

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**ESTUDO DE DESORDEM SUBSTITUCIONAL NO ESPECTRO DE FÔNONS
VIA ESPALHAMENTO RAMAN**

Tânia Maria Boschi

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de São Carlos
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Física

São Carlos
Maio, 2004

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

B742ed

Boschi, Tânia Maria.

Estudo de desordem substitucional no espectro de fônons via espalhamento Raman / Tânia Maria Boschi. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

119 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Matéria - propriedades. 2. Elpasolita. 3. Perovskita. 4. Raman, Espectroscopia de. 5. Desordem substitucional. I. Título.

CDD: 530.412 (20^a)

DEDICO ESTE TRABALHO AO KIKO, AOS MEUS AVÓS
E AOS MEUS PAIS MARLEY E ANTÔNIO CESAR

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Pisani, pela orientação, confiança e amizade, desde o meu ingresso neste departamento.

Ao Francesco, em especial, pelo companheirismo, carinho e, acima de tudo, paciência para me aturar e me incentivar nos momentos mais difíceis.

Aos professores Chiquito, César, Pedro Rino pelas longas discussões sobre assuntos diversos em nossas reuniões.

Aos meus amigos Miryam, Giovani, Ariano, Elton, Verônica, Marcão, Marcelo, Perna, Rodrigo, Tati, Olívia, Wiliam, Juliana e Zé com os quais a vida no Laboratório de Semicondutores foi sempre um prazer. Aos amigos e colegas do departamento, pela amizade durante todos esses anos.

Ao Edgar, pela amizade, cooperação e apoio no desenvolvimento das atividades de laboratório e apoio técnico na construção de equipamentos.

A Terezinha, Dona Alice e Wilson que através de suas funções como servidores da UFScar são pessoas que ocupam papel de destaque no desenrolar das atividades acadêmicas.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desse trabalho.

Às agências governamentais, FAPESP, CNPq, Capes, pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho foram investigados, com o auxílio da Espectroscopia Raman, as propriedades vibracionais de sólidos desordenados. Este estudo foi realizado em fluoretos e materiais ferroelétricos nos quais procurou-se observar efeitos combinados de desordens química e estrutural, que deram origem a estresses internos, através de medidas da variação das frequências dos modos vibracionais, da forma da linha e do “splitting” em frequência desses modos. Particularmente, as características ferroelétricas podem ser sondadas pela observação do comportamento do “soft mode”, cuja frequência tende a zero com a aproximação da transição de fase ferro-paraelétrica. Para isso, empregou-se a técnica de espectroscopia Raman na análise de desordem substitucional e estrutural em elpasolites e cerâmicas ferroelétricas dopadas. O espalhamento Raman, devido a seu caráter não destrutivo, não invasivo e pela sua sensibilidade a uma grande variedade dessas características, é uma técnica perfeitamente adaptada a esse propósito. Como testemunha, em anos recentes, destaca-se o forte crescimento de publicações sobre esse assunto em periódicos de nível internacional. Ademais, esta é uma técnica aplicável a uma vasta gama de materiais como semicondutores, cerâmicas ferroelétricas, vidros, líquidos, etc. Assim, com uma única técnica foi possível caracterizar muitas das modificações oriundas de agentes externos como temperatura, presença de impurezas, efeitos de solução sólida, tratamentos térmicos, etc.

Abstract

Vibrational properties of disordered solids were investigated in this work with the help of the Raman spectroscopy. This study was developed on fluorides and ferroelectric materials and looked for combined effects of chemical and structural induced disorders, which were responsible for residual stresses, by measurements of the variation of the frequency of the vibrational modes, the shape of the peak line and of the splitting of these modes (which is proportional to the effective transverse charge of the ions).

The ferroelectric properties can be probed by means of the observation of the soft mode behavior, whose frequency vanishes with the ferro-paraelectric transition approximation. The Raman spectroscopy was employed in the analysis of the structural and chemical disorders in elpasolites and doped ferroelectric ceramics. The Raman spectroscopy is perfectly adapted to this purpose, owing to its non-destructive character and its sensibility to a large variety of these features. As witness we can regard the increase in the number of papers concerning this subject in recent years. Moreover, this experimental technic is applicable to a wide range of materials as semiconductors, ceramics, glasses, etc. Only with this technic it was possible to characterize most of the modifications resultant from external agents named here as the temperature, impurities and solid solution effects and thermal treatment.

Índice

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Abreviações	vii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xii
Publicações	xiii
1 Introdução	1
2 Espectroscopia Raman	4
2.1 Introdução Histórica	4
2.2 Teoria Raman	6
2.2.1 Efeito Raman	6
2.2.2 Natureza do espalhamento Raman	8
2.3 Montagem do aparato experimental para espectroscopia Raman	15
2.3.1 Fonte	15
2.3.2 Sistemas dispersivos	16
2.3.3 Detectores	20
2.3.4 Acessórios	20
3 Desordem substitucional: soluções sólidas de elpasolitas	21
3.1 Introdução Histórica	21
3.2 Descrição estrutural	22
3.3 Característica das amostras e da montagem experimental	25
3.3.1 Amostras	28
3.3.2 Equipamentos utilizados	28
3.3.3 Análise geral das medidas complementares	29
3.4 Resultados experimentais	32

3.5	Conclusão do Capítulo	47
4	Desordem de curto alcance em cerâmicas de titanato de chumbo	48
4.1	Introdução Histórica	48
4.2	Cerâmicas Ferroelétricas	49
4.2.1	Definição de Ferroeletricidade	49
4.2.2	Definição de cerâmica	51
4.2.3	A estrutura das cerâmicas	51
4.2.4	Evolução do “modo mole” (“Soft mode”)	53
4.3	Característica das amostras e da montagem experimental	57
4.3.1	Solução Sólida $Pb_xCa_{1-x}TiO_3$	57
4.3.2	Titanato de chumbo modificado por Samário e Érbio	59
4.4	Resultados Experimentais	61
4.4.1	Resultados experimentais para $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$	61
4.4.2	Resultados experimentais para $PbTiO_3$ dopado com Samário e Érbio	74
4.5	Conclusões do capítulo	95
5	Conclusões Gerais e Sugestões para trabalhos futuros	98
	Referências	101

Lista de Termos e Abreviações

Abaixo estão os termos e abreviações usados neste trabalho. Em alguns momentos optou-se por manter a forma original, inglesa, de algumas palavras devido à sua ampla utilização na literatura:

AFM - Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica)

Al - elemento químico - alumínio

Ba - elemento químico - bário

Br - elemento químico - bromo

C - elemento químico - carbono

Cd - elemento químico - cádmio

Ca - elemento químico - cálcio

CCD - Charge coupled device (dispositivo de carga acoplada), sistema formado por uma matriz de diodos de Silício empregado como detector de luz (a título de informação: constituem-se da base, fazendo o papel do filme, nas câmeras fotográficas digitais)

CCDM - Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais

Cl - elemento químico - cloro

Cs - elemento químico - céσιο)

DRX - difração de raio-X

EDX - espectroscopia de difração de raio-X

Er - elemento químico - Érbio

F - elemento químico - flúor

Fe - elemento químico - ferro

FWHM - Full width at half maximum (largura total a meia altura); quantidade que, como o próprio nome diz, mede a largura a meia altura de um pico e, em última análise, é relacionada ao tempo de vida do fônon ao qual o pico se refere.

Ga - elemento químico - gálio

Gd - elemento químico - gadolínio

hcp (hexagonal close-packed) - hexagonal altamente compactada ou empacotamento hexagonal máximo¹; uma das possíveis estruturas na qual um dado material pode vir a se cristalizar

K - elemento químico - potássio

LIEC - Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmicas

MPP - Método do Precursor Polimérico; método químico para a preparação de cerâmicas ferroelétricas entre outros materiais

Na - elemento químico - sódio

O - elemento químico - oxigênio

PCT - solução sólida de titanato de chumbo e cálcio

PET - titanato de chumbo dopado com Érbio

PL - Photoluminescence (Fotoluminescência)

PST - titanato de chumbo dopado com Samário

PT - titanato de chumbo

Rb - elemento químico - rubi

Sc - elemento químico - escândio

Si - elemento químico - silício

Sm - elemento químico - Samário

soft mode - modo mole¹, modo de mais baixa frequência em materiais cerâmicos com propriedades ferroelétricas que pode ser usado como sonda para identificar a transição ferro–paraelétrica em experimentos de Espectroscopia Raman

t - fator de tolerância de Goldschmidt

T - temperatura

Tc - temperatura de Curie

Ti - elemento químico - titânio

TO - modo Óptico transversal (fônons)

un. arb. - unidades arbitrárias

Y - elemento químico - Ítrio

Lista de Figuras

2.1	Diagrama da distribuição do espalhamento da luz em função da frequência.	9
2.2	Representação das quantidades envolvidas num processo de espalhamento.	12
2.3	Representação do conjunto experimental empregado em Espectroscopia Raman.	16
2.4	Diagrama mostrando o caminho percorrido pela luz dentro dos sistemas dispersivos dos conjuntos U1000 e T64000.	17
2.5	Configurações dos modos de operação aditivo e subtrativo do espectrômetro T64000.	19
3.1	A figura mostra os primeiros vizinhos dos sítios A, B e M ocupados pelos átomos Cs, Na e Sc, respectivamente, da estrutura cúbica.	23
3.2	A figura da esquerda mostra os primeiros vizinhos dos sítios M(1), M(2) e B ocupado por Na do octaedro. A figura da direita mostra os primeiros vizinhos dos sítios A(1) e A(2) ocupados por C(1) e C(2), respectivamente. Os índices referem-se a simetria: i) $-y, x-y, z$; ii) $y, x, -z+1$; iii) $-x+y, -x, z$; iv) $-x, -x+y, -z+1$; v) $-x, -x+y+1, -z+1$; vi) $x-y, -y, -z+1$; vii) $x-y-1, -y, -z+1$; viii) $x-2/3, y+2/3, z-1/3$; ix) $-y-2/3, x-y-1/3, z-1/3$; x) $-x+y+1/3, -x+2/3, z-1/3$; xi) $x-1/3, y+1/3, z+1/3$	24
3.3	A estrutura esquemática mostra os octaedros de Na (cinza escuro) e Sc (cinza claro). Os átomos Cs estão rodeados por um octaedro cinza claro de dimensão $-\frac{1}{4} < x < \frac{3}{4}$; $-\frac{1}{4} < y < \frac{3}{4}$; $-\frac{1}{4} < z < \frac{3}{4}$ como mostrado na figura.	26
3.4	A estrutura esquemática de $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ mostra os octaedros M1 (cinza escuro), M2 (cinza médio) e B (cinza claro). Alguns átomos A são mostrados como esferas pretas (A1) e como esferas cinza claro (A2). Alguns dos octaedros foram omitidos para clarear a figura.	27
3.5	Difração de raio X (método do pó) para amostra de $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$	30
3.6	Difração de raio X (método do pó) para amostra de $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0,3}\text{Sc}_{0,7}\text{F}_6$	31
3.7	O espectro Raman para a) $\text{Cs}_2\text{RbGaF}_6$, b) Cs_2KGaF_6 , c) $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ e d) $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$	34
3.8	Evolução dos espectros Raman para várias concentrações de Ga no cristal $\text{Cs}_2\text{NaGa}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$	36
3.9	Estrutura da Elpasolite em R-3m, mostrando os sítios octaédricos ao longo do eixo c. A cor verde representa o octaedro $\text{M1F}(2)_6$, a cor vermelha o octaedro $\text{M2F}(1)_6$ e a cor azul o octaedro BF_6	39
3.10	Comparação dos espectros de $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$ para temperaturas a) 300K e b) 10K. As linhas contínuas representam ajustes dos dados experimentais.	42

3.11	Comparação dos espectros Raman de $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ para diferentes temperaturas a) 300K e b) 10K.	43
3.12	Evolução dos espectros Raman de $\text{Cs}_2\text{NaGa}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$ à temperatura de 10K: a) $x = 0.0$, b) $x = 0.2$, c) $x = 0.5$, d) $x = 0.8$ e e) $x = 1.0$	44
3.13	Espectro Raman do $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0.2}\text{Sc}_{0.8}\text{F}_6$ à temperatura de 10K.	46
4.1	Cela pseudo cúbica das fases: I) cúbica, II) tetragonal, III) ortorrômbica e IV) romboédrica. A seta mostra a direção da polarização espontânea	50
4.2	A figura mostra (a) uma cela unitária cúbica de ABO_3 , estrutura tipo perovskita (b) uma rede tridimensional do octaedro BO_6	52
4.3	Estrutura cristalina do PbTiO_3 na fase cúbica de alta temperatura e na fase tetragonal de baixa temperatura, com os deslocamentos indicados.	54
4.4	Dependência da frequência do “soft mode” do PbTiO_3 com a temperatura. As curvas da figura representam os modos $\text{E}(1\text{TO})$ e $\text{A1}(1\text{TO})$. [40]	56
4.5	Evolução dos espectros Raman da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ para várias concentrações de Ca. (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$, (e) $x = 0.4$, (f) $x = 0.5$, (g) $x = 0.6$, (h) $x = 0.7$, (i) $x = 0.8$, (j) $x = 0.9$ e (k) 1.0.	62
4.6	Evolução dos espectros Raman da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ para: (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.1$, (d) $x = 0.2$, (e) $x = 0.3$, (f) $x = 0.4$ e (g) $x = 0.5$	63
4.7	Os espectros Raman do filme fino do $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ a temperatura ambiente com diferentes composições: (a) referência não dopada de filme fino de PbTiO_3 , (b) $x = 0.10$, (c) $x = 0.20$, (d) $x = 0.30$, (e) $x = 0.40$	65
4.8	Difratograma de raio-X de filmes finos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ como uma função da concentração de Ca (x).	66
4.9	Região limitada dos dados de difração raio-X; ajuste das reflexões (101) e (110) nos filmes finos com diferentes composições: (a) $x = 0.10$, (b) $x = 0.20$, (c) $x = 0.30$ e (d) $x = 0.40$	67
4.10	Evolução dos espectros Raman da amostra $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.10}\text{TiO}_3$ (PCT10) em função da temperatura. (a) $T = 30^\circ\text{C}$, (b) $T = 180^\circ\text{C}$, (c) $T = 390^\circ\text{C}$ e (d) $T = 430^\circ\text{C}$	70
4.11	Evolução dos espectros Raman da amostra $\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.20}\text{TiO}_3$ (PCT20) em função da temperatura. (a) $T = 30^\circ\text{C}$, (b) $T = 160^\circ\text{C}$, (c) $T = 310^\circ\text{C}$, (d) $T = 340^\circ\text{C}$ e (e) $T = 370^\circ\text{C}$	71
4.12	Evolução dos espectros Raman da amostra $\text{Pb}_{0.7}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$ (PCT30) em função da temperatura. (a) $T = 30^\circ\text{C}$, (b) $T = 120^\circ\text{C}$, (c) $T = 240^\circ\text{C}$ e (d) $T = 270^\circ\text{C}$	72
4.13	Evolução dos espectros Raman da amostra $\text{Pb}_{0.6}\text{Ca}_{0.40}\text{TiO}_3$ (PCT40) em função da temperatura. (a) $T = 30^\circ\text{C}$, (b) $T = 125^\circ\text{C}$, (c) $T = 170^\circ\text{C}$, (d) $T = 225^\circ\text{C}$ e (e) $T = 250^\circ\text{C}$	73
4.14	Espectro de emissão completo do PT dopado com Samário (Raman + Fotoluminescência). Amostras sinterizadas a 600°C por 2 horas.	75
4.15	Espectro Raman das amostras de PT dopadas com Samário. (a) espectro de PT puro (referência), (b) PT dopado com 2% de Samário, (c) PT dopado com 4% de Samário, (d) PT dopado com 8% de Samário e (e) PT dopado com 10% de Samário. Amostras sinterizadas a 600°C por 2 horas.	76

4.16	Detalhe do “soft mode”. As siglas PST2%, PST4%, PST8% e PST10% referem-se as amostras de PT dopadas com 2%, 4%, 8% e 10% de samário respectivamente. Amostras sinterizadas a 600°C por 2 horas.	77
4.17	Difratograma de raio-X das amostras de PbTiO ₃ dopadas em função da concentração de Samário. As amostras utilizadas foram sinterizadas a 600°C por 2 horas.	78
4.18	Espectro de emissão completo do PT dopado com Érbio (Raman + Fotoluminescência). Amostras sinterizadas a 600°C por 2 horas.	79
4.19	Espectro Raman das amostras de PT dopadas com Érbio. (a) PT dopado com 1% de Érbio, (b) PT dopado com 2% de Érbio, (c) PT dopado com 4% de Érbio, (d) PT dopado com 5% de Érbio (e) PT dopado com 6% de Érbio e (f) PT dopado com 8% de Érbio. Amostras sinterizadas a 600°C por 2 horas.	80
4.20	Detalhe do “soft mode”. As siglas PET1%, PET2%, PET4%, PET5%, PET6% e PET8% referem-se as amostras de PT dopadas com 1%, 2%, 4%, 5%, 6% e 8% de érbio respectivamente. Amostras sinterizadas a 600°C por 2 horas.	81
4.21	Difratograma de raio-X das amostras de PbTiO ₃ dopadas em função da concentração de Érbio. As amostras utilizadas foram sinterizadas a 600°C por 2 horas.	82
4.22	Espectro Raman das amostras de PT dopadas com Érbio. (a) espectro de PT puro (referência), (b) PT dopado com 1% de Érbio, (c) PT dopado com 2% de Érbio e (d) PT dopado com 4% de Érbio. Amostras sinterizadas a 600°C por 8 horas.	84
4.23	Espectros Raman da PET mostrando a região de frequência do “soft mode”. Amostras sinterizadas a 600°C por 8 horas.	85
4.24	Quadrados das frequências dos “soft modes” de PST em função da temperatura. Os dados da literatura para o PT são mostrados para comparação. As curvas são guias para os olhos.	87
4.25	Evolução do “soft mode” da amostra PST2 com temperatura: (a) temperatura ambiente, (b) 110°C, (c) 200°C, (d) 290°C, (e) 320°C, (f) 380°C e (g) 470°C.	88
4.26	Evolução do “soft mode” da amostra PST4 com temperatura: (a) temperatura ambiente, (b) 110°C, (c) 170°C, (d) 260°C, (e) 350°C e (f) 470°C.	89
4.27	Evolução do “soft mode” da amostra PST8 com temperatura: (a) temperatura ambiente, (b) 140°C, (c) 260°C, (d) 350°C e (e) 450°C.	90
4.28	Evolução do “soft mode” da amostra PST10 com temperatura: (a) temperatura ambiente, (b) 140°C, (c) 200°C, (d) 260°C e (e) 350°C.	91
4.29	Largura total a meia altura (FWHM) do “soft mode” em função da concentração de Samário a temperatura ambiente.	93
4.30	Largura total a meia altura (FWHM) do “soft mode” em função da temperatura para as amostras de PST. As curvas são apenas guias para os olhos.	94

