaTiO_3 , Domínios ferroelétricos, Paredes de domínio carregadas, Interação luz-matéria, Chaveamento da polarização com luz, Propriedades dielétricas.

Abstract

Ferroelectrics are material exhibiting a spontaneous polarization that may be switched by an electric external field. This behavior is provided to well-known ferroelectric domain walls motion. Recent research has proved the surprising ability to move ferroelectric domain wall under illumination with wavelength of 532 nm incident on a surface of single crystals of Barium Titanate (BaTiO_3). In spite of experimental results concerning about this light-matter interaction, it is remarkable a lack of physical insight, as well as possibility to observe if occurrences of motion domain wall is due to single or poly crystal character. By using a phenomenological approaches based on Devonshire-Landau's theory was possible make a development to describe a polarization-induced switching under light like perturbation of bound and free charge accumulated within domain wall. Accordingly, interactions between photons having lower energy that optical gap and screening charge give rise to fluctuation in depolarization electric field that serve as a driving force to polarization orientation around the wall. This approach gives a satisfactory explanation to experimental facts observed in single crystals of BaTiO_3 , in addition, it allows to conjecture a correlation between the phenomenon occurrence with existence of charged domain wall as single crystal as polycrystal. It was prove that BaTiO_3 coarse grain ceramics (grain size approx $50\mu\text{m}$) contend 90-domains are possible a manifestation of polarization switching induced by light also, in this form, it was demonstrate the size grain dependence with evidence of this light-matter interaction, highlighted again the role-play of charged ferroelectric domain wall. In this way, here has made an extend to polycrystal materials that could lead to developed the next generation of photo-stimulated ferroelectric devices.

Keywords: BaTiO_3 , Ferroelectric Domains, Ferroelectric Charged Domain walls, Light-Matter Interaction, Polarization Switching Induced by Light, Electric Properties.

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Classificação de transições de fase estruturais.	17
Figura 1.2 – Representação planar um cristal diatômico polar, junto a sua representação esferográfica. (a) Fase de alta temperatura caracterizada pelo conjunto de operações de simetria \mathbf{G} . (b) Fase Ferroelétrica com conjunto de operações de simetria \mathbf{F} , obtida depois de uma transição de fase estrutural de distorção.	18
Figura 1.3 – Representação de um estado estável da polarização com volume Ω , área superficial S com vetor normal \vec{n} . \vec{P} representa a polarização gerando carga ligada na superfície do domínio.	20
Figura 1.4 – Comportamento do potencial termodinâmico incompleto $\Phi(\xi)$ com o parâmetro de ordem ξ . Em ξ_0 o potencial atinge um mínimo $\Phi(\xi_0)$ associado a um estado estável do sistema termodinâmico.	24
Figura 1.5 – Classificação de paredes de domínio. (a) Parede de domínio neutra. (b) Parede de domínio com acumulação de carga de polarização positiva e (c) Parede de domínio com acumulação de carga de polarização negativa. A carga ligada na parede é simbolizada como + e -, respetivamente. . .	30
Figura 1.6 – <i>Bending</i> de banda gerado pelo campo elétrico numa configuração de paredes de domínio carregadas.	31
Figura 1.7 – Dependência do potencial termodinâmico (Φ) com a polarização. As trajetórias representam o chaveamento da polarização entre estados estáveis ($\pm P_0$) para: $(-\cdot-)$ uma parede neutra de 180° , $(--)$ uma parede neutra de 90° e uma parede de 90° carregada $(-)$	32
Figura 1.8 – Diagrama dos diferentes tipos de blindagem em função da energia da polarização. ND significa não degenerado.	35
Figura 1.9 – Representação esquemática da cela unitária na fase protótipo do BaTiO_3 ($a = b = c$).	37
Figura 1.10 – Classes de domínios para uma estrutura tetragonal representativa de BaTiO_3	38
Figura 1.11 – Arranjo de domínios numa porção tetragonal de BaTiO_3 . As setas representam a direção do eixo polar e o círculo a direção perpendicular à superfície. (a) Configuração de domínios tipo-a (região azul) e tipo-c (região vermelha). (b) Configuração de domínios tipo-a.	39
Figura 1.12 – Caracterização topográfica da configuração de domínios nos monocristais de BaTiO_3 . (a) MO da estrutura de domínios. (b) Imagem da configuração de domínios mediante MFA na região descrita pelo retângulo branco, a seta representa a direção de varredura. Escala da barra $20\mu\text{m}$	40

Figura 1.13–Mapeamento dos domínios em monocristais de BaTiO ₃ mediante MRC: (a) MO da estrutura de domínios; (b) Imagem Raman-XY mostrando a distribuição dos domínios na superfície do monocristal; (c) Imagem Raman-ZX de profundidade da configuração dos domínios e (d) Modos Ramam associados a cada um dos domínios existentes, coletados nos pontos marcados como A , B , C	40
Figura 1.14–Representação da configuração volumétrica de domínios em monocristal de BaTiO ₃ criada a partir das informações mostradas nas Figuras 1.12 e 1.13.	41
Figura 1.15–A sequência das imagens Raman de profundidade (plano-XZ) mostram o chaveamento dos domínios tipo-c e tipo-b no BaTiO ₃ para diferentes ângulos da luz polarizada incidente entre 0° → 90°.	42
Figura 1.16–Perfis de difração de raios X, com e sem a incidência de luz, em intervalos de 2θ característicos para que sejam identificadas as reflexões provenientes dos domínios de (a) tipo-a e tipo-c e (b) tipo-a e tipo-b. (c) Representação esquemática da mudança na configuração de domínios ferroelétricos com e sem a incidência de luz em um monocristal de BaTiO ₃	43
Figura 1.17–Influência da incidência de luz sob a permissividade dielétrica em função da frequência de monocristal de um BaTiO ₃ . (a) Esquema da configuração experimental. (b) Partes real (ε′) e imaginária (ε′′) da permissividade em função da frequência.	44
Figura 1.18–(a) Parte real da permissividade dielétrica normalizada para três diferentes comprimentos de onda na presença ou ausência de iluminação e (b) Mudança percentual da parte real da permissividade para monocristais de BaTiO ₃ com orientações cristalográficas (100) e (001).	45
Figura 1.19–Evolução da parte real da permissividade dielétrica normalizada com a potência do laser e com a orientação cristalina do monocristal de BaTiO ₃	46
Figura 2.1 – (a) Esquema da geometria θ–2θ num experimento de DRX. (b) Esquema da trajetória dos feixes de raios X quando incidem na amostra.	48
Figura 2.2 – Interações relevantes na técnica MEV entre elétrons acelerados com a matéria.	49
Figura 2.3 – Configuração experimental para as medidas do ciclo de histerese ferroelétrica e ciclo de deformação.	50
Figura 2.4 – Configuração experimental utilizada para a medida da permissividade sob condição de iluminação. (1) Configuração ótica. (2) Fonte de corrente. (3) analisador de impedância. (4) Computador.	52

Figura 2.5 – Configuração do sistema ótico. (A) Fonte Laser. (B) Microposicionadores. (C) Filtro de densidade neutra. (D) Iris. (E) Medidor de potência. (F) Lente plano convexa. (G) Suporte da amostra. (H) Microposicionadores de contato.	53
Figura 2.6 – Esquema do processo para a preparação de cerâmicas de BaTiO ₃ com diferentes tamanhos de grão.	55
Figura 2.7 – Perfil de difração de raios X do pó comercial de BaTiO ₃ e da ficha padrão PCPDF 00-005-0626, referente à fase perovskita do BaTiO ₃ com simetria tetragonal e grupo espacial P4mm.	56
Figura 2.8 – (a) Distribuição de tamanho de partículas do pó comercial de BaTiO ₃ para tempos de moagem de 1h, 2h, 3h e 4h. d_M significa diâmetro médio. (b) Diâmetro médio de partículas em função do tempo de moagem. . .	57
Figura 2.9 – Imagens obtidas por MEV da microestrutura do pó comercial de partida de BaTiO ₃ após (a) 0h, (b) 1h, (c) 2h, (d) 3h e (e) 4h de tempo de moagem em moinho vibratório de alta energia.	58
Figura 2.10 – Imagens MEV da microestrutura de cerâmicas de BaTiO ₃ , obtidas usando diferentes condições de sinterização: (a) Temperatura de sinterização de 1220°C durante 8h, (b) Temperatura de sinterização de 1300°C durante 2h e (c) Temperatura de sinterização de 1350°C durante 2h. .	60
Figura 3.1 – Redução da configuração de domínios a um sistema em duas dimensões (2D), onde as setas em vermelho representa a orientação máxima da polarização no domínio.	63
Figura 3.2 – Parametrização da parede de domínio, P_{yi} e P_{xi} são valores da polarização ao longo da direção paralela e perpendicular à parede, respectivamente. .	64
Figura 3.3 – Dependência espacial da energia de perturbação para um gás de elétrons numa parede tipo-(H-H). (a) Caso clássico com blindagem não linear. (b) Caso degenerado com blindagem não linear.	68
Figura 3.4 – Mudança da permissividade dielétrica sob a aplicação de um laser no infravermelho próximo (980nm) a uma potência de 10mW. A permissividade dielétrica foi normalizada com relação ao valor máximo em ausência de luz.	69
Figura 3.5 – Dependência com o campo elétrico aplicado (a) da deformação e (b) da polarização para a cerâmica de BaTiO ₃ GP.	75
Figura 3.6 – Dependência com o campo elétrico aplicado (a) da deformação e (b) da polarização para a cerâmica de BaTiO ₃ GG.	76
Figura 3.7 – Permissividade dielétrica em função da frequência para a cerâmica de BaTiO ₃ GG com (ON) e sem iluminação (OFF). (a) Parte real (ϵ') da permissividade, onde a inserção na figura é a resposta para o monocristal. (b) Parte imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica.	77

Figura 3.8 – Mudança percentual da parte real da permissividade dielétrica numa faixa de frequência entre 10^2Hz e 10^5Hz sob a ação de luz. (a) de um monocristal de BaTiO_3 (imagem adaptada de [1]) e (b) da cerâmica GG.	78
Figura 3.9 – Permissividade dielétrica em função da frequência para a cerâmica de BaTiO_3 GP com (ON) e sem iluminação (OFF). (a) Parte real (ϵ') da permissividade e (b) Parte imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica.	79
Figura 3.10–(a) Permissividade dielétrica em função da frequência e da potência da luz incidente da cerâmica de BaTiO_3 GG. (b) Parte real da permissividade dielétrica normalizada a 1kHz.	80

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Especificações do pó comercial de titanato de bário.	55
Tabela 3.1 – Valores das constantes físicas e parâmetros utilizados no cálculo da energia de perturbação U.	67

Conteúdo

	Página
INTRODUÇÃO	14
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
1.1 Fenomenologia da Ferroeletricidade	16
1.1.1 Transição de fase ferroelétrica	16
1.1.2 Domínios Ferroelétricos e Interfaces	19
1.1.3 Fundamentação termodinâmica	22
1.1.4 Descrição do estado ferroelétrico	25
1.1.5 Paredes de domínio como flutuações espaciais	26
1.1.6 Termos de Acoplamento	28
1.2 Paredes de domínio carregadas	29
1.2.1 Formação	29
1.2.2 Chaveamento da polarização na presença de cargas livres	32
1.2.3 Características da blindagem	33
1.2.4 Relação entre o tamanho de domínio ferroelétrico e a blindagem	35
1.3 Evidências experimentais da modificação do estado de polarização com a aplicação de luz em monocristais de Titanato de Bário	36
1.3.1 O Titanato de Bário	36
1.3.2 Caracterização da configuração de domínios em monocristais de BaTiO ₃	39
1.3.3 Movimento "in situ" de paredes de domínio	41
1.3.4 Efeito da incidência de luz na estrutura cristalina e nas propriedades dielétricas de monocristais de BaTiO ₃	42
1.3.5 Dependência do chaveamento da polarização induzida por luz com o comprimento de onda, potência da luz e a orientação cristalográfica	44
2 PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS POLICRISTALINOS DE BaTiO₃ E DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	47
2.1 Técnicas de caracterização utilizadas	47
2.1.1 Difração de raios X	47
2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49

2.1.3	Caracterização da polarização elétrica e da deformação mecânica em função do campo elétrico aplicado	50
2.1.4	Permissividade dielétrica sob condição de iluminação	51
2.1.5	Obtenção das cerâmicas de BaTiO₃	54
3	RESULTADOS	62
	RESULTADOS	62
3.1	Proposta de uma abordagem teórica do fenômeno de modificação da polarização com a incidência de luz em materiais ferroelétricos.	62
3.1.1	Energia de perturbação da parede de domínio carregada	62
3.1.2	Perturbações no sistema 2D	69
3.1.3	Modificação da permissividade por campos elétricos internos	72
3.2	Investigação do fenômeno de modificação do estado de polarização induzido por luz em cerâmicas de BaTiO₃.	74
3.2.1	Caracterização piezoelétrica e ferroelétrica	74
3.2.2	Permissividade dielétrica com incidência de luz	77
3.2.3	Dependência da permissividade dielétrica com a potência da luz incidente	79
	CONCLUSÕES	81
	REFERÊNCIAS	83

Introdução

A principal característica dos materiais ferroelétricos é a reversibilidade da polarização espontânea ao longo de direções energeticamente equivalentes [2]. A existência de diferentes estados de polarização possibilita a formação de regiões com igual orientação da polarização espontânea chamadas de domínios ferroelétricos, conetadas mediante interfaces denominadas paredes de domínio [2,3]. O movimento destas interfaces permite a reconfiguração dos domínios, determinando as propriedades físicas do material. O controle do movimento das paredes de domínio em materiais ferroelétricos é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos [4,5].

Em 2015, F. Rubio-Marcos e colaboradores [6] demonstraram a possibilidade de movimentar paredes de domínio pela aplicação de luz com energia menor que o *gap* ótico em um monocristal de titanato de bário (BaTiO_3). Este acoplamento entre luz e matéria, cuja natureza ainda não é bem compreendida, mostra que é possível obter um comportamento fotoferroelétrico [7] mediante o controle remoto do movimento das paredes de domínio, sendo diferente dos comportamentos induzidos por luz em outros materiais ferroelétricos como o niobato de lítio ou a ferrita de bismuto [8,9], cujo mecanismo principal é o efeito fotovoltaico induzido pela aplicação de luz com energia maior que o *gap* ótico. Assim, este inesperado acoplamento entre luz e matéria se apresenta como um efeito muito promissor para o desenvolvimento de novas tecnologias eletro-eletrônicas baseadas na aplicação de luz.

Em estudos complementares, F. Rubio-Marcos *et al* [10] observaram que este fenômeno produz uma mudança reversível na orientação da polarização macroscópica do monocristal de BaTiO_3 , observado indiretamente através de uma mudança relativa nas intensidades dos picos de difração de raios X, que resultou em uma significativa variação do valor da parte real permissividade elétrica quando o monocristal ferroelétrico foi iluminado. Este inesperado acoplamento entre luz e matéria não apresenta dependência com o comprimento de onda da luz incidente, pelo menos na faixa do visível, e que a origem física deste fenômeno pode estar associada à existência de uma configuração de domínios atípica, na qual existe uma convergência ou divergência da polarização, implicando no acúmulo de carga ligada na parede de domínio [1].

Tais evidências sugerem que este novo acoplamento entre luz e matéria pode ter forte relevância no desenvolvimento de novos dispositivos controlados por luz [1,11]. Entretanto, dois pontos devem ser ressaltados: *a origem física deste fenômeno não é compreendida* e *a possibilidade de observação deste fenômeno em materiais policristalinos*. Deste modo, um estudo detalhado sobre a possível extensão desta fenomenologia a materiais cerâmicos

pode ter um forte impacto tanto em aplicações tecnológicas quanto no entendimento dos processos físicos envolvidos neste acoplamento entre luz e matéria.

Levando-se em consideração os fatos expostos anteriormente, os objetivos gerais deste trabalho são:

1. Investigar os processos físicos envolvidos na movimentação de paredes de domínio com incidência de luz em materiais de BaTiO_3 .
2. Investigar a possibilidade e as condições necessárias para a extensão deste fenômeno à materiais policristalinos de BaTiO_3 .

Sendo assim, e considerando-se que o padrão de domínios em cerâmicas ferroelétricas depende fortemente da microestrutura e especialmente do tamanho dos grãos, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolvimento de uma descrição teórica baseada na teoria de Devonshire-Landau, que sustente os resultados experimentais observados em monocristais de BaTiO_3 .
- Obtenção de cerâmicas de BaTiO_3 com diferentes tamanhos de grãos.
- Caracterização das propriedades dielétricas das cerâmicas de BaTiO_3 , com ou sem a aplicação de luz.
- Observar sob quais condições os resultados experimentais obtidos se encaixam dentro da descrição teórica desenvolvida neste trabalho.

1 Fundamentação Teórica

Neste capítulo será realizada uma descrição termodinâmica do estado ferroelétrico a partir da teoria de Devonshire-Landau para transições de fase. Posteriormente, serão apresentadas as evidências experimentais existentes sobre o movimento de paredes de domínio induzido pela ação de luz, e finalmente dar-se-á uma breve descrição das denominadas paredes de domínio carregadas, as quais segundo as observações experimentais estão relacionadas com a ocorrência da movimentação das paredes de domínio induzida por luz.

1.1 Fenomenologia da Ferroeletricidade

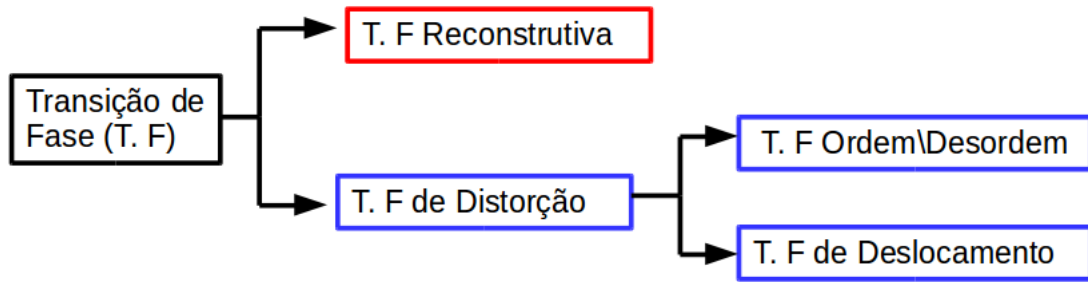
1.1.1 Transição de fase ferroelétrica

Os materiais ferroelétricos são uma classe de materiais polares, cuja polarização espontânea possui pelo menos dois estados de equilíbrio, permitindo que a polarização possa ser chaveada entre os estados de equilíbrio pela aplicação de um campo elétrico externo [3]. O estado polar dos materiais ferroelétricos é dependente da temperatura, sendo que em altas temperaturas estes materiais apresentam-se na fase protótipo ou paraelétrica, e em temperaturas inferiores estes se apresentam no estado polar ou ferroelétrico. A temperatura que limita as fases paraelétrica e ferroelétrica é denominada de temperatura de Curie (T_c) do material. A mudança de ordenamento polar nos materiais ferroelétricos é geralmente acompanhada por transições de fase do tipo estrutural [12]. Existem diferentes formas de classificar as transições estruturais, sendo que a forma mais simples consiste na comparação entre duas estruturas que apresentam diferentes fases cristalinas caracterizadas mediante conjuntos que contém diferentes operações de simetria [13].

O diagrama apresentado na Figura 1.1, mostra uma classificação geral das diferentes transições de fase estruturais existentes.

A classificação mais geral para as transições de fase estruturais é dada pelas transições reconstrutiva e de distorção. Na *transição de fase reconstrutiva* a estrutura cristalina da fase protótipo e da fase ferroelétrica apresentam a mesma composição química, implicando que a transição reconstrutiva produz uma modificação da estrutura atômica, ou seja, acontece uma quebra das ligações químicas no material. Se a fase protótipo é caracterizada pelo conjunto de operações de simetria \mathbf{G} , e a fase ferroelétrica pelo conjunto

Figura 1.1 – Classificação de transições de fase estruturais.



Fonte: Autoria Própria.

\mathbf{F} , então a seguinte relação é cumprida [13]:

$$\mathbf{F} \not\subset \mathbf{G} \quad (1.1)$$

Por outro lado, na *transição de distorção* as ligações sofrem uma leve deformação na transição de fase estrutural, permitindo descrever a fase ferroelétrica como uma deformação da fase protótipo, implicando que algumas operações de simetria sejam conservadas, o que leva ao cumprimento da seguinte inclusão [13]:

$$\mathbf{F} \subset \mathbf{G} \quad (1.2)$$

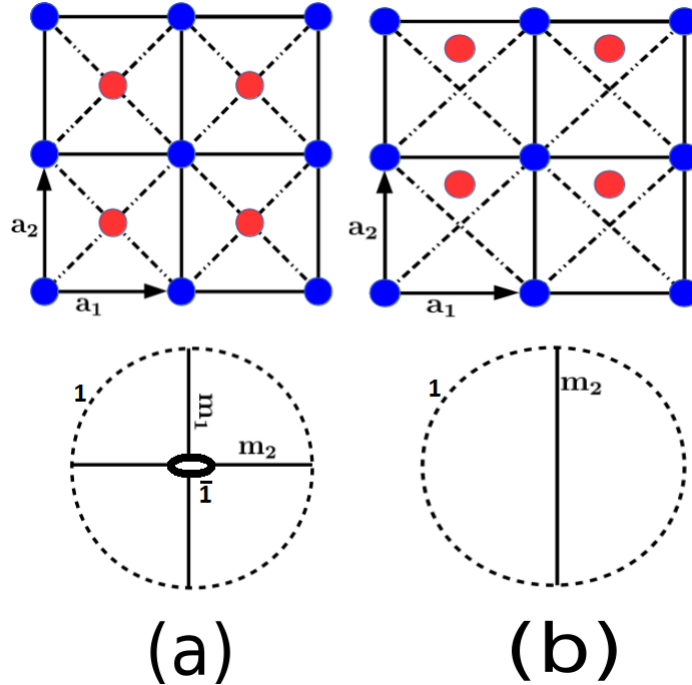
Para compreender as implicações da relação anterior (inclusão 1.2), vamos tomar como exemplo o modelo planar de um monocristal diatômico, mostrado na Figura 1.2.

A Figura 1.2 (a) simboliza a fase protótipo, cujo conjunto de operações de simetria \mathbf{G} , está composto pela operação de identidade (1), um eixo de inversão ($\bar{1}$), dois planos de reflexão (m_1, m_2) e a elipse no centro da projeção estereográfica da Figura 1.2 (a) representa um eixo de rotação de segunda ordem perpendicular ao plano da imagem. Similarmente, a Figura 1.2 (b) representa a estrutura de baixa simetria \mathbf{F} composta por um plano de reflexão (m_1) e a identidade (1), supondo que o cristal sofre uma deformação estrutural de distorção, causando que a sub-rede, representada pelas círculos vermelhos, sejam deslocadas na direção \mathbf{a}_1 . Tem-se pela relação $\mathbf{F} \subset \mathbf{G}$ que a seguinte igualdade é verdadeira,

$$\mathbf{G} \cap \mathbf{F} = \{1, m_2\} \quad (1.3)$$

a interseção indica a preservação dos elementos de simetria comuns em ambas fases, mostrando assim que o efeito das modificações nas posições atômicas na cela unitária pode ser descrito pela perda das operações de simetria.

Figura 1.2 – Representação planar um cristal diatômico polar, junto a sua representação esferográfica. (a) Fase de alta temperatura caracterizada pelo conjunto de operações de simetria \mathbf{G} . (b) Fase Ferroelétrica com conjunto de operações de simetria \mathbf{F} , obtida depois de uma transição de fase estrutural de distorção.



Fonte: Figura Adaptada desde [2].

Como pode-se observar também na Figura 1.1, as transições de fase de distorção podem ser classificadas em dois sub-tipos de acordo com a forma com que os átomos são deslocados de sua posição de equilíbrio. Após a transição, as posições dos átomos da sub-rede podem ser dadas por:

$$\begin{cases} \left[(n_1 + \frac{1}{2})\mathbf{a}_1, (n_2 + \frac{1}{2})\mathbf{a}_2 \right] \rightarrow \left[(n_1 + \frac{1}{2} + \eta)\mathbf{a}_1, (n_2 + \frac{1}{2})\mathbf{a}_2 \right] \\ \left[n_1\mathbf{a}_1, n_2\mathbf{a}_2 \right] \rightarrow \left[(n_1 + \eta)\mathbf{a}_1, n_2\mathbf{a}_2 \right] \end{cases} \quad (1.4)$$

onde η representa a fração da translação na direção \mathbf{a}_1 dos átomos da sub-rede interna após o deslocamento, e n_i com $i = 1, 2$ são inteiros positivos caracterizando a rede unitária.

Se o deslocamento η produzido pela quebra da simetria da fase protótipo, acontece devido a uma redistribuição de partículas sobre posições igualmente prováveis, têm-se uma *transição ordem-desordem*. Por outro lado, se a transição é provocada por pequenas oscilações ao redor de suas posições do equilíbrio até atingir um deslocamento η , a transição de fase é denominada *de deslocamento*. As duas definições mostram que do ponto de vista cristalográfico não existe diferença em como se atinge o deslocamento, que em termos

gerais pode ser representado como [2]:

$$\eta = \frac{1}{a_1 N} \sum_i x_i \quad (1.5)$$

onde x_i é o deslocamento dos átomos ao longo do eixo-x na i -ésima cela e N é o número de celas unitárias.