Lista de Tabelas

3.1	Coordenada atômica ($x 10^4$), parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$), e sítio de ocupação para $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$ ($x = 0.0$).	35
3.2	Coordenadas atômicas ($x 10^4$), parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$), e sítio de ocupação para $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0.2}\text{Sc}_{0.8}\text{F}_6$ ($x = 0.2$).	37
3.3	Coordenadas atômicas ($x 10^4$), parâmetro de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$), e sítios de ocupação para $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{F}_6$ ($x = 0.5$).	38
3.4	Coordenadas atômicas ($x 10^4$), parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$), e sítio de ocupação para $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{F}_6$ ($x = 0.8$).	38
3.5	Coordenadas atômicas ($x 10^4$), parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$), e sítios de ocupação para $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ ($x = 1.0$).	38
3.6	Parâmetros geométricos ($\text{Å}^2, ^\circ$) da série $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{F}_6$. * ver figura 2.2 ,seção 2.	39
4.1	Constante dielétrica dos filmes finos de PCT.	68
4.2	Propriedades Ferroelétricas de filmes finos de PCT. P_c = Polarização remanescente e E_r = Campo coersivo.	68

Publicações

A seguir estão listados os trabalhos desenvolvidos e publicados durante a execução desta Tese:

1. “Synthesis of SnO₂ nanoribbons by carbothermal reduction process”, E. R. Leite, J. W. Gomes, M. M. Oliveira, E. H. Lee, E. Longo, J. A. Varela, C. A. Paskocimas, **T. M. Boschi**, F. Lanciotti Jr., P. S. Pizani e P. C. Soares Jr., J. Nanosci. Nanotechno. **2(2)**, 125 (2002).
2. “Ferroelectric and Optical properties of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ thin films”, F. M. Pontes, E. R. Leite, D. S. L. Pontes, E. Longo, E. M. S. Santos, S. Mergulhão, A. J. Chiquito, P. S. Pizani, F. Lanciotti Jr., **T. M. Boschi** e J. A. Varela, J. Appl. Phys. **91(9)**, 5972 (2002).
3. “Influence of Ca concentration on the Electric, Morphological, and Structural properties of (Pb,Ca)TiO₃ thin films”, F. M. Pontes, D. S. L. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, E. M. S. Santos, S. Mergulhão, A. J. Chiquito, P. S. Pizani, F. Lanciotti Jr., **T. M. Boschi** e J. A. Varela, J. Appl. Phys. **91(10)**, 6650(2002).
4. “Visible photoluminescence in amorphous ABO₃ perovskites”, P. S. Pizani, H. C. Basso, F. Lanciotti Jr., **T. M. Boschi**, F. M. Pontes, E. Longo e E. R. Leite, Appl. Phys. Lett. **81(2)**, 253 (2002).
5. “A novel Approach for the development of photoluminescent material”, E. R. Leite, F. M. Pontes, E. J. H. Lee, R. Aguiar, E. Longo, D. S. L. Pontes, M. S. J. Nunes, H. R. Macedo, P. S. Pizani, F. Lanciotti Jr., **T. M. Boschi**, J. A. Varela e C. A. Paskocimas, Appl. Phys. A **74(4)**, 529 (2002).
6. “The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃ .”, F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. Longo, E. R. Leite, S. R. Lazaro, J. A. Varela, P. S. Pizani, **T. M. Boschi** e F. Lanciotti Jr., Mater. Chem. Phys. **78(1)**, 227 (2003).
7. “Structural phase evolution of strontium-doped lead titanate thin films prepared by the soft chemical technique”, F. M. Pontes, S. H. Leal, P. S. Pizani, M. R. M. C. Santos, E. R. Leite, E. Longo, F. Lanciotti Jr., **T. M. Boschi** e J. A. Varela, J. Mater. Res. **18(3)**, 659 (2003).
8. “Theoretical and experimental study and photoluminescence in Ba TiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route”, F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. Longo,

- E. R. Leite, S. R. Lazaro, R. Magnani, P. S. Pizani, **T. M. Boschi** e F. Lanciotti Jr., *J. Lumin.* **104(3)**, 175 (2003).
9. "The role of defect states solids in the creation of photoluminescence in SrTiO₃", C. D. Pinheiro, E. Longo, E. R. Leite, F. M. Pontes, R. Magnani, J. A. Varela, P. S. Pizani, **T. M. Boschi** e F. Lanciotti Jr., *Appl. Phys. A* **77(1)**, 83 (2003).
 10. "Ferroelectric materials with photoluminescent properties .", V. Bouquet, N. S. L. S. Vasconcelos, R. Aguiar, C. D. Pinheiro, E. R. Leite, P. S. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, **T. M. Boschi**, F. Lanciotti Jr. e M. A. C. Machado, *Ferroelectrics* **288**,315(2003).
 11. "An investigation of metal oxides wich are photoluminiscent at room temperature", E. R. Leite, F. M. Pontes, E. J. H. Lee, R. Aguiar, E. Longo, D. S. L. Pontes, M. S. J. Nunes, P. S. Pizani, F. Lanciotti Jr., **T. M. Boschi**, J. A. Varela, C. A. Paskocimas, C. D. Pinheiro e C. A. Taft, *J. Mol. Struc-Theochem* **668(2-3)**, 87(2004).
 12. "Photoluminescence in amorphous zirconium titanate", G. F. G. Freitas, L. E. B. Soledade, E. R. Leite, E. Longo, P. S. Pizani, **T. M. Boschi**, C. A. Paskocimas, J. A. Varela, D. M. A. Melo, M. Cerqueira e R. S. Nasar, *Appl. Phys. A* **78(3)**, 355 (2004).
 13. "Density functional calculation of the electronic struncture of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Photoluminescent properties and structural disorder", E. Longo, E. Orhan, F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. R. Leite, J. A. Varela, P. S. Pizani, **T. M. Boschi**, F. Lanciotti Jr., A. Beltran e J. Andres, *Phys. Rev. B* **69**, 125115 (2004).
 14. "The effect of the cation substitutin on the structural and vibrational properties of Cs₂NaGa_xSc_{1-x}F₆ solid solutio", A. C. Doriguetto, **T. M. Boschi**, P. S. Pizani, Y. P. Mascarenhas e J. Ellena, *J. Chem. Phys.* **121** (7), 3184 (2004).

Capítulo 1

Introdução

O estudo de materiais desordenados, com particular atenção a materiais com estrutura tipo perovskita, desenvolveu-se consideravelmente nas últimas décadas. Em parte, este desenvolvimento reflete a grande importância desses materiais nas aplicações tecnológicas, mas também destaca-se a motivação pelo entendimento de suas propriedades do ponto de vista da ciência básica.

Perovskita é a denominação dada a um arranjo de átomos observado em vários materiais que podem apresentar simetrias estruturais diferentes e que possuem diferentes propriedades. A situação de empacotamento desta estrutura, caracterizada pelo fator de tolerância t , define sua simetria. Mudanças na simetria do cristal afetam suas propriedades físicas e estruturais. Em nossos estudos trabalharemos com elpasolitas que são perovskitas ordenadas, e com cerâmicas ferroelétricas a base de titanato de chumbo.

As elpasolitas de fórmula química A_2BMF_6 onde A e B são átomos monovalentes, M cátion trivalente e F refere-se ao flúor, têm sido estudadas visando a fabricação de lasers de estado sólido. Deste modo, a observação de suas propriedades vibracionais devido a mudanças ocorridas pela substituição de íons da rede são de grande interesse.

As cerâmicas ferroelétricas com estrutura perovskita de fórmula geral ABO_3 , onde O é o oxigênio, A representa um cátion com raio iônico maior e B um cátion com raio iônico menor, quando comparadas com outros materiais, têm sido relativamente pouco estudadas por espectroscopia Raman, apesar da existência de muitos trabalhos versando sobre suas

propriedades dielétricas.

A Espectroscopia Raman é uma técnica perfeitamente adaptada ao estudo do efeito de desordem nos materiais uma vez que, desordens estruturais e/ou químicas causam mudanças na frequência e no tempo de vida dos fônons, levando ao deslocamento e alargamento dos picos Raman. Além disso, a Espectroscopia Raman apresenta vantagens tais como:

1. seu caráter não destrutivo, que possibilita a intervenção em qualquer estágio de elaboração e tratamento de materiais como crescimento, tratamento térmico, polimento, oxidação, implantação, etc;
2. não exigir preparação especial de amostras: em geral as análises podem ser feitas no ar, a temperatura ambiente;
3. possibilidade de explorar pequenas regiões da amostra: tomografia diferencial em profundidade e topografia lateral com microscópio óptico;
4. possibilidade de diferenciar sua sensibilidade as características químicas, estruturais e eletrônicas através dos efeitos de ressonância;
5. reprodutividade, e
6. fornecer resultados quantitativos e qualitativos.

Nesta tese são estudados elpasolitas e cerâmicas ferroelétricas, ambos sujeitos a modificações de mesma origem: a ocorrência de desordem e transformações de fase devido a substituição de íons da rede. A sensibilidade da técnica possibilita a caracterização de efeitos provenientes de pequenas variações quanto a substituição iônica. No caso das elpasolitas as substituições pretendidas devem ser responsáveis pela mudança de simetria do cristal que é observada nos espectros pelo surgimento ou desaparecimento de pico. No caso das cerâmicas, além das variações enumeradas acima, a estrutura nos favorece com a existência do “soft mode”, um modo sabidamente sensível a alterações na rede cristalina.

O trabalho inicia-se pela apresentação, no capítulo seguinte, dos elementos teóricos necessários à compreensão da técnica de Espectroscopia Raman. Neste capítulo, além da teoria, temos a descrição dos equipamentos utilizados.

No terceiro capítulo são apresentados os resultados das elpasolitas. No estudo apresentado neste capítulo procurou-se, através da realização de medidas de difração de raios-X e espectroscopia Raman, determinar a ocorrência de transições de fase como consequência da substituição do íon trivalente da rede.

O quarto capítulo apresenta resultados de cerâmicas ferroelétricas da família do titanato de chumbo – PT. Inicialmente são apresentados os resultados sobre cerâmicas modificadas por substituição do elemento Pb por Ca; na seqüência são apresentados os resultados da observação de cerâmicas modificadas por diferentes concentrações de dopagem. Estas modificações nas rede levam ao aumento do grau de desordem característico dos compostos do tipo ABO_3 e serão determinados pela observação do comportamento do “soft mode”.

Capítulo 2

Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman, técnica de caracterização de materiais que baseia-se na observação do fenômeno de espalhamento Raman, participa de forma onipresente no desenvolvimento desta tese. Deste modo, será feito neste capítulo uma abordagem sucinta sobre esta técnica de espalhamento de luz. As seções escolhidas com este propósito são: Introdução Histórica, Teoria Raman e a Montagem Experimental.

2.1 Introdução Histórica

Embora o espalhamento de luz seja conhecido pelo homem há centenas ou milhares de anos, o primeiro estudo científico da luz espalhada é atualmente atribuído à Tyndall e Rayleigh. Tyndall, em 1869, fez experimentos com aerosol na tentativa de explicar a cor azul do céu. Ele observou que a luz espalhada teria cor azulada se as partículas de aerosol fossem menores que λ , o comprimento da onda da luz incidente. Em 1881, Rayleigh fez experimentos com partículas muito menores que o comprimento de onda da luz e deduziu a teoria do espalhamento por esferas dielétricas mostrando teoricamente que a intensidade da luz espalhada é proporcional à λ^{-4} . Mie, por volta de 1908, querendo entender as cores mostradas por partículas metálicas em solução, derivou uma teoria para partículas de tamanho maiores que o comprimento de onda da luz.

Em seus estudos de espalhamentos, Tyndall, Rayleigh e Mie assumiram que o livre caminho médio das partículas é muito maior que λ . Esses resultados, entretanto, aplicam-se

apenas a gases, pois o tratamento de líquidos e sólidos pelas idéias de Rayleigh dariam um resultado com intensidade de espalhamento Rayleigh igual à zero, discordando dos dados experimentais. A explicação para isso foi dada por Einstein (1910) e Smoluchowski (1908) separadamente que mostraram que o espalhamento em líquidos e sólidos vem de regiões cujo tamanho é da ordem de λ mas nas quais a densidade flutua devido à agitação térmica. Assim, hoje em dia, atribuí-se o espalhamento Rayleigh em sólidos, líquidos e gases como sendo devido à variações térmicas de sua densidade ou às flutuações da concentração que não estão se propagando mas que decaem com um tempo característico τ . Esse fator dá a largura da linha Rayleigh[1].

Smekal (1923), estudando o espalhamento de luz por um sistema com dois níveis de energia quantizados, notou a existência de outras bandas no espectro da luz espalhada. Esse efeito foi subseqüentemente percebido por Raman ao observar que a luz espalhada por líquidos, tal como benzeno, dava origem a bandas em pares simetricamente dispostos em torno das freqüências de algumas linhas observadas no infravermelho. Ao mesmo tempo, Landsberg e Mandelstam[2] (1928) descobriram um fenômeno semelhante no quartzo.

A instrumentação disponível na época do descobrimento do efeito Raman era muito rudimentar e inicialmente apenas materiais transparentes eram analisados. Sir Raman utilizou a luz do Sol como fonte de radiação, um telescópio como coletor e chapas fotográficas como detectores. Porém, o interesse pela Espectroscopia Raman como técnica de caracterização de materiais ocorre principalmente a partir dos anos sessenta com a descoberta do laser¹, mas foi nas décadas de setenta e oitenta que ocorreram os maiores desenvolvimentos na utilização dessa técnica.

¹Destaca-se neste ponto a participação do físico brasileiro Dr. Sérgio P. S. Porto, pioneiro no emprego do laser como fonte de radiação na realização de experimentos de Espectroscopia Raman.

2.2 Teoria Raman

2.2.1 Efeito Raman

O efeito Raman consiste essencialmente no espalhamento inelástico da luz pela matéria. Inicialmente foi observado em materiais transparentes, atualmente é aplicado nos estudos de caracterização de pequenos volumes de materiais, até mesmo opacos como filmes finos semicondutores. Sua versatilidade atual é resultado de progressos anteriores que tornaram disponíveis para a experiência aparelhos de altíssima precisão como: fontes de luz monocromáticas com grandes diversidades de comprimentos de onda (lasers ajustáveis), espectrômetros altamente sensíveis (multidispersivos, a transformada de Fourier, redes holográficas), sistemas de detecção especiais (contagem de fótons, arranjo de diodos como CCD) e sistemas automatizados com tratamento de dados.

O efeito Raman é sensível as variações das características químicas e estruturais dos materiais. O interesse na espectroscopia Raman reside fundamentalmente em:

- seu caráter não destrutivo, o que possibilita a intervenção em qualquer estágio de elaboração e tratamento de materiais como crescimento, tratamento térmico, polimento, oxidação, implantação, etc,
- não exigir preparação especial de amostras: em geral as análises podem ser feitas no ar, a temperatura ambiente,
- possibilidade de explorar pequenas regiões da amostra: tomografia diferencial em profundidade e topografia lateral com microscópio óptico,
- possibilidade de diferenciar sua sensibilidade às características químicas, estruturais e eletrônicas através dos efeitos de ressonância,
- reprodutibilidade, e
- fornecer resultados quantitativos e qualitativos.

Caracterização de materiais

Durante o crescimento ou processamento de um material, vários parâmetros podem, de forma natural ou deliberada, influenciar suas características finais, resultando na presença de defeitos intrínsecos (desorientação cristalina, policristalização, amorfização, discordâncias) e/ou de efeitos de superfície e de interface, tensões, modos vibracionais confinados, etc. A análise detalhada do espectro Raman como simetria, forma e posição da linha Raman, efeitos de ressonância e espalhamento de ordem superior pode conduzir a uma caracterização detalhada de materiais.

Neste trabalho estaremos explorando com especial atenção algumas informações tais como:

-*Orientação Cristalina* : as regras de seleção Raman, que estão associadas as orientações relativas das polarizações da luz incidente e espalhada com os eixos cristalográficos de uma amostra podem evidenciar de uma maneira eficiente possíveis desorientações pela excitação de modos vibracionais proibidos em determinadas geometrias[1].