A partir das definições para as diferentes transições estruturais pode-se chegar à definição de transição de fase ferroelétrica, considerando-se que esta deformação estrutural é dotada de carga elétrica q , e, assim, devido ao deslocamento η em cada cela unitária surge um momento dipolar $q\eta$. Deste modo, pode-se definir a polarização espontânea (P_s) com relação ao volume da cela unitária V , como:

$$P_s = \frac{q\eta}{V} \quad (1.6)$$

Desta forma, uma transição de fase denomina-se ferroelétrica quando por causa de uma transformação de fase estrutural surge uma polarização (densidade dipolar) espontânea na fase \mathbf{F} , cuja direção pode ser chaveada por um campo elétrico aplicado ao longo de direções de simetria permitidas [13].

Indiretamente esta definição contém três implicações relevantes:

- i) Os materiais ferroelétricos, cuja simetria seja descrita pelos grupos pontuais 1, 2, $mm2$, 4, $4mm$, 3, $3m$, 6 e os grupos de Curie ∞ , ∞mm e ∞m , apresentam polarização espontânea.
- ii) A magnitude da polarização espontânea pode ser determinada medindo-se a carga elétrica.
- iii) A existência de diferentes estados da polarização, todos eles energeticamente equivalentes, permite a presença de regiões com igual orientação da polarização denominadas de *domínios ferroelétricos*.

1.1.2 Domínios Ferroelétricos e Interfaces

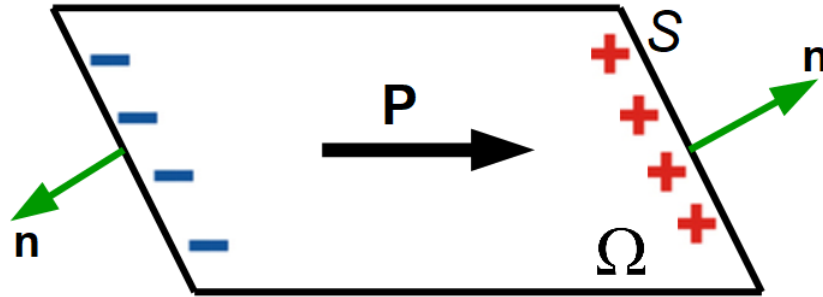
Os domínios ferroelétricos são formados naturalmente quando o material ferroelétrico, que se encontra acima da temperatura de Curie, é resfriado, passando assim, por uma transição de fase estrutural. A formação desta fase polar implica em restrições na

orientação da polarização, impostas pela invariância das operações de simetria contidas em \mathbf{G} e \mathbf{F} . Formalmente podemos escrever isto como [13]:

$$\mathcal{H} := \mathbf{F} \cup \mathbf{G} \Rightarrow \mathcal{H}(\mathbf{P}) = \mathbf{P} \quad (1.7)$$

Sem importar qual seja a orientação de \mathbf{P} em um domínio, a descontinuidade na interface, ou contorno, induz carga superficial, conforme ilustrado na Figura 1.3, e pode ser mostrado pelo seguinte argumento eletrostático [13].

Figura 1.3 – Representação de um estado estável da polarização com volume Ω , área superficial S com vetor normal \vec{n} . \vec{P} representa a polarização gerando carga ligada na superfície do domínio.



Fonte: Figura Adaptada de [13].

O potencial elétrico φ induzido pelo momento dipolar \vec{p} é:

$$\varphi(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \vec{p} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{r} \right) \quad (1.8)$$

e assim, o potencial devido à polarização distribuída num volume Ω associado a uma superfície S é,

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\Omega} d^3\vec{r}' \vec{P}(\vec{r}') \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.9)$$

Depois de transformações, o potencial elétrico φ pode ser escrito por duas contribuições,

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \int_{\Omega} d^3\vec{r}' \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{P}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int_S \frac{d\vec{S} \cdot \vec{P}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.10)$$

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \int_{\Omega} d^3\vec{r}' \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{P}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int_S \frac{dS \vec{n} \cdot \vec{P}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (1.11)$$

uma que considera a densidade de carga volumétrica (ρ_b) produzida pela inomogeneidade no interior do domínio,

$$\rho_b = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (1.12)$$

e a outra, uma densidade de carga superficial (σ_b)

$$\sigma_b = \vec{n} \cdot \vec{P} \quad (1.13)$$

Estas densidades geram um campo elétrico fora e no interior do domínio, cuja direção é contrária à polarização, levando-se a reduzi-la. A existência de carga ligada nos contornos de domínio (vide Figura 1.3) é inviável se não houver carga de compensação externa sobre a superfície. Porém, como foi mencionado anteriormente, a polarização pode apresentar diferentes orientações, as quais podem ser calculadas pela razão entre a cardinalidade dos conjuntos \mathbf{G} e \mathbf{F} [13]:

$$\varpi = \frac{|\mathbf{G}|}{|\mathbf{F}|} \quad (1.14)$$

A não nulidade de ϖ , implica a existência de uma configuração multidomínio conformada por pares ordenados (P_i, P_j) denominados *twins* de domínios [14], ou seja, estados de domínio com orientações diferentes permitidas pela simetria, compensam a carga ligada na superfície. Estes *twins* cuja totalidade é definida como $(P_1, P_2) \cup \dots \cup (P_n, P_m)$, descreve a configuração de domínios no material ferroelétrico.

Os *twins* estão em contato por uma interface chamada *parede de domínio*, que, segundo a orientação que possua, pode (ou não) apresentar um acúmulo de carga de polarização. A não existência de densidade de carga nestas interfaces pode ser escrita como:

$$\sigma_b = (\vec{P}_i - \vec{P}_j) \cdot \vec{n} = 0 \quad (1.15)$$

esta expressão é chamada de *lei de compatibilidade elétrica*, e garante a continuidade da polarização ao longo da parede de domínio [13].

A presença de paredes de domínio envolve um custo de energia adicional, tanto elétrico como mecânico. Além disso, a polarização nas paredes de domínio é completamente diferente à do volume por causa da existência de fortes campos elétricos e mecânicos. A estabilidade da parede de domínio é, portanto, garantida se os campo elétricos e mecânicos

existentes são reduzidos, isto é, quando a lei de compatibilidade elétrica é cumprida, assim como a condição de continuidade mecânica, dada pela *lei de compatibilidade mecânica*, que garante a continuidade do campo de deformação mecânico, representado pelo tensor de deformação \mathbf{u} , e cuja lei de compatibilidade associada é representada mecanicamente como [15]:

$$\vec{n}_2 \cdot (\mathbf{u}^{(1)} - \mathbf{u}^{(2)}) \cdot \vec{n}_1 = 0 \quad (1.16)$$

onde $\mathbf{u}^{(1)}$ e $\mathbf{u}^{(2)}$ representam a deformação dos domínios vizinhos à parede de domínio, e \vec{n}_1, \vec{n}_2 são vetores unitários caracterizando a orientação da parede de domínio.

1.1.3 Fundamentação termodinâmica

Consideremos que a transição de um estado de alta simetria para outro de baixa simetria acontece em um ponto específico dentro de uma faixa de temperatura. Além disso vamos supor que a deformação η ocorra de forma contínua, ou seja, esta encontra-se na definição de uma transição de fase estrutural de segunda ordem [2]. Quando o estado de equilíbrio termodinâmico é atingido em quaisquer das duas fases descritas pelo conjunto de operações de simetria \mathbf{G} ou \mathbf{F} , é possível caracterizar a transição de fase estrutural mediante uma quantidade física denominada *parâmetro de ordem* [2]. Nesta perspectiva, a fase de baixa simetria pode ser representada como uma fase de alta simetria distorcida. Para descrever as propriedades termodinâmicas do estado ferroelétrico é necessário desenvolver uma relação entre o parâmetro de ordem e o potencial termodinâmico.

Quando o sistema está em estado de equilíbrio, ele pode ser descrito mediante um conjunto de variáveis termodinâmicas X_1, \dots, X_n , as quais permitem construir explicitamente uma forma funcional para o potencial termodinâmico $\Phi(X_1, \dots, X_n)$, sendo n um número inteiro positivo [2]. Durante a transição desde um estado de equilíbrio para outro, o sistema entra em um estado de não-equilíbrio. Para que um estado de não-equilíbrio seja descrito é necessário ter uma quantidade maior de variáveis, já que existe a possibilidade que surjam novas propriedades físicas ao atingir o próximo estado de equilíbrio. Para não ter que introduzir uma nova função termodinâmica que descreva as propriedades do novo estado estável, Φ pode ser reutilizado baseado na suposição que podemos introduzir novas variáveis mediante uma transformação linear (\mathcal{T}),

$$\mathcal{T} : X_1, \dots, X_n \rightarrow \zeta_1, \dots, \zeta_m \quad (1.17)$$

Estas novas variáveis são escolhidas de modo que a variável de interesse, ξ , esteja neste conjunto, assim $\zeta_1 = \xi$.

No decorrer da transição as quantidades ζ_1, \dots, ζ_m estão sujeitas à variações de seus valores mais prováveis, sendo tais variações descritas mediante a seguinte distribuição [16]

$$\omega = \exp \left\{ \left[\Phi - \Phi(\zeta_1, \dots, \zeta_m) \right] \beta \right\} d\zeta_1 \dots d\zeta_m \quad (1.18)$$

Supondo que estamos interessados na distribuição de probabilidade dos valores da variável ξ , temos:

$$d\omega(\xi) = d\xi \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \left[\Phi - \Phi(\xi, \dots, \zeta_m) \right] \beta \right\} d\zeta_2 \dots d\zeta_m \quad (1.19)$$

onde a equação anterior descreve a probabilidade de encontrar o sistema num estado cujo valor de ξ , encontra-se em um intervalo entre ξ e $\xi + d\xi$.

Usando o teorema fundamental do cálculo, a equação 1.19 pode ser escrita na seguinte notação:

$$\Phi(\xi) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\Phi(\xi, \dots, \zeta_m) \beta \right\} d\zeta_2 \dots d\zeta_m \right] \quad (1.20)$$

Substituindo a equação 1.20 na equação 1.19, pode-se escrever que:

$$d\omega(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \left[\Phi - \Phi(\xi) \right] \beta \right\} d\xi \quad (1.21)$$

Na expressão 1.21, observa-se que a função $\Phi(\xi)$ está associada com os possíveis valores que ξ pode atingir. Assim, para o valor com maior probabilidade de ξ , será obtido o máximo correspondente da função de distribuição, relacionado ao valor mínimo de $\Phi(\xi)$. Portanto, da equação 1.21 temos:

$$\text{máx}(w) \rightarrow \int dw = \Delta w = 0 \quad (1.22)$$

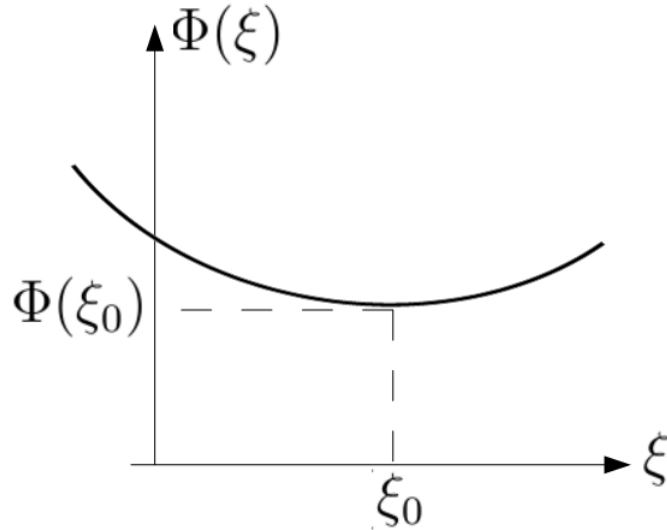
$$\Delta w = \exp \{ \Phi \beta \} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \Phi(\xi) \beta \right\} d\xi \quad (1.23)$$

Que resulta na seguinte relação:

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\Phi(\xi) \beta \right\} d\xi \right] \quad (1.24)$$

Se a função $\Phi(\xi)$ apresenta um mínimo, podemos supor que ξ atingirá um valor de equilíbrio ξ_0 , conforme pode ser observado graficamente na Figura 1.4.

Figura 1.4 – Comportamento do potencial termodinâmico incompleto $\Phi(\xi)$ com o parâmetro de ordem ξ . Em ξ_0 o potencial atinge um mínimo $\Phi(\xi_0)$ associado a um estado estável do sistema termodinâmico.



Fonte: Figura adaptada de [2].

O comportamento ao redor deste mínimo pode ser descrito expandindo $\Phi(\xi)$ em potências de ξ na vizinhança de ξ_0 ,

$$\Phi(\xi) = \Phi(\xi_0) + \Delta\Phi(\xi - \xi_0) = \Phi(\xi_0) + A(\xi - \xi_0)^2 + \dots \quad (1.25)$$

Substituindo a equação 1.25 na relação 1.24, encontra-se:

$$\Phi(X_1, \dots, X_n) = \Phi(\xi_0) - \frac{1}{\beta} \ln \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-\Delta\Phi(\xi - \xi_0)\beta\} d\xi \right] \quad (1.26)$$

O primeira parte da equação 1.26 representa o valor mínimo do potencial termodinâmico do sistema como uma função de ξ , e a segunda parte descreve as possíveis variações de ξ desde seu valor mais provável ξ_0 , ou seja, as flutuações.

Usualmente, o segundo termo da equação 1.26 que está relacionado às flutuações é desprezado com relação ao primeiro, ou seja:

$$\begin{aligned}
& \left| \Phi(\xi_0) - \frac{1}{\beta} \ln \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-\Delta\Phi(\xi - \xi_0)\beta\} d\xi \right] \right| \geq \\
& \left| \Phi(\xi_0) \right| - \left| \frac{1}{\beta} \ln \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-\Delta\Phi(\xi - \xi_0)\beta\} d\xi \right] \right| = \\
& \left| \Phi(\xi_0) \right| \left(1 - \frac{\frac{1}{\beta} \ln \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-\Delta\Phi(\xi - \xi_0)\beta\} d\xi \right]}{\left| \Phi(\xi_0) \right|} \right) \approx \left| \Phi(\xi_0) \right|
\end{aligned} \tag{1.27}$$

Garantindo, assim:

$$\Phi(X_1, \dots, X_n) \equiv \Phi(X_1, \dots, X_n; \xi_0) \tag{1.28}$$

No entanto, se ξ tem uma dependência com a posição ou com a temperatura, o segundo termo na equação 1.26 torna-se importante, fazendo com que a equação 1.27 não seja válida.

Definimos o potencial termodinâmico incompleto como aquele potencial que permite descrever a fase de não-equilíbrio, mediante a inclusão de variáveis adicionais ζ_i no seu domínio de definição, que de forma geral é dado por:

$$\Phi(X_1, \dots, X_n, \zeta_1, \dots, \zeta_m) := \Phi_0(X_1, \dots, X_n) + \Phi_1(X_1, \dots, X_n, \zeta_1, \dots, \zeta_m) \tag{1.29}$$

sendo Φ_0 a função termodinâmica de não-equilíbrio independente das ζ_i variáveis. Os valores de equilíbrio ζ_{0i} são encontrados minimizando $\Phi(X_1, \dots, X_n, \zeta_1, \dots, \zeta_m)$:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \zeta_1} = 0, \dots, = \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta_i} = 0 \tag{1.30}$$

e introduzindo-os na equação 1.29, determina-se a função termodinâmica de equilíbrio:

$$\Phi(X_1, \dots, X_n) := \Phi_0(X_1, \dots, X_n) + \Phi_1(X_1, \dots, X_n, \zeta_{01}, \dots, \zeta_{0m}) \tag{1.31}$$

1.1.4 Descrição do estado ferroelétrico

Vamos escolher a polarização elétrica P (que é o parâmetro de ordem) como a variável do potencial termodinâmico incompleto do sistema. A existência de uma transição de fase ferroelétrica pode ser descrita como: a função $\Phi(P)$ tem um mínimo em $P = 0$ na

fase de alta temperatura e em $P \neq 0$ na fase de ferroelétrica. Portanto, a transição de fase estrutural pode ser estudada mediante a mudança da função com relação à P :

$$\Phi = \Phi(\tilde{p}, T, P) \quad (1.32)$$

onde \tilde{p} representa a pressão e T a temperatura.

Como esta função caracteriza tanto a fase de alta como a de baixa temperatura, uma imposição na dependência de Φ com relação a P é evidente, levando ao seguinte lema:

O potencial Φ tem que ser invariante às transformações dos conjuntos de simetria que caracterizam as fases envolvidas na transição, isto é,

$$\mathcal{H} = \mathbf{G} \cup \mathbf{F} : \Phi \rightarrow \Phi \quad (1.33)$$

Na vizinhança da transição de fase ferroelétrica o deslocamento é descrito por pequenas distorções da rede, portanto, é natural considerar a expansão do potencial termodinâmico em potências de P

$$\Phi(P) = \Phi(0) + \Phi'P + \frac{1}{2}\Phi''P^2 + \dots \quad (1.34)$$

Chamaremos a expressão 1.34 de potencial de Devoshire-Landau [17], cujo significado físico é garantir a existência dos estados estáveis da polarização.

1.1.5 Paredes de domínio como flutuações espaciais

Como foi mencionado anteriormente, e como garante a relação 1.34, a existência de vários estados de domínios implica a surgimento das paredes de domínio. No contexto da teoria de Devoshire-Landau essas interfaces podem ser consideradas como regiões onde o parâmetro de ordem apresenta uma dispersão espacial [2]. Evidentemente, esta dependência espacial da polarização pode ser entendida como flutuações espaciais que tornam relevante o segundo termo na equação 1.27, gerando a necessidade de aprimorar o potencial de Devoshire-Landau, que pela sua forma funcional só garante estados homogêneos.

A fim de introduzir na função termodinâmica um termo que leva em consideração as inomogeneidades espaciais, vamos dividir a região ocupada pelo cristal (Ω), em regiões tão pequenas que o parâmetro de ordem possa ser considerado constante, sendo o estado termodinâmico em cada uma dessas regiões descrito mediante o potencial de Devoshire-Landau (relação 1.34).

Consideremos agora que algumas destas pequenas regiões pertençam à parede de domínio, nesta região a inomogeneidade espacial da polarização devido à complexidade no

deslocamento dos átomos atua como uma fonte de carga que produz uma forte interação dipolar.

O termo de densidade de energia desta interação pode ser descrito considerando que um átomo é deslocado numa posição arbitrária x produzindo que o átomo vizinho se desloque para uma posição $x + \Delta x$, com $\Delta x \ll x$. Por definição, o parâmetro de ordem terá valores diferentes, já que ele é constante só localmente, assim temos:

$$P(x) \propto x \quad (1.35)$$

$$P(x + \Delta x) \propto x + \Delta x \quad (1.36)$$

onde a interação entre as regiões pode ser pensada como um produto dipolar [18]:

$$P(x)P(x + \Delta x) \approx \left[\frac{P(x + \Delta x) - P(x)}{\Delta x} \right]^2 \quad (1.37)$$

O expoente quadrático garante a invariância da simetria existente nas fases protótipo e ferroelétrica. Dado que a polarização muda continuamente, então tomando o limite:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow \infty} \left[\frac{P(x + \Delta x) - P(x)}{\Delta x} \right]^2 \equiv \left(\frac{dP}{dx} \right)^2 \quad (1.38)$$

A expressão anterior faz parte do denominado termo gradiente ou termo de Ginzburg, em três dimensões têm-se a seguinte expressão:

$$\Phi_{gra} := g_{ijkl} \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial P_k}{\partial x_l} \right) \quad (1.39)$$

O coeficiente g_{ijkl} é chamado de termo de correlação e caracteriza as zonas onde a polarização flutua espacialmente. O termo gradiente pode ser interpretado como a energia adicional gerada pelas interações polarização-polarização, onde a polarização em diferentes posições não tem igual orientação [2].

Torna-se evidente que a inclusão das flutuações espaciais convertem o potencial termodinâmico em um funcional:

$$\Phi[P] = \int_{\Omega} \phi(P(\mathbf{r}), \nabla P(\mathbf{r}), \mathbf{r}) d\Omega \quad (1.40)$$

com densidade de energia ϕ , dada por:

$$\phi = \frac{\alpha}{2}P(\mathbf{r})^2 + \frac{\beta}{4}P(\mathbf{r})^4 + \dots + \Phi_{gra} \quad (1.41)$$

e cujo extremal produz a equação de estado ferroelétrico na ausência de campos elétricos:

$$\frac{\delta\Phi}{\delta P} = 0 = \alpha P(\mathbf{r}) + \beta P(\mathbf{r})^3 + \dots + g\left(\frac{\partial^2 P(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}^2}\right) \quad (1.42)$$

1.1.6 Termos de Acoplamento

Os materiais ferroelétricos apresentam acoplamento entre a polarização e outras propriedades físicas, tais como a deformação mecânica. Para adicionar estas propriedades basta propor termos de acoplamento que garantam a invariância do potencial sob os elementos de simetria nas fases envolvidas, junto a termos que descrevam a nova densidade de energia envolvida no acoplamento.

O surgimento da polarização espontânea implica na aparição de uma deformação mecânica, que pode ser descrita mediante o tensor de deformação u_{ij} [15]. O acoplamento entre a polarização e a deformação é definido como:

$$\Phi_{mec}(P_i, u_{jk}) := Q_{ijk}P_i^2u_{jk} \quad (1.43)$$

onde o coeficiente de acoplamento Q_{ijk} é denominado o termo de eletrostrição.

Adicionalmente, a energia mecânica armazenada na deformação é descrita pela interação entre o tensor de deformação e o tensor de tensão σ_{kl} :

$$\Phi_{elas}(\varepsilon) = -u_{jk}\sigma_{kl} \quad (1.44)$$

Quando um campo elétrico externo (ou interno) E existe, o efeito deste campo sobre a polarização pode ser descrito matematicamente como:

$$\Phi_{inter} = -EP \quad (1.45)$$

e a energia elétrica produzida por este campo elétrico é descrita como:

$$\Phi_{elec} = \frac{1}{2\varepsilon}E^2 \quad (1.46)$$

Estes novos termos modificam a equação de estado ferroelétrico resultando em:

$$\frac{\delta\Phi}{\delta P} = E + \frac{\delta\Phi_{mec}}{\delta P} \quad (1.47)$$

A energia Φ será, portanto, a soma de todas as contribuições existentes no sistema [17].

1.2 Paredes de domínio carregadas

1.2.1 Formação

Quando um material em consequência de uma transição de fase se torna ferroelétrico, ocorre a nucleação de domínios ferroelétricos como condição de estabilidade energética. Esses estados de ordenamento dipolar apresentam cargas de polarização em seus contornos, e conseqüentemente geram campos elétricos de natureza depolarizante que por questões energéticas devem ser compensados. Existem basicamente dois mecanismos de compensação do campo depolarizante, e que garantem a estabilidade elétrica no material [15, 19]:

- i) A compensação do campo depolarizante mediante a orientação dipolar, neutralizando a carga de polarização;
- ii) A compensação do campo depolarizante por portadores móveis, efetuando uma condição de blindagem.

A orientação dipolar ocorre quando domínios vizinhos que apresentam contornos com cargas de polarização diferente juntam-se, assim as cargas de polarização dos domínios vizinhos criam um campo elétrico oposto ao campo depolarizante produzindo a compensação, conforme representado esquematicamente na Figura 1.5 (a). Neste tipo de compensação as paredes de domínio cumprem a lei de compatibilidade elétrica e conseqüentemente não apresentam acumulação de carga de polarização.

Alguns materiais podem apresentar domínios ferroelétricos onde uma convergência ou divergência da polarização nas interfaces existe, como é ilustrado nas Figuras 1.5 (b) e (c). Nesse caso, a compensação do campo elétrico depolarizante ocorre pela aglomeração de portadores de carga livres ao redor da parede de domínio fazendo uma blindagem do campo elétrico depolarizante.

Esta classe de interfaces são chamadas de paredes de domínio carregadas, e podem ser classificadas em dois tipos, segundo o sinal da carga de polarização [20]: se a carga de polarização é positiva (convergência da polarização), tem-se uma parede cabeça-cabeça ou

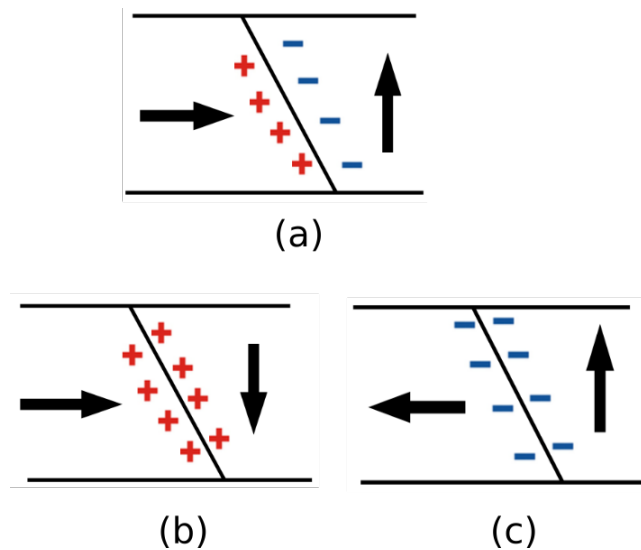
head-head (H-H) (Figura 1.5 (b)). Por outro lado, se a carga de polarização na interface for negativa tem-se uma parede de domínio carregada tipo cauda-cauda ou *tail-tail* (T-T), como ilustrado na Figura 1.5 (c).

Como comentado anteriormente, a origem destas interfaces carregadas provém do campo elétrico \mathbf{E} produzido pela carga de polarização [20–22], que segundo a Lei de Gauss para uma placa carregada pode ser expresso como:

$$\mathbf{E}_{dep} = -\frac{\Delta\mathbf{P}}{2\epsilon_0\epsilon_b} \quad (1.48)$$

onde $\Delta\mathbf{P}$ é a mudança da polarização na interface. É relevante ressaltar que a polarização no interior dos domínios não apresenta um valor fixo, sendo uma função que depende da posição [22].

Figura 1.5 – Classificação de paredes de domínio. (a) Parede de domínio neutra. (b) Parede de domínio com acumulação de carga de polarização positiva e (c) Parede de domínio com acumulação de carga de polarização negativa. A carga ligada na parede é simbolizada como + e -, respetivamente.



Fonte: Figura adaptada de [20].

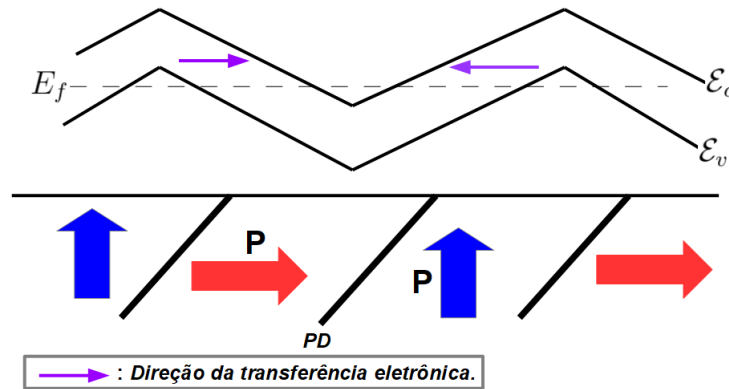
Em ferroelétricos como o titanato de bário, o campo elétrico de depolarização pode atingir valores comparáveis ao do campo coercitivo do material [23], sendo isto desfavorável para o ordenamento dipolar. Adicionalmente, a presença deste campo elétrico produz uma deformação na estrutura de bandas na região das paredes de domínio, o denominado *bending* de banda [24], que pode ser descrito matematicamente pela seguinte equação 1.49:

$$E_{dep} = -\frac{d\mathcal{E}_{v,c}}{dx} \quad (1.49)$$

onde o termo $\mathcal{E}_{v,c}$ representa as energias das banda de valência (v) e condução (c), e x a posição. Para altos valores de E_{dep} é possível que as bordas das bandas de valência e condução se aproximem o suficiente ao nível de fermi E_f , permitindo uma transferência eletrônica através do *gap* de banda desde uma parede de domínio tipo-(T-T) a uma tipo-(H-H) [21, 25, 26].

A Figura 1.6 apresenta o diagrama esquemático do fenômeno de transferência eletrônica mediante a presença de um *bending* de banda produzido pelo campo elétrico depolarizante, onde as setas em roxo representam a transferência eletrônica de compensação para as paredes tipo-(H-H), localizada na convergência da polarização representada pelas setas azuis e vermelhas. Dado que o *bending* de banda está abaixo do nível de fermi (E_f), um gás de elétrons degenerado é criado na parede, assim como um gás de buracos na parede tipo-(T-T). \mathcal{E}_v e \mathcal{E}_c representam as bordas da banda de condução e valência, respetivamente [27, 28].

Figura 1.6 – *Bending* de banda gerado pelo campo elétrico numa configuração de paredes de domínio carregadas.



Fonte: Figura adaptada de [21].

Sluka *et al* [21] demonstraram que a blindagem do campo elétrico não precisa ser completa para garantir a estabilidade destas paredes de domínio carregadas, acontecendo assim uma competição entre o *bending* de banda e a carga de compensação até se atingir o equilíbrio, quando as bandas de valência e de condução atravessam o nível de Fermi em um valor de energia de aproximadamente $\sim 0.22\text{eV}$ nas paredes de domínio. Dessa forma, a compensação parcial do campo elétrico é a principal característica destas paredes de domínio, dado que uma compensação completa resultaria num *bending* nulo e então, os portadores livres necessários para a compensação não estariam disponíveis.

1.2.2 Chaveamento da polarização na presença de cargas livres

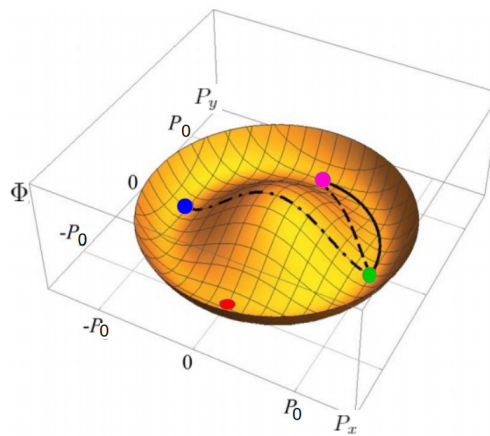
A blindagem incompleta implica um desequilíbrio entre a carga ligada (carga de polarização) ρ_b e a carga livre (ρ_{e^-} , ρ_{h^+}) localizada nas paredes, implicando na existência de uma polarização reduzida no interior dos domínios. No entanto, a existência de carga livre permite que a rotação da polarização no entorno da parede seja energeticamente menor quando comparada com a rotação nas paredes neutras.

A equação de estado da polarização, na ausência de perturbação externa, no interior da parede pode ser descrita mediante [28, 29]:

$$\frac{\delta\phi}{\delta P} = \left(\frac{\partial \rho_{livre}}{\partial \varphi} \right)^{-1} \frac{d^2 P}{dx^2} \quad (1.50)$$

O termo da esquerda garante os estados estáveis da polarização e o termo da direita representa como a polarização muda espacialmente na presença de carga livre. Para um melhor entendimento destes termos, na Figura 1.7 são apresentadas três diferentes trajetórias, cada uma delas representando o chaveamento da polarização entre dois estados estáveis. As trajetórias identificadas com linhas tracejadas representam o caminho percorrido pela polarização em paredes neutras de 180° e 90° . Nas paredes carregadas a carga ligada é parcialmente blindada por carga livre fazendo com que os campos depolarizantes sejam muito pequenos, assim como a energia necessária para o chaveamento deva ser menor, como pode ser observado na trajetória representada por linha contínua na Figura 1.7.

Figura 1.7 – Dependência do potencial termodinâmico (Φ) com a polarização. As trajetórias representam o chaveamento da polarização entre estados estáveis ($\pm P_0$) para: $(-\cdot-)$ uma parede neutra de 180° , $(--)$ uma parede neutra de 90° e uma parede de 90° carregada $(-)$.



Fonte: Figura adaptada de [30].

1.2.3 Caraterísticas da blindagem

A forma da densidade de carga livre ρ ao redor das paredes de domínio carregadas permite descrever diferentes tipos de blindagem. O caso descrito anteriormente representa uma situação degenerada onde as bordas das bandas de valência e condução passam através do nível de Fermi. Nesse caso, a densidade de carga livre pode ser descrita pelo modelo de Tomas-Fermi onde a relação entre a densidade de carga livre e o potencial elétrico φ gerado pelo campo de depolarização pode ser escrita como [31]:

$$\rho \sim (q\varphi)^{3/2} \quad (1.51)$$

onde q é a carga elétrica.

Por outro lado, tem-se o caso clássico quando o campo elétrico não gera um *bending* forte ou quando a temperatura (T) produz flutuações no gás de Fermi. Nesse caso, a relação entre ρ e φ apresenta uma relação tipo Maxwell-Boltzmann [31]

$$\rho \sim \exp\left(\frac{q\varphi}{k_B T}\right) \quad (1.52)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann.

Estas expressões permitem calcular o termo $\left(\frac{\partial \rho_{livre}}{\partial \varphi}\right)^{-1}$ na equação 1.50, que para o caso degenerado é dado por [28]:

$$\left(\frac{\partial \rho_{livre}}{\partial \varphi}\right)^{-1} = C_1 \frac{2}{3q^2} \left(n_0 - \frac{1}{q} \frac{dP}{dx}\right)^{-1/3} \quad (1.53)$$

onde $C_1 = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 q}{2m_e}$ é a concentração de cargas livres no material, \hbar é a constante de Planck reduzida e m_e a massa do elétron [28]. Quando n_0 é similar à concentração de cargas livres na parede de domínio $qn \approx \frac{dP}{dx}$, a blindagem é denominada **degenerada linear**, e nesse caso, a equação 1.53 se converte em:

$$\left(\frac{\partial \rho_{livre}}{\partial \varphi}\right)^{-1} = \frac{2C_1}{3q^2 n_0^{-1/3}} \quad (1.54)$$

Introduzindo a equação 1.53 na equação 1.50 tem-se:

$$\frac{\delta \Phi}{\delta P} = \frac{2C_1}{3q^2 n_0^{-1/3}} \frac{d^2 P}{dP^2} \quad (1.55)$$

que permite uma solução tipo-*tgh* para a polarização:

$$P = P_0 \tanh\left(\frac{x}{\delta_{deg}^l}\right) \quad (1.56)$$

onde δ_{deg}^l representa a espessura da parede para o caso degenerado linear e que está relacionada ao termo $\frac{2C_1}{3q^2 n_0^{-1/3}}$ mediante:

$$\delta_{deg}^{nl} = \sqrt{\frac{2C_1}{3q^2 \alpha n_0^{-1/3}}} \quad (1.57)$$

onde α é o coeficiente no termo de Devoshire-Landau.

Por outro lado, quando a concentração de equilíbrio n_0 é menor que a concentração na parede n , a blindagem é denominada **degenerada não linear**, e neste caso, a espessura da parede é dada por:

$$\delta_{deg}^{nl} = \left(\frac{3\hbar^2}{3m_e \alpha}\right)^{3/5} (5\pi^2)^{2/5} P_0^{1/5} \quad (1.58)$$

onde P_0 é o valor máximo da polarização.

Para o caso clássico também se tem a blindagem linear e não linear, e as espessuras das paredes nesses casos resultam em [9]:

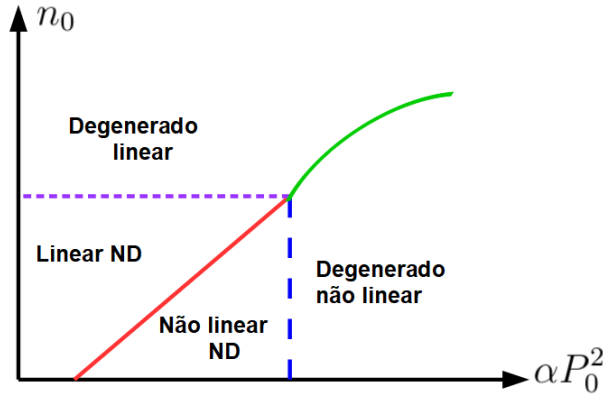
$$\delta_{cl}^l = \sqrt{\frac{2k_B T}{q^2 n_0 \alpha}} \quad (\text{Clássico linear}) \quad (1.59)$$

$$\delta_{cl}^{nl} = \frac{k_B T}{q \alpha P_0} \quad (\text{Clássico não linear}) \quad (1.60)$$

As equações 1.57, 1.58, 1.59 e 1.60, que descrevem as espessuras da parede de domínio para os diferentes tipos de blindagem, permitem construir um diagrama da concentração de cargas livres em função da polarização do material como mostrado na Figura 1.8.

Em estudos recentes, Gureev [28] demonstrou que em monocristais de titano de bário com paredes de domínio carregadas em temperatura ambiente apresentam comportamento compatível com a região de blindagem degenerada não linear.

Figura 1.8 – Diagrama dos diferentes tipos de blindagem em função da energia da polarização. ND significa não degenerado.



Fonte: Figura adaptada de [28].

1.2.4 Relação entre o tamanho de domínio ferroelétrico e a blindagem

Em materiais ferroelétricos, a compensação do campo de depolarização por cargas livres, ou blindagem, está estreitamente relacionada com o tamanho dos domínios ferroelétricos (w). Essa relação pode ser derivada considerando que a espessura da parede de domínio é muito pequena comparada com o tamanho do domínio, assim, a parede pode ser considerada como uma interface 2D, cujo potencial de Devoshire-Landau (Φ) é [32]:

$$\Phi(P, \sigma) = \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\sigma\Delta}{w} + \frac{\sigma^2}{2gw} + \frac{(\sigma - P)^2}{2\varepsilon_0} \quad (1.61)$$

onde os primeiros dois termos representam a expansão da polarização truncada até a quarta ordem, o terceiro termo representa a energia necessária para movimentar cargas livres, σ é a densidade superficial de carga livre e Δ , o *gap* aparente por unidade de carga elétrica. O quarto termo na equação 1.61 representa a energia necessária para a transferência de elétrons à banda de condução ou buracos à banda de valência, e o quinto termo está associado com a energia eletrostática do campo depolarizante formado na interface carregada.

A condição necessária para a transferência de carga pode ser obtida por:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma} = 0 = \frac{\Delta}{w} + \frac{(\sigma - P)}{\varepsilon_0} \quad (1.62)$$

Assim, a transferência acontece se o tamanho de domínio atinge um valor maior

que o tamanho crítico w_{crit} , isto é

$$w > w_{crit} := \frac{\mathcal{E}_g}{qE_{dep}} \quad (1.63)$$

onde $\Delta := \mathcal{E}_g/q$, $E_{dep} = (\sigma - P)/\varepsilon_0$ e $g \rightarrow \infty$.

Sendo \mathcal{E}_g o *gap* de banda, tem-se:

$$\mathcal{E}_g = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v = qEw_{cri} \quad (1.64)$$

e assim o *bending* de banda mínimo para a transferência da carga de blindagem pode ser escrito como:

$$\mathcal{E}_v = \mathcal{E}_v^{(0)} + qEw_{cri} \quad (1.65)$$

$$\mathcal{E}_c = \mathcal{E}_c^{(0)} + qEw_{cri} \quad (1.66)$$

O desenvolvimento anterior leva a seguinte implicação: para que possa ocorrer a blindagem por cargas livres, e conseqüentemente a formação de paredes de domínio ferroelétricas carregadas, é necessário que os domínios ferroelétricos tenham um tamanho maior que o tamanho crítico (w_{crit}).

1.3 Evidências experimentais da modificação do estado de polarização com a aplicação de luz em monocristais de Titanato de Bário

Nesta seção será apresentado um resumo das principais características para o Titanato de Bário (BaTiO_3), assim como do estado da arte dos resultados experimentais existentes sobre o movimento das paredes de domínio induzido por luz em um monocristal de BaTiO_3 [1, 6, 10], seus efeitos diretos na rede cristalina, assim como as propriedades derivadas da polarização.

1.3.1 O Titanato de Bário

O material que será objeto de estudo neste trabalho é o titanato de bário, BaTiO_3 , material ferroelétrico amplamente estudado desde sua descoberta em 1943. Do ponto de

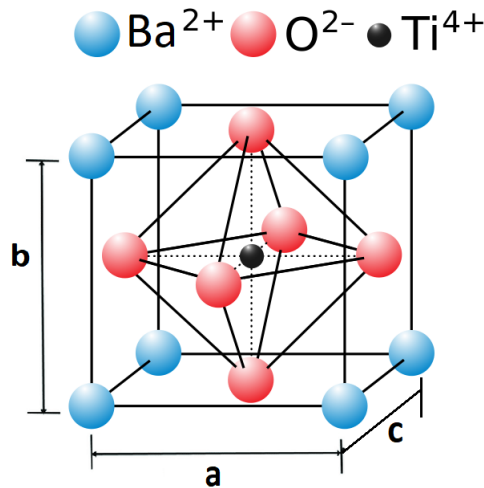
vista estrutural, o BaTiO_3 pertence ao grupo das perovskitas, com fórmula química ABO_3 . Na fase de protótipo, a uma temperatura acima de 120°C , apresenta uma estrutura cúbica descrita pelo grupo pontual $\mathbf{G} = m\bar{3}m$, como representado na Figura 1.9, onde na cela unitária os átomos estão localizados nas seguintes posições:

$$A \equiv \text{Ba}^{2+} : (0, 0, 0)$$

$$B \equiv \text{Ti}^{4+} : (1/2, 1/2, 1/2)$$

$$O \equiv \text{O}^{2-} : (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2)$$

Figura 1.9 – Representação esquemática da cela unitária na fase protótipo do BaTiO_3 ($a = b = c$).



Fonte: Figura adaptada de [33].

Em temperaturas inferiores à temperatura de Curie (120°C), a estrutura cúbica é deformada como consequência do deslocamento dos íons de titânio relativo aos íons de oxigênio e bário, no percurso da transição de fase de tipo deslocamento. Como consequência, a deformação produz uma estrutura tetragonal com grupo pontual associado $\mathbf{F} = 4mm$ e cuja polarização espontânea por cela unitária desenvolvida no processo é:

$$P_s = \frac{1}{V_{cela}} \sum_i q_i \eta_i \approx 25 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (1.67)$$

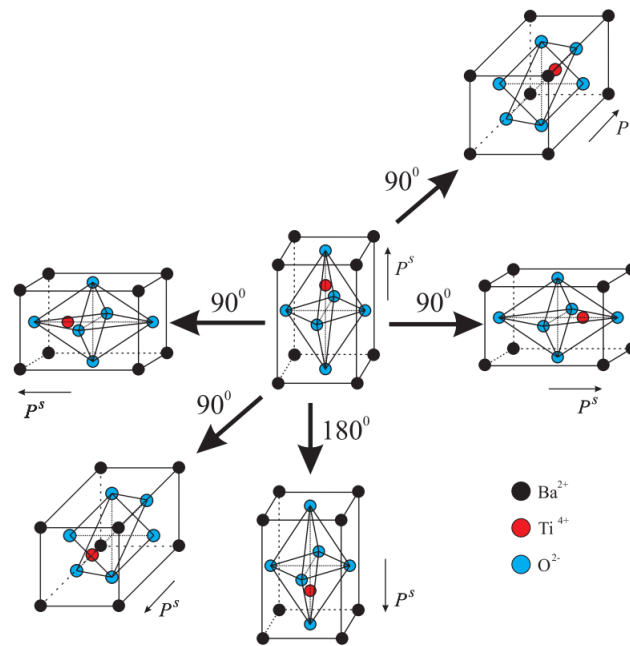
Durante a estabilidade da fase ferroelétrica, o íon de titânio pode ser deslocado ao longo de diferentes direções energeticamente equivalentes, e usando a equação 1.14 pode-se

calcular o número de orientações possíveis que o íon de titânio pode apresentar. Deste modo, temos que:

$$\varpi = \frac{|48|}{|8|} = 6 \quad (1.68)$$

Isto corresponde aos seis graus de liberdade associados às seis orientações da fase cúbica igualmente prováveis, conforme apresentado na Figura 1.10, os quais conformam os dois tipo de domínios ferroelétricos mais frequentes no titanato de bário:

Figura 1.10 – Classes de domínios para uma estrutura tetragonal representativa de BaTiO₃.

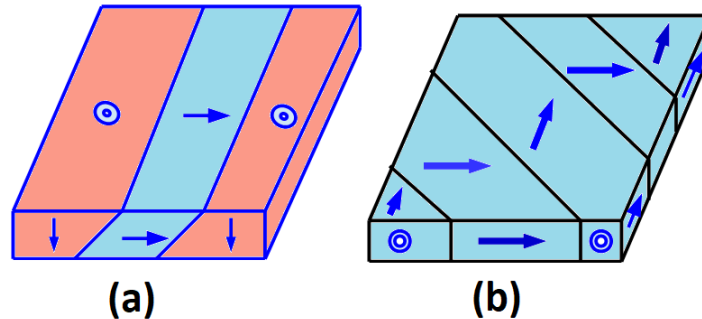


Fonte: Figura adaptada de [34].

1. *Domínios de 180°*, cuja configuração é de forma paralela, e sua interface é chamada *parede de 180°*.
2. *Domínios de 90°*, onde os estados de polarização formam um ângulo de 90° na interface que os separa.

Dentro dos domínios de 90° uma outra classificação pode ser considerada, quando a direção da polarização é perpendicular à superfície do material, sendo, neste caso os domínios denominados de tipo-c, como ilustrado na Figura 1.11 (a). Por outro lado, se a direção da polarização for paralela à superfície do material, os domínios são denominados tipo-a, como esquematicamente representado nas Figuras 1.11 (a) e 1.11 (b).

Figura 1.11 – Arranjo de domínios numa porção tetragonal de BaTiO_3 . As setas representam a direção do eixo polar e o círculo a direção perpendicular à superfície.
 (a) Configuração de domínios tipo-a (região azul) e tipo-c (região vermelha).
 (b) Configuração de domínios tipo-a.



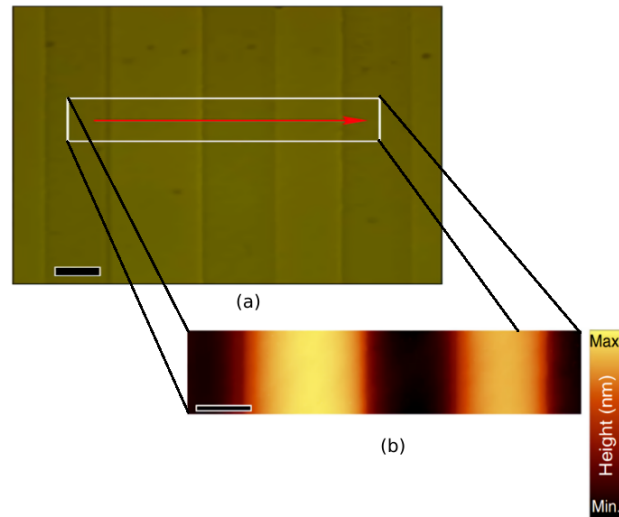
Fonte: Figura adaptada de [2].

1.3.2 Caracterização da configuração de domínios em monocristais de BaTiO_3

Recentemente, Rubio-Marcos e colaboradores [6] caracterizaram a topografia e a estrutura do padrão de domínios de um monocristal comercial de titanato de bário numa região com dimensões $150\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ por meio das seguintes técnicas: microscopia ótica (MO), microscopia de força atômica (MFA) e microscopia de Raman confocal (MRC). A topografia obtida pelas técnicas de MO e MFA apresentou zonas com protuberâncias e depleções associadas às regiões claras e escuras observadas Figura 1.12 (a) e 1.12 (b), respectivamente. Essas regiões estão dispostas num arranjo periódico que representa a configuração de domínios ferroelétricos na superfície do monocristal onde as protuberâncias são associadas com a orientação da polarização perpendicular à superfície, indicando a presença de domínio tipo-c.

Objetivando especificar a natureza da orientação dos domínios obtida por MFA nos monocristais de BaTiO_3 , Rubio-Marcos *et al* [6] também realizaram uma varredura superficial e de profundidade com a técnica de MRC, a qual permitiu criar imagens detalhadas dos domínios existentes, como ilustrado na Figura 1.13. As imagens foram construídas a partir da combinação das diferentes intensidades dos modos de vibração, que foram associadas por diferentes cores (vermelho, azul e verde), representando os três tipos de domínios existentes. A região vermelha representa os domínios tipo-a (polarização no plano), os quais foram identificados pela perda dos modos de vibração 4 e 6, como é ilustrado na Figura 1.13 (d). Os domínios tipo-a coincidem espacialmente com as zonas de depleção (regiões escuras) observadas na Figura 1.13(a). As regiões azuis, que representam os domínios tipo-c com orientação perpendicular à superfície do cristal coincidem com as zonas de protuberâncias (regiões claras) observadas na Figura 1.13 (a). Por último, a região verde representa um novo tipo de domínio, denominado como tipo-b [6], cuja

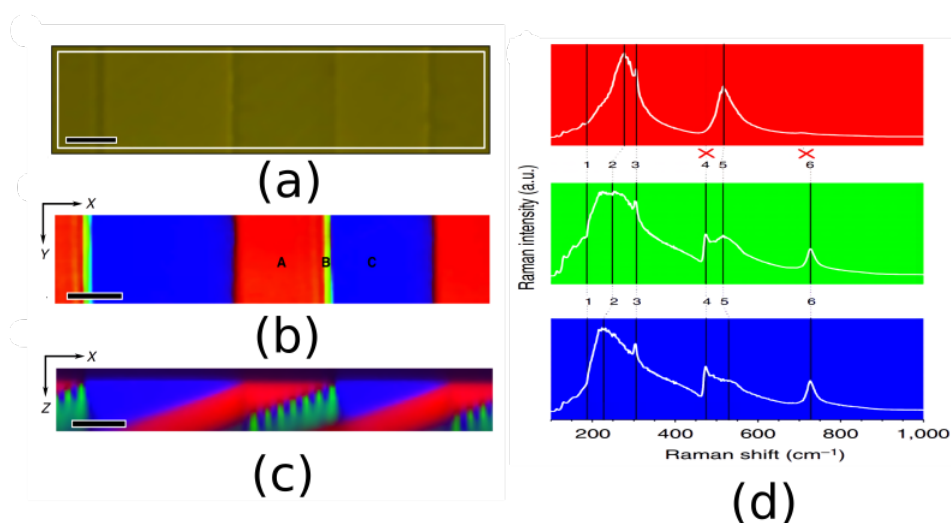
Figura 1.12 – Caracterização topográfica da configuração de domínios nos monocristais de BaTiO₃. (a) MO da estrutura de domínios. (b) Imagem da configuração de domínios mediante MFA na região descrita pelo retângulo branco, a seta representa a direção de varredura. Escala da barra 20 μm.



Fonte: Figura adaptada de [6].

orientação é um estado intermediário entre os de tipo-a e de tipo-c. O espectro Raman dos domínios de tipo-b é a soma dos espectros dos domínios de tipo-a e do tipo-c, como ilustrado no espectro com fundo verde na Figura 1.13 (d).