-*Presença de Estresses* : a presença de uma deformação, que pode ser de origem externa (pressão, heteroestruturas com coeficiente de expansão térmica diferentes) ou internas (caso de soluções sólidas) resulta numa modificação nas frequências de vibração atômicas em um sólido, que podem ser detectadas pela espectroscopia Raman. Informações como natureza, sinal, intensidade e relaxação dos estresses podem ser determinadas[3]-[6].

-*Desordem Química e Estrutural* : quando a simetria de translação cristalina é rompida pela presença de defeitos (impurezas, discordâncias), os modos de vibração da rede cristalina não podem mais ser descritos por ondas planas (fônons). A correlação entre os diversos osciladores microscópicos é perdida para distâncias maiores que o comprimento de correlação. Essa distância depende da densidade de defeitos e sua determinação através do espectro Raman permite sua avaliação quantitativa. A ruptura da simetria de translação conduz a ativação, em primeira ordem, de modos de vibração com vetor de onda diferente de zero. No espectro Raman, esse efeito aparece como uma modificação na frequência e na forma da linha[7]-[9].

-*Transições de fase* : em materiais ferroelétricos geralmente a transição de fase ferro-para-elétrica é acompanhada de uma transição estrutural; essa transição pode ser induzida por temperatura, pressão externa, por efeito de dopagem e por efeitos de tamanho do grão de cerâmica[10]-[13]. As mudanças das propriedades elétricas e estruturais que ocorrem na transição de fase influenciam de maneira drástica o espectro vibracional do sólido, tornando a espectroscopia Raman uma técnica extremamente sensível para o estudo desses materiais[14]. A variação da frequência do “soft mode” e a atividade Raman dos modos vibracionais são sondas que podem ser utilizadas para a caracterização de materiais ferroelétricos. ii) em diversos materiais, incluindo os semicondutores, a aplicação de pressões externas pode levar à transições de fase estrutural; no caso do silício, uma transição da fase diamante para a fase β estanho ocorre a aproximadamente 13 GPa, enquanto que para o GaAs, uma transição inclusive com mudança no número de coordenação é observada para pressões da ordem de 18 GPa.

2.2.2 Natureza do espalhamento Raman

Considere uma substância transparente (sólida, líquida ou gasosa) irradiada por luz monocromática (geralmente na região do visível) cuja frequência é escolhida tal que não corresponda a nenhuma absorção da amostra. Quase toda a luz passa direto pela amostra mas uma pequena fração é espalhada pelas moléculas em direções diferentes da do feixe de luz incidente. Quando a luz espalhada é estudada espectroscopicamente observa-se uma distribuição sobre uma faixa de frequências (Figura 2.1)[15]. O pico no centro do espectro é a contribuição dos fótons incidentes espalhados elasticamente, espalhamento Rayleigh, os demais picos correspondem ao espalhamento inelástico (espalhamento de Brillouin e espalhamento Raman) e suas mudanças em frequência normalmente ocorrem em duas partes separadas por faixas de frequências. A componente de Brillouin, resultado do espalhamento por ondas acústicas, ocorre próximo às frequências da luz incidente, mudanças típicas de aproximadamente 1 cm^{-1} ou menores. A componente Raman, resultado do espalhamento por vibrações internas das moléculas ou vibrações nos cristais, localiza-se na região de mais altas frequências, normalmente maiores que 10 cm^{-1} . Os mecanismos básicos para os espa-

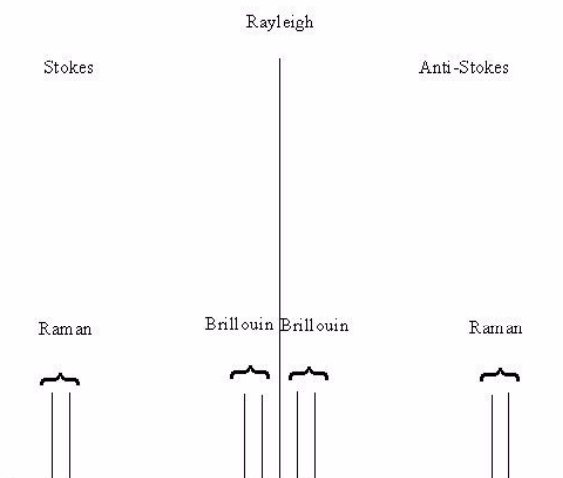


Figura 2.1: Diagrama da distribuição do espalhamento da luz em função da frequência.

lhamentos de Brillouin e Raman são essencialmente os mesmos mas as técnicas experimentais são diferentes.

A contribuição inelástica está subdividida em: radiações com frequência ω_S menor que a frequência da luz incidente (componentes Stokes), e radiações com frequências ω_{AS} maior que a frequência da luz incidente (componentes anti-Stokes). Cada fóton espalhado na componente Stokes está associado com o ganho de um quantum de energia $\hbar\omega$ pela amostra analisada, onde

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_i - \hbar\omega_S \quad (2.1)$$

Similarmente, as amostras perdem um quantum de energia para cada fóton espalhado na componente anti-Stokes

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_{AS} - \hbar\omega_i \quad (2.2)$$

onde $\hbar\omega_i$ e $\hbar\omega_e$ referem-se a um quantum de energia incidente e espalhada na amostra, respectivamente.

A ocorrência de fótons espalhados com frequências particulares ω_S e ω_{AS} depende da capacidade da amostra estudada em absorver ou emitir quanta de energia, com magnitude

$\hbar\omega$ que é determinada pelas equações 2.1 e 2.2. A intensidade dos picos no espectro inelástico corresponde aos vários estados excitados da amostra[8]. Porém, antes de analisarmos qualitativamente as intensidades vamos estudar o espalhamento Raman do ponto de vista macroscópico.

Teoria macroscópica do espalhamento Raman

Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada por um feixe de laser na região do visível (ω_i) e a luz espalhada (ω_e) também é observada nesta região.

Quando um cristal é colocado num campo elétrico, os elétrons são deslocados afastando-se de seus núcleos provocando um momento de dipolo induzido[1, 17]. Para pequenos campos, o momento de dipolo induzido é proporcional à intensidade do campo elétrico:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \overleftarrow{\alpha} \vec{E}(\vec{r}, t), \quad (2.3)$$

A constante de proporcionalidade $\overleftarrow{\alpha}$ é o tensor polarizabilidade do cristal. Uma flutuação no campo elétrico produzirá uma flutuação no momento de dipolo com a mesma frequência. Num ponto r do cristal o campo elétrico de uma onda plana monocromática propagando-se na direção \vec{K}_i é então dada por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\omega_i t - \vec{K}_i \cdot \vec{r}), \quad (2.4)$$

onde \vec{E}_0 é a amplitude do campo elétrico e ω_i é a frequência da radiação. Se os átomos do cristal estiverem vibrando com uma frequência (ω_p), o deslocamento nuclear é dado por:

$$Q_p(\vec{r}, t) = Q_{p0} \cos(\omega_p t - \vec{q}_p \cdot \vec{r}), \quad (2.5)$$

onde Q_0 é a amplitude vibracional e \vec{q}_p é a vetor de onda define a direção de propagação dessas vibrações.

O momento de dipolo induzido é então dado em primeira ordem por:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \overleftarrow{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_i t - \vec{K}_i \cdot \vec{r}) + \vec{E}_0 \sum_p \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_p} \right)_0 Q_p \cos \left[(\omega_i \mp \omega_e) t - (\vec{K}_i \pm \vec{q}_p) \cdot \vec{r} \right]. \quad (2.6)$$

O primeiro termo na expressão acima corresponde a uma polarização cuja frequência é igual à da radiação incidente. Este termo contribui apenas ao espalhamento Rayleigh (ω_i). O outro termo mostra que no cristal a luz espalhada tem frequência $\omega_i \mp \omega_e$ e que ela se propaga na direção dada por $\vec{K}_i \pm \vec{q}_p$. Este termo refere-se ao processo de espalhamento Raman.

Assim, a espectroscopia Raman é uma técnica de análise das propriedades físicas dos materiais baseada na interação radiação-matéria. Ela pode ser descrita como uma técnica de análise onde são estudadas as correlações entre as propriedades de um feixe de luz incidente e aquelas do feixe de luz espalhado inelasticamente pelo material em questão. O feixe de luz incidente (espalhado) é caracterizado por quatro parâmetros: frequência ω_i (ω_e), vetor de onda \vec{k}_i (\vec{k}_e), polarização \vec{e}_i (\vec{e}_e) e intensidade I_i (I_e). A interpretação de um experimento de espectroscopia Raman consiste em fazer a ligação entre esses vários parâmetros e as propriedades do material (definindo-se assim a interrogação na Figura 2.2). Esta correlação pode ser traduzida pelas leis de conservação e pelas regras de seleção descritas na teoria microscópica do espalhamento Raman.

Teoria microscópica do espalhamento Raman

Lei da conservação A partir da teoria macroscópica obtém-se que os espalhamentos Stokes e anti-Stokes ocorrem com a mesma intensidade. De fato isto não ocorre e a explicação só é alcançada via teoria microscópica.

Como vimos, o espalhamento de luz é interpretado como sendo a radiação emitida por um conjunto de dipolos induzidos no interior da matéria pelo campo elétrico da radiação incidente. Admitindo que somente os elétrons sentem os campos elétricos de altas frequências (aproximação adiabática), então o fenômeno de espalhamento está intimamente ligado à polarizabilidade eletrônica $\overleftarrow{\alpha}$, propriedade tensorial dos materiais. Mais precisamente, o

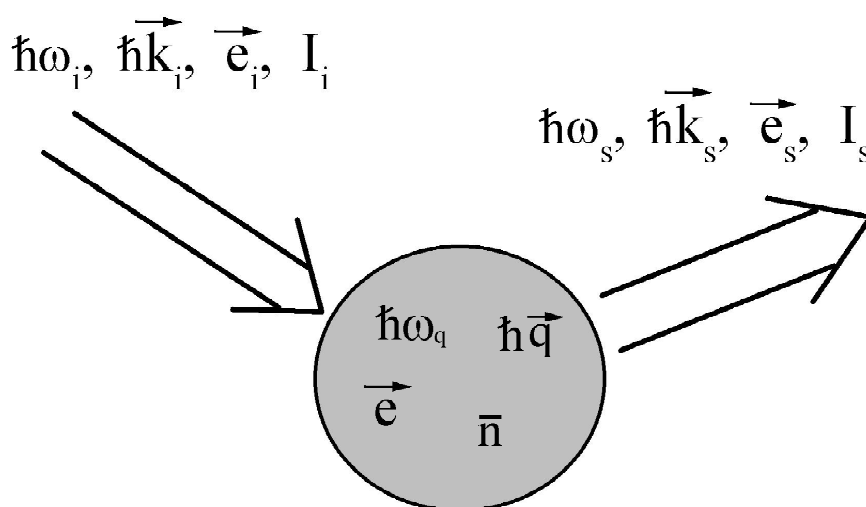


Figura 2.2: Representação das quantidades envolvidas num processo de espalhamento.

espalhamento está relacionado com a modulação, espacial e temporal, desta quantidade, $\delta\overline{\alpha}(\vec{r}, t)$.

As variações temporal, ω , e espacial, \vec{k} , dessa modulação são regidas por duas leis de conservação, de energia e de momento:

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_e = \hbar\omega, \quad (2.7)$$

$$\hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_e = \hbar\vec{k}, \quad (2.8)$$

onde, $\hbar\omega$ representa um quantum de energia e $\hbar\vec{k}$ um quantum de momento. Se $\omega = 0$ (não há modulação) o espalhamento é elástico e denominado espalhamento Rayleigh. Se $\omega \neq 0$ o espalhamento é inelástico e denominado espalhamento Raman. Se $\omega > 0$, o espalhamento é do tipo Stokes; se $\omega < 0$ o espalhamento é do tipo anti-Stokes.

Se a variação na modulação é pequena em comparação à radiação incidente ($\omega \ll \omega_i$), condição verificada para excitações vibracionais (10^8 cm^{-1}) e radiação visível (10^5 cm^{-1}),²tem-se que:

²faz-se aqui um aparte: por definição, a unidade de frequência no Sistema Internacional é s^{-1} (ou Hz)

$$\hbar\omega_e \simeq \hbar\omega_i \quad (2.9)$$

e

$$k_i \simeq k_e = \frac{2\pi}{\lambda_i}, \quad (2.10)$$

onde λ_i é o comprimento de onda da radiação incidente no material. A modulação espacial que se observa é caracterizada por um vetor de onda cujo módulo é inferior à

$$k_{máx} \simeq 2k_i = \frac{4\pi}{\lambda_i}. \quad (2.11)$$

Para um comprimento de onda muito grande comparado com as distâncias interatômicas, a , tem-se:

$$\frac{2\pi}{k_{máx}} \gg a. \quad (2.12)$$

ou seja, o espalhamento Raman de primeira ordem excita apenas fônons com frequências próximas ao centro da zona de Brillouin.

Nem todos os cristais têm a simetria requerida para observação do espalhamento Raman. Outro fator importante observado na técnica de espalhamento Raman está na configuração em que o experimento é feito, ou seja, dependendo da configuração (direção de crescimento do cristal bem como polarização e direção da luz incidente e polarização e direção de análise da luz espalhada) utilizada no experimento espera-se observar a ativação ou não dos modos vibracionais.

Regras de seleção A partir de considerações sobre a simetria do cristal e sobre as radiações incidente e espalhada (direções de propagação e de observação e respectivas polarizações), as regras de seleção permitem prever se o espalhamento Raman para um dado modo de vibração é observável.

e não cm^{-1} como empregado no texto. A unidade cm^{-1} refere-se originalmente a número de onda porém, a relação entre frequência e cm^{-1} é corriqueiramente empregada entre espectroscopistas e, portanto, o será da mesma forma neste trabalho.

As regras de seleção foram estabelecidas definitivamente por Loudon [17] e são determinadas associando-se a cada representação irreduzível das componentes do tensor susceptibilidade uma matriz \overleftarrow{R} (denominada tensor Raman). Seu cálculo consiste na procura das condições de simetria e de geometria de realização do espalhamento de forma que a seção de choque seja não nula. Se a coordenada normal associada a um modo de vibração possui a mesma simetria que uma das representações do tensor Raman, diz-se então que o modo é Raman ativo. Assim, para que haja atividade Raman é necessário que pelo menos uma das componentes do tensor de susceptibilidade seja não nula na configuração desejada.

A intensidade de um sinal Raman depende da polarização das radiações incidente (\vec{e}_i) e espalhada (\vec{e}_s):

$$I_R \propto \left| \vec{e}_i \cdot \overleftarrow{R} \cdot \vec{e}_s \right|^2. \quad (2.13)$$

mas, a análise experimental das intensidades Raman é muito difícil, principalmente quando as intensidades dos resultados estão sendo analisadas em valores absolutos[8].

O tensor Raman é real e simétrico e dado por:

$$\overleftarrow{R} = \frac{\partial \overleftarrow{\chi}}{\partial Q_p} \vec{e}_p, \quad (2.14)$$

onde \vec{e}_p é a polarização do fônon e $\overleftarrow{\chi}$ é a susceptibilidade.

Determinação Raman

Como já foi comentado acima, a observação do efeito Raman depende de algumas características das amostras como:

1. simetria do tensor Raman;
2. simetria dos modos de vibração envolvidos;
3. cálculo da Equação 2.13 na configuração experimental de interesse.

4. Aparato Experimental

Outro fator importante para a obtenção de bons resultados, consiste em uma boa análise dos dados experimentais, conseguindo assim, identificar e classificar os dados obtidos das amostras e uma boa percepção no momento da montagem experimental ou para refinamento das medidas.

2.3 Montagem do aparato experimental para espectroscopia Raman

Nesta seção descreve-se em detalhes as montagens experimentais utilizadas na realização dos experimentos de espectroscopia Raman. As configurações de realização desses experimentos, que incluem dados tais como comprimento de onda da fonte de excitação, sua potência, lente objetiva empregada (particularmente para o caso do micro-Raman) entre outras características, serão apresentadas em cada subseção dos capítulos subsequentes por tratarem-se de informações inerentes a cada assunto abordado.

Em linhas gerais, o aparato experimental empregado em um experimento de espectroscopia divide-se em quatro partes principais (diagrama da Figura 2.3):

- 1- Fonte,
- 2- Sistema dispersivo,
- 3- Detectores,
- 4- Acessórios.

2.3.1 Fonte

Como fonte de radiação empregou-se um laser da marca Coherent modelo INNOVA 70C Spectrum. Este laser possui uma combinação de íons de argônio e íons de criptônio, disponibilizando algumas linhas com comprimentos de onda variando desde 350.7 nm até 800 nm.

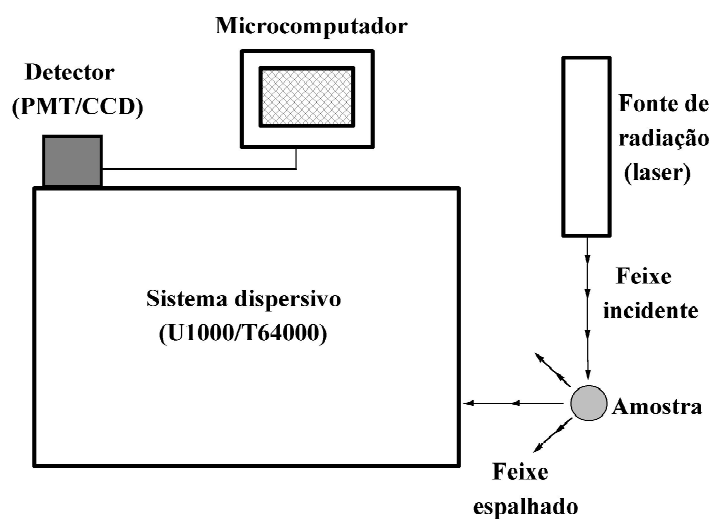


Figura 2.3: Representação do conjunto experimental empregado em Espectroscopia Raman.