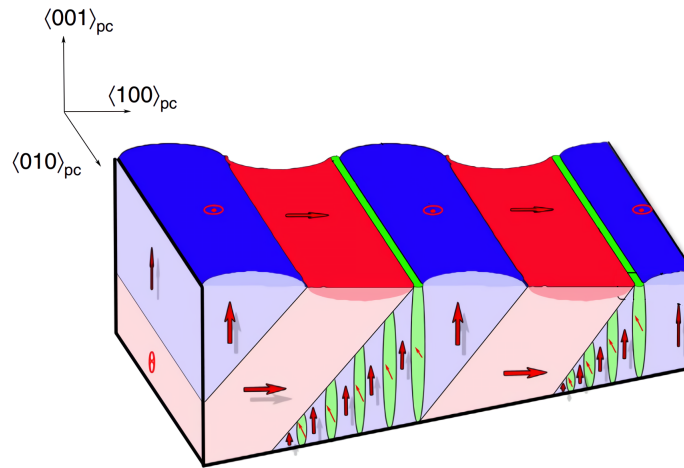
Figura 1.13 – Mapeamento dos domínios em monocristais de BaTiO₃ mediante MRC: (a) MO da estrutura de domínios; (b) Imagem Raman-XY mostrando a distribuição dos domínios na superfície do monocristal; (c) Imagem Raman-ZX de profundidade da configuração dos domínios e (d) Modos Raman associados a cada um dos domínios existentes, coletados nos pontos marcados como A, B, C.



Fonte: Figura adaptada de [6].

Estes resultados permitiram tais autores [6] criar uma representação da configuração de domínios em escala volumétrica do monocristal de BaTiO_3 , que está ilustrada na Figura 1.14, onde as regiões em vermelho representam os domínio tipo-a, as azuis os domínios tipo-c e as regiões em verde os domínio tipo-b, cuja orientação é uma combinação linear das direções $\langle 100 \rangle_{\text{pc}}$ e $\langle 001 \rangle_{\text{pc}}$.

Figura 1.14 – Representação da configuração volumétrica de domínios em monocristal de BaTiO_3 criada a partir das informações mostradas nas Figuras 1.12 e 1.13.



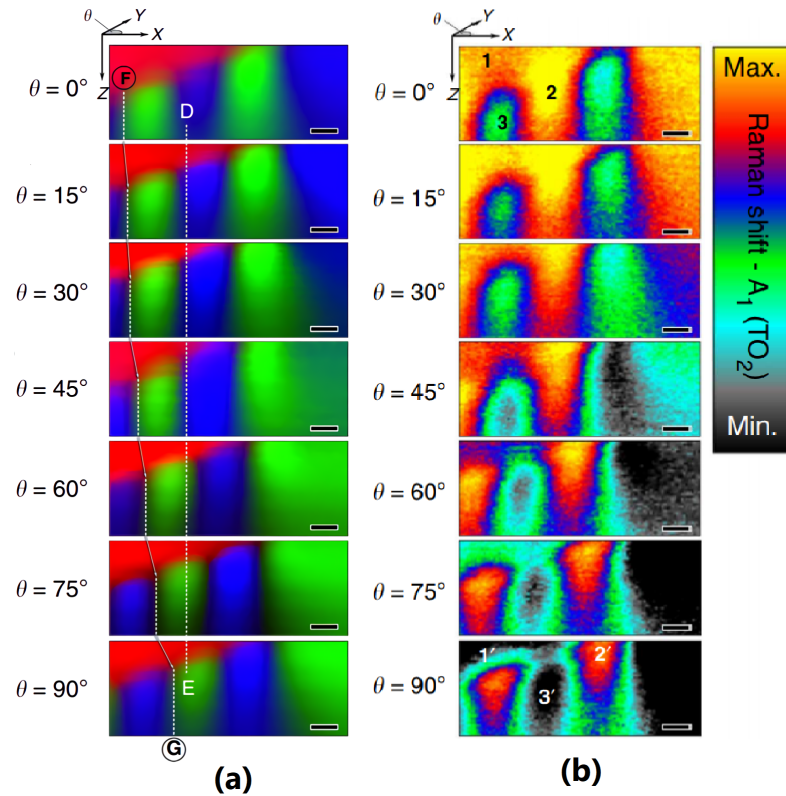
Fonte: Figura adaptada de [6].

1.3.3 Movimento "in situ" de paredes de domínio

Mediante iluminação com luz coerente de comprimento de onda 532nm, Rubio-Marcos e coautores [6] iluminaram uma região de $150\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ (região na Figura 1.13 (a)) de um monocristal de BaTiO_3 . O ângulo de polarização da luz foi variado em passos de $\Delta\theta = 15^\circ$, num intervalo entre $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$, sendo o ângulo θ definido entre o eixo X e o eixo Y no sistema de coordenadas de referência na imagem Raman (Figura 1.15). Em cada intervalo $\Delta\theta$ uma imagem Raman de profundidade (XZ) foi adquirida, como mostrado na Figura 1.15. A comparação entre as linhas D-E e F-G na Figura 1.15 (a) permitiu observar como ocorre o movimento aparente das paredes de domínio na direção do eixo X, quando o incrementado o ângulo de polarização da luz. Adicionalmente, a Figura 1.15 (b) mostra uma sequência de imagens do modo vibracional mais intenso e simétrico, conforme a variação da polarização da luz, onde os números 1, 2 e 3 representam os domínios de tipo-a, tipo-c e tipo-b, respectivamente. Foi observado que a intensidade do modo Raman foi reduzida com o incremento do ângulo da polarização, que é compatível com a redução da polarização elétrica com o incremento do ângulo de polarização da luz incidente, implicando na redução da tetragonalidade na cela unitária do BaTiO_3 , ou seja,

a redução do deslocamento do íon de titânio relativo ao centro de cargas negativa no octaedro de oxigênio.

Figura 1.15 – A sequência das imagens Raman de profundidade (plano-XZ) mostram o chaveamento dos domínios tipo-c e tipo-b no BaTiO_3 para diferentes ângulos da luz polarizada incidente entre $0^\circ \rightarrow 90^\circ$.



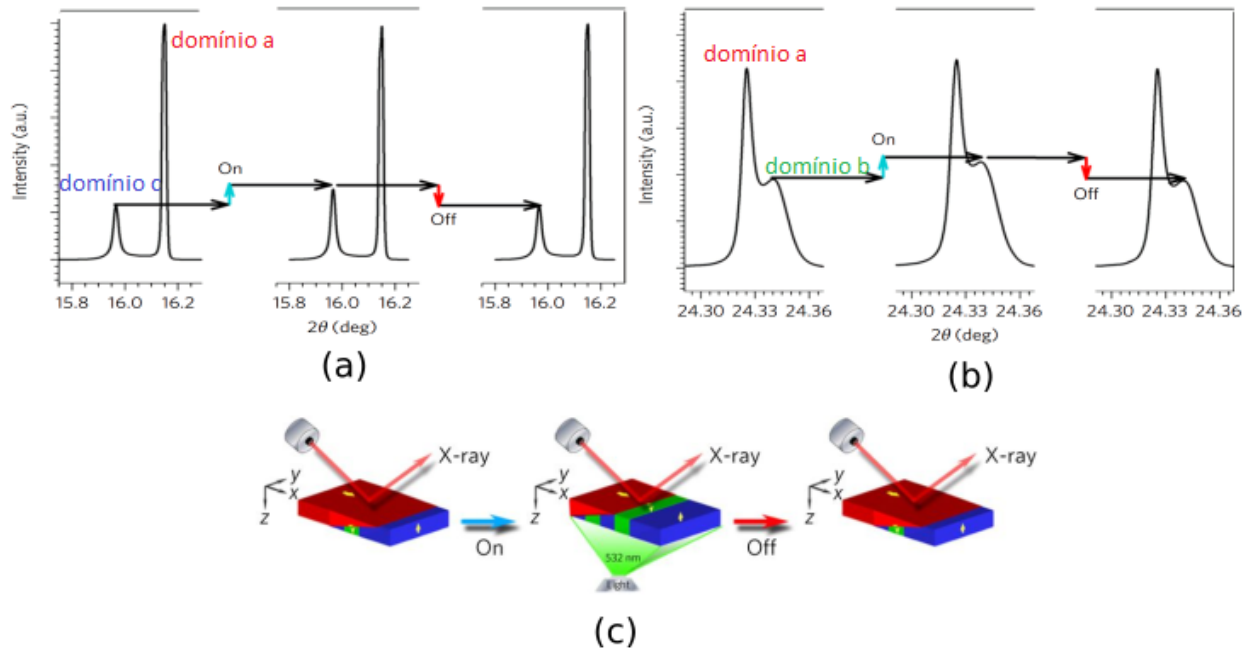
Fonte: Figura adaptada de [6].

1.3.4 Efeito da incidência de luz na estrutura cristalina e nas propriedades dielétricas de monocristais de BaTiO_3

Em 2017, como forma de elucidar o fenômeno previamente observado em monocristais de BaTiO_3 , a equipe de pesquisadores liderados por Rubios-Marcos [10] realizaram medidas de difração de raios X de alta resolução como forma de identificar *in situ* as mudanças relativas da configuração de domínios quando um monocristal de BaTiO_3 é iluminado com luz coerente com comprimento de onda de 532nm. As Figuras 1.16 (a) e 1.16 (b) mostram o perfil de difração de raios X, com e sem a incidência de luz no material, em intervalos de 2θ característicos para que reflexões provenientes dos diferentes tipos de domínios pudessem ser identificadas. Foi possível observar que a incidência de luz favoreceu o incremento das intensidades relativas de reflexões provenientes de domínios

tipo-c e tipo-b, em detrimento do volume dos domínios tipo-a, como pode ser observado na representação esquemática da Figura 1.16 (c).

Figura 1.16 – Perfis de difração de raios X, com e sem a incidência de luz, em intervalos de 2θ característicos para que sejam identificadas as reflexões provenientes dos domínios de (a) tipo-a e tipo-c e (b) tipo-a e tipo-b. (c) Representação esquemática da mudança na configuração de domínios ferroelétricos com e sem a incidência de luz em um monocristal de BaTiO₃.

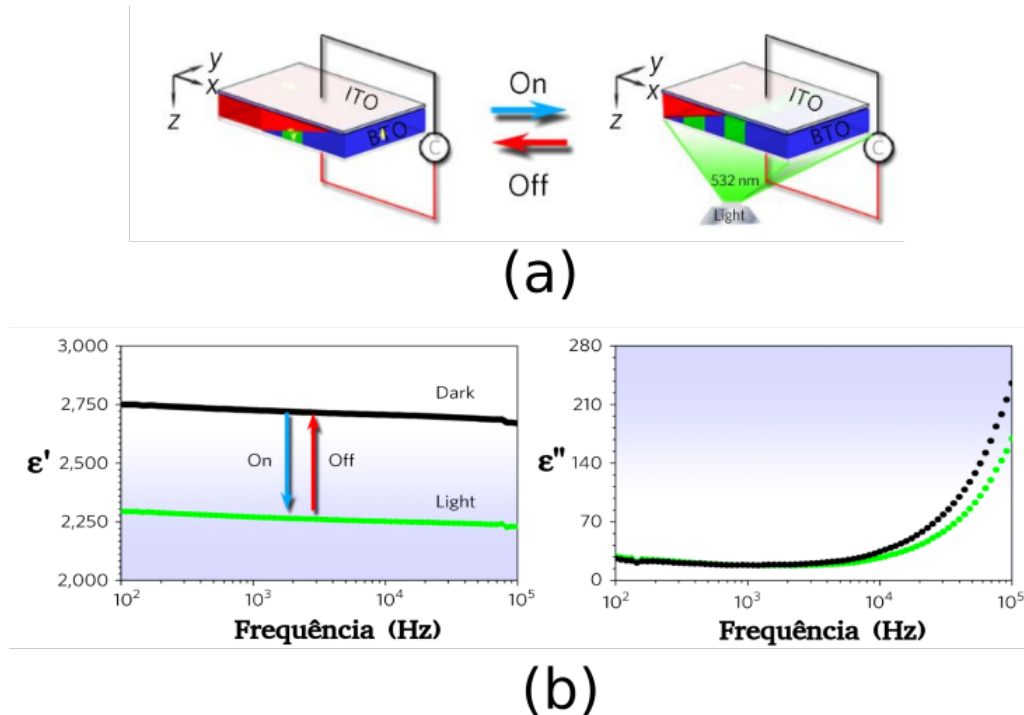


Fonte: Figura adaptada de [10]

Diferentemente dos resultados publicados anteriormente, que foram obtidos em escala local, este novo resultado sugere que o fenômeno ativado por luz pode ser observado em escala macroscópica e reversível. Por outro lado, como não foi usado nenhum dispositivo para controlar a polarização da luz, os autores [10] concluíram que a dependência do ângulo de polarização nesta escala não é relevante.

Adicionalmente o monocristal de BaTiO₃ foi submetido à medidas de permissividade dielétrica (partes real e imaginária) em função da frequência sob incidência ou não de luz, como mostrado na Figura 1.17, onde verificou-se uma redução significativa da parte real permissividade dielétrica quando a luz foi aplicada, confirmando assim a modificação da polarização em escala macroscópica mediante a incidência de luz.

Figura 1.17 – Influência da incidência de luz sob a permissividade dielétrica em função da frequência de monocristal de um BaTiO₃. (a) Esquema da configuração experimental. (b) Partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade em função da frequência.



Fonte: Figura adaptada de [10].

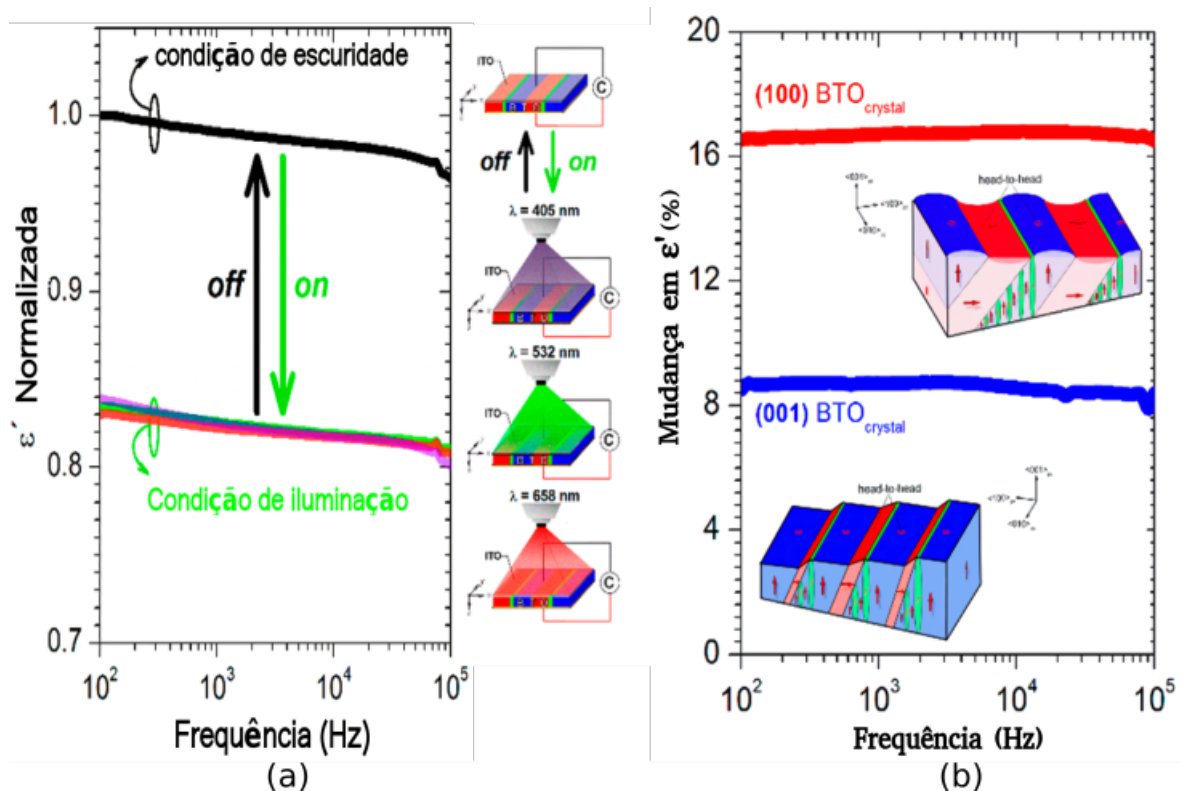
1.3.5 Dependência do chaveamento da polarização induzida por luz com o comprimento de onda, potência da luz e a orientação cristalográfica

Complementarmente, Rubios-Marcos *et al* [10] também realizaram medidas de permissividade dielétrica em função da frequência, iluminando o monocristal de BaTiO₃ com diferentes comprimentos de onda (532 nm, 658 nm, 405 nm), como mostrado na Figura 1.18 (a), tendo sido observado alterações similares da parte real da permissividade dielétrica (variações da ordem de 17% com ou sem iluminação) para todos os comprimentos de onda utilizados, concluindo assim, que o fenômeno é independente do comprimento de onda na faixa de comprimentos de onda no espectro visível.

Paez-Margarit e coautores [1] avaliaram a influência da luz na permissividade dielétrica de monocristais de BaTiO₃ com diferentes orientações cristalográficas ((100) e (001)). Ambos os cristais estudados apresentaram domínios de 90° na superfície, mas uma caracterização prévia de cada um deles, usando a técnica de microscopia Raman confocal (MRC), demonstrou que o monocristal com orientação (100) apresentou uma quantidade maior de domínios do tipo-b, sendo estes 23% do total na superfície caracterizada, com respeito ao monocristal com orientação (001), que apresentou apenas 8% destes domínios.

A mudança na permissividade dielétrica no monocristal com orientação (100) foi maior quando comparada à do monocristal com orientação (001), como ilustrado na Figura 1.18 (b). Este resultado levou os autores [1] a associar o efeito de mudança de polarização com luz em BaTiO₃ às paredes de domínio carregadas.

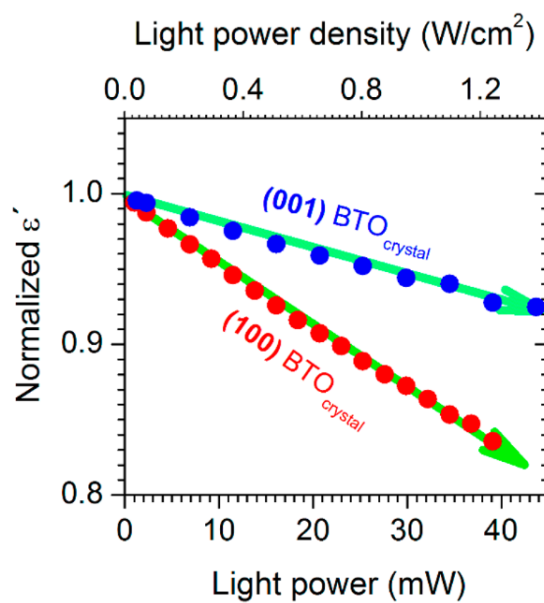
Figura 1.18 – (a) Parte real da permissividade dielétrica normalizada para três diferentes comprimentos de onda na presença ou ausência de iluminação e (b) Mudança percentual da parte real da permissividade para monocristais de BaTiO₃ com orientações cristalográficas (100) e (001).



Fonte: Figura adaptada de [1].

Adicionalmente, Paez-Margarit e colaboradores [1] realizaram medidas de permissividade dielétrica em função da potência da luz incidente em monocristais de BaTiO₃ com orientação (001) e (100), como ilustrado na Figura 1.19. A potência da luz foi variada entre 0 e 40mW, tendo sido observado uma dependência linear entre a potência da luz e a permissividade dielétrica de ambos monocristais. A linearidade encontrada neste experimento demonstra a possibilidade de sintonização da polarização com a aplicação de luz, e reforça a potencialidade deste fenômeno do ponto de vista tecnológico, e conseqüentemente, a necessidade de da correta compreensão e entendimento da fenomenologia dos processos físicos envolvidos nele.

Figura 1.19 – Evolução da parte real da permissividade dielétrica normalizada com a potência do laser e com a orientação cristalina do monocristal de BaTiO₃.



Fonte: Figura adaptada de [1].

2 Procedimento para obtenção de materiais policristalinos de BaTiO_3 e descrição das técnicas de caracterização.

A extensão do movimento de paredes de domínio induzida por luz para policristais ferroelétricos teria fortes implicações em aplicações tecnológicas em razão do custo inferior de produção de policristais em comparação aos monocristais - em que o fenômeno foi inicialmente observado. Com este intuito, apresenta-se neste Capítulo o procedimento empregado para a obtenção de cerâmicas policristalinas de BaTiO_3 , e se faz uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho para a caracterização destes materiais. Adicionalmente, é apresentado o procedimento para a obtenção das cerâmicas de BaTiO_3 com diferentes tamanhos de grão, sendo esta condição microestrutural de fundamental importância para a verificação da hipótese que vincula a existência das paredes de domínio carregadas, e conseqüentemente o fenômeno de interesse, com um determinado tamanho crítico dos grãos, como tem sido reportado nos trabalhos de [35] e [36] em cerâmicas policristalinas de niobato sódio potássio.

2.1 Técnicas de caracterização utilizadas

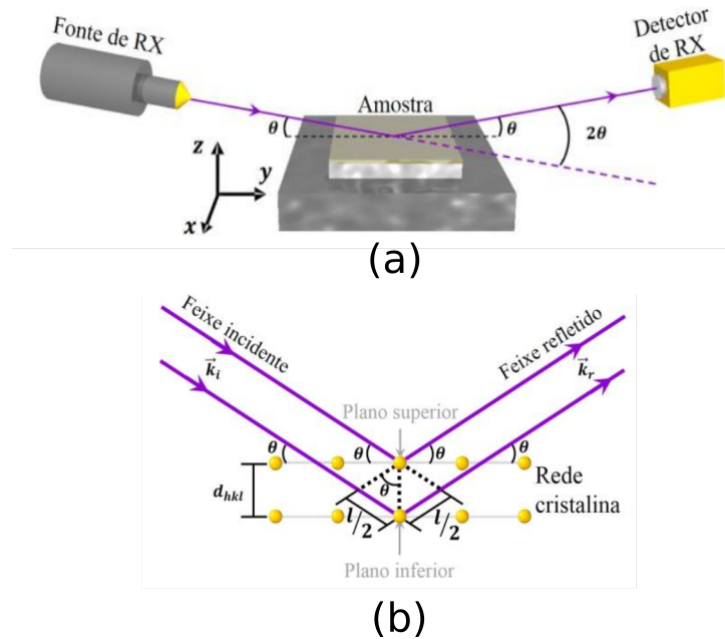
2.1.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada neste trabalho para verificar se o pó comercial de BaTiO_3 utilizado para a obtenção das cerâmicas, apresentava a estrutura cristalina desejada sem presença de fases secundárias e/ou espúrias. A difração de raios X é uma técnica não destrutiva, amplamente usada no estudo da estrutura cristalina de materiais mono ou policristalinos. Mediante esta técnica é possível determinar algumas propriedades da rede cristalina do material, como por exemplo: as fases presentes, as direções preferenciais da rede, os parâmetros de rede, o efeito de dopagem ou impurezas, entre outras [37].

Um feixe monocromático de raios X é emitido com um comprimento de onda λ desde uma fonte, o qual incide sobre a amostra num ângulo θ com relação à superfície do material como ilustrado na Figura 2.1 (a). Neste tipo de experimento, a amostra gira no plano yz de modo que o feixe incide como um ângulo θ para depois ser refletido pelo material. A intensidade do feixe refletido é monitorada por um detetor que gira junto com

a amostra, mas com um ângulo de 2θ como respeito ao feixe incidente [37]. Os planos cristalográficos da amostra, em princípio, podem estar orientados aleatoriamente em relação ao feixe incidente, mas pelo fato da amostra ser rotacionada, os planos cristalográficos conseguem difratar o feixe em certos ângulos específicos, produzindo picos de máxima intensidade nesses valores.

Figura 2.1 – (a) Esquema da geometria $\theta - 2\theta$ num experimento de DRX. (b) Esquema da trajetória dos feixes de raios X quando incidem na amostra.



Fonte: Figura adaptada de [37].

A difração dos raios X ocorre nos planos cristalográficos do material, de tal forma que é produzida uma diferença de caminhos óticos (l) entre os feixes incidentes \vec{k}_i superior e inferior como mostra a Figura 2.1 (b), os quais podem interferir construtiva ou destrutivamente após da reflexão.

Segundo a Lei de Bragg, nestas condições, os máximos e mínimos de intensidade correspondentes à interferência construtiva são obtidos nas posições angulares dadas por [37]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

onde n é um número inteiro e d_{hkl} a distância entre os planos cristalográficos, definida pelos índices de Miller (h, k, l).

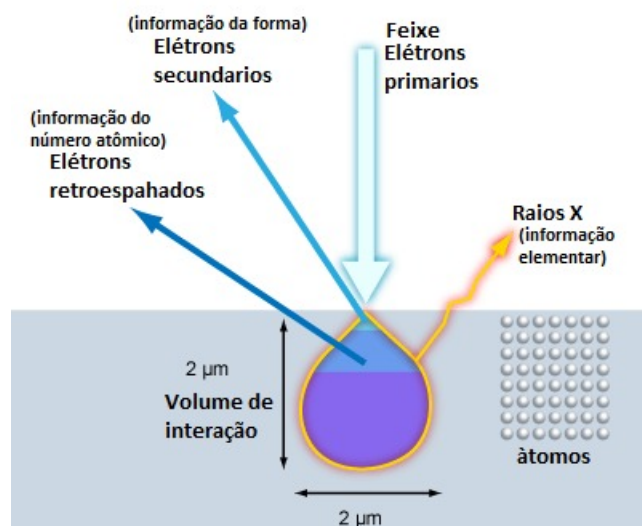
Nesta dissertação, as caracterizações por difração de raios X dos materiais de interesse foram realizadas no modo de varredura contínua, usando num difratômetro

Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α monocromática varredura sincronizada no intervalo 2θ de 10° a 100° com passo de 0,02° pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada neste trabalho com o intuito de observar a morfologia das partículas, e dos grãos, nos pós iniciais e nas cerâmicas de BaTiO₃, respectivamente. Nesta técnica, usa-se um feixe de elétrons focalizados para varrer a superfície do material. Quando os elétrons, cuja energia é de aproximadamente 50meV, penetram na superfície do material ocorrem múltiplas interações as quais produzem a emissão de elétrons e/ou fótons da superfície, como se mostra na Figura 2.2. O sinal de elétrons secundários proporciona uma imagem da morfologia, enquanto o sinal dos elétrons retroespalhados produz uma imagem qualitativa das zonas com diferente número atômico médio e diferenças topológicas, e o sinal dos raios X emitidos fornece espectros e imagens da composição química na superfície.