2.3.2 Sistemas dispersivos

Como sistemas dispersivos utilizou-se em parte do trabalho um conjunto Jobin-Yvon U1000 e em outra um conjunto Jobin-Yvon T64000 (ambos são descritos em detalhes nas seções que se seguem).

Espectrômetro Jobin-Yvon U1000

O conjunto U1000 é composto por um duplo monocromador equipado com redes de difração de 1800 linhas/mm, adequado para trabalhar na faixa de comprimentos de onda variando de 400 à 950 nm. A detecção é feita com uma fotomultiplicadora de GaAs refrigerada acoplada a um sistema convencional para contagem de fótons que se comunica com um microcomputador, onde é realizada a coleta e tratamento dos dados. Este aparato pode ser visto diagramaticamente na Figura 2.4 onde se observa também o caminho percorrido pela luz após ter sido espalhada pela amostra.

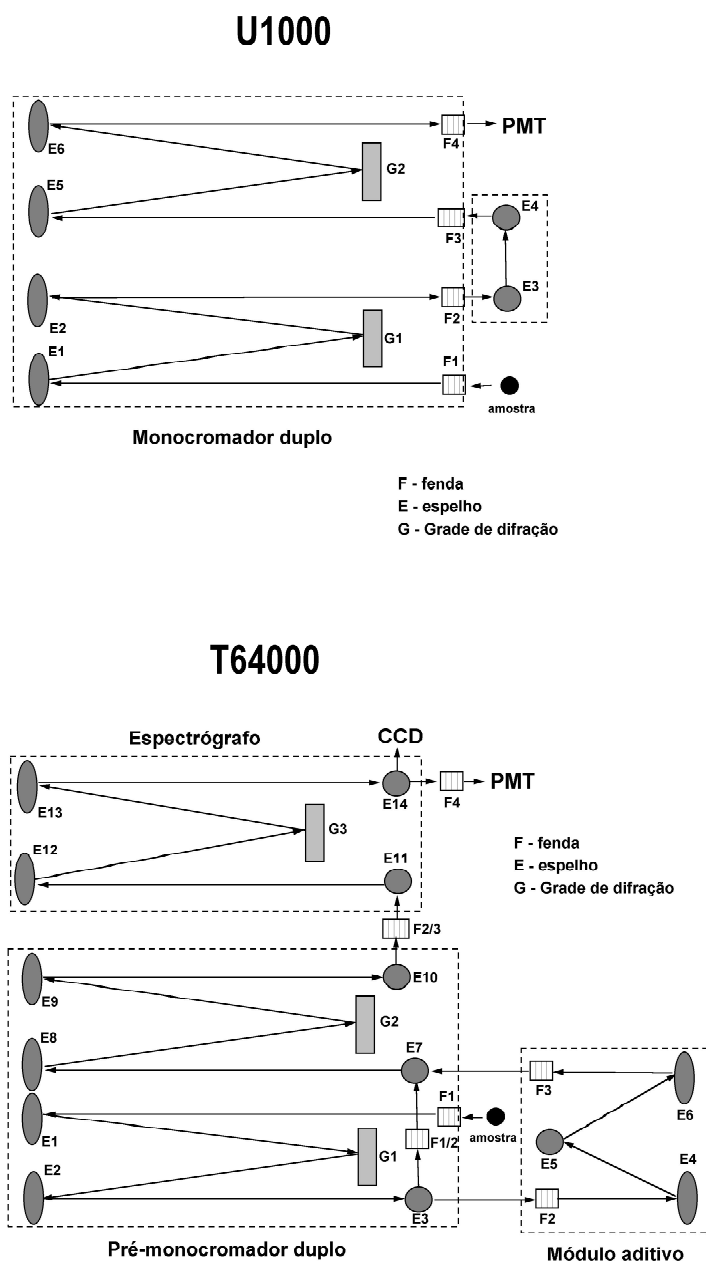


Figura 2.4: Diagrama mostrando o caminho percorrido pela luz dentro dos sistemas dispersivos dos conjuntos U1000 e T64000.

Espectrômetro Jobin-Yvon T64000

O conjunto T64000 é formado por um monocromador triplo equipado com redes de difração de 1800 linhas/mm, adequado para trabalhar na faixa de comprimentos de onda variando de 400 à 950 nm. A detecção é feita com um sistema CCD acoplado a um microcomputador, responsável pela aquisição e armazenamento de dados. Um diagrama do espectrômetro está representado esquematicamente na Figura 2.4. Basicamente, o módulo dispersivo é constituído por um duplo monocromador subtrativo, o pré-monocromador, semelhante ao conjunto U1000 descrito acima e um espectrógrafo. Este sistema pode operar em uma de duas configurações possíveis: aditiva ou subtrativa.

Na configuração aditiva, mostrada esquematicamente na Figura 2.5b), cada monocromador é utilizado como dispersor. Neste caso, a radiação espalhada pela amostra entra no primeiro monocromador através da fenda de entrada F1, é dispersada pela rede R1 onde defini-se a banda passante entre λ_1 e λ_2 . Após passar pela caixa aditiva, esta radiação entra no segundo monocromador pela fenda F3 e é novamente dispersada pela rede R2, entrando no terceiro monocromador pela fenda F2/3. No terceiro monocromador a radiação é difratada pela última vez e é detectada pela CCD.

Na configuração subtrativa, mostrada na Figura 2.5a), o pré-monocromador atua como filtro da radiação, definindo a banda passante. A radiação espalhada pela amostra entra no primeiro monocromador através da fenda F1 e é difratada pela rede R1. A fenda de entrada do segundo monocromador, F1/2, seleciona a banda passante –entre λ_1 e λ_2 . A rede R2 no segundo monocromador recombina toda a radiação difratada no primeiro monocromador. Esta radiação é direcionada à fenda de entrada do terceiro estágio, onde é então difratada pela rede R3 e recolhida ao detector.

O conjunto T64000 pode ser operado de dois modos diferentes: o modo Macro-Raman e o modo Micro-Raman. O modo micro-Raman trata-se de um conjunto de microscópico acoplado à entrada do sistema.

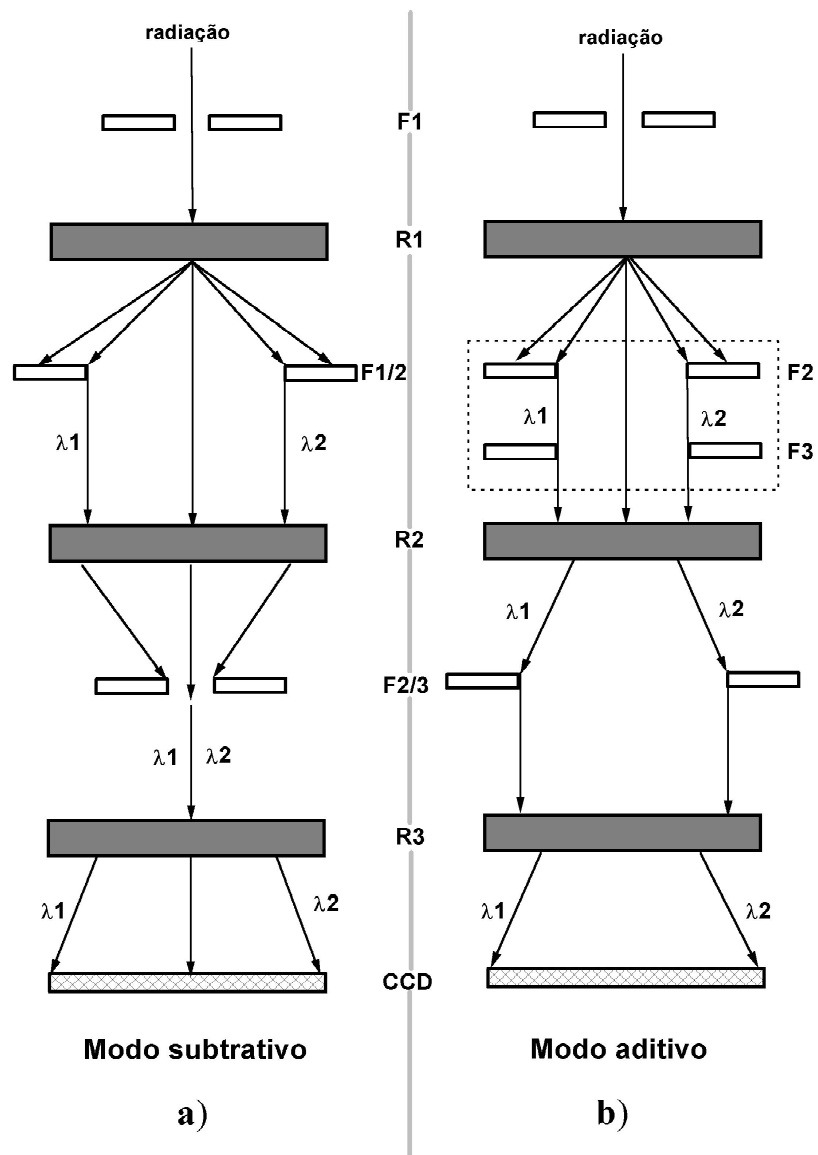


Figura 2.5: Configurações dos modos de operação aditivo e subtrativo do espectrômetro T64000.

2.3.3 Detectores

Os sinais Raman são tipicamente muito fracos (da ordem de 10^{-9} da intensidade da radiação incidente), tornando-se assim imprescindível o emprego de detectores de alta sensibilidade acoplados a sistemas amplificadores de sinal. Existem dois tipos de detectores disponíveis para este fim: a célula fotomultiplicadora, que converte fótons em sinal elétrico, e o dispositivo de carga acoplada ou CCD (do inglês, Charge Coupled Device), sistema formado por uma matriz de diodos de Silício.

2.3.4 Acessórios

Criostato

O refrigerador usado é da marca Janis modelo CCS-150 com sistema fechado de refrigeração. Este sistema pode ser operado em temperaturas entre 10K e 325K mas, para isso, é importante que as amostras estejam acomodadas numa câmara em volta em pressão de pelo menos 1.0×10^{-4} torr.

Microscópio

O conjunto T64000 funcionando no modo micro-Raman, possui um microscópio de estágio mecânico regular acoplado com objetivas de 10X, 50X, 100X convencionais, mais uma objetiva de 50X de longo alcance (11 mm).

Estágio Quente

Um estágio quente da marca Linkam Scientific Instruments LTD modelo TS 1500, foi utilizado juntamente com o microscópio com objetiva de 50X de longo alcance. Este estágio possui um circuito externo de refrigeração de água e ar (N_2 , Ar_2 , etc.), e uma janela de quartzo, possibilitando a realização de experimentos em temperaturas até a faixa de $1300^\circ C$.

Capítulo 3

Desordem substitucional: soluções sólidas de elpasolitas

Neste capítulo estudaremos a desordem estrutural de amostras de um material denominado elpasolita. A apresentação tem início com uma breve introdução histórica em seguida vem a descrição de sua estrutura colocando as especificações do crescedor e condições de crescimento. Após esta introdução iremos expor a característica das amostras e os resultados obtidos, assim como as condições de realização dos experimentos e os aparelhos utilizados na realização deste estudo.

3.1 Introdução Histórica

Muitos compostos com a fórmula geral A_2BMX_6 cristalizam com a estrutura da elpasolita (uma perovskita ordenada). O mineral com fórmula química K_2NaAlF_6 foi descoberto em 1883[16] sendo seu nome estendido para cristais isoestruturais constituídos por outros cátions. A elpasolita K_2NaAlF_6 cristaliza no grupo espacial $Fm\bar{3}m$ [18] entretanto, distorções nesse protótipo cúbico podem ser induzidas por meio de pressão, temperatura e substituição de cátions. Além de despertar interesse científico por terem sido pouco investigados, esses materiais são considerados importantes do ponto de vista tecnológico em virtude da possibilidade de seu emprego na fabricação de laser de estado sólido[19, 20].

Essas elpasolitas geralmente são crescidas por uma técnica que permite bom controle estrutural, podendo ser feitas as mais diversas combinações. Entender a maneira que os

componentes desses materiais se acomodam ao longo da estrutura é um desafio interessante a ser desvendado. Como os espectros vibracionais são sensíveis às mudanças, tais como transições de fase estruturais ou mudanças na simetria local, a espectroscopia Raman é uma técnica proveitosa para a investigação de mudanças na simetria local, enquanto a difração de raio-X (DRX) é uma técnica adequada à determinação da estrutura do cristal, da posição atômica, assim como da simetria da rede de um cristal simples [19, 20, 21, 22]. O nosso estudo restringir-se-á à obtenção de informações a respeito da estrutura de uma solução sólida não dopada. Para isso, utilizaremos a espectroscopia Raman auxiliada pela difração de raio-X para corroborar as análises dos resultados.

3.2 Descrição estrutural

As elpasolitas (A_2BMX_6) possuem estruturas derivadas da perovskita com ordenação de cátions. As elpasolitas são formadas por dois octaedros não equivalentes, BX_6 e MX_6 , alternando-se ao longo dos três eixos. Os cátions A estão localizados nos sítios centrais. Nesses sistemas existe uma forte ligação entre os octaedros dada pelos átomos de flúor localizados nos vértices. A cela unitária da elpasolita cúbica pode também ser considerada como uma perovskita com parâmetro de cela unitária duplicado. O grupo de simetria da fase cúbica é o grupo espacial $Fm\bar{3}m - O_h^5$ [23]. Já a cela unitária da elpasolita trigonal possui os conjuntos de octaedros semelhante à elpasolita cúbica, porém com arranjo diferente e com duplicação de alguns dos sítios de ocupação dos elementos que a compõem. O grupo de simetria da fase trigonal é o grupo espacial $R\bar{3}m - D_{3d}^5$ [24].

Muitas investigações sobre elpasolitas tem sido dedicadas aos cristais A_2BMX_6 com $X = F, Cl$ e Br onde várias combinações entre cátions monovalentes A e B e cátions trivalentes M são possíveis. Os cátions B e M estão localizados nos sítios 4b e 4a do grupo espacial $Fm\bar{3}m$, respectivamente, ao passo que o cátion A ocupa o sítio 8c. O íon X localiza-se entre os íons B^+ e M^{+3} em posições com distâncias fracionadas (x00,0x0,00x) e sítio 24e (Figura 3.1). Para o grupo espacial $R\bar{3}m$, os cátions A ocupam duas posições diferentes, sítios A1 e A2, com posição 6c. Os cátions B ocupam apenas o sítio 6c. Os átomos X e M também

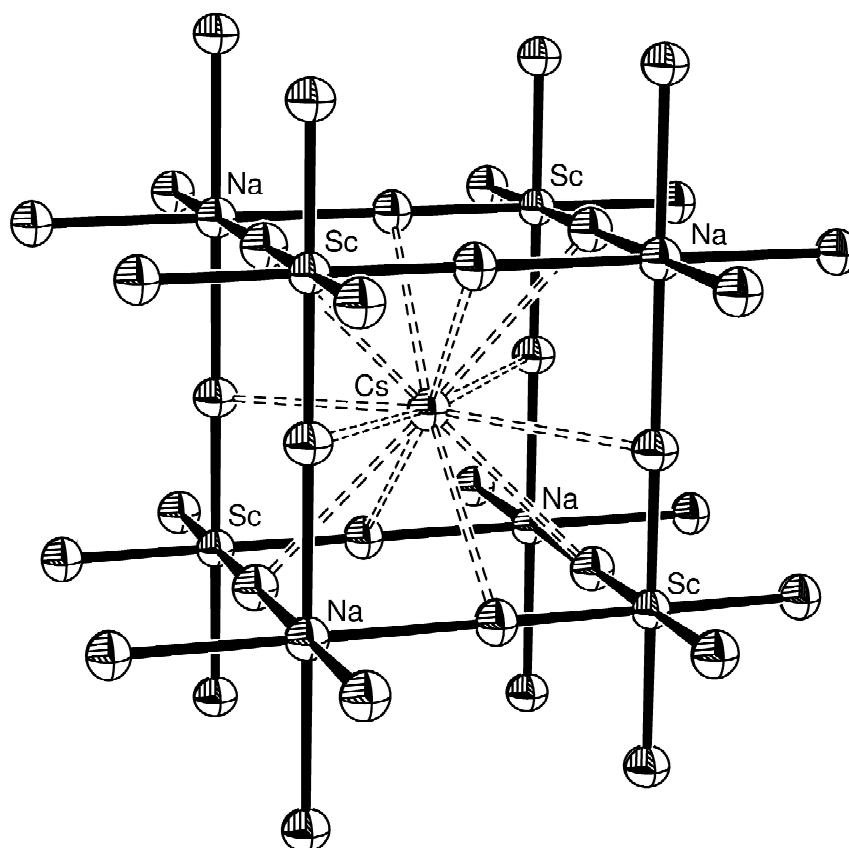


Figura 3.1: A figura mostra os primeiros vizinhos dos sítios A, B e M ocupados pelos átomos Cs, Na e Sc, respectivamente, da estrutura cúbica.

ocupam posições diferentes. De um lado, os cátions M estão distribuídos entre os sítios M1 e M2 com posições 3a e 3b e do outro os átomos X estão arranjados nos sítios X1 e X2 com posição 18h[25] (Figura 3.2).