Figura 2.2 – Interações relevantes na técnica MEV entre elétrons acelerados com a matéria.



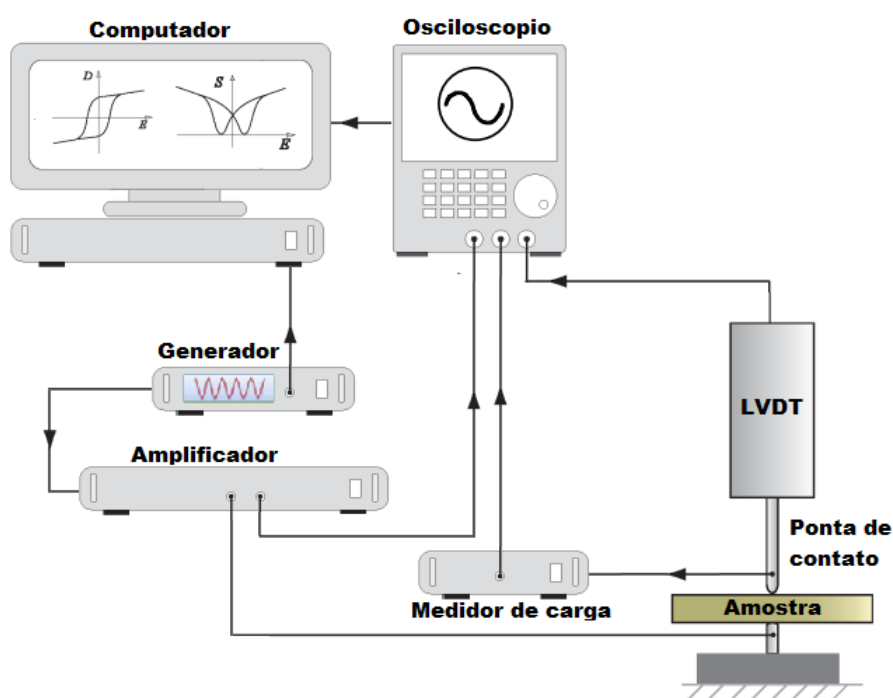
Fonte: Figura adaptada de [38]

As caracterizações por microscopia eletrônica de varredura deste trabalho foram realizadas um microscópio eletrônico de marca JEOL, modelo JSM 5800 LV pertencente ao Departamento de Física da UFSCar.

2.1.3 Caracterização da polarização elétrica e da deformação mecânica em função do campo elétrico aplicado

O ciclo de histerese ferroelétrica é o datilograma dos materiais ferroelétricos e sua origem está associada com a dinâmica das paredes de domínios. A orientação da polarização produz uma deformação intrínseca (efeito piezoelétrico e/ou eletrostritivo) e extrínseca (movimento das paredes de domínio) no material, fornecendo informação sobre qual destes mecanismos tem maior relevância na resposta mecânica ou ferroelétrica. Na Figura 2.3 mostra-se a configuração utilizada para a obtenção da polarização (ciclo de histerese ferroelétrico) e da deformação mecânica (ciclo de deformação) induzida por campo elétrico.

Figura 2.3 – Configuração experimental para as medidas do ciclo de histerese ferroelétrica e ciclo de deformação.



Fonte: Figura adaptada de [39].

A medida do ciclo de histerese ferroelétrico é feita usando uma configuração tipo Sawyer-Tower, na Figura 2.3 composto por: um gerador de sinais, amplificador, a amostra numa configuração de capacitor de placas paralelas e um medidor de carga (capacitor de referência). O princípio básico de funcionamento é o seguinte: o gerador produz um sinal elétrico alternado no circuito, o qual é amplificado usualmente por um fator de 1000. O sinal amplificado produz mudanças na corrente e carga dos capacitores. Dado que o capacitor de referência encontra-se numa configuração em série com o capacitor formado pela amostra, estes apresentam a mesma carga elétrica (q). A carga no capacitor

de referência de capacitância associada C_0 é calculada por:

$$q = C_0 U_y \quad (2.2)$$

onde U_y é diferença de potencial no capacitor de referência. Conjuntamente, a polarização (P) da amostra é relacionada à carga através da área (A) da amostra:

$$q = PA \quad (2.3)$$

Por outro lado, as tensões nos capacitores podem ser escritas como:

$$U_y = q/c_0 \text{ e } U_x = q/C_x$$

Para que U_x seja aproximadamente igual ao valor da tensão composta pelo gerador+amplificador o valor de C_0 deve cumprir $C_0 \gg C_x$, desta forma tem-se que $U_x \gg U_y$.

Devido aos altos valores de campo elétrico utilizados, registra-se no osciloscópio o valor de U_y , e com ele se calcula o valor de U_x , que é convertido em campo elétrico (E) dividindo pela espessura da amostra. Com o valor da polarização e do campo elétrico, pode ser registrado o ciclo de histerese ferroelétrica num gráfico de polarização vs campo elétrico.

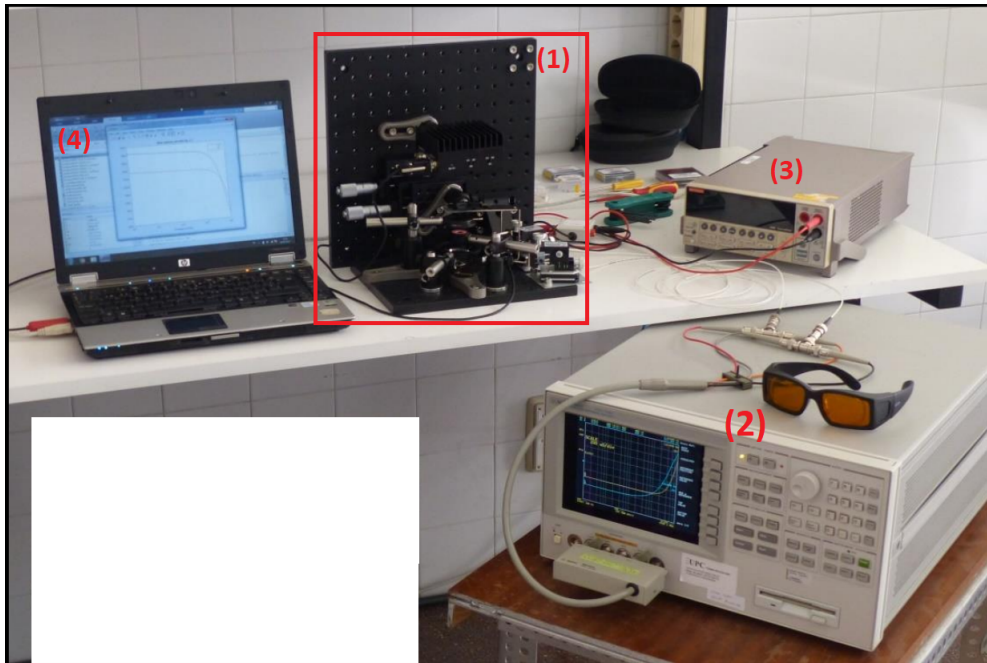
Por outro lado, a medida de deformação induzida por campo elétrico é obtida usando um transdutor LVDT do inglês *Linear Variable Differential Transformer*, o qual faz a medida do deslocamento linear do ponto de contato produzido pela deformação da amostra ferroelétrica. Este deslocamento gera uma corrente elétrica num conjunto de solenóides no interior do LVDT, que por sua vez induz uma voltagem. Esta voltagem é registrada pelo osciloscópio e junto com o valor do campo elétrico produzido pelo gerador+amplificador gera-se o gráfico de deformação em função do campo elétrico.

2.1.4 Permissividade dielétrica sob condição de iluminação

Visando observar o acoplamento entre luz e matéria nas cerâmicas de BaTiO₃, usou-se configuração experimental ilustrada na Figura 2.4, cujos detalhes serão explicados a seguir.

A configuração utilizada nestas caracterizações é composta por um sistema ótico (1), que está representado na Figura 2.5 dentro do quadro vermelho. A amostra de interesse é iluminada mediante uma fonte laser. Adicionalmente é possível medir a potência da luz incidente sob a amostra e o tempo de resposta do fenômeno. A fonte laser é alimentada por uma fonte de corrente (2). A amostra no sistema ótico encontra-se disposta em

Figura 2.4 – Configuração experimental utilizada para a medida da permissividade sob condição de iluminação. (1) Configuração ótica. (2) Fonte de corrente. (3) analisador de impedância. (4) Computador.



Fonte: Figura adaptada dos apêndices de [10].

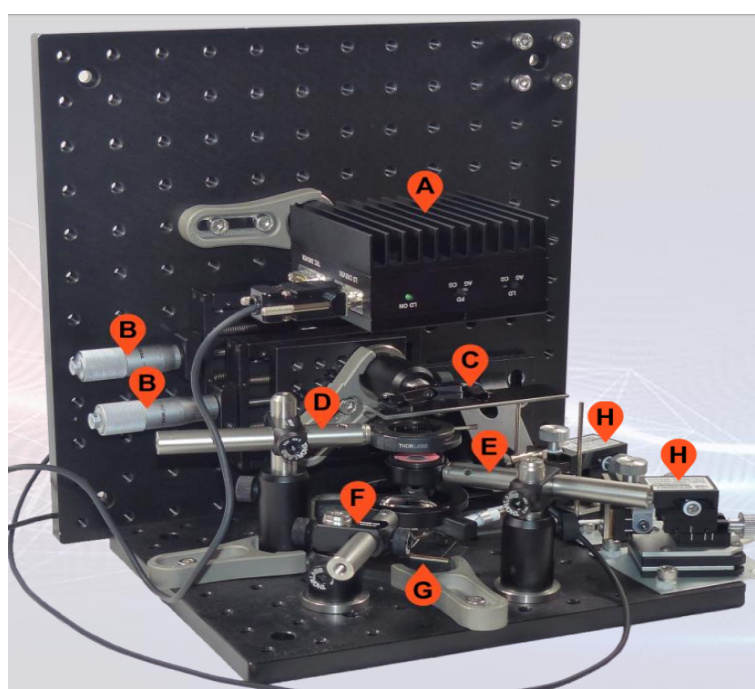
uma configuração de capacitor de placas paralelas, sendo possível obter a permissividade mediante um analisador de impedância (3).

Em continuação apresenta-se uma descrição mais detalhada do sistema ótico, utilizado. Na Figura 2.4, cada uma das partes deste sistema é associada uma letra, como segue:

- (A) Fonte LASER: Mantém e controla o diodo laser. A montagem está conetada a uma fonte de potência que é controlada mediante uma interface através do computador e a uma lente esférica para melhorar a qualidade no *spot* do LASER.
- (B) Microposicionadores: Mantém o filtro de densidade neutra numa posição fixa, a qual pode ser variada com precisão.
- (C) Filtro de densidade neutra: Reduz a potência incidente sobre a amostra. Este filtro proporciona uma atenuação ajustável e linear, ação que é feita mediante uma traslação espacial.
- (D) Iris: Permite fazer um chaveamento (liga/desliga) do feixe LASER.
- (E) Medidor de potência: permite obter os valores da potência incidente sobre a amostra e sua dependência temporal.

- (F) Lente plano convexa: Focaliza o feixe para a melhora do *spot*.
- (G) Suporte da amostra: Fixa a parte inferior da amostra a um contato de cobre.
- (H) Microposicionadores de contato: Coloca duas pontas de tungstênio, uma sobre a parte superior no eletrodo transparente e a outra no suporte da amostra. Essas pontas vão conetadas ao analisador de impedância.

Figura 2.5 – Configuração do sistema ótico. (A) Fonte Laser. (B) Microposicionadores.(C) Filtro de densidade neutra. (D) Iris. (E) Medidor de potência. (F) Lente plano convexa. (G) Suporte da amostra. (H) Microposicionadores de contato.



Fonte: Figura adaptada dos apêndices de [10]

Procedimentos para as medidas de permissividade dielétrica.

Dependência com a frequência: São registrados 101 valores de admitância em função da frequência no intervalo entre 1kHz e 1MHz. A varredura inicial realiza-se com o laser desligado. Depois a amostra é iluminada durante alguns minutos para assim efetuar novamente a varredura de frequência e se obter a permissividade na condição de iluminação. Medidas adicionais são efetuadas durante um ou dois minutos com o laser ligado para evitar a deriva temporal¹. A potência da luz é medida assim que os dados experimentais da permissividade são obtidos.

Dependência com a potência: Utilizando os mesmos intervalos e tempos que na configuração de varredura em frequência, são realizados diferentes experimentos com os

¹ O tempo transcorrido entre as medida com o laser ligado e desligado foi de 5 minutos, com o objetivo de que o tempo de relaxação do fenômeno não afetasse as medidas.

seguintes valores de potência da luz: 0mW, 10mW, 20mW, 30mW e 40mW. Inicialmente a varredura em frequência da permissividade é realizada com o laser desligado (potência igual a 0mW). Depois o laser é ligado e mediante o filtro de densidade neutra controla-se a potência da luz para as medidas seguintes. O tempo de espera entre cada medida é de cinco minutos para garantir que o sistema volte a seu estado original.

Processamento dos dados

Medida da permissividade dielétrica

Nas medidas de permissividade dielétrica considera-se a amostra com eletrodos como um circuito RC numa configuração em paralelo. Com o analisador de impedâncias, é possível coletar diferentes valores derivados da medida da impedância, incluindo a parte real e imaginária da mesma. No entanto, dada a configuração do circuito RC toma-se a admitância (Y) complexa:

$$Y(\omega) = G(\omega) + iB(\omega) \quad (2.4)$$

onde G representa a condutância, B a susceptância, ω a frequência angular. Os valores da condutância e susceptância são obtidos experimentalmente e posteriormente relacionados com a permissividade dielétrica, em sua forma complexa:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.5)$$

Desta forma, a parte real ε' e imaginária ε'' da permissividade dielétrica podem ser calculadas como:

$$\varepsilon' = \frac{Bt}{\varepsilon_0\omega A} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Gt}{\varepsilon_0\omega A} \quad (2.7)$$

onde t e A representam a espessura e a área da amostra, respectivamente, e ε_0 , a permissividade dielétrica do vácuo.

2.1.5 Obtenção das cerâmicas de BaTiO₃

Como descrito no capítulo anterior, o fenômeno de mudança da polarização em monocristais de BaTiO₃ com a incidência de luz parece estar estreitamente relacionado com a presença de paredes de domínio ferroelétricas carregadas, as quais somente ocorrem

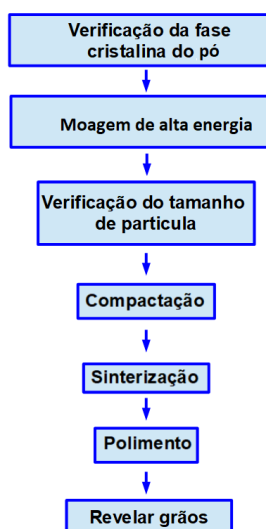
quando o tamanho médio dos domínios é maior que certo valor crítico. Em cerâmicas ferroelétricas o padrão de domínios depende fortemente da microestrutura e especialmente do tamanho dos grãos. Esin e coautores [35] demonstraram que cerâmicas ferroelétricas com grãos menores que $1\mu m$ não devem apresentar paredes de domínio carregadas. Se o fenômeno em questão estiver realmente relacionado com este tipo de paredes, este não deveria se manifestar em cerâmicas com grãos pequenos. No entanto, cerâmicas de BaTiO₃ com grãos consideravelmente grandes (aproximadamente $50\mu m$) devem apresentar grãos com multidomínios, com domínios de 90° e 180° e paredes de domínios carregadas (H-H) ou (T-T). Assim, estas cerâmicas provavelmente apresentariam o mesmo fenômeno observado em monocristais. Sendo assim, o processamento das cerâmicas de BaTiO₃ neste trabalho foi direcionado para a obtenção de dois tipos de cerâmicas: uma com grãos muito pequenos, menores que $1\mu m$, e outra com grãos grandes de aproximadamente $50\mu m$.

Para tanto foi empregado como material de partida o pó comercial de BaTiO₃, Sigma-Aldrich com pureza de 99,9% (vide especificações na tabela 2.1), e as etapas envolvidas na densificação das amostras policristalinas de titanato de bário, com dois diferentes tamanhos de grão, são ilustradas esquematicamente na Figura 2.6.

Tabela 2.1 – Especificações do pó comercial de titanato de bário.

Precursor	BaTiO ₃
Fabricante	Sigma-Aldrich
Pureza	99,9%
Tamanho de partícula	$< 2\mu m$

Figura 2.6 – Esquema do processo para a preparação de cerâmicas de BaTiO₃ com diferentes tamanhos de grão.

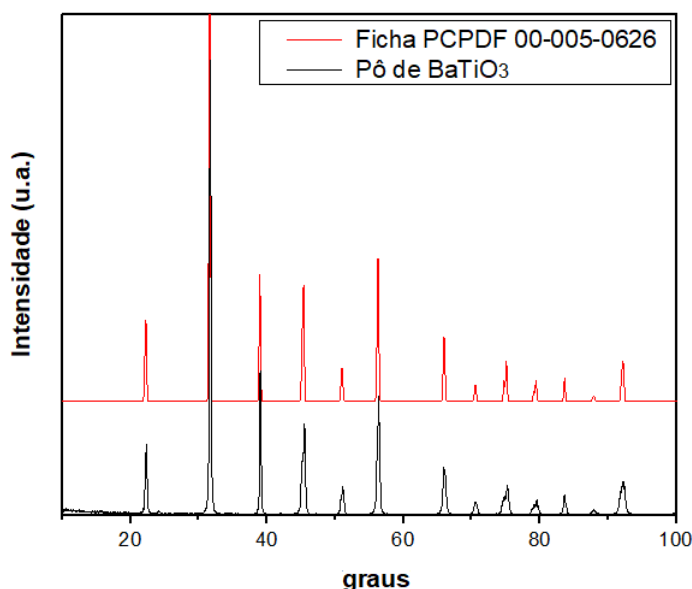


Fonte: Autoria própria.

Inicialmente para verificação da fase cristalina do pó de partida foi realizada uma

medida de difração de raios X, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 2.7. Juntamente com os dados de DRX obtidos apresenta-se a ficha padrão PCPDF 00-005-0626 referente ao BaTiO₃ tetragonal, onde pode-se observar que o pó de partida de BaTiO₃ apresenta estrutura perovskita com simetria tetragonal e grupo espacial associado P4mm. Adicionalmente, para ângulos de Bragg da ordem de 25° também observa-se uma diminuta reflexão que é comumente associada à presença de uma fração residual de carbonato de bário no pó comercial. No entanto, como a intensidade deste pico é extremamente baixa em comparação com a fase BaTiO₃, e como se é bem conhecido para o BaTiO₃ que o processo de densificação é capaz de eliminar a presença desta fase secundária, isso faz deste pó comercial um bom candidato como material de partida para a obtenção das cerâmicas.

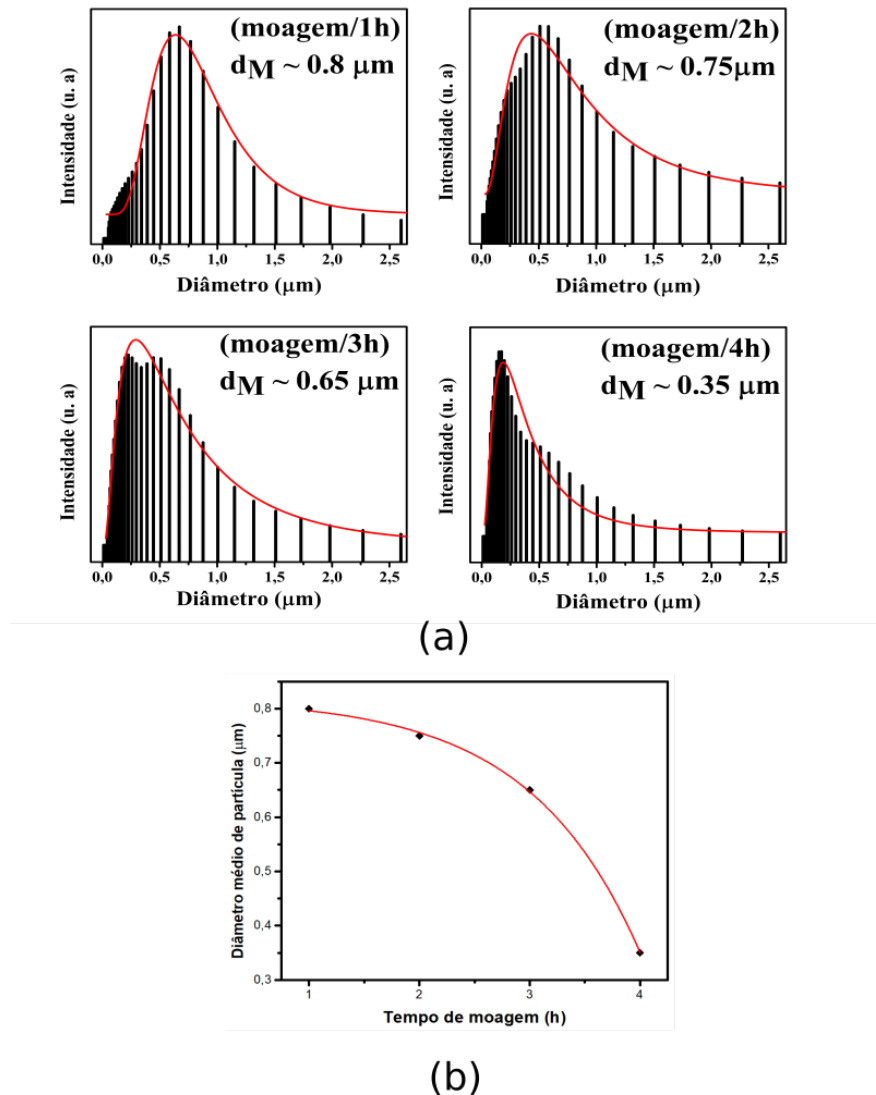
Figura 2.7 – Perfil de difração de raios X do pó comercial de BaTiO₃ e da ficha padrão PCPDF 00-005-0626, referente à fase perovskita do BaTiO₃ com simetria tetragonal e grupo espacial P4mm.



Fonte: Autoria Própria.

Com o objetivo de garantir a homogeneidade da microestrutura, diminuir o tamanho inicial das partículas e conseqüentemente, melhorar a reatividade no processo de sinterização [40], o pó comercial foi moído, por um período de 4h, usando um moinho vibratório de alta energia, pertencente ao Grupo de Espectroscopia Raman do DF-UFSCar, em frascos de poliacetal contendo álcool isopropílico e esferas de zircônia reforçada com ítria (YTZ) como meio de moagem. Durante o processo de moagem o tamanho médio de partícula (e sua distribuição) foi monitorado a cada 1h, por meio de difração à laser usando-se o equipamento Sync-Size and Shape Particle Analyzer (Microtrac), também pertencente ao Grupo de Espectroscopia Raman do DF-UFSCar. Os resultados obtidos para a distribuição de tamanhos de partículas e a dependência com o tempo de moagem para o tamanho médio de partícula são apresentados nas Figuras 2.8 (a) e (b), respectivamente.

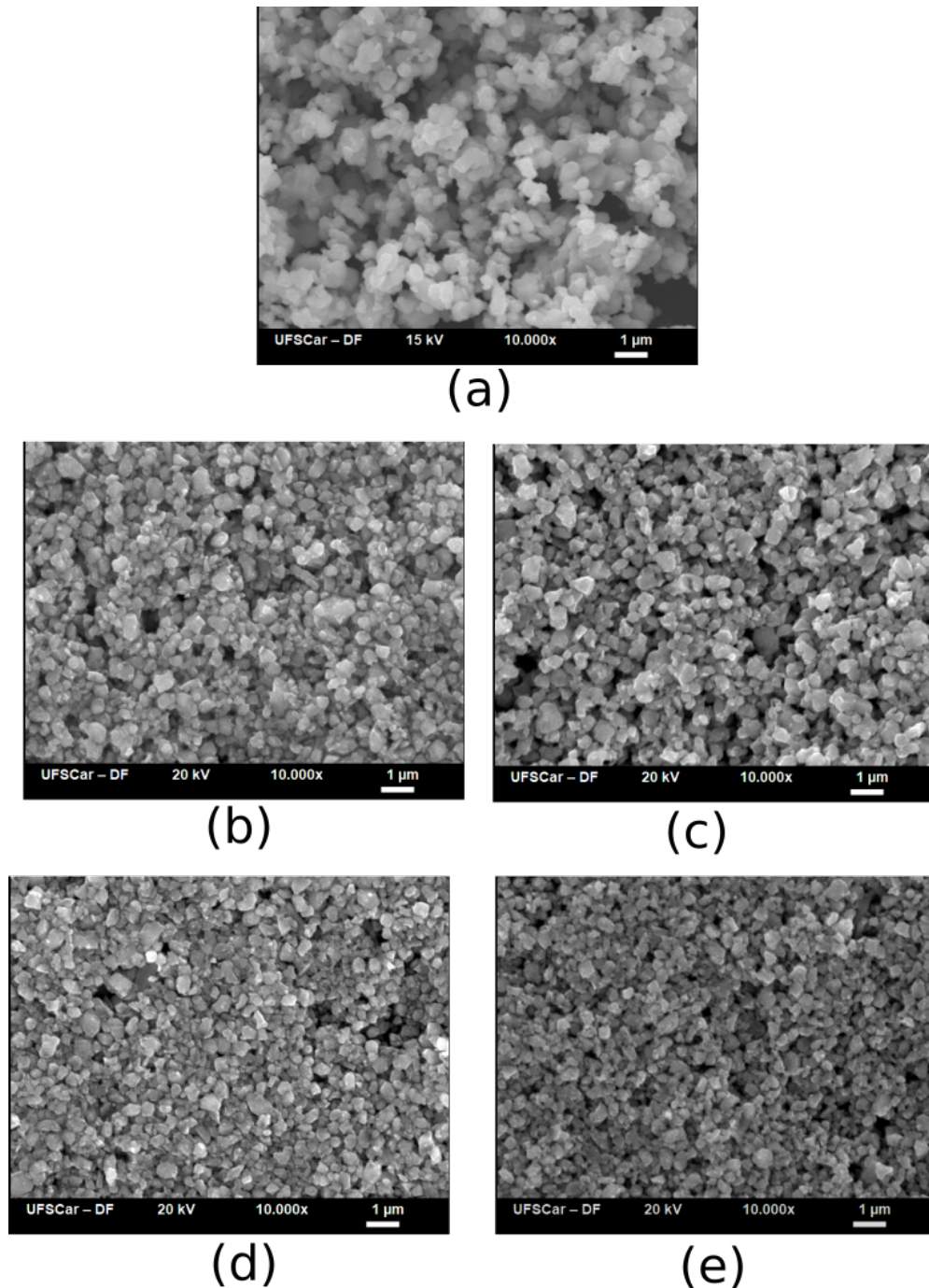
Figura 2.8 – (a) Distribuição de tamanho de partículas do pó comercial de BaTiO₃ para tempos de moagem de 1h, 2h, 3h e 4h. d_M significa diâmetro médio. (b) Diâmetro médio de partículas em função do tempo de moagem.



Fonte: Autoria Própria.

Com a finalidade de observar a morfologia do pó de partida foi realizada a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) conforme apresentado na Figura 2.9, para as diferentes condições de moagem, onde inicialmente observa-se particulados com geometria irregular aglomerados com tamanhos maiores a $1\mu\text{m}$, em bom acordo com as especificações do fabricante. Após 1h de moagem observou-se a quebra total dos aglomerados e conseqüentemente o pó apresentou uma distribuição de tamanho de partículas mais homogênea, com tamanho médio de $0,8\mu\text{m}$, como pode ser observado nas Figuras 2.8 (a) e 2.9 (b). Com o aumento do tempo de moagem ocorreu a diminuição do tamanho de partícula até se atingir o valor de $0,35\mu\text{m}$ com 4h, como pode ser observado nas Figuras 2.8 (b) e 2.9 (e).

Figura 2.9 – Imagens obtidas por MEV da microestrutura do pó comercial de partida de BaTiO₃ após (a) 0h, (b) 1h, (c) 2h, (d) 3h e (e) 4h de tempo de moagem em moinho vibratório de alta energia.



Fonte: Autoria Própria.

A fim de obter cerâmicas com dois tamanhos de grão bem diferentes, escolheu-se o pó moído por 4h, com tamanho de partícula de $0,35\mu m$ como pó de partida para atingir cerâmicas de grãos menores a $1\mu m$, similarmemente tomou-se o pó como recebido (sem moer) para obter cerâmicas com tamanhos maiores a $5\mu m$. Os dois pós escolhidos foram tratados termicamente a uma temperatura de $100^{\circ}C$ durante 12h para eliminar qualquer resíduo

de umidade presente. A seguir, adicionou-se aos pós cerâmicos de BaTiO₃ 3% em peso de polivinil butiral (PVB) como agente aglutinante, e então os pós foram compactados uniaxialmente a 150MPa usando-se moldes metálicos com formato cilíndrico, as quais foram posteriormente prensadas isostaticamente a 250MPa, com a finalidade de minimizar as tensões residuais oriundas da conformação uniaxial.

Os corpos verdes foram sinterizados usando o seguinte protocolo: inicialmente as amostras foram aquecidas desde 25°C até 500°C a uma taxa de 3°C/min e foram mantidas a essa temperatura durante 60min para eliminar os resíduos orgânicos (aglutinante). Em sequência elevou-se a temperatura a uma taxa de 3°C/min, até a temperatura de sinterização (T_s), que foi variada entre 1150°C e 1350°C, a fim de se obter excelentes densificações. Finalmente, as amostras foram mantidas a T_s durante diferentes tempos de sinterização (t_s), visando favorecer o crescimento de grãos e reduzir a porosidade.

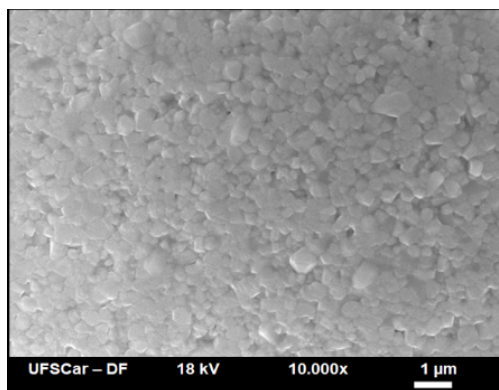
As cerâmicas de BaTiO₃ obtidas foram submetidas ao seguinte procedimento preparatório para a observação da microestrutura por MEV: o polimento mecânico da superfície, com folhas de lixa de carbetto de silício com diferentes rugosidades, e posteriormente, pasta de diamante com tamanhos de partícula de $1/4\mu m$ e $1/10\mu m$ até se obter polimento de grau ótico, seguido de polimento térmico (ataque térmico) a uma temperatura 20°C menor que a temperatura de sinterização durante 2min com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, para que os grãos fossem revelados.

Para a obtenção da cerâmica com tamanho de grão pequeno, partiu-se do pó moído por 4h e escolheu-se uma temperatura de sinterização inicial de 1150°C durante 2h. A cerâmica resultante apresentou uma densidade menor que 70% da densidade teórica. Foram realizados diferentes ensaios aumentando-se progressivamente a temperatura e tempo de sinterização até se chegar na condição de $T_s = 1220^\circ C$ e $t_s = 8h$, que resultou numa cerâmica com uma densidade de 98% da densidade teórica e tamanho médio de grão menor que $1\mu m$. Essas características são as adequadas para a cerâmica de grão pequeno, alvo desta parte do trabalho. A imagem da microestrutura dessa cerâmica, realizada pela técnica de MEV, pode ser observada na Figura 2.10 (a).

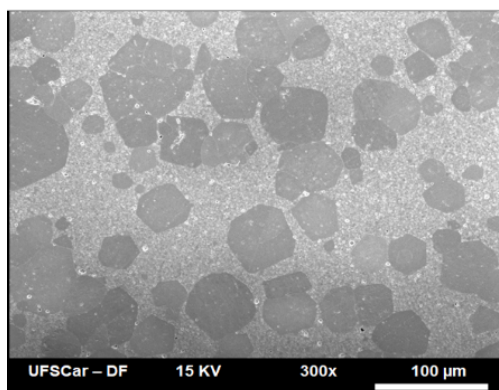
Para a sinterização da cerâmica de grão grande ($\sim 50\mu m$) escolheu-se o pó não moído, como comentado anteriormente. Como temperatura inicial de sinterização escolheu-se $T_s = 1300^\circ C$ e o tempo $t_s = 2h$ [41]. A cerâmica resultante apresentou uma microestrutura com uma distribuição bimodal de tamanhos de grãos, com $50\mu m$ e $1\mu m$ os máximos das distribuições. A microestrutura dessa cerâmica, obtida por MEV, pode ser observada na Figura 2.10 (b). Aparentemente, as condições de sinterização utilizadas favoreceram o macrocrescimento de alguns grãos, mas não foram suficientes para a ocorrência desse macrocrescimento em todo o material. Dessa forma, optou-se por aumentar a temperatura de sinterização para $T_s = 1350^\circ C$ mantendo o mesmo tempo t_s . A Figura 2.10 (c) mostra a imagem da microestrutura da cerâmica obtida a $T_s = 1350^\circ C$ e $t_s = 2h$, realizada pela

técnica de MEV, onde é possível observar que esta cerâmica apresentou uma microestrutura uniforme com grãos de tamanho médio entorno de $50\mu\text{m}$. Adicionalmente a densidade relativa dessa cerâmica foi 97%.

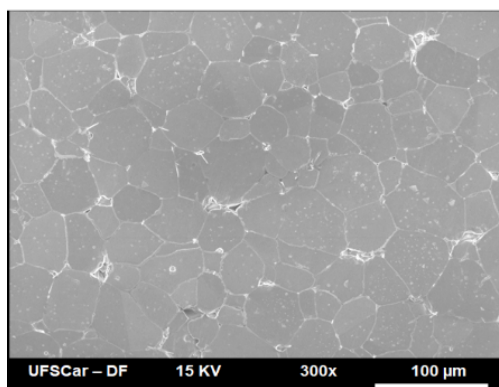
Figura 2.10 – Imagens MEV da microestrutura de cerâmicas de BaTiO_3 , obtidas usando diferentes condições de sinterização: (a) Temperatura de sinterização de 1220°C durante 8h, (b) Temperatura de sinterização de 1300°C durante 2h e (c) Temperatura de sinterização de 1350°C durante 2h.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autoria Própria.

As características relacionadas anteriormente fazem das cerâmicas obtidas a 1220°C durante 8h (grãos pequenos) e a 1350°C durante 2h (grãos grandes) excelentes candidatas para o estudo do fenômeno da mudança da polarização com a incidência de luz em materiais policristalinos de BaTiO₃. Dessa forma, elas foram escolhidas para as caracterizações posteriores. De aqui em diante, no texto, será utilizada a designação de “GP” para a cerâmica com grãos pequenos e “GG” para a cerâmica com grãos grandes.

3 Resultados

Neste capítulo são apresentados os principais resultados teóricos e experimentais obtidos neste trabalho. Mostra-se uma proposta teórica que aborda o fenômeno da modificação da polarização de monocristais de BaTiO_3 com a incidência de luz e que dá embasamento aos resultados experimentais obtidos em monocristais de BaTiO_3 previamente estudados. Em sequência são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos em cerâmicas de BaTiO_3 a fim de atingir a extensão do fenômeno à policristais.

3.1 Proposta de uma abordagem teórica do fenômeno de modificação da polarização com a incidência de luz em materiais ferroelétricos.

Até o presente momento o fenômeno da modificação da polarização elétrica de monocristais de BaTiO_3 com a incidência de luz ainda não encontrou uma descrição teórica suficientemente satisfatória. Assim, nesta seção estaremos propondo uma descrição teórica para este fenômeno, partindo da teoria de Devonshire-Landau para materiais ferroelétricos, e mediante a adição de novos termos na expansão do potencial termodinâmico tornou-se possível a observação de resultados compatíveis com aqueles obtidos experimentalmente.

3.1.1 Energia de perturbação da parede de domínio carregada

O primeiro trabalho que mostrou experimentalmente o chaveamento da polarização induzido por luz em monocristais de BaTiO_3 sugere que o campo elétrico associado à luz incidente, interage diretamente com os átomos da rede, atuando como a fonte impulsora do chaveamento da depolarização [6]. Por outro lado, algumas evidências experimentais [10], sugerem a possibilidade de existir uma relação entre a configuração de domínios (existência de paredes de domínio carregadas) e o chaveamento da polarização em monocristais de BaTiO_3 , como foi apresentado anteriormente na fundamentação teórica desta dissertação. A proposta desta descrição teórica é mostrar como a modificação da carga livre da blindagem nas paredes de domínio carregadas induz perturbações na carga ligada, o que modifica o campo elétrico depolarizante, gerando uma perturbação da polarização nas vizinhanças da interface entre os domínios.

Partindo de uma simplificação da configuração original de domínios no cristal de titanato de bário, apresentado na Figura 3.1 (a), para o esquema bidimensional

(2D) mostrado na Figura 3.1 (b), sendo as direções dos eixos coordenados é (x_1, x_2) coincidem com os eixos cristalográficos do monocristal, enquanto as direções dos eixos do sistema de referência (x, y) , obtido por uma rotação de 45° do sistema (x_1, x_2) , coincidem com as direções paralela (y) e perpendicular (x) à parede de domínio. Assim, levou-se em consideração somente a vizinhança da parede de domínio localizada no intervalo $-(\delta + h) < \Omega < \delta + h$, sendo Ω é uma região espacial no entorno da parede de domínio, δ é a espessura da parede, h é a distância perpendicular à parede, onde ocorre o incremento gradual da polarização, até se tornar constante. Dessa forma, pode-se escrever o potencial de uma região que contém a parede e os dois domínios adjacentes como:

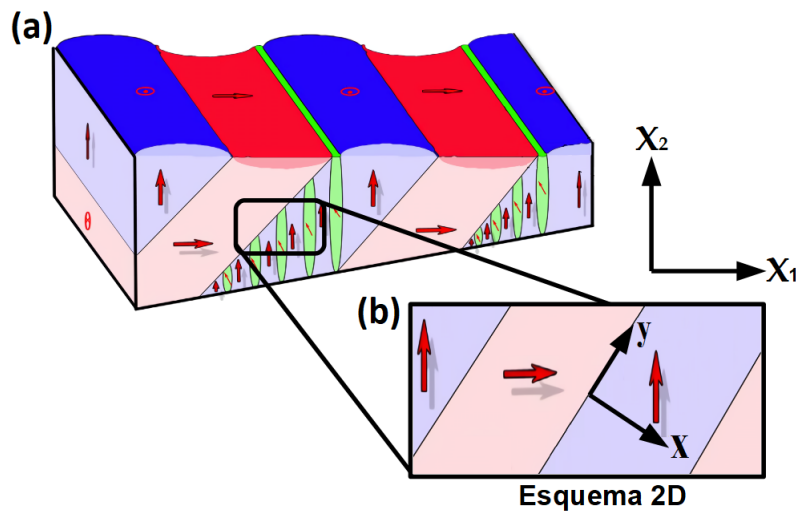
$$\Phi = \int_{-(x+\delta+h)}^{-(\delta+h)} \phi(P_1, P_2) d\Omega + \int_{-(\delta+h)}^{\delta+h} \phi(P_1, P_2) d\Omega + \int_{(\delta+h)}^{x+\delta+h} \phi(P_1, P_2) d\Omega \quad (3.1)$$

O primeiro e terceiro termos da equação 3.1 representam o potencial distante da parede de domínio, onde a polarização atinge seu valor máximo. Assim, eles podem ser definidos como:

$$\int_{\delta+h}^{x+\delta+h} \phi(P_1, P_2) d\Omega = \Phi_L(\max(P)) \quad (3.2)$$

$$\int_{-(x+\delta+h)}^{-(\delta+h)} \phi(P_1, P_2) d\Omega = \Phi_L(\max(P)) \quad (3.3)$$

Figura 3.1 – Redução da configuração de domínios a um sistema em duas dimensões (2D), onde as setas em vermelho representa a orientação máxima da polarização no domínio.



Fonte: Figura Adaptada de [6].

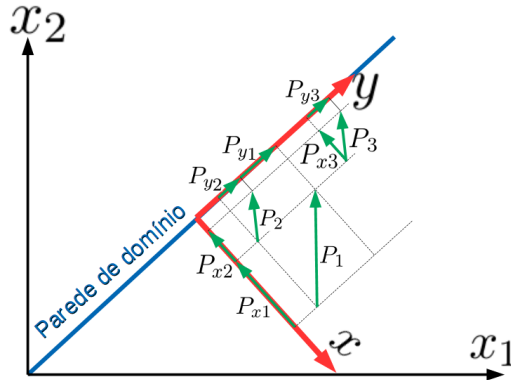
O sistema simplificado (segundo termo da equação 3.1) pode ser descrito por um parâmetro de ordem com dois graus de liberdade P_1 e P_2 , cuja dependência espacial no sistema de referência (x_1, x_2) (Figura 3.2), é dado por: $P_i = P_i(x_1, x_2)$, $i = 1, 2$. Sendo assim, o potencial de Devonshire-Landau pode ser usado para descrever essa região [2]:

$$\begin{aligned} \phi(P_1, P_2) = & \frac{\alpha}{2} (P_1^2 + P_2^2) + \frac{\beta_1}{4} (P_1^4 + P_2^4) + \frac{\beta_2}{2} P_1^2 P_2^2 \\ & + \frac{g_1}{2} \left[\left(\frac{\partial P_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_2}{\partial x_2} \right)^2 \right] + \frac{g_2}{2} \left[\left(\frac{\partial P_1}{\partial x_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_2}{\partial x_1} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (3.4)$$

Os expoentes foram truncados na quarta ordem, considerando que as perturbações induzidas pela luz acontecem em temperaturas muito menores que a temperatura de Curie do material.

Fazendo uma rotação do sistema de coordenadas (x_1, x_2) em 45° se obtém um novo sistema cujos eixos coordenados (x, y) são paralelo (y) e perpendicular (x) à parede de domínio. Devido à simetria do problema em relação à parede de domínio, essa rotação de coordenadas permitirá tratar o problema como um caso unidimensional, com a coordenada espacial de interesse sendo a direção perpendicular à parede (novo eixo x). A representação do novo sistema de coordenadas (x, y) está ilustrada na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Parametrização da parede de domínio, P_{yi} e P_{xi} são valores da polarização ao longo da direção paralela e perpendicular à parede, respectivamente.



Fonte: Autoria Própria.

A transformação vem dada por uma rotação de 45° , ou seja:

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} : (x_1, x_2) \rightarrow (x, y) \quad (3.5)$$

Resultando em,

$$[P_1(x_1, x_2), P_2(x_1, x_2)] \rightarrow [P_x(x, y), P_y(x, y)] \quad (3.6)$$

com isso o potencial representado na equação 3.4, apresenta a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \phi(P_1, P_2) = & \frac{\alpha}{2} \left(P_x^2 + P_y^2 \right) + \frac{\beta_1 + \beta_2}{8} \left(P_x^4 + P_y^4 \right) + \frac{3\beta_1 - \beta_2}{4} P_x^2 P_y^2 + \\ & \frac{g_1}{2} \left[\left(\frac{\partial P_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_y}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial P_y}{\partial x} \frac{\partial P_x}{\partial y} - \frac{\partial P_x}{\partial x} \frac{\partial P_y}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial P_x}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_y}{\partial x} \right)^2 \right] + \\ & \frac{g_2}{2} \left[\left(\frac{\partial P_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_y}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial P_y}{\partial x} \frac{\partial P_x}{\partial y} - \frac{\partial P_x}{\partial x} \frac{\partial P_y}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial P_x}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_y}{\partial x} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.7)$$

A representação esquemática ilustrada na Figura 3.2 pode auxiliar para derivar algumas condições resultantes da simetria com respeito ao sistema de coordenadas (x, y) :

$$P_{y3} = P_{y2}, \quad P_{x3} = P_{x2} \rightarrow \frac{\partial P_i}{\partial y} = 0 \quad (3.8)$$

$$P_{x2} = -P_{y2} \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial P_x}{\partial x} = \frac{\partial P_y}{\partial x} \quad (3.10)$$

$$P_x = -P_y \quad (3.11)$$

Substituindo as equações 3.8, 3.9 e 3.11 na equação 3.7 pode-se reduzir o sistema a uma dimensão:

$$\tilde{\alpha} P_x + \tilde{\beta} P_x^3 + \tilde{g} \frac{d^2 P_x}{dx^2} = 0 \quad (3.12)$$

onde $\tilde{\alpha} = 2\alpha$, $\tilde{\beta} = 4\beta_1$ e $\tilde{g} = 2(g_1 + g_2)$.

Agora deve-se introduzir a contribuição do gás eletrônico existente na parede tipo-(H-H), assim adiciona-se um termo à constante de correlação \tilde{g} [28]:

$$\tilde{g} \rightarrow \tilde{g} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \varphi} \right)^{-1} \quad (3.13)$$

onde ρ representa a densidade de carga do gás eletrônico e φ o potencial associado ao campo de depolarização numa condição de blindagem. Tem-se demonstrado de forma teórica e experimental [28, 30] que $\tilde{g} \ll \left(\frac{\partial \rho}{\partial \varphi} \right)^{-1}$, o que representa um aumento da espessura da

parede de domínio por causa da presença do gás eletrônico, fazendo com que a variação espacial da polarização seja suave. Introduzindo estas aproximações na equação de estado (equação 3.12), se obtém:

$$\tilde{\alpha}P_x + \tilde{\beta}P_x^3 \approx -\left(\frac{\partial\rho}{\partial\varphi}\right)^{-1}\frac{\partial^2 P_x}{\partial x^2} \quad (3.14)$$

Como mencionado na fundamentação teórica, o gás de elétrons pode ser de natureza degenerada ou clássica, e a blindagem poder ser linear ou não linear. Para o titanato de bário, à temperatura ambiente, a blindagem não linear é energeticamente favorável. Com o objetivo de ter um ponto de comparação foram calculadas as energias de perturbação, considerando o caso clássico e degenerado numa condição de blindagem não linear.

Por questões de simplicidade a equação diferencial 3.14 será convertida numa equação integral, para se obter uma relação entre a polarização e o potencial elétrico. Dessa forma, pode-se definir um potencial termodinâmico $\tilde{\phi}$ em função da polarização P_x como:

$$\tilde{\phi} = \int \left(\tilde{\alpha}P_x + \tilde{\beta}P_x^3 \right) dP_x \quad (3.15)$$

cuja equação de estado em termos do potencial elétrico é dada por:

$$\frac{d\tilde{\phi}}{dP_x} = -\frac{d\varphi}{dx} \quad (3.16)$$

Adicionando a dependência espacial da polarização, numa condição de blindagem quase completa $dP_x/dx \approx -\rho$, e posteriormente integrando espacialmente,

$$\int \frac{d\tilde{\phi}}{dx} \frac{dP_x}{dx} dx = -\int \frac{d\varphi}{dx} \frac{dP_x}{dx} dx \quad (3.17)$$

obtém-se a equação integral,

$$\frac{\tilde{\alpha}}{2}P_x^2 + \tilde{\beta}P_x^4 + \int_0^\varphi \rho(\varphi')d\varphi = 0 \quad (3.18)$$

A relação entre a densidade de carga (ρ) e o potencial elétrico (φ) para os casos clássico e degenerado não linear, na condição de equilíbrio, assim como a dependência espacial da polarização (P), podem ser escritas como [28]:

Caso clássico não linear:

$$\rho = qn_o \exp\left(\frac{q\varphi}{k_B T}\right) \quad (3.19)$$

$$\frac{P}{P_0} = -\arctan\left(\frac{4x}{\delta_{cl}^{nl}}\right); \text{ com } \delta_{cl}^{nl} = \frac{k_B T}{q|\tilde{\alpha}P_o|} \quad (3.20)$$

Caso degenerado não linear:

$$\rho = \frac{(2m_e q \varphi)^{3/2}}{3\pi^3 \hbar} \quad (3.21)$$

$$\frac{P}{P_0} = -\tan\left(\frac{x}{\delta_{deg}^{nl}}\right); \text{ com } \delta_{deg}^{nl} = \left(\frac{9\pi^4 \hbar^6}{q^5 m_e |\tilde{\alpha}|^3 P_o}\right)^{1/5} \quad (3.22)$$

Dessa forma, introduzindo as relações anteriores na equação integral (equação 3.18) tem-se o potencial de perturbação para o caso clássico (*cl*) e degenerado (*deg*),

$$\varphi_{cl} = -\frac{k_b T}{q} \ln \left[1 + \frac{\tilde{\alpha} P_o^2}{4k_B T n_0} \left(1 - \frac{4}{\pi^2} \arctan\left(\frac{4x}{\delta_{cl}^{nl}}\right) \right)^2 \right] \quad (3.23)$$

$$\varphi_{deg} = -\left(\frac{3\pi^2 \hbar^3 |\tilde{\alpha}|^3 P_o^2}{(2q m_e)^{3/2}}\right)^{2/5} \left[1 + \tanh^2\left(\frac{x}{\delta_{deg}^{nl}}\right) \right]^{4/5} \quad (3.24)$$

A energia de perturbação (U) foi calculada como $U = -q\varphi$, usando as constantes físicas e parâmetros listados na Tabela 3.1. Os valores dos coeficientes de Landau utilizados foram escolhidos baseados em resultados publicados na literatura [21, 29].

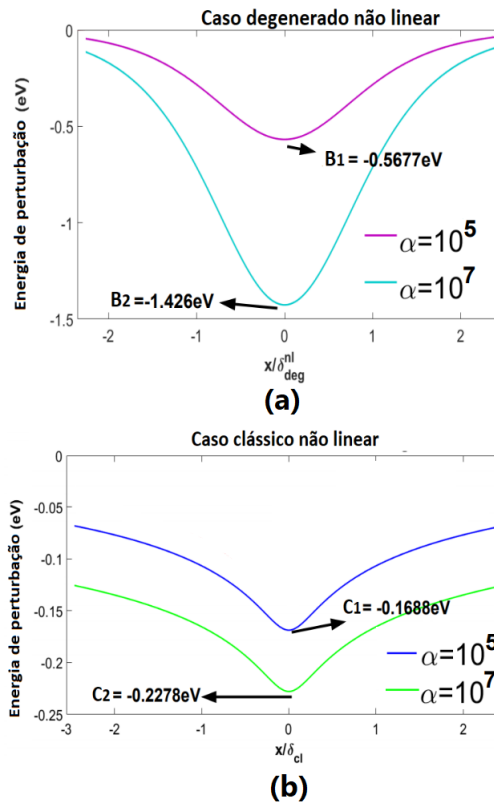
Tabela 3.1 – Valores das constantes físicas e parâmetros utilizados no cálculo da energia de perturbação U .