Para definir a faixa de estabilidade das estruturas de elpasolitas A_2BMX_6 é necessário adaptar o fator de tolerância de Goldschmidt usado frequentemente para caracterizar as perovskitas[26]

$$t = \frac{\sqrt{2}(r_A + r_X)}{(r_B + r_M + 2r_X)}$$

onde r_A , r_B , r_M e r_X são raios iônicos dos íons correspondentes na fórmula geral. Esta fórmula está relacionada com a presença na estrutura $Fm\bar{3}m$ de dois octaedros não equivalentes. A faixa de estabilidade pode diferir para as séries de cristais com diferentes átomos

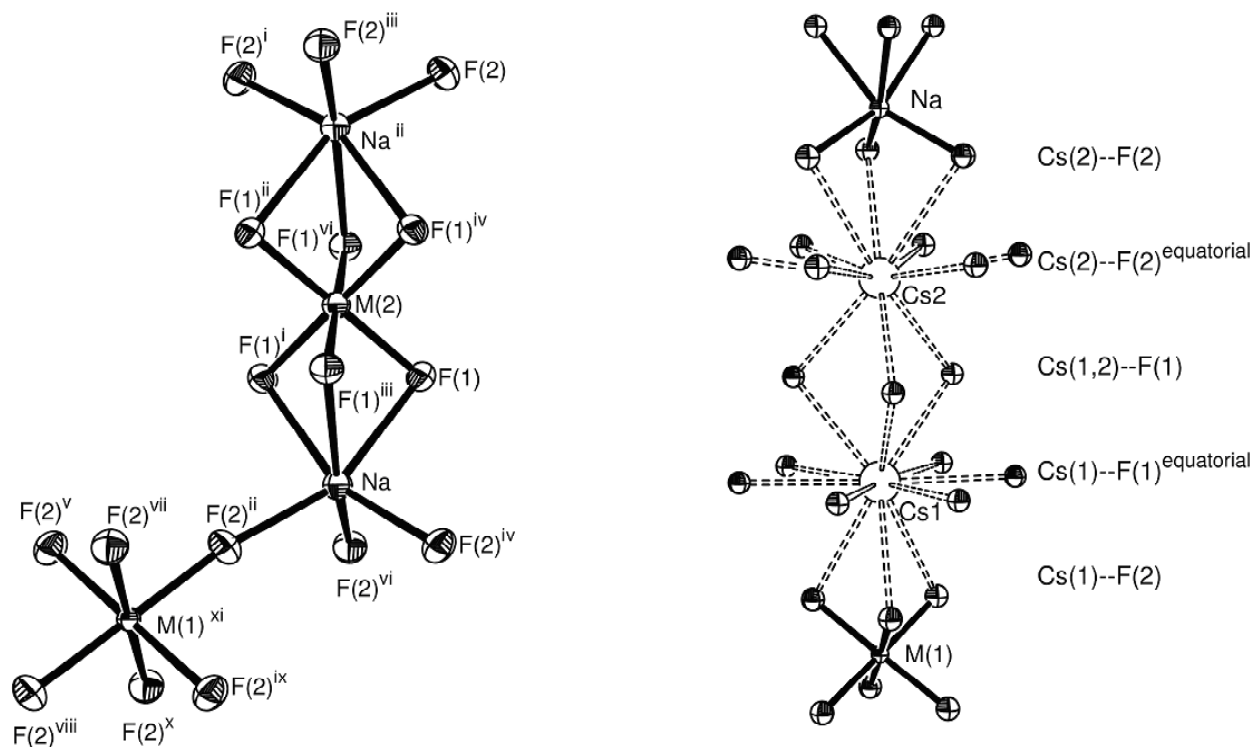


Figura 3.2: A figura da esquerda mostra os primeiros vizinhos dos sítios M(1), M(2) e B ocupado por Na do octaedro. A figura da direita mostra os primeiros vizinhos dos sítios A(1) e A(2) ocupados por C(1) e C(2), respectivamente. Os índices referem-se a simetria: i) $-y, x-y, z$; ii) $y, x, -z+1$; iii) $-x+y, -x, z$; iv) $-x, -x+y, -z+1$; v) $-x, -x+y+1, -z+1$; vi) $x-y, -y, -z+1$; vii) $x-y-1, -y, -z+1$; viii) $x-2/3, y+2/3, z-1/3$; ix) $-y-2/3, x-y-1/3, z-1/3$; x) $-x+y+1/3, -x+2/3, z-1/3$; xi) $x-1/3, y+1/3, z+1/3$.

do tipo X sugerindo a estabilidade dominante das estruturas elpasolitas.

Para fluoretos, a fase cúbica é estável na região de $0,88 \leq t \leq 1,0$. Para valores maiores de t ($t > 1$), a fase da elpasolita exibe simetria hexagonal ou trigonal com um completo rearranjo da estrutura. Neste caso, a grande diferença estrutural não é conseguida somente pela torção ou rotação do octaedro, mas pela diferente seqüência de empacotamento das camadas: de uma seqüência de duas camadas, 2L, ABC (cúbica) para uma seqüência 12L, ABABCACABCBC (trigonal).

A elpasolita com formulação $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$ possui estrutura cúbica e a elpasolita com formulação $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ possui estrutura trigonal. Na estrutura cúbica os cátions Sc^{+3} e Na^{+3} são octaetricamente coordenados por seis dos átomos de flúor, mas dentro dos octaedros individuais de ScF_6 e NaF_6 os comprimentos das ligações de Sc-F e Na-F são equivalentes. Os cátions Cs^+ estão coordenados por doze átomos de flúor, todos eles com a mesma distância. Deve-se notar que a alta simetria ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) das redes cristalinas para os fluoretos A_2BMF_6 é obtida quando os eixos quadruplicamente coordenados dos octaedros BF_6 e MF_6 mostram as mesmas orientações que as dos vetores das celas unitárias x, y e z. A estabilidade das elpasolitas tipo cúbica é limitada quando B^+ e M^{+3} tornam-se muito pequenos ou A^+ muito grande (Figura 3.3).

A estrutura da fase trigonal possui três octaedros (BF_6 , M1F_6 e M2F_6) como mostrado na figura 3.4. O octaedro M1F_6 (cinza escuro) divide uma face com o octaedro BF_6 (cinza claro) enquanto que o octaedro M2F_6 (cinza médio) compartilha apenas um vértice com o mesmo octaedro BF_6 . Os comprimentos das ligações M1-F(2) e M2-F(1) apresentam valores completamente similares. Existem dois sítios independentes ocupados pelos cátions A^+ na estrutura trigonal, ambos têm número de coordenação igual a 12, distribuídos na direção c.

3.3 Característica das amostras e da montagem experimental

Esta seção será iniciada com uma descrição dos materiais, equipamentos e técnicas complementares empregadas na caracterização das amostras, para confirmar a viabilidade desse

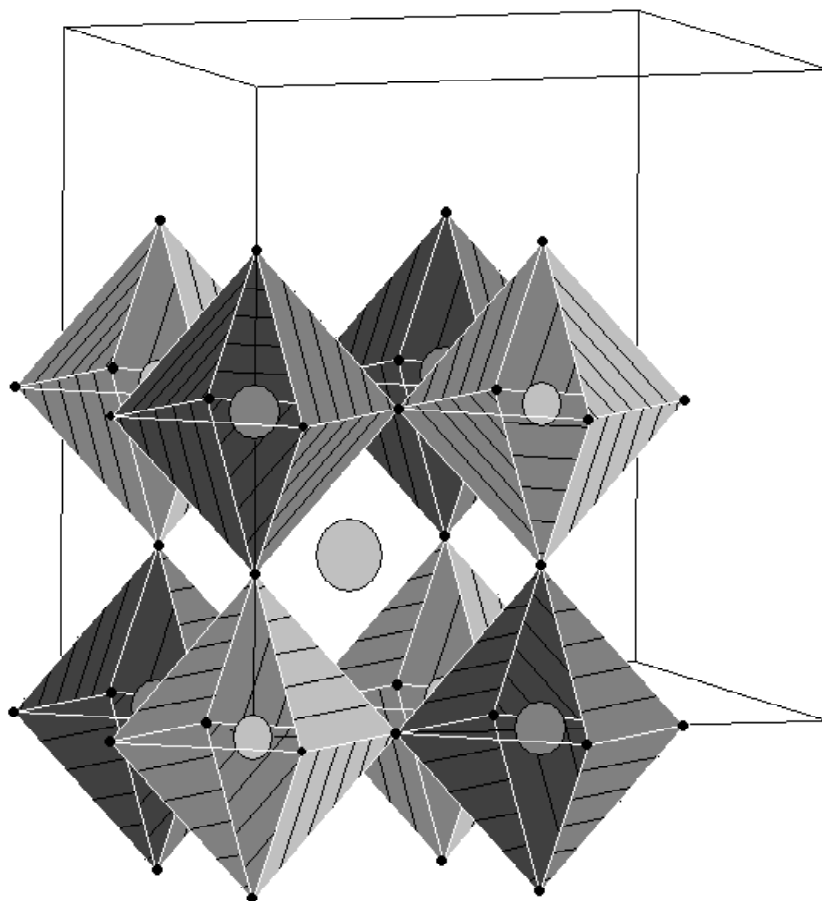


Figura 3.3: A estrutura esquemática mostra os octaedros de Na (cinza escuro) e Sc (cinza claro). Os átomos Cs estão rodeados por um octaedro cinza claro de dimensão $-\frac{1}{4} < x < \frac{3}{4}$; $-\frac{1}{4} < y < \frac{3}{4}$; $-\frac{1}{4} < z < \frac{3}{4}$ como mostrado na figura.

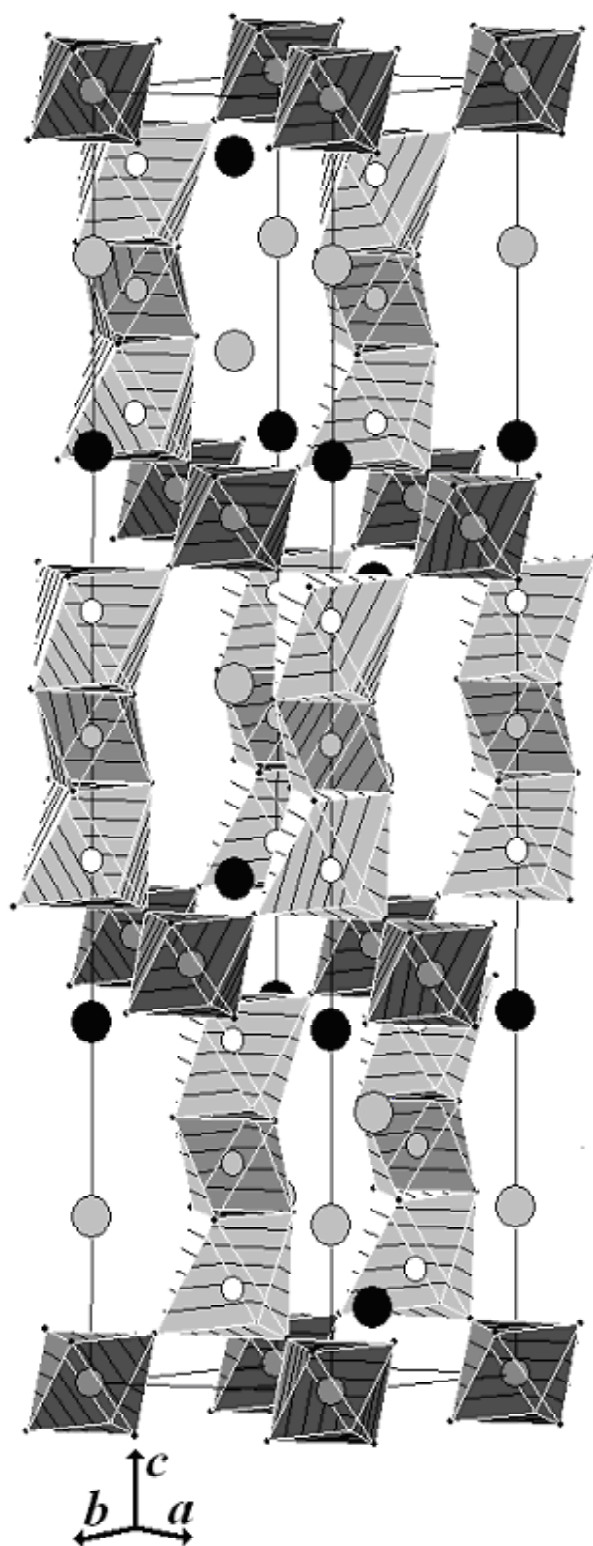


Figura 3.4: A estrutura esquemática de $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ mostra os octaedros M1 (cinza escuro), M2 (cinza médio) e B (cinza claro). Alguns átomos A são mostrados como esferas pretas (A1) e como esferas cinza claro (A2). Alguns dos octaedros foram omitidos para clarear a figura.

estudo.

3.3.1 Amostras

As amostras foram fornecidas por Nicholas M. Khaidukov do “Institute of General and Inorganic Chemistry”, Rússia. Os cristais Cs_2KGaF_6 , $\text{Cs}_2\text{RbGaF}_6$ e $\text{Cs}_2\text{NaSc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{F}_6$ com $x = 0.0, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ e 1.0 foram obtidos pelo processo hidrotérmico. Nesse processo, os materiais são sintetizados a partir de soluções aquosas sujeitas a elevadas temperaturas (100 - 800 °C) e pressões (acima de 2.000 atm). Este método permite um rápido crescimento de cristais com várias composições.

3.3.2 Equipamentos utilizados

As medidas de espectroscopia de difração de raio-X (EDX) e de difração de raio-X pelo método do pó foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM). O equipamento utilizado foi um Siemens modelo D-5000 com uma base para identificação de fases (JCPDS).

As medidas de difração de raio-X (DRX) pelo método de monocristal foram realizados em parceria com o grupo de cristalografia do Instituto de Física de São Carlos - USP, em colaboração com a Prof. Dr. Yvonne P. Mascarenhas e pelo Dr. Antonio C. Doriguetto. O equipamento utilizado foi um difratômetro Kappa-CCD da Enraf-Nonius com uma radiação de grafite monocromática $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em duas etapas distintas. Na primeira etapa os experimentos foram realizados a temperatura ambiente, utilizando a linha 514.5 nm de um laser de íons de argônio com uma potência média de 200 mW. A geometria de quase retro-espalhamento sem polarização dos feixes incidente e espalhado e uma lente cilíndrica para evitar o aquecimento excessivo das amostras foram empregadas. Os espectros foram obtidos por meio de um monocromador duplo, marca Jobin-Yvon, modelo U-1000, acoplado a um sistema convencional para a contagem de fótons. Nesta primeira etapa,

foi feito um espectro completo na região do visível em todas as amostras especificadas no começo da seção.

Para o experimento de espectroscopia Raman com variação de temperatura de 10 K à 300 K empregou-se um criostato com circuito fechado de Hélio. A linha 514.5 nm de um laser de argônio foi usada e o experimento foi realizado em geometria de quase retro espalhamento, utilizando o triplomonocromador do espectrômetro Jobin-Yvon T64000, com sistema de detecção do tipo CCD. Nesta segunda etapa, somente a região onde se concentram os picos Raman das amostras de solução sólida ($\text{Cs}_2\text{NaSc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{F}_6$) foi investigada.

3.3.3 Análise geral das medidas complementares

As amostras estudadas por EDX são: $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$ e $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{F}_6$. Como já foi mencionado, os cristais foram obtidos pelo processo hidrotérmico e, para garantir a existência das quantidades especificadas dos elementos pelo fabricante, foram realizadas medidas de EDX. Esta técnica é capaz de identificar os elementos que compõem as amostras e sua quantidade proporcional. Realizou-se medidas em apenas duas amostras e obteve-se, dos dados apresentados pelas medidas de EDX, duas tabelas:

para $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$:

material encontrado	quantidade em %
C	0,43
F	26,89
Na	3,50
Sc	17,14
Cs	51,83
Fe	0,40

$\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$ - cúbico - $\text{Fm}3\text{m}$

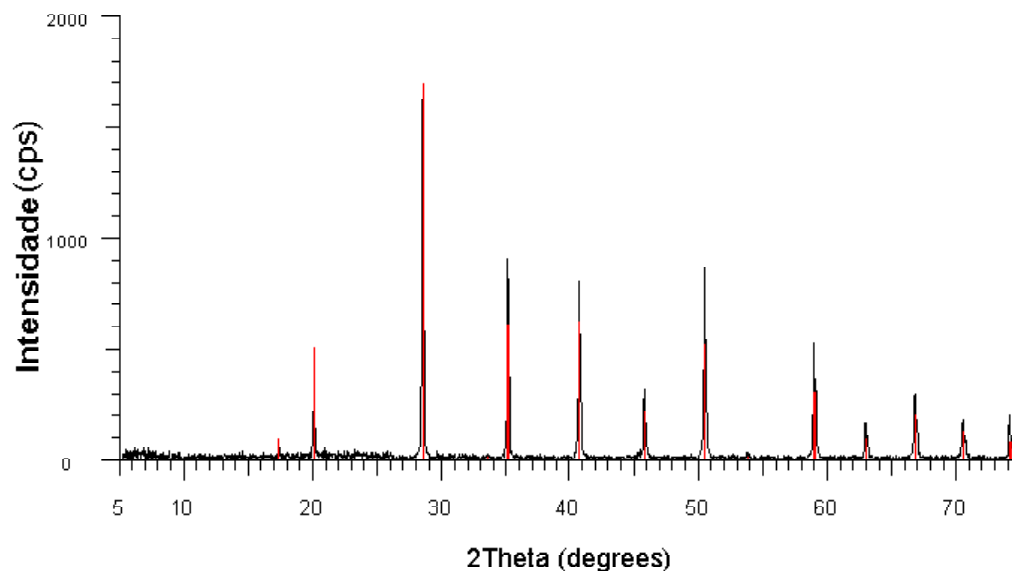


Figura 3.5: Difração de raio X (método do pó) para amostra de $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$.

e, para $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0,3}\text{Sc}_{0,7}\text{F}_6$:

material encontrado	quantidade em %
C	0,42
F	25,20
Na	2,58
Si	0,98
Ga	0,86
Sc	17,25
Cs	52,76

Observa-se que os elementos indicados pelo fabricante estão presentes em quantidades adequadas. A existência dos outros elementos não especificados não seria expressiva se dentre eles não estivesse o ferro. Este elemento é um metal de transição e entraria na composição da amostra como um dopante. Sua influência na rede será discutida na próxima seção.