Massa do elétron	m_e	$9,10938356 \times 10^{-31} \text{kg}$
Carga elétrica	q	$1,60217662 \times 10^{-19} \text{C}$
$h/2\pi$	\hbar	$1,0545718 \times 10^{-34} \text{Js}$
Coefficiente de Landau	$\tilde{\alpha}$	$\approx 10^5 - 10^7 \text{JmC}^{-2}$
Polarização máxima	P_o	$0,262 \mu\text{C/cm}^2$
Constante de Boltzman	k_B	$1,38064852 \times 10^{-23} \text{m}^2 \text{kgs}^{-2} \text{K}^{-1}$
Temperatura	T	293K
Densidade eletrônica inicial	n_o	10^{24}m^{-3}

A Figura 3.3 mostra a dependência espacial da energia necessária para perturbar o gás de elétrons localizado na parede de domínio nos casos de blindagem degenerado não linear (Figura 3.3 (a)) e clássica não linear (Figura 3.3 (b)), onde B1, B2, C1 e C2 representam a energia no centro da parede para os diferentes tipos da blindagem.

Em ambos os casos (clássico e degenerado) os valores da energia de perturbação no centro da parede são menores quando comparados com o valor do *gap* no titanato de bário (3,2 eV). Isto explica porque os resultados do chaveamento da polarização induzidos por luz não apresentam dependência com o comprimento de onda na faixa do espectro

Figura 3.3 – Dependência espacial da energia de perturbação para um gás de elétrons numa parede tipo-(H-H). (a) Caso clássico com blindagem não linear. (b) Caso degenerado com blindagem não linear.

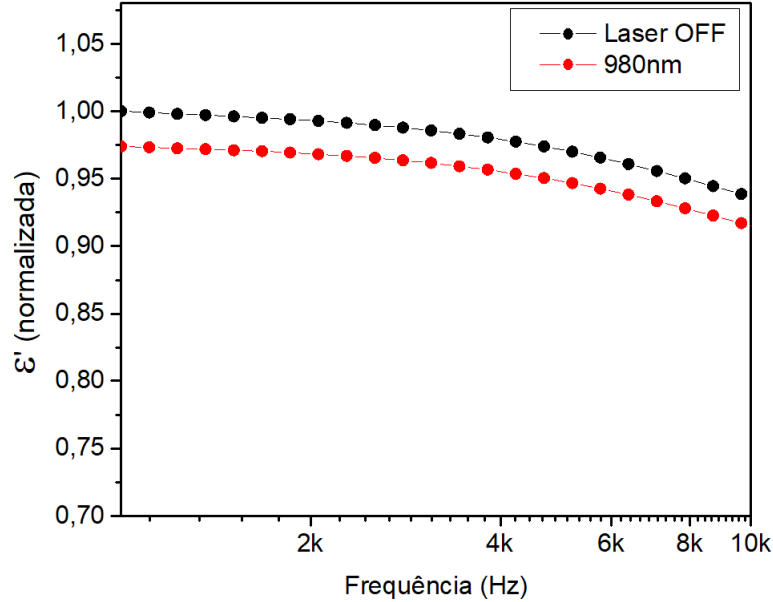


Fonte: Autoria própria.

visível. Os valores da energia de perturbação calculados neste trabalho, sugerem que o limiar para o fenômeno acontecer deve estar na faixa do infravermelho.

Após este resultado, realizou-se uma medida da permissividades dielétrica de um monocristal de titanato de bário com presença de paredes de domínio carregadas sob a aplicação de um laser com comprimento de onda de 980nm (infravermelho curto). O resultado dessa caracterização é mostrado na Figura 3.4, demonstra que nesse comprimento de onda a energia da luz ainda é suficiente para provocar a mudança no valor da permissividade dielétrica. Ou seja, que o limiar da energia para que o fenômeno aconteça encontra-se num valor menor que aquele empregado experimentalmente, o que vai de encontro com o resultado obtido neste trabalho. Esta evidência experimental apoia também a hipótese de que o chaveamento da polarização induzido por luz está diretamente relacionado à perturbação da carga livre existente nas paredes de domínio carregadas, não estando associado ao efeito fotovoltaico, já que a energia da fonte de luz é inferior à energia do *gap*.

Figura 3.4 – Mudança da permissividade dielétrica sob a aplicação de um laser no infravermelho próximo (980nm) a uma potência de 10mW. A permissividade dielétrica foi normalizada com relação ao valor máximo em ausência de luz.



Fonte: Autoria própria.

3.1.2 Perturbações no sistema 2D

Considerando os resultados apresentados anteriormente, neste ponto podemos propôr o seguinte postulado:

“Fótons com energia menor à do gap de banda produzem perturbações na densidade de carga livre localizada nas paredes de domínio, as quais induzem flutuações no campo elétrico depolarizante. Tais flutuações são a força motriz do chaveamento da polarização ao redor da parede de domínio em monocristais de BaTiO₃.”

O postulado anterior é a base da proposta para explicar o chaveamento da polarização induzido por luz, isto permite modificar o potencial de Landau através de um termo adicional que considera a influência da luz incidente, mediante a perturbação da carga de compensação localizada nas paredes de domínio.

A energia do sistema 2D no entorno da parede de domínio (ver Figura 3.1) deve ser considerada como sendo composta por duas contribuições, a primeira associada ao estado ferroelétrico (com termos dependentes da polarização) e a segunda, associada ao subsistema eletrônico ou de buracos, dependendo do tipo de parede de domínio analisada. Esta última contribuição pode ser descrita pelo termo de Pasyukov [7]:

$$\Phi_{e^-,h^+} = \sum_{m,\mathbf{k}} m\mathcal{E}_{m,\mathbf{k}} \quad (3.25)$$

onde m representa a densidade de elétrons ou buracos, \mathbf{k} representa o estado de ocupação e $\mathcal{E}_{m,\mathbf{k}}$ a energia associada um estado específico.

Com base neste postulado supõe-se que uma pequena perturbação acontece na polarização $\delta\mathbf{P}$, por causa das perturbações na carga livre δm

$$\mathbf{P} \xrightarrow{Luz} \bar{\mathbf{P}} + \delta\mathbf{P}$$

e dado que o equilíbrio do *bending* de banda depende da carga livre e ligada, é razoável pensar que $\mathcal{E}_{m,\mathbf{k}}$ tenha uma dependência com a polarização, ou seja:

$$\mathcal{E}_{m,\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{P}) \quad (3.26)$$

Dado que as perturbações acontecem só nas vizinhanças da parede de domínio, a somatória pode ser reduzida a duas energias, dessa forma o termo de Pasyukov [7] pode ser escrito como:

$$\Phi_{e^-,h^+}(\mathbf{P}) = \delta n \mathcal{E}_c(\mathbf{P}) + \delta p \mathcal{E}_v(\mathbf{P}) \quad (3.27)$$

onde δn e δp são perturbações na densidade de elétrons e buracos, respectivamente. Aqui enfatizamos que \mathcal{E}_c , \mathcal{E}_v são as energias das bordas das bandas de valência e condução, mas variam fortemente no entorno das paredes de domínio. Introduzindo a perturbação da polarização e linearizando se obtém:

$$\Phi_{e^-,h^+}(\mathbf{P} + \delta\mathbf{P}) \approx \Phi_{e^-,h^+}^{(0)} + \delta n \frac{\partial \mathcal{E}_c}{\partial \mathbf{P}} \delta\mathbf{P} + \delta p \frac{\partial \mathcal{E}_v}{\partial \mathbf{P}} \delta\mathbf{P} \quad (3.28)$$

onde o termo $\Phi_{e^-,h^+}^{(0)}$ é a energia necessária para gerar carga de compensação, sendo equivalente ao terceiro termo na equação 1.61.

Os dois termos restantes são os que permitem introduzir os efeitos da incidência de luz na teoria de Devoshire-Landau e podem ser interpretados como um campo elétrico fotoinduzido, em analogia com a equação $\Phi_{inter} = -EP$ (ver equação 1.45). Assim por definição tem-se:

$$\Phi_{foto} = - \left(-\delta n \frac{\partial \mathcal{E}_c}{\partial \mathbf{P}} - \delta p \frac{\partial \mathcal{E}_v}{\partial \mathbf{P}} \right) \delta\mathbf{P} \quad (3.29)$$

onde,

$$E_{foto} = - \left(\delta n \frac{\partial \mathcal{E}_c}{\partial \mathbf{P}} + \delta p \frac{\partial \mathcal{E}_v}{\partial \mathbf{P}} \right) \quad (3.30)$$

Este termo foi introduzido por Paillard *et al* [42] para o estudo do efeito fotoestritivo. O campo E_{foto} produz uma perturbação ao redor das paredes carregadas, por causa da modificação das densidades da carga livre que faz a blindagem. Ou seja, quando a luz é aplicada, o equilíbrio da blindagem incompleta entre a carga livre e ligada na parede é alterado, dessa forma o efeito deste campo fotoinduzido é de desestabilizar a blindagem fazendo com que o campo depolarizante atinja valores relevantes a ponto de produzirem o chaveamento da polarização.

Introduzindo o campo fotoinduzido na equação de estado e considerando uma superposição dos dois campos elétricos E_{dep} e E_{foto} , pode-se escrever o estado com e sem iluminação como:

Sem iluminação

$$\frac{\delta \Phi(\mathbf{P})}{\delta \mathbf{P}} = 0 \quad (3.31)$$

Com iluminação

$$\frac{\delta \Phi(\mathbf{P} + \delta \mathbf{P})}{\delta \mathbf{P}} = E_{dep} + E_{foto} \quad (3.32)$$

A equação de estado 3.32 permite descrever o chaveamento induzido por luz como um efeito cumulativo do campo elétrico induzido pela luz e o campo depolarizante, os quais governam o chaveamento da polarização.

A condição de estabilidade das paredes de domínio carregadas depende tanto da parte elétrica (lei de compatibilidade elétrica) como elástica (lei de compatibilidade mecânica). Sendo assim, o efeito da luz na equação de estado mecânica (equação 1.43), pode ser descrito como:

$$\frac{\delta \Phi_{mec}}{\delta u} = \sigma_{foto} + \hat{\sigma}_{foto} \quad (3.33)$$

O termo σ_{foto} é a tensão mecânica gerada pela perturbação da carga livre, chamado de mecanismo de deformação potencial, onde a redistribuição da densidade de carga

elétrica e a deformação modificam a estrutura de banda [43]. Deste modo, a forma de σ_{foto} pode ser obtida introduzindo-se a dependência com a deformação no termo de Pasyнков:

$$\sigma_{foto} = \left(\delta n \frac{\partial \mathcal{E}_c}{\partial u} + \delta p \frac{\partial \mathcal{E}_v}{\partial u} \right) \quad (3.34)$$

e a modificação das bandas devido a este mecanismo é dada por,

$$\mathcal{E}_{c,v} = \mathcal{E}_{c,v}^0 + \Xi_{c,v} \quad (3.35)$$

com $\Xi_{c,v} = \frac{\partial \mathcal{E}_{c,v}}{\partial u}$ sendo o potencial de deformação.

O termo $\hat{\sigma}_{foto}$ na equação 3.33 é a tensão eletroestrutiva gerada pelo campo E_{foto} . Dessa forma, o efeito da luz gera um aumento considerável da tensão mecânica total na parede de domínio:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{foto} + \hat{\sigma}_{foto} \quad (3.36)$$

Como a condição de compatibilidade tem que ser garantida, e com base nos resultados experimentais apresentados anteriormente, pode-se deduzir que a perturbação da polarização no entorno da parede, e conseqüentemente, a formação e crescimento de domínios de tipo-b nessa região, é o mecanismo de compensação que acontece em monocristais de BaTiO₃.

3.1.3 Modificação da permissividade por campos elétricos internos

Pode-se mostrar usando as equações 3.31, 3.32 e 1.43 que a variação na permissividade dielétrica acontece quando se considera o efeito do campo elétrico fotoinduzido. Considerando um campo efetivo (E_{ef}), definido como a soma dos campos E_{foto} e E_{dep} , e cujo efeito é produzir uma perturbação na polarização (δP) e, adicionalmente, considerando que aconteça também uma perturbação na deformação mecânica (δu), pode-se escrever a polarização e a deformação como uma soma de seu valor máximo e a perturbação induzida como:

$$P = P_0 + \delta P \quad (3.37)$$

$$u = u_0 + \delta u \quad (3.38)$$

substituindo nas equações 3.32 e 3.33 se obtêm:

$$\alpha(P_0 + \delta P) + \beta(P_0 + \delta P)^3 + Qu(P_0 + \delta P) = E_{ef} \quad (3.39)$$

$$C(u_0 + \delta u) + \frac{1}{2}Q(P_0 + \delta P)^2 = \sigma_{foto} + \hat{\sigma}_{foto} \quad (3.40)$$

Suponha-se que as perturbações por causa da luz sejam pequenas de forma tal que a linearização das equações 3.39 e 3.40 seja possível. Sendo assim, definem-se as condições de linearização como:

$$| P_0^{-1}\delta P | \ll 1 \quad (3.41)$$

$$| u_0^{-1}\delta u | \ll 1 \quad (3.42)$$

Introduzindo-se as seguintes mudanças de variáveis, definidas com base nas desigualdades anteriores tem-se:

$$\vartheta := P_0^{-1}\delta P \quad (3.43)$$

$$\varsigma := u_0^{-1}\delta u \quad (3.44)$$

E substituindo nas equações 3.39 e 3.40, as equações de estados ficam da seguinte forma:

$$\alpha P_0(1 + \vartheta) + \beta P_0^3(1 + \vartheta)^3 + Qu(1 + \vartheta) = E_{ef} \quad (3.45)$$

$$Cu_0(1 + \varsigma) + \frac{1}{2}QP_0^2(1 + \vartheta)^2 = \sigma_{foto} + \hat{\sigma}_{foto} \quad (3.46)$$

Tomando-se somente os termos de primeira ordem, essas expressões podem ser reescritas como:

$$(\alpha + 3\beta P_0^2 + Qu_0)P_0\vartheta + Qu_0P_0\varsigma - Qu_0P_0\vartheta\varsigma = E_{ef} \quad (3.47)$$

$$Cu_0\varsigma + QP_0^2\vartheta = \sigma_{foto} + \hat{\sigma}_{foto} \quad (3.48)$$

A partir da equação de estado, na condição sem iluminação, tem-se que:

$$\varepsilon = \alpha + 3\beta P_0^2 + Qu_0 \quad (3.49)$$

sendo esta a permissividade sem iluminação.

Introduzindo-se novamente os valores para ϑ , ς e a permissividade sem iluminação nas equações de estado, tem-se que:

$$\varepsilon\delta P + Q\delta P\delta u + QP_0\delta u = E_{ef} \quad (3.50)$$

$$\delta u = \sigma_{foto} + \hat{\sigma}_{foto} - C^{-1}P_0Q\delta P \quad (3.51)$$

A partir das equações 3.50 e 3.51, se obtém a correção introduzida à permissividade por causa da existência do campo E_{ef} , que é dada por:

$$\varepsilon_{foto} = (\varepsilon^{-1} - C^{-1}P_0QP_0)^{-1} \quad (3.52)$$

Esta expressão demonstra a relação direta entre a permissividade dielétrica e o campo elétrico induzido pela incidência da luz, o que pode explicar os resultados experimentais observados.

3.2 Investigação do fenômeno de modificação do estado de polarização induzido por luz em cerâmicas de BaTiO₃.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para as caracterizações piezoelétrica, ferroelétrica, permissividade dielétrica na presença de luz e sua dependência com a potência da luz incidente em cerâmicas de BaTiO₃ que apresentam grãos com tamanho médio menor que $1\mu m$ (GP) e de aproximadamente $50\mu m$ (GG).

3.2.1 Caracterização piezoelétrica e ferroelétrica

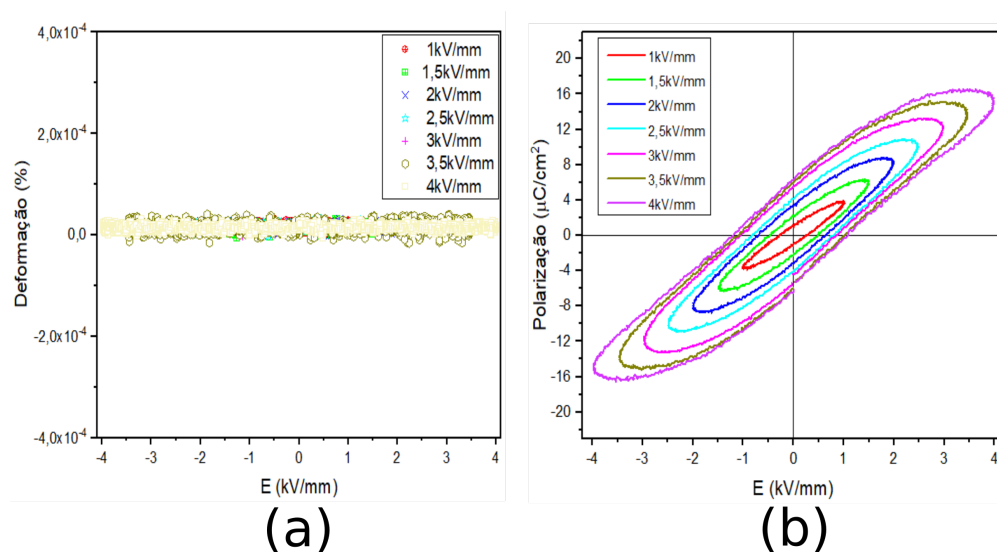
Como comentado anteriormente (vide Fundamentos Teóricos), o BaTiO₃ quando em sua fase tetragonal pode apresentar dois tipos de domínios ferroelétricos, os de 180° e os de 90° [3, 44, 45]. Em cerâmicas ferroelétricas a existência de domínios de 90° está fortemente correlacionada com o tamanho dos grãos, de forma que cerâmicas com grãos

menores que $1\mu m$ podem não apresentar esse tipo de domínio e conseqüentemente, não podem conter paredes de domínio carregadas [35,36].

Por outro lado, cerâmicas ferroelétricas com grãos muito pequenos geralmente apresentam propriedades dielétricas e piezoelétricas reduzidas [41,46,47] devido à ausência dos domínios de 90° [47]. Em ferroelétricos como o titanato de bário, o movimento das paredes de domínio domina a resposta piezoelétrica do material [3]. Dessa forma, quando são introduzidas restrições do tipo mecânica (tensões mecânicas intragrão) na configuração dos domínios, se reduz a eficiência em relaxar as tensões internas, o que afeta drasticamente a reorientação da polarização. Como resultado, nesse tipo de cerâmicas, esperam-se ciclos de deformação e polarização em função do campo elétrico (histereses mecânica e elétrica) com valores muito pequenos ou nulos.

A Figura 3.5 (a) mostra a dependência da deformação e da polarização com o campo elétrico aplicado para a cerâmica de BaTiO₃ GP. Tais medidas foram realizadas aplicando-se um campo elétrico alternado de frequência 0,8Hz com diferentes valores de amplitude num intervalo entre 1kV/mm e 4kV/mm. A cerâmica GP não apresentou evidência de deformação com o aumento do campo elétrico, sendo a ausência do efeito eletroestrutivo associada a necessidade de maiores valores de campo elétrico aplicado. Por outro lado, o ciclo de histerese ferroelétrica na Figura 3.5 (b), mostrou uma forma elipsoidal que é tipicamente associada somente à contribuição de condutividade elétrica [48] à reposta. Esta característica peculiar da cerâmica GP deve estar possivelmente associada com a ausência de domínios ferroelétricos no material, explicando a inexistência da resposta polar espontânea para os valores do campo elétrico aplicado.

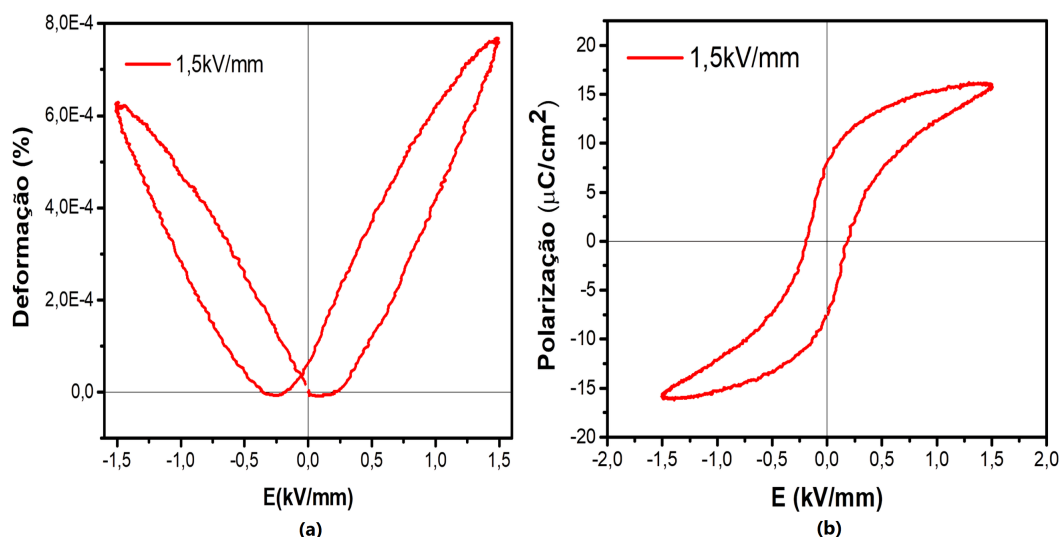
Figura 3.5 – Dependência com o campo elétrico aplicado (a) da deformação e (b) da polarização para a cerâmica de BaTiO₃ GP.



Fonte: Autoria Própria.

A Figura 3.6 ilustra os comportamentos da deformação e polarização em função do campo elétrico aplicado para a cerâmica de BaTiO₃ com tamanho de grão médio de aproximadamente 50 μ m (GG).

Figura 3.6 – Dependência com o campo elétrico aplicado (a) da deformação e (b) da polarização para a cerâmica de BaTiO₃ GG.



Fonte: Autoria Própria.

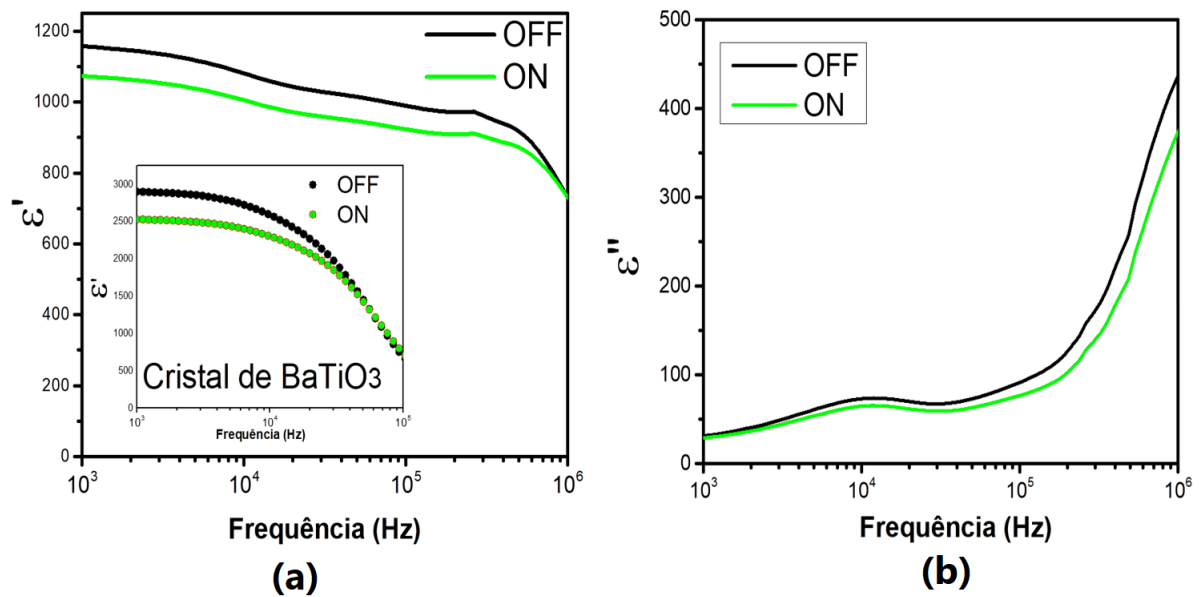
Contrariamente aos resultados observados para a cerâmica GP, a cerâmica GG apresenta uma forte deformação induzida por campo elétrico como mostrado na Figura 3.6 (a). Esse comportamento é típico da reorientação da polarização associada a domínios de 90° [49]. Adicionalmente, a forma assimétrica do ciclo de deformação obtido para a cerâmica GP pode ser atribuída ao chaveamento inverso dos domínios durante o ciclo bipolar do campo elétrico aplicado, que leva junto o condicionamento de uma orientação inicial induzida pelo campo, produzindo assim a assimetria [48]. Por outro lado, os ciclos de histerese ferroelétrica apresentados na Figura 3.6 (b), com um baixo campo coercitivo de 0,25kV/mm e polarização de saturação de 16 μ C/cm², reforçam o caráter ferroelétrico (chaveamento da polarização) e a presença de domínios de 90° na cerâmica de BaTiO₃ GG.

Com base nestes resultados é possível confirmar que somente a cerâmica GG apresenta domínios de 90°. Sendo assim, a caracterização da permissividade dielétrica com e sem a incidência da luz poderia oferecer informação valiosa sobre a origem do fenômeno objeto deste estudo. A possível mudança da permissividade dielétrica com a incidência de luz na cerâmica GG, junto com a ausência deste comportamento na cerâmica GP, poderia ser uma forte evidência experimental de que o fenômeno está sim relacionado à presença de paredes de domínio carregadas em BaTiO₃, como pensado inicialmente neste trabalho.