As medidas de difração de raio-X (DRX) foram realizadas para identificar a estrutura dessas elpasolitas. Foram realizadas medidas de raio-X por dois métodos diferentes: pelo

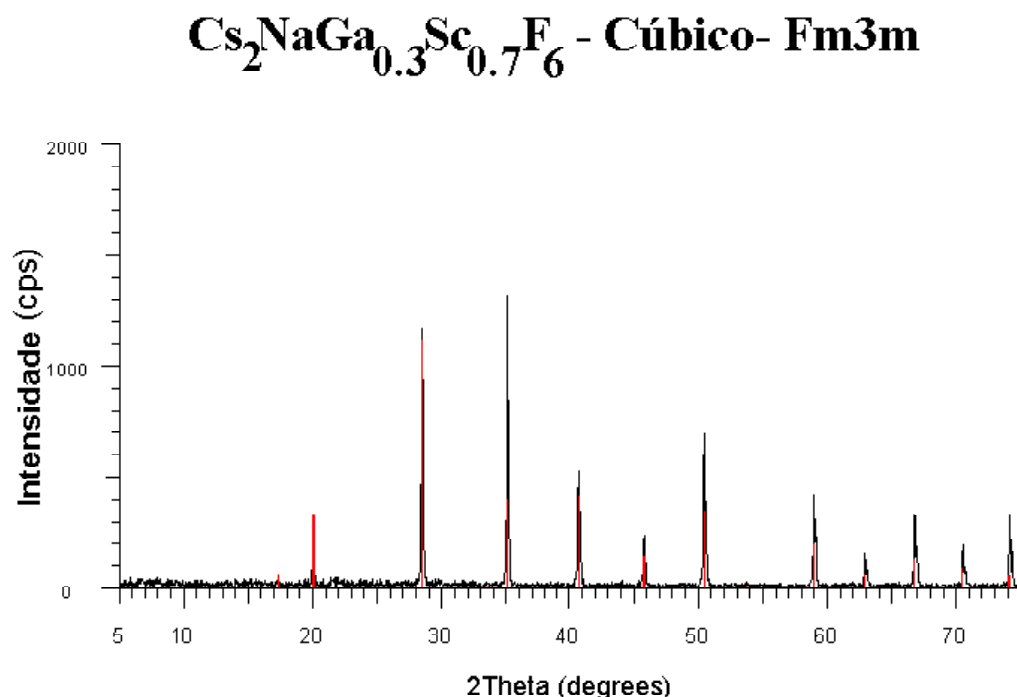


Figura 3.6: Difração de raio X (método do pó) para amostra de $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0.3}\text{Sc}_{0.7}\text{F}_6$.

método do pó e pelo método de monocristal. O método do pó identificou que as amostras de $\text{Cs}_2\text{NaGa}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$ com $x = 0.0$ e 0.3 possuíam a mesma estrutura ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, figuras 3.5 e 3.6), porém ocorreu uma dificuldade na interpretação dos resultados quanto à identificação da estrutura do $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$, pois o banco de dados utilizado não possuía nenhuma referência a esse tipo de material. Com o emprego de DRX, porém agora para os materiais em sua forma monocristalina, este problema foi solucionado. As amostras utilizadas para essa análise foram $\text{Cs}_2\text{NaGa}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$ com $x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ e 1.0 . As estruturas dos cristais foram solucionadas no grupo espacial e os resultados confirmados obtidos por refinamentos Rietveld. Observou-se também modificações no comprimento das ligações e a preferência atômica dos cátions por sítios específicos. Esses resultados serão comentados na próxima seção juntamente com os espectros Raman.

As medidas Raman preliminares mostraram espectros com picos estreitos e simétricos, sem a presença de luminescência, presumindo-se que as mesmas fossem cristalinas com

posições atômicas bem definidas. Observou-se também que com a rotação da amostra a intensidade dos picos modificava, porém nenhum deles desaparecia, mostrando que a geometria da amostra não influenciaria no espectro final. Nesta primeira análise pôde-se determinar a região a ser analisada assim como a melhor configuração para o trabalho proposto.

3.4 Resultados experimentais

Começaremos as discussões fazendo uma análise dos resultados obtidos a temperatura ambiente das amostras $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$, Cs_2KGaF_6 e $\text{Cs}_2\text{RbGaF}_6$. A elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ cristaliza na estrutura trigonal ($R\bar{3}m$, com $t = 1,03$) enquanto que as elpasolitas $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$, Cs_2KGaF_6 e $\text{Cs}_2\text{RbGaF}_6$ cristalizam no sistema cúbico ($Fm\bar{3}m$, com $t = 0,99$; $t = 0,94$; $t = 0,91$ respectivamente)[23, 27]. Na figura 3.7 observa-se os espectros Raman das amostras a) $\text{Cs}_2\text{RbGaF}_6$, b) Cs_2KGaF_6 , c) $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ e d) $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$. Os espectros Raman para $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$, Cs_2KGaF_6 e $\text{Cs}_2\text{RbGaF}_6$ são bastante similares, apesar dos fatores de tolerância de Goldschmidt serem diferentes. Os espectros mostram quatro picos nas posições aproximadas 70, 250, 360 e 500 cm^{-1} e estão relacionados com a ativação dos modos F_{2g} , F_{2g} , E_g e A_{1g} , respectivamente. Os pequenos deslocamentos entre os picos nos espectros dos sistemas que cristalizam na estrutura cúbica são atribuídos à diferença de raio iônico (e conseqüentemente força de ligação) entre os elementos (Rb, K, Na, Ga e Sc). A observação das componentes Raman tem sido atribuída como segue: as linhas 500 cm^{-1} e 250 cm^{-1} correspondem aos modos internos do octaedro MF_6 , a linha 60 cm^{-1} está relacionado com a vibração translacional do cátion Cs, e a linha fraca em 360 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de estiramento do octaedro. Por outro lado, a elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ possui um espectro peculiar com 16 modos Raman ativos, 7 A_{1g} e 9 E_g . Dos 16 modos Raman ativos, cinco modos (2 A_{1g} e 3 E_g) são observados entre 200 e 600 cm^{-1} . De acordo com Meyer e Babel, [23, 27] o modo do íon A^+ é observado em frequências mais baixas ($< 80 \text{ cm}^{-1}$), enquanto o modo do íon M^{+3} é infravermelho ativo e não é observado nos espectros Raman. Os modos A_{1g} com 310 e 520 cm^{-1} podem ser atribuídos sem ambigüidade ao aparecimento da predominância do modo de estiramento das ligações com o íon F. Os modos 307, 316 e

364 cm^{-1} podem ser atribuídos como modos do tipo E_g que aparecem dos movimentos dos íons Na e F no plano do eixo xy[24]. A figura 3.7 mostra os espectros Raman das amostras descritas acima. Observe que apesar das estruturas serem diferentes (com estruturas cúbicas e trigonal) podemos dividir este espectro em quatro regiões facilitando deste modo a análise da solução sólida.

A Figura 3.8 mostra os espectros não polarizados da elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaGa}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$ para várias concentrações ($x = 0.0, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ e 1.0), medidas a temperatura ambiente. É interessante seguir a evolução dos espectros Raman como função da substituição do íon M^+ , analisando-se a transição de fase estrutural induzida por ele. Os picos característicos dos compostos iniciais ($x = 0.0$ e $x = 1.0$) aparecem nos espectros até as concentrações intermediárias (de $x = 0.4$ à $x = 0.6$). Entre essas concentrações os espectros mostram comportamentos característicos: alguns picos desaparecem e alguns novos picos surgem, dentre esses picos estão os picos característicos dos compostos iniciais. Em todos os espectros os picos estão distribuídos em três principais regiões: $25\text{-}150\text{ cm}^{-1}$, $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ e $450\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Assim, por simplicidade, os espectros Raman serão estudados por partes, através da observação das três regiões, separadamente. Na região entre 25 and 150 cm^{-1} alguns picos desaparecem em função da concentração de gálio. Devido ao deslocamento dos picos mais intensos, os menos intensos ficam encobertos. Na segunda região alguns picos são interessantes: de $x = 0.0$ a $x = 0.3$ existe somente um pico centrado em 238 cm^{-1} mas, de $x = 0.4$ a $x = 0.5$ existem dois picos, um deles centrado em 228 cm^{-1} e o outro em 240 cm^{-1} e, a partir de $x = 0.6$ até $x = 0.8$ novamente observa-se somente um pico centrado em 232 cm^{-1} . Este pico não aparece em $x = 1.0$. Na região entre 335 e 425 cm^{-1} , existe um pico menos intenso centrado em 362 cm^{-1} , de $x = 0.0$ a $x = 0.3$; dois picos de $x = 0.4$ até $x = 0.6$, um centrado em 350 e o outro em 393 cm^{-1} e novamente somente um pico centrado em 353 cm^{-1} a partir de $x = 0.8$. Na terceira região existem dois picos bastante próximos para $x = 0.0$, um deles está centrado em 483 cm^{-1} e desaparece em $x = 0.3$. O outro pico está centrado em 493 cm^{-1} e desaparece em $x = 0.5$. De $x = 0.4$ a $x = 0.6$ surge um pico centrado em 505 cm^{-1} e, de $x = 0.4$ a $x = 1.0$, surge outro pico centrado em 516 cm^{-1} . Alguns desses picos não são os mesmos que os observados para os compostos iniciais.

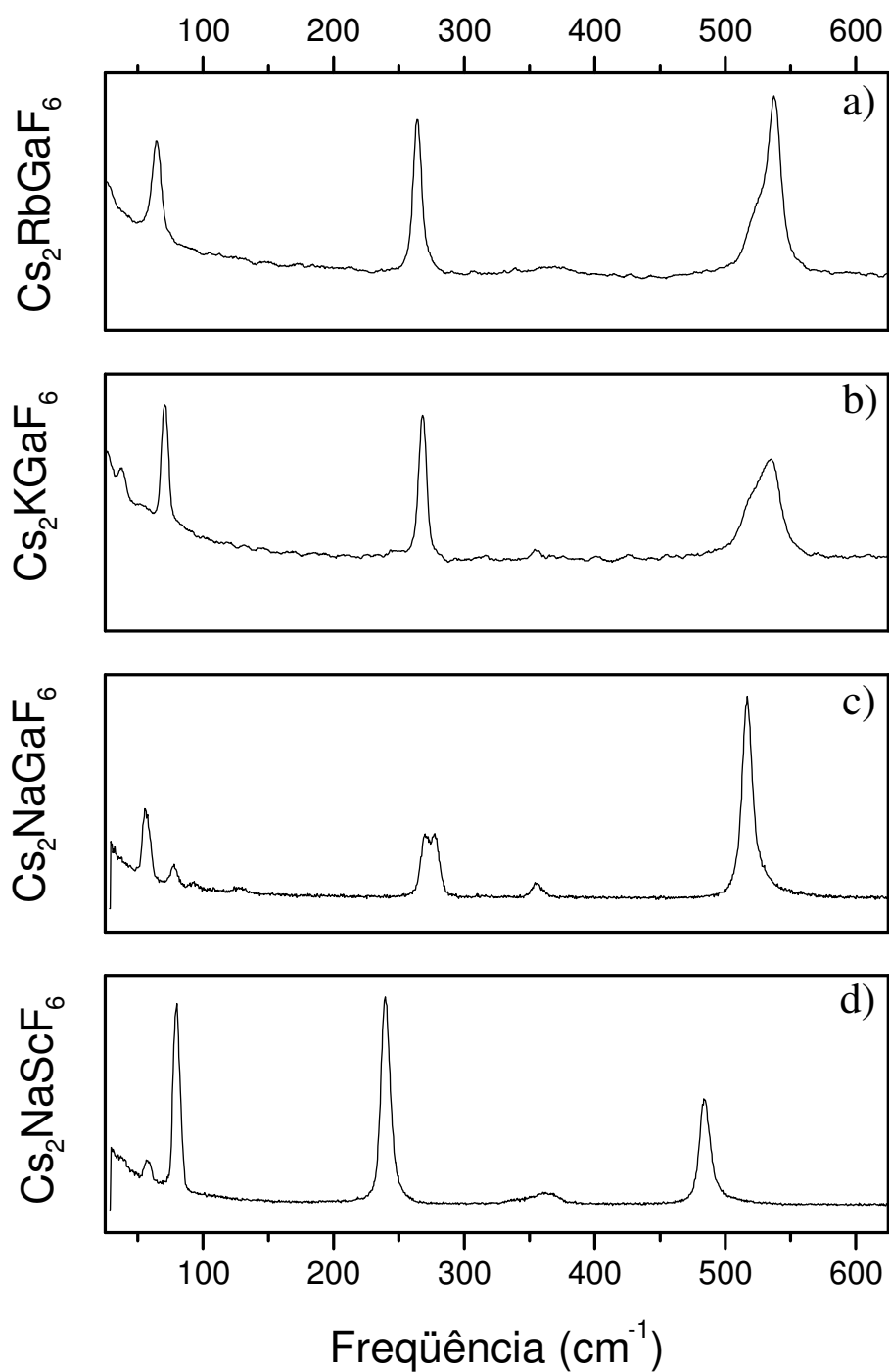


Figura 3.7: O espectro Raman para a) Cs₂RbGaF₆, b) Cs₂KGaF₆, c) Cs₂NaGaF₆ e d) Cs₂NaScF₆.

Sítio	Simetria	átomo	x	y	z	U(eq)	Ocupação
A	$8(c) \bar{4} 3m$	Cs	2500	2500	2500	31(1)	1
B	$4(b) m \bar{4} m$	Na	5000	5000	5000	29(2)	1
M	$4(b) m \bar{4} m$	Sc	0	0	0	26(1)	1
X	$24(e) 4m.m$	F	2302(7)	0	0	32(2)	1

Tabela 3.1: Coordenada atômica ($\times 10^4$), parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$), e sítio de ocupação para $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$ ($x = 0.0$).

Esse comportamento é fortemente dependente da simetria.

Considerando o raio iônico dos átomos envolvidos na fórmula química, $\text{Cs}_2\text{NaGa}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$, e a fração molar de Sc^{+3} e Ga^{+3} , é possível calcular o fator de tolerância t para qualquer um da série usando a fórmula de Goldschmidt ilustrada na seção 2. Para $\text{Cs}_2\text{NaGa}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$, t e x são linearmente relacionados por $t = 0.99 + 0.03x$. Portanto, para $0.00 < x < 0.33$ espera-se uma estrutura cúbica uma vez que t varia de 0.99 a 1.00. Para $0.33 < x < 1$ a estrutura trigonal é esperada. Aparentemente esta análise descreve satisfatoriamente a evolução observada (figura 3.8). Porém, nos materiais estudados é sabido que o íon substituído (Ga) provoca mudanças significativas nas distâncias internucleares entre primeiros vizinhos, levando à mudança da estrutura do material. O estudo da influência do cátion substituído nas propriedades estruturais vibracionais da solução sólida $\text{Cs}_2\text{NaGa}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$, com x variando de 0.0 à 1.0, usando a difração de raio-X (DRX), ajudará na análise dos espectros Raman.

Para confirmar estas observações analisaremos as tabelas obtidas a partir dos resultados de raio-X. Analisemos primeiramente as estruturas dos compostos com $x = 0.0$ e 0.2, as quais cristalizam no grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}m$ (tabelas 4.1 e 4.2). A estrutura para $x = 0.0$ já foi discutida na seção 3, possui os comprimentos das ligações de Sc-F e Na-F equivalentes. Para $x = 0.2$, visto que o Ga^{+3} (raio iônico = 0.76) substitui o Sc^{+3} (raio iônico = 0.885) no sítio M, o comprimento da ligação M-F, onde em M localizam-se ambos os cátions Sc^{+3} e Na^{+3} , é esperado diminuir (tabela 3.6). De fato, a ligação M-F diminui ligeiramente de $x = 0.0$ (2.041(6)Å) para $x = 0.2$ (2.2023(3)Å). As outras ligações Cs-F e Na-F, permanecem quase que equivalentes.

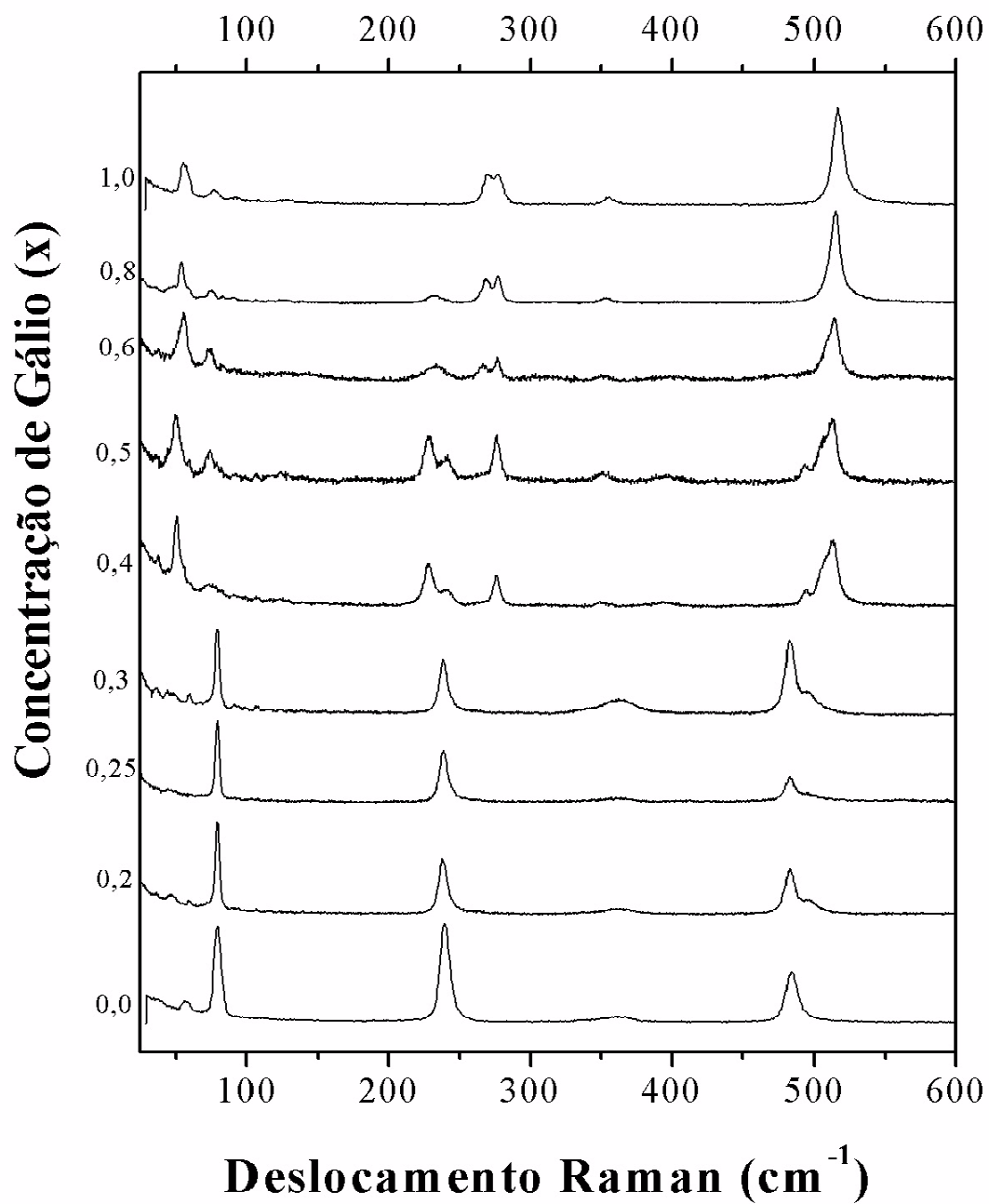


Figura 3.8: Evolução dos espectros Raman para várias concentrações de Ga no cristal $\text{Cs}_2\text{NaGa}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$.

Sítio	Simetria	átomo	x	y	z	U(eq)	Ocupação
A	$8(c) \bar{4} 3m$	Cs	2500	2500	2500	19(1)	1
B	$4(b) m \bar{4} m$	Na	5000	5000	5000	16(1)	1
M	$4(b) m \bar{4} m$	Sc	0	0	0	17(1)	0.8
M	$4(b) m \bar{4} m$	Ga	0	0	0	17(1)	0.2
X	$24(e) 4m.m$	F	2287(3)	0	0	21(1)	1

Tabela 3.2: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$), parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$), e sítio de ocupação para $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0.2}\text{Sc}_{0.8}\text{F}_6$ ($x = 0.2$).

Do lado hexagonal da série estudada, foi observado uma distribuição dos cátions Sc^{+3} e Ga^{+3} entre os sítios M1 e M2 para as composições $x = 0.5, 0.8$ e 1.0 (tabelas 3.3, 3.4 e 3.5). Como mostra a figura 3.9, a unidade $\text{M1F}(2)_6$ está dividindo o vértice do octaedro (cor verde), enquanto que a unidade $\text{M2F}(1)_6$ está faceada com o octaedro (cor vermelha). Por essa razão, a repulsão metal-metal é mais forte em M2 do que em M1. Deste modo, é razoável esperar que os cátion maiores ocupem preferencialmente o sítio M1. De fato, nossos dados mostraram que os cátions Sc^{+3} , que possuem raio iônico maior do que Ga^{+3} , têm uma forte preferência em ocupar o sítio M1 ao invés do M2. As unidades $\text{M1F}(2)_6$ e $\text{M2F}(1)_6$ apresentam a geometria octaédrica ligeiramente distorcida. Para ambas as unidades, os seis comprimentos da ligação Ga-F são equivalentes. Comparando os ângulos das ligação de cada unidade observa-se que para todas as fases trigonais ($x = 0.5; 0.8$ e 1.0) os octaedros $\text{M2F}(1)_6$ são levemente mais distorcido do que $\text{M1F}(2)_6$. Estas diferenças são devidas ao fato de que a unidade $\text{M1F}(2)_6$ compartilha o vértice do octaedro, enquanto que o $\text{M2F}(1)_6$ compartilha uma face do octaedro. Visto que os cátions Sc^{+3} preferem ocupar os sítios M1 na estrutura trigonal e o raio iônico de Sc^{+3} é maior do que o Ga^{+3} , um alongamento nas ligações $\text{M1F}(2)$ das composições ricas em Sc^{+3} é esperado. Foi observado que ambos os comprimentos das ligações $\text{M1-F}(2)$ e $\text{M2F}(1)$ aumentam com o aumento no conteúdo de Sc^{+3} no lado trigonal da série composicional, ou seja, da amostra 1.0 para a 0.5. De qualquer modo, o aumento nas ligações $\text{M1-F}(2)$ é maior do que na $\text{M2-F}(1)$. Para $x = 0.5$ observa-se uma maior diferença na distância M-F: $\text{M1-F}(2)$ é $2.006(4)\text{Å}$ e $\text{M1-F}(2)$ é $1.915(3)\text{Å}$ (tabela 3.6).

A distorção do octaedro NaF_6 é muito forte e é independente da composição. Na figura

Sítio	Simetria	átomo	x	y	z	U(eq)	Ocupação
A ₁	$6(a) \bar{3} m$	Cs(1)	0	0	1289(1)	21(1)	1
A ₂	$6(a) \bar{3} m$	Cs(2)	0	0	2797(1)	24(1)	1
B	$6(b) \bar{3} m$	Na	0	0	4035(1)	19(1)	1
M ₁	$6(a) \bar{3} m$	Ga(1)	0	0	0	16(1)	0.20(1)
M ₁	$6(a) \bar{3} m$	Sc(1)	0	0	0	16(1)	0.80(1)
M ₂	$6(b) \bar{3} m$	Ga(2)	0	0	5000	13(1)	0.80(1)
M ₂	$6(b) \bar{3} m$	Sc(2)	0	0	5000	13(1)	0.20(1)
X ₁	$18(h) .m$	F(1)	1402(3)	-1402(3)	4627(1)	22(1)	1
X ₂	$18(h) .m$	F(2)	1824(3)	-1824(3)	6296(1)	27(1)	1

Tabela 3.3: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$), parâmetro de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), e sítios de ocupação para $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{F}_6$ ($x = 0.5$).

Sítio	Simetria	átomo	x	y	z	U(eq)	Ocupação
A ₁	$6(a) \bar{3} m$	Cs(1)	0	0	1283(1)	23(1)	1
A ₂	$6(a) \bar{3} m$	Cs(2)	0	0	2805(1)	26(1)	1
B	$6(b) \bar{3} m$	Na	0	0	4028(1)	23(1)	1
M ₁	$6(a) \bar{3} m$	Ga(1)	0	0	0	15(1)	0.676(8)
M ₁	$6(a) \bar{3} m$	Sc(1)	0	0	0	15(1)	0.324(8)
M ₂	$6(b) \bar{3} m$	Ga(2)	0	0	5000	16(1)	0.924(8)
M ₂	$6(b) \bar{3} m$	Sc(2)	0	0	5000	16(1)	0.076(8)
X ₁	$18(h) .m$	F(1)	1398(2)	-1398(2)	4625(1)	24(1)	1
X ₂	$18(h) .m$	F(2)	1868(2)	-1868(2)	6304(1)	28(1)	1

Tabela 3.4: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$), parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), e sítio de ocupação para $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{F}_6$ ($x = 0.8$).

Sítio	Simetria	átomo	x	y	z	U(eq)	Ocupação
A ₁	$6(a) \bar{3} m$	Cs(1)	0	0	1280(1)	22(1)	1
A ₂	$6(a) \bar{3} m$	Cs(2)	0	0	2808(1)	24(1)	1
B	$6(b) \bar{3} m$	Na	0	0	4022(1)	20(1)	1
M ₁	$3(a) \bar{3} m$	Ga(1)	0	0	0	15(1)	1
M ₂	$3(b) \bar{3} m$	Ga(2)	0	0	5000	17(1)	1
X ₁	$18(h) .m$	F(1)	1404(3)	-1404(3)	4622(1)	24(1)	1
X ₂	$18(h) .m$	F(2)	1884(3)	-1884(3)	6311(1)	25(1)	1

Tabela 3.5: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$), parâmetros de deslocamento isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), e sítios de ocupação para $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ ($x = 1.0$).

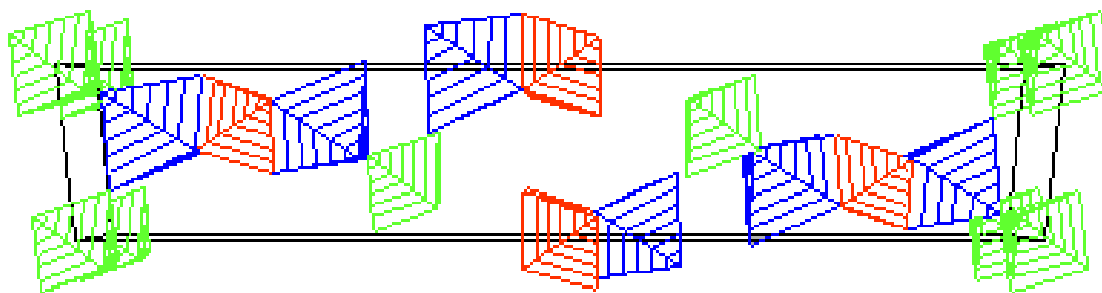


Figura 3.9: Estrutura da Elpasolite em R-3m, mostrando os sítios octaédricos ao longo do eixo c. A cor verde representa o octaedro $M1F(2)_6$, a cor vermelha o octaedro $M2F(1)_6$ e a cor azul o octaedro BF_6 .

	x = 0.0	x = 0.20	x = 0.50	x = 0.80	x = 1.0
Cs—F	3.1398(5)	3.1332(2)			
Cs(1)—F(1) ^{*cima}			3.129(4)	3.119(2)	3.120(3)
Cs(1)—F(1) ^{equatorial}			3.1692(3)	3.1443(3)	3.1415(4)
Cs(1)—F(2) ^{baixo}			3.269(4)	3.217(3)	3.211(3)
Cs(2)—F(1) ^{baixo}			3.142(3)	3.129(3)	3.119(3)
Cs(2)—F(2) ^{cima}			3.429(4)	3.380(3)	3.360(3)
Cs(2)—F(2) ^{equatorial}			3.2011(6)	3.1785(5)	3.1790(6)
Na—F	2.392(6)	2.400(3)			
Na—F(1)			2.377(5)	2.364(4)	2.371(4)
Na—F(2)			2.239(4)	2.263(3)	2.278(4)
M—F	2.041(6)	2.023(3)			
M(1)—F(2)			2.006(4)	1.933(3)	1.905(3)
M(2)—F(1)			1.915(3)	1.896(3)	1.904(3)
M—Na	4.4332(4)	4.4235(5)			
M(1)—Na			4.235(4)	4.186(3)	4.172(4)
M(2)—Na			2.966(4)	2.954(3)	2.963(4)
F(2)—M(1)—F(2)			89.16(15)	89.2(1)	88.9(1)
F(2)—M(1)—F(2)			90.84(15)	90.8(1)	91.1(1)
F(1)—M(2)—F(1)			87.75(15)	87.6(1)	87.6(2)
F(1)—M(2)—F(1)			92.25(15)	92.4(1)	92.4(2)
F(1)—Na—F(1)			67.9(2)	67.5(1)	67.6(2)
F(2)—Na—F(2)			101.0(1)	101.6(1)	101.8(2)
F(1)—Na—F(2)			93.5(1)	93.2(1)	93.0(1)

Tabela 3.6: Parâmetros geométricos ($\text{\AA}^2, ^\circ$) da série $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{F}_6$. * ver figura 2.2 ,seção 2.

3.9 pode-se ver que os cátions Na são deslocados, ao longo do eixo c , acima e abaixo do sítio M2. Estes deslocamentos ocorrem de modo a minimizar a repulsão do octaedro do vértice no trio Na-M1-Na. Isto tem uma contribuição direta no desvio de 90° nos ângulos das ligações F-Na-F. Eles variam aproximadamente de 67° a 102° . Pelas mesmas razões, o comprimento das ligações Na-F(1) é aproximadamente 0.1 \AA^2 maior do que Na-F(2), o que é novamente independente da composição. Outra diferença na relação aos íons de Cs da fase cúbica é o número de comprimentos de ligação Cs-F independentes, o que totaliza três para a fase trigonal (tabela 3.6).

A análise das tabelas de raio-X mostraram vários detalhes até agora pouco discutidos. Para as elpasolitas de solução sólida estudadas (tabelas 4.2, 3.3 e 3.4), uma observação mais detalhada mostra que parece ocorrer uma transição de fase entre as concentrações com $x = 0.2$ e 0.5 . Porém essa transição não altera a qualidade cristalina do cristal. Nos espectros Raman da solução sólida $\text{Cs}_2\text{NaGa}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$ com $x = 0.5, 0.8$ e 1.0 , ocorreram distorções nos octaedros, um aumento no comprimento das ligações, assim como uma mudança nos ângulos em alguns octaedros. Essas variações aumentaram com o aumento da desordem substitucional, ou seja, é maior em $x = 0.5$ do que em $x = 1.0$. Isto pode explicar a ativação dos modos, estreitos e intensos, nas concentrações intermediárias nos espectros Raman. A ativação (ou extinção) desses modos está relacionado ao alto grau de desordens químicas e substitucionais inerentes às concentrações intermediárias e à mudança de simetria, diretamente conectada ao fator de tolerância de Goldschmidt.

Para os espectros Raman da solução sólida, agora com $x = 0.0$ e 0.2 , apenas os comprimentos das ligações foram ligeiramente alterados. Isso explica o deslocamento dos picos no espectro com $x = 0.2$. A região $450\text{-}600\text{cm}^{-1}$ para a amostra com $x = 0.0$, em especial, deve ser estudada mais detalhadamente. Como foi observado na seção 3, as medidas de EDX mostraram que a amostra de $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$ possui $0,4\%$ de Fe. Segundo Bordallo e outros,[24] a incorporação de íons de metal de transição nos sítios M da elpasolita trigonal resultam na formação de centros locais $[\text{MeF}_6]^{-3}$ (onde Me é o metal de transição) que acoplam a rede hospedeira por interações elétron-fônon. Entretanto, por ser uma quantidade pequena, para evidenciar a observação do acoplamento é sugerido que as medidas Raman sejam realizadas

a 10 K. Os espectros Raman com medidas realizadas a 10 K são mostrados nas próximas figuras.

A figura 3.10 mostra os espectros da elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$ a temperatura ambiente (a) e a 10K (b). Observe que, a baixa temperatura, o espectro Raman é mais resolvido e mostra que na realidade ambos os picos em torno de 360 cm^{-1} e 490 cm^{-1} apresentam bandas ao lado com 355 cm^{-1} e 492 cm^{-1} , respectivamente (figura 3.10 (b)). Já a figura 3.11 mostra os espectros do final do outro lado da série, $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$, a temperatura ambiente (a) e a 10K (b). Observa-se que a temperatura ambiente é difícil identificar todos os picos, o espectro Raman a 10K evidencia melhor os 16 picos da amostra.

Como as amostras dos compostos iniciais mostraram maior clareza dos picos nos espectros Raman realizamos medidas em todas as amostras da solução sólida (figura 3.12) à temperatura de 10K. A figura 3.12 mostra a evolução do espectro Raman em função da concentração da amostra. Embora os resultados do DRX não indiquem mudanças na simetria da rede total, o espectro Raman mostra claramente a presença de novos picos. Isto pode ser explicado se for considerado que o espectro vibracional da solução sólida é fortemente dependente da espécie da substituição atômica, envolvendo átomos com diferentes massas e características químicas. No caso onde as ligações químicas são predominantemente covalentes, o átomo substitucional forma uma sub-rede que pode vibrar com frequência diferente da rede hospedeira, o chamado comportamento a dois modos. Por outro lado, se as ligações químicas são predominantemente iônicas, todos os átomos são forçados a vibrar na mesma frequência, neste caso tem-se comportamento a um modo, isso se o sítio de simetria não mudar. No caso da solução sólida em questão, todas as ligações são fortemente iônicas, assim é esperado afinidade com comportamento a um modo para deslocamentos em frequência. Porém, nesses materiais também ocorre mudança de simetria o que provocou uma mudança no número dos modos devido a transição de fase estrutural. Como resultado observam-se deslocamentos de picos (picos característicos dos compostos iniciais), assim como o surgimento de novos picos devido à mudança de simetria local.