3.2.2 Permissividade dielétrica com incidência de luz

A Figura 3.7 apresenta os resultados obtidos para as medidas das partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência para a cerâmica de BaTiO₃ GG, realizada nas condições de presença e ausência de iluminação do material com uma fonte laser de comprimento de onda de 532nm (laser verde). Como pode ser observado na Figura 3.7 ocorre uma redução nas partes real e imaginária da permissividade quando a cerâmica GG é iluminada. A resposta apresentada é similar à encontrada nos monocristais de BaTiO₃ previamente estudados na literatura [1, 6, 10, 36], o que demonstra que o fenômeno de mudança da polarização com incidência de luz também pode acontecer em materiais policristalinos de BaTiO₃. Como foi explicado anteriormente, a luz produz o deslocamento das paredes de domínio carregadas em monocristais de BaTiO₃, assim, há uma alta probabilidade de que a cerâmica GG apresente este tipo de interfaces carregadas.

Figura 3.7 – Permissividade dielétrica em função da frequência para a cerâmica de BaTiO₃ GG com (ON) e sem iluminação (OFF). (a) Parte real (ϵ') da permissividade, onde a inserção na figura é a resposta para o monocristal. (b) Parte imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica.



Fonte: Autoria Própria.

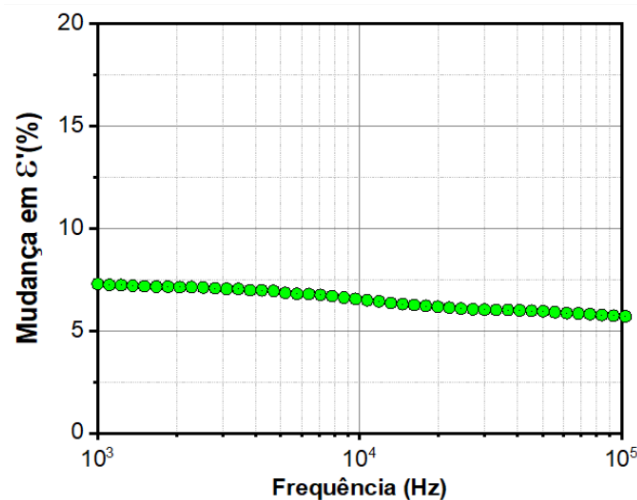
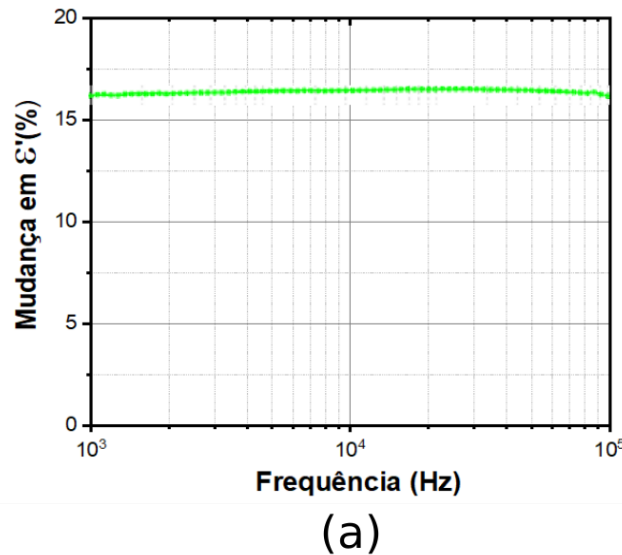
A Figura 3.8 ilustra a dependência com a frequência para o valor percentual da redução da parte real permissividade dielétrica com a incidência de luz ($\Delta\epsilon'(\%)$), que pode ser calculado como:

$$\Delta\epsilon'(\%) = 100 * \frac{\epsilon'_{\text{OFF}} - \epsilon'_{\text{ON}}}{\max(\epsilon'_{\text{OFF}})} \quad (3.53)$$

onde ϵ'_{OFF} é a parte real da permissividade quando o laser está desligado, ϵ'_{ON} representa

a parte real da permissividade com o laser ligado e $\max(\epsilon'_{\text{OFF}})$ o valor da permissividade com o laser desligado para a frequência de 10^3Hz .

Figura 3.8 – Mudança percentual da parte real da permissividade dielétrica numa faixa de frequência entre 10^2Hz e 10^5Hz sob a ação de luz. (a) de um monocristal de BaTiO_3 (imagem adaptada de [1]) e (b) da cerâmica GG.



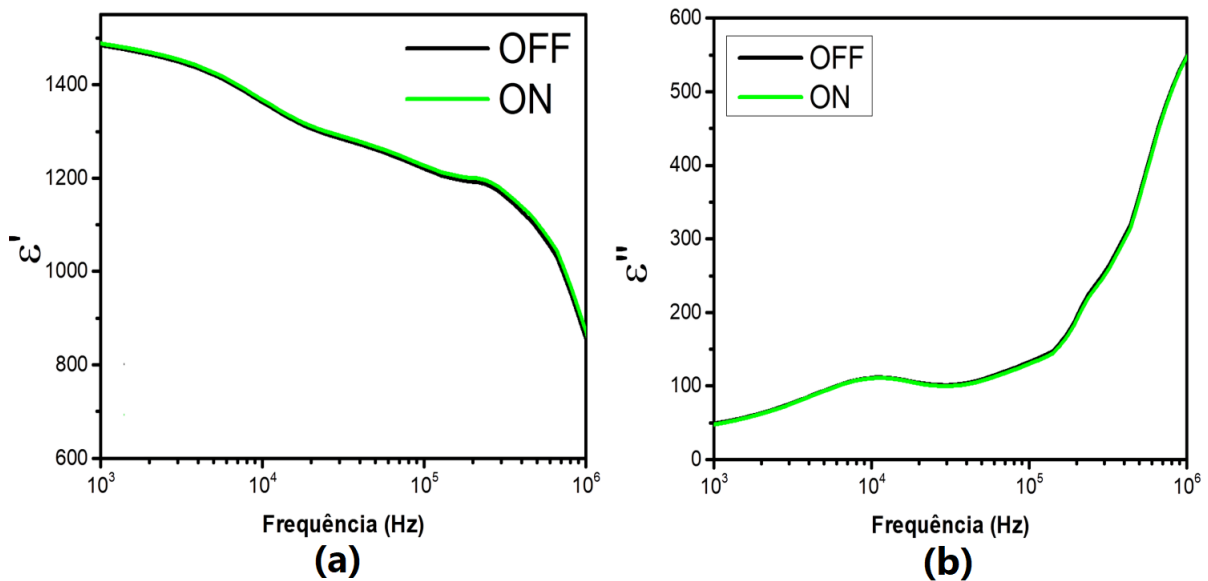
Fonte: Autoria Própria.

Enquanto nos monocristais $\Delta\epsilon'$ permanece praticamente constante entre 10^2 e 10^5 Hz (Figura 3.8 (a)), na cerâmica GG a mudança porcentual apresenta um decréscimo com tendência linear, desde um valor máximo de 7,29% até um valor de 5,1% (Figura 3.8 (b)). O valor constante de $\Delta\epsilon'$ para o monocristal pode estar relacionado ao fato deste apresentar um único mecanismo de relaxação nessa faixa de frequências, ou seja, o movimento de paredes de domínio. Por outro lado, na cerâmica GG, em princípio podem estar ocorrendo outros mecanismos de relaxação, associados com grãos ou contornos de grãos, que resultariam num comportamento diferente ao observado para o monocristal, como ilustrado na Figura 3.8 (b).

Os resultados anteriores confirmam, de forma indireta, que é possível movimentar paredes de domínio carregadas com a incidência de luz em BaTiO₃, tanto monocristalino quanto em cerâmicas.

A Figura 3.9 ilustra o comportamento da permissividade dielétrica (partes real e imaginária) em função da frequência para a cerâmica de BaTiO₃ com tamanho de grão pequeno (GP) com e sem a incidência de luz.

Figura 3.9 – Permissividade dielétrica em função da frequência para a cerâmica de BaTiO₃ GP com (ON) e sem iluminação (OFF). (a) Parte real (ϵ') da permissividade e (b) Parte imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica.



Fonte: Autoria Própria

Quando a cerâmica GP é iluminada pela fonte de luz a variação das partes real e da imaginária da permissividade é praticamente nula. Como foi comentado na seção anterior, a resposta mecânica da cerâmica GP em função do campo elétrico é um forte indicativo de que ela não apresenta domínios ferroelétricos e conseqüentemente, também não apresenta paredes de domínio carregadas. Quando a luz incide nesta cerâmica não haverá carga livre para ser perturbada e assim, nenhum efeito na permissividade dielétrica com a aplicação da luz é observado.

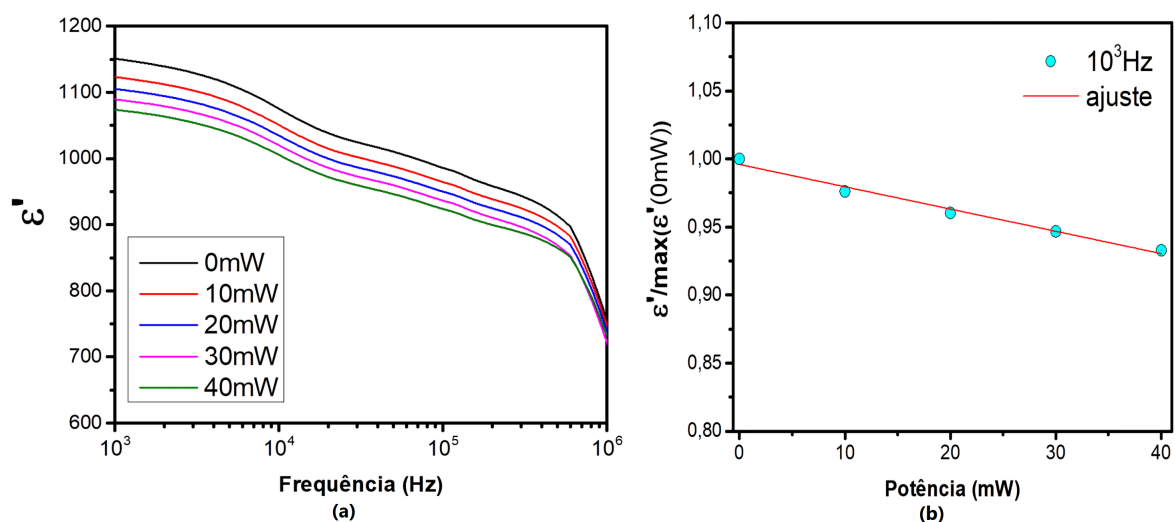
3.2.3 Dependência da permissividade dielétrica com a potência da luz incidente

Conforme descrito no estado da arte do fenômeno (vide Fundamentos Teóricos), em monocristais de BaTiO₃ a permissividade dielétrica pode ser regulada de forma linear com a potência da luz incidente. A existência desse tipo de comportamento em cerâmicas pode ser de extrema importância no desenvolvimento de novos dispositivos tecnológicos controlados por luz. Sendo assim, realizou-se a caracterização da permissividade dielétrica

em função da frequência e da potência da luz aplicada na cerâmica de BaTiO₃ GG, como ilustrado na Figura 3.10 (a). Esta caracterização foi realizada alterando-se a potência da luz desde um valor de 0 mW (condição de laser desligado) até 40mW (valor máximo de potência do laser), em intervalos de 10mW. Similarmente ao observado em monocristais, a parte real da permissividade dielétrica para a cerâmica GG também apresentou uma redução monótona com o aumento da potência da luz.

A Figura 3.10 (b) apresenta a parte real da permissividade dielétrica normalizada com relação ao valor máximo da permissividade na ausência de iluminação, denotado como $\max(\epsilon'_{\text{OFF}}(0\text{mW}))$ e medida a uma frequência de 1kHz. A permissividade dielétrica, nessa frequência, mostrou uma dependência linear com a potência de luz. Esse comportamento mantém-se até aproximadamente 100kHz, onde se inicia a perda da linearidade.

Figura 3.10 – (a) Permissividade dielétrica em função da frequência e da potência da luz incidente da cerâmica de BaTiO₃ GG. (b) Parte real da permissividade dielétrica normalizada a 1kHz.



Fonte: Autoria Própria

Considerando-se a facilidade do processamento de materiais cerâmicos quando comparados à monocristais, a resistência mecânica destes, entre outras vantagens, os resultados encontrados neste trabalho abrem caminho para novas aplicações tecnológicas de materiais cerâmicos de BaTiO₃. Por outro lado, as evidências experimentais encontradas nas cerâmicas estudadas reforçam também a descrição teórica apresentada no início deste capítulo.

Conclusões

Neste trabalho desenvolveu-se uma abordagem teórica simples para descrever, em primeira aproximação, a fenomenologia da mudança de polarização, observada em monocristais de BaTiO_3 com a incidência de luz. Nesse sentido, considerou-se que as paredes de domínio carregadas, presentes em monocristais de BaTiO_3 , são as responsáveis pela ocorrência desse fenômeno, ou seja, que fótons com energia menor à do *gap* ótico produzem perturbações na densidade de carga livre localizada nas paredes de domínio, as quais induzem flutuações no campo elétrico depolarizante, que resultam no chaveamento da polarização ao redor da parede.

Partindo-se de um modelo simplificado que considera somente a vizinhança da parede de domínio carregada foi possível obter expressões, com base na teoria de Devonshire-Landau, para o potencial termodinâmico no entorno da parede carregada considerando-se os casos de blindagem não linear com natureza clássica e degenerada. O cálculo da energia ao redor de paredes carregadas do tipo-(H-H) sugere que o limiar de energia para este fenômeno ocorrer é menor que as energias da radiação utilizadas nas caracterizações experimentais (espectro visível e infravermelho próximo), o que explica a invariabilidade do fenômeno com os diferentes comprimentos de onda da luz utilizados.

A adição do termo de Pasyukov à energia do sistema simplificado permitiu considerar a aglomeração de elétrons ou buracos localizados nas paredes de domínio. Como resultado, chegou-se a uma expressão para o campo elétrico fotoinduzido, que é o campo elétrico induzido por causa da perturbação da blindagem sob incidência de luz. Encontrou-se também a relação entre o campo elétrico fotoinduzido e a tensão mecânica no entorno da parede carregada, e deduziu-se que ocorre uma forte mudança da tensão mecânica ao redor da parede com a incidência da luz. Propõe-se assim, que a perturbação da polarização, e conseqüentemente, a formação e crescimento de domínios de tipo-b nessa região, é o mecanismo físico de compensação desse aumento brusco de tensão ao redor da parede de domínio. Considerando-se que no estado de equilíbrio e sem a incidência de luz, o campo elétrico de depolarização é muito pequeno, como conseqüência da blindagem, chegou-se a uma expressão que demonstra a variação da permissividade dielétrica como conseqüência da presença do campo elétrico fotoinduzido, que está em plena concordância com os resultados experimentais observados.

As caracterizações de polarização e deformação em função do campo elétrico externo em materiais policristalinos de BaTiO_3 sugerem a ausência de domínios nas cerâmicas com grãos menores que $1\mu\text{m}$ e a presença de domínios de 90° nas cerâmicas com grãos de aproximadamente $50\mu\text{m}$. Por outro lado, as caracterizações de permissividade elétrica

com e sem a presença de luz demonstraram que o fenômeno objeto de estudo manifesta-se somente nas cerâmicas com grãos grandes, o que é um forte indicativo de sua relação com a presença de paredes de domínio carregadas, como proposto neste trabalho.

Sendo assim, demonstrou-se que, similarmente ao observado em monocristais, o estado de polarização de materiais policristalinos de BaTiO_3 pode ser modificado com a incidência de luz e que esse efeito pode ser controlado de forma linear com a potência da luz incidente. A extensão deste fenômeno a cerâmicas abre um novo caminho para o desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais ferroelétricos, controlados por luz.

Referências

- 1 MARGARIT, D. P. et al. Light-Induced Capacitance Tunability in Ferroelectric Crystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 10, n. 26, p. 21804–21807, 2018. Citado 8 vezes nas páginas 10, 14, 36, 44, 45, 46, 77 e 78.
- 2 STRUKOV, B. A.; LEVANYUK, A. P. *Ferroelectric Phenomena in Crystals*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1998. ISBN 978-3-642-60293-1. Citado 9 vezes nas páginas 14, 18, 19, 22, 24, 26, 27, 39 e 64.
- 3 DAMJANOVIC, D. *Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials*. [S.l.]: Elsevier, 2006. ISBN 978-012480874-4/50022-1. Citado 4 vezes nas páginas 14, 16, 74 e 75.
- 4 CUPPENS, R.; LARSEN, P.; SPIERINGS, G. Ferroelectrics for non-volatile memories. *Microelectronic Engineering*, v. 19, n. 1-4, p. 245–252. Citado na página 14.
- 5 VOROTILOV, K. et al. Ferroelectric capacitors for integrated circuits. *Microelectronic Engineering*, v. 29, n. 1-4, p. 41–44, 1995. Citado na página 14.
- 6 RUBIO-MARCOS, F. et al. Ferroelectric domain wall motion induced by polarized light. *Nature Communications*, v. 6, n. 1, 2015. Citado 9 vezes nas páginas 14, 36, 39, 40, 41, 42, 62, 63 e 77.
- 7 PASYNKOV, R. E. On some problems of the phenomenological theory of ferroelectric-semiconductors. *Ferroelectrics*, v. 6, n. 1, p. 19–27, 1973. Citado 3 vezes nas páginas 14, 69 e 70.
- 8 AHN, Y. et al. Photoinduced Domain Pattern Transformation in Ferroelectric-Dielectric Superlattices. *Physical Review Letters*, v. 119, n. 5, p. 057601, 2017. Citado na página 14.
- 9 YING, C. et al. Light-mediated ferroelectric domain engineering and micro-structuring of lithium niobate crystals. *Laser & Photonics Reviews*, v. 6, n. 4, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 34.
- 10 RUBIO-MARCOS, F. et al. Reversible optical control of macroscopic polarization in ferroelectrics. *Nature Photonics*, v. 12, n. 1, p. 29–32, 2017. Citado 9 vezes nas páginas 14, 36, 42, 43, 44, 52, 53, 62 e 77.
- 11 RUBIO-MARCOS, F. et al. Photo-Controlled Ferroelectric-Based Nanoactuators. v. 11, n. 15, p. 13921–13926, 2019. Citado na página 14.
- 12 COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, v. 358, n. 6382, p. 136–138, 1992. Citado na página 16.
- 13 TAGANTSEV, A. K.; CROSS, L. E.; FOUSEK, J. *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*. [S.l.]: Springer New York, 2010. ISBN 978-1-4419-1417-0. Citado 5 vezes nas páginas 16, 17, 19, 20 e 21.

- 14 CAO, W.; CROSS, L. E. Theory of tetragonal twin structures in ferroelectric perovskites with a first-order phase transition. *Physical Review B*, v. 44, n. 1, p. 5–12, 1991. Citado na página 21.
- 15 SEIDEL, J. *Topological Structures in Ferroic Materials*. [S.l.]: Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-25301-5. Citado 3 vezes nas páginas 22, 28 e 29.
- 16 MISHIN, Y. Thermodynamic theory of equilibrium fluctuations. *Annals of Physics*, v. 363, p. 48–97, 2015. Citado na página 23.
- 17 DEVONSHIRE, A. Theory of ferroelectrics. *Advances in Physics*, v. 3, n. 10, p. 85–130, 1954. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 29.
- 18 ISHIBASHI, Y. Phenomenological theory of domain walls. *Ferroelectrics*, v. 98, n. 1, p. 193–205, 1989. Citado na página 27.
- 19 ZUO, Y. et al. Domain wall stability in ferroelectrics with space charges. *Journal of Applied Physics*, v. 115, n. 8, p. 084–110, 2014. Citado na página 29.
- 20 BEDNYAKOV, P. S. et al. Formation of charged ferroelectric domain walls with controlled periodicity. *Springer Nature*, v. 5, n. 1, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- 21 SLUKA, T. et al. Enhanced electromechanical response of ferroelectrics due to charged domain walls. *Nature Communications*, v. 3, n. 1, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 30, 31 e 67.
- 22 SMABRATEN, D. R. et al. Charged domain walls in improper ferroelectric hexagonal manganites and gallates. *American Physical Society*, v. 11, n. 2, 2018. Citado na página 30.
- 23 GUREEV, M.; TAGANTSEV, A.; SETTER, N. Structure and energy of charged domain walls in ferroelectrics. *2009 18th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*, 2009. Citado na página 30.
- 24 MATSUURA, H. Calculation of band bending in ferroelectric semiconductor. *New Journal of Physics*, v. 2, n. 1, p. 1367–2630, 2000. Citado na página 30.
- 25 LIU, S. et al. Ferroelectric Domain Wall Induced Band Gap Reduction and Charge Separation in Organometal Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 6, n. 4, p. 693–699, 2015. Citado na página 31.
- 26 BEDNYAKOV, P. S. et al. Physics and applications of charged domain walls. *npj Computational Materials*, v. 4, n. 1, 2018. Citado na página 31.
- 27 SLUKA, T. et al. Free-electron gas at charged domain walls in insulating $BaTiO_3$. *Nature Communications*, v. 4, n. 1, 2013. Citado na página 31.
- 28 GUREEV, M. Y.; TAGANTSEV, A. K.; SETTER, N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric. *Physical Review B*, v. 83, n. 18, 2011. Citado 7 vezes nas páginas 31, 32, 33, 34, 35, 65 e 66.
- 29 YUDIN, P. V. et al. Anomalously thick domain walls in ferroelectrics. *Physical Review B*, v. 91, n. 6, 2015. Citado na página 32.

- 30 TAGANTSEV, A. K.; SHAPOVALOV, K.; YUDIN, P. V. Thick domain walls in non-magnetic ferroics. *Ferroelétrico*, v. 503, n. 1, p. 163–179, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 65.
- 31 LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. *Quantum Mechanics*. [S.l.]: Pergamon Press, 1965. ISBN 978-3-319-25301-5. Citado na página 33.
- 32 AGUADO-PUENTE, P. et al. Model of two-dimensional electron gas formation at ferroelectric interfaces. *Physical Review B*, v. 92, n. 3, 2015. Citado na página 35.
- 33 SHARMA, S. K.; CHAUHAN, V. S.; YADAV, C. A theoretical model for the electromagnetic radiation emission from ferroelectric ceramics. *Materials Today Communications*, v. 14, p. 18–187, 2018. Citado na página 37.
- 34 ZHANG, Q.; CAGIN, T.; GODDARD, W. A. The ferroelectric and cubic phases in BaTiO₃ ferroelectrics are also antiferroelectric. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 103, n. 40, p. 14695–14700, 2006. Citado na página 38.
- 35 ESIN, A. A. et al. Dielectric relaxation and charged domain walls in (K, Na)NbO₃-based ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 121, n. 7, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 47, 55 e 75.
- 36 RUBIO-MARCOS, F. et al. Experimental evidence of charged domain walls in lead-free ferroelectric ceramics: light-driven nanodomain switching. *Royal Society of Chemistry*, v. 10, n. 2, p. 705–715, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 47, 75 e 77.
- 37 CULLITY, B. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1978. (Addison-Wesley series in metallurgy and materials). ISBN 9780201011746. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=phkIAQAIAAJ>>. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 48.
- 38 Mycroscopy Australia. *myscope.training/legacy/analysis/eds/xraygeneration/*. 22 de Junio de 2014. Citado na página 49.
- 39 FOX, G. R.; CHU, F.; DAVENPORT, T. Field-induced Strain Memory with Non-180 Domain-reorientation Control. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 57, n. 4, p. 902–906, 2010. Citado na página 50.
- 40 TASKIRAN, M.; DEMIRKOL, N.; CAPOGLU, A. Influence of mixing/milling on sintering and technological properties of anorthite based porcelained stoneware. *Ceramics International*, v. 32, n. 3, p. 325–330, 2006. Citado na página 56.
- 41 HOSHINA, T. et al. Domain Size Effect on Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 47, n. 9, p. 7607–7611, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 75.
- 42 PAILLARD, C.; PROSANDEEV, S.; BELLAICHE, L. Ab initio approach to photostriction in classical ferroelectric materials. *Physical Review B*, v. 96, n. 4, 2017. Citado na página 71.
- 43 BARDEEN, J.; SHOCKLEY, W. Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals. *Physical Review*, v. 80, n. 1, p. 72–80, 1950. Citado na página 72.

-
- 44 ACOSTA, M. et al. *BaTiO₃*-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. *Applied Physics Reviews*, v. 4, n. 4, 2017. Citado na página 74.
- 45 FANCHER, C. et al. The contribution of 180° domain wall motion to dielectric properties quantified from in situ X-ray diffraction. *Acta Materialia*, v. 126, n. 12, p. 36—43, 2017. Citado na página 74.
- 46 MCNEAL, M. P.; JANG, S.-J.; NEWNHAM, R. E. The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate *BaTiO₃*. *Journal of Applied Physics*, v. 83, n. 6, p. 3288—3297, 1998. Citado na página 75.
- 47 TAN, Y. et al. Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics. *Springer Nature*, v. 5, n. 1, 2015. Citado na página 75.
- 48 JIN, L.; LI, F.; ZHANG, S. Decoding the Fingerprint of Ferroelectric Loops: Comprehension of the Material Properties and Structures. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 1, p. 1—27, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 75 e 76.
- 49 TSURUMI, T. et al. 90° Domain Reorientation and Electric-Field-Induced Strain of Tetragonal Lead Zirconate Titanate Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 36, n. 9, p. 5970—5975, 1997. Citado na página 76.