A análise de uma amostras em particular, com $x = 0.2$, a 10K(figura 3.13) mostra bem esse comportamento. Embora as medidas de DRX não indiquem mudança na transição de

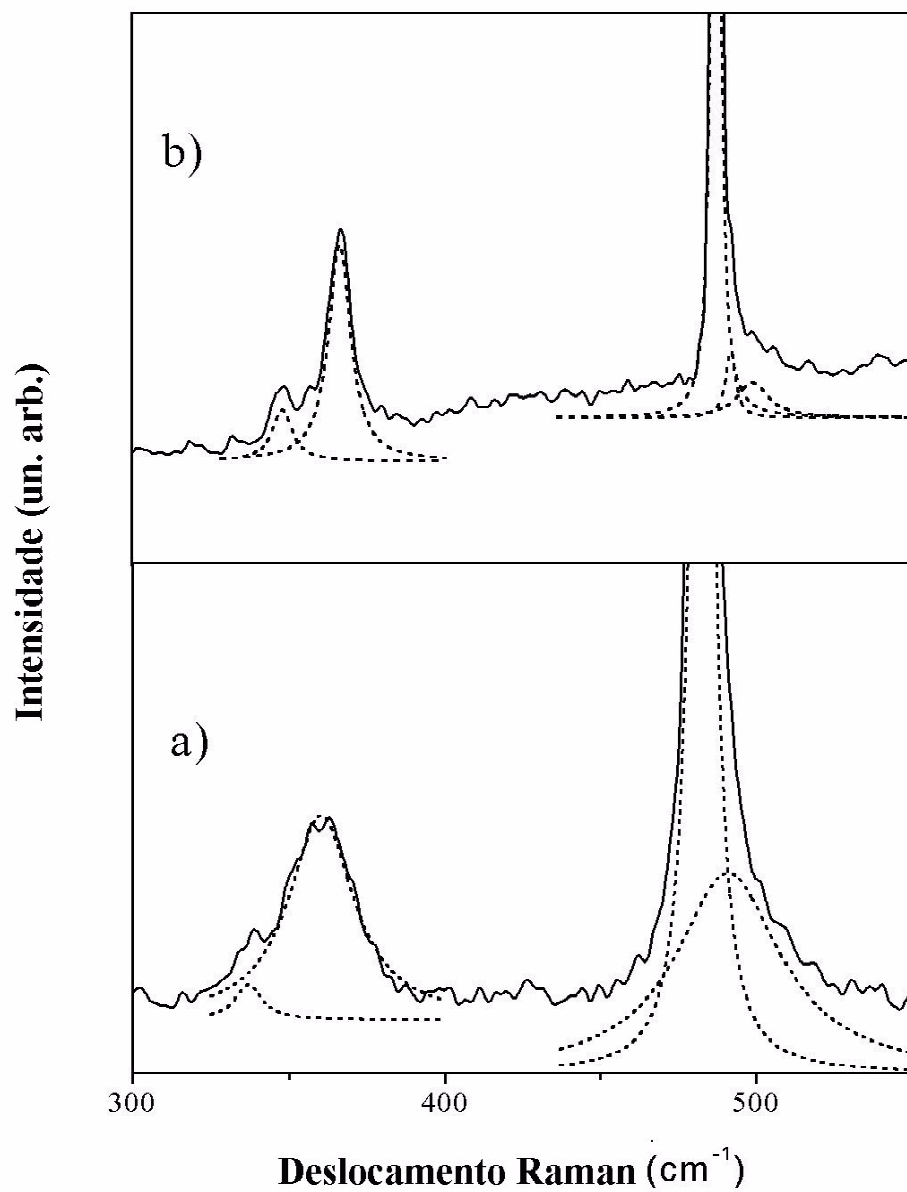


Figura 3.10: Comparação dos espectros de $\text{Cs}_2\text{NaScF}_6$ para temperaturas a) 300K e b) 10K. As linhas contínuas representam ajustes dos dados experimentais.

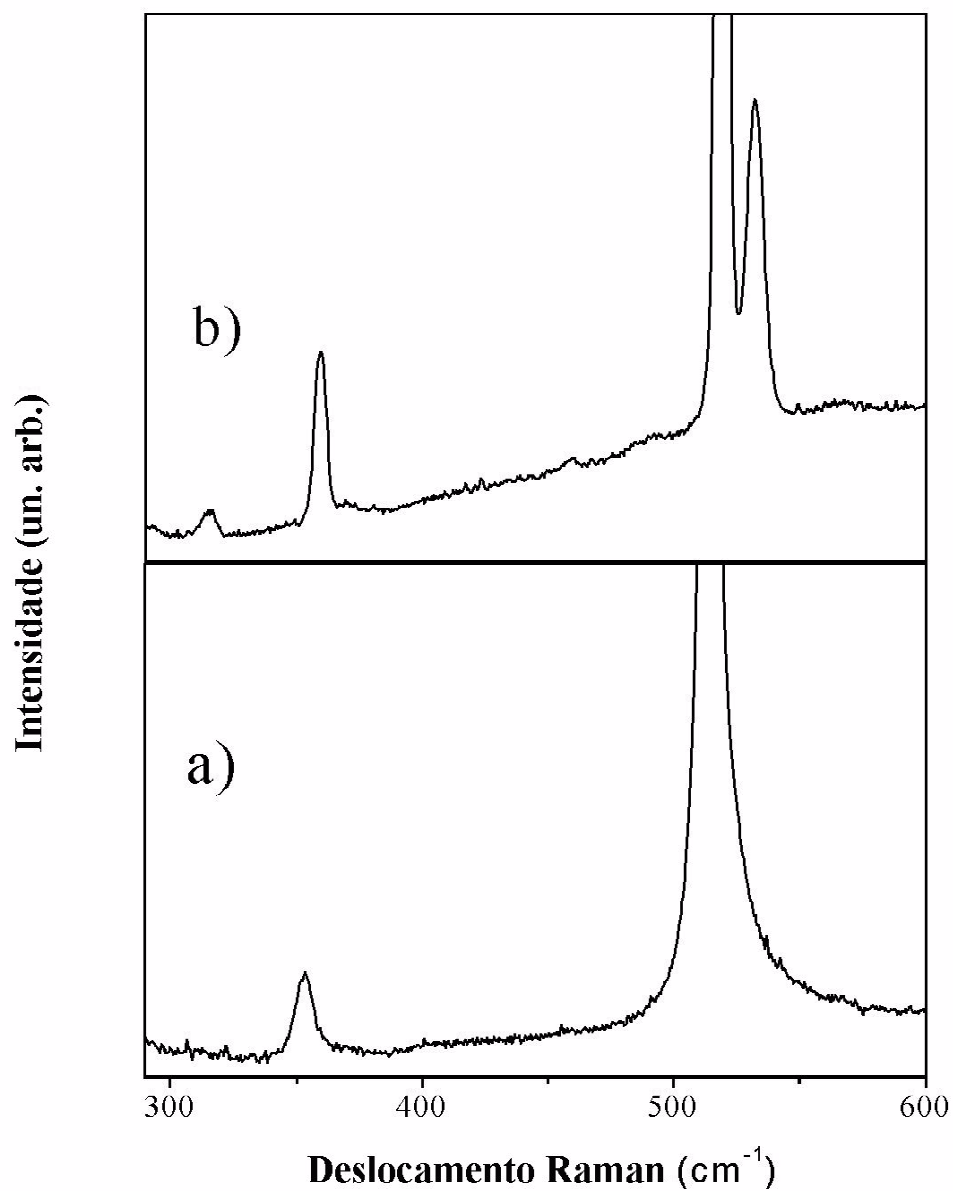


Figura 3.11: Comparação dos espectros Raman de $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ para diferentes temperaturas a) 300K e b) 10K.

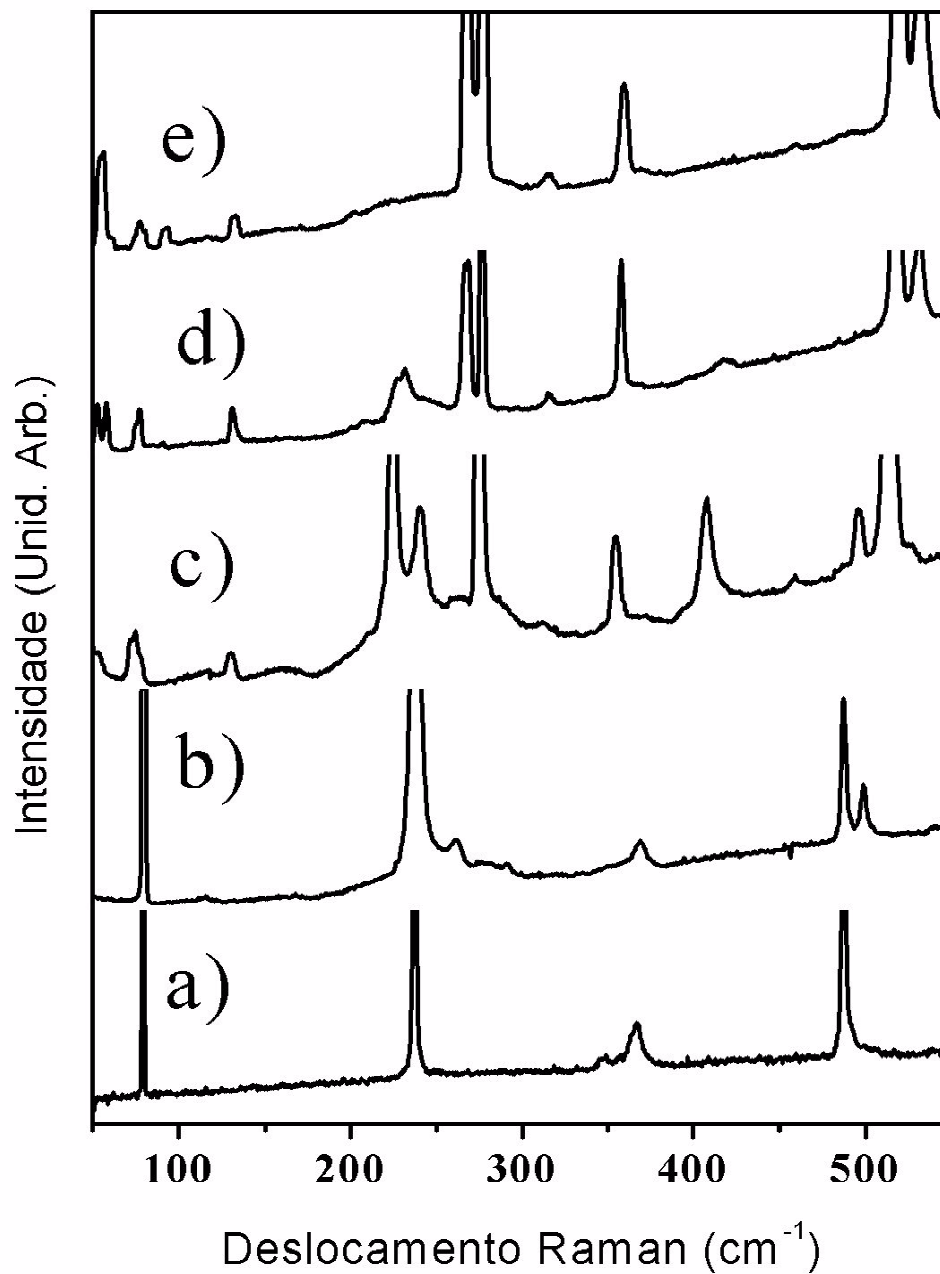


Figura 3.12: Evolução dos espectros Raman de $\text{Cs}_2\text{NaGa}_x\text{Sc}_{1-x}\text{F}_6$ à temperatura de 10K: a) $x = 0.0$, b) $x = 0.2$, c) $x = 0.5$, d) $x = 0.8$ e e) $x = 1.0$.

fase estrutural para a amostra com esta concentração de Ga, as distorções nos octaedros e as mudanças no comprimento das ligações de Ga-F e Sc-F mudam localmente a rede e essas mudanças são as responsáveis pelas mudanças no espectro de fônons mostrado na figura 3.13. Nas concentrações intermediárias (figura 3.12), ou seja, para $x = 0.4, 0.5, 0.6$ e 0.8 , os espectros Raman mostram praticamente todos os modos da fase trigonal, com deslocamento nas frequências devido a substituição catiônica, corroborando comportamento a um modo. Porém, os picos extras nos espectros Raman são atribuídos a mudanças na simetria local.

Em todos os espectros Raman com temperatura 10K observa-se dois picos na região 450-600 cm^{-1} . De acordo com Bordallo[24], o pico de maior frequência é devido a incorporação de íons de metal de transição à rede. Porém, a realização de medidas preliminares com pressão mostrou desdobramento de picos nesta região questionando essa afirmação. O detalhamento de estudo será realizado posteriormente.

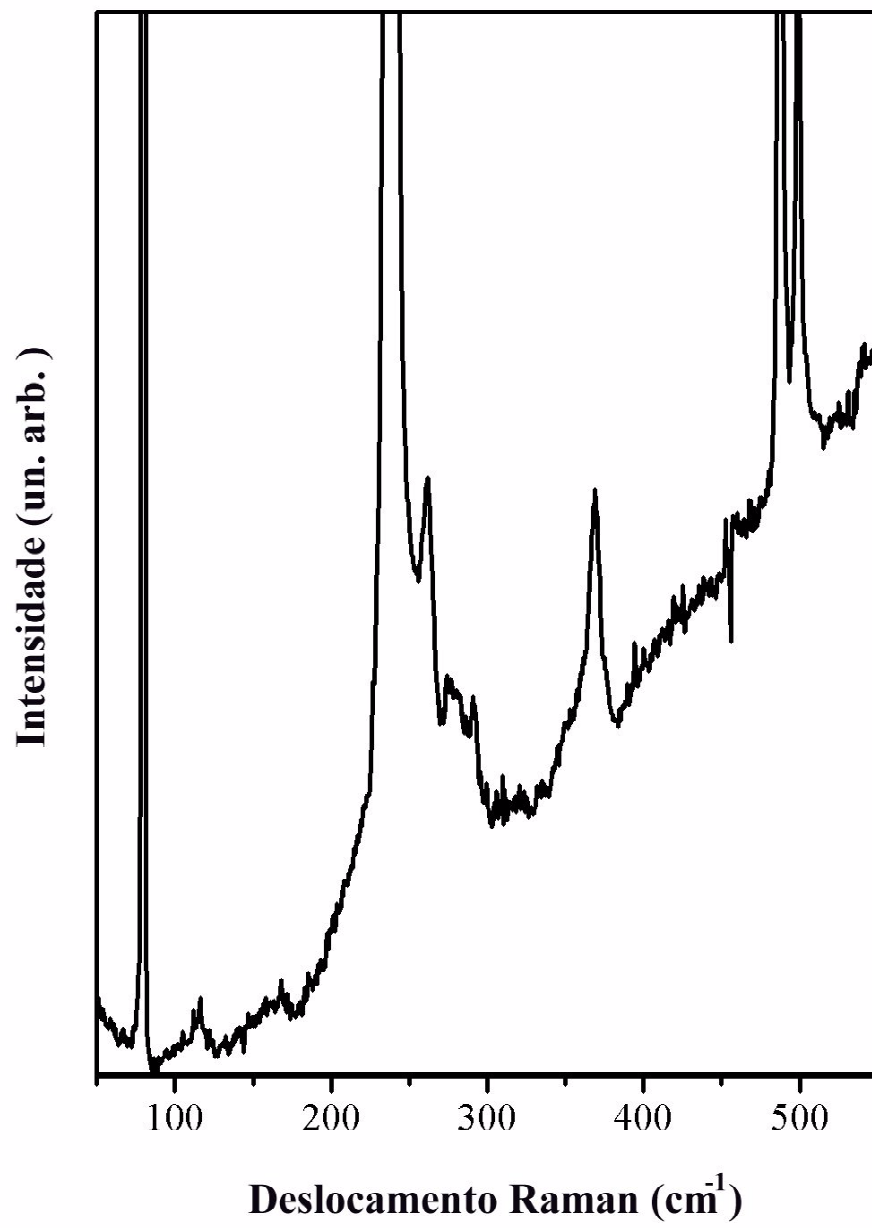


Figura 3.13: Espectro Raman do $\text{Cs}_2\text{NaGa}_{0.2}\text{Sc}_{0.8}\text{F}_6$ à temperatura de 10K.

3.5 Conclusão do Capítulo

As medidas de espalhamento Raman juntamente com a difração de raio-X (DRX) permitiram caracterizar em detalhes a transição de fase estrutural da série da solução sólida $\text{Cs}_2\text{NaSc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{F}_6$ para toda a faixa de concentração de Ga. Para $x = 0.0$, os dados de DRX confirmam uma simetria cúbica $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, enquanto que para $x = 1.0$ os resultados indicaram simetria $\text{R}\bar{3}\text{m}$, de acordo com os resultados Raman, de onde foram identificados 16 modos Raman ativos. A evolução dos espectros de vibração com a substituição catiônica mostra um comportamento misto devido a mudanças simultâneas na simetria local, transição de fase estrutural e comportamento a um modo. Estes três efeitos simultâneos são somente observados no espalhamento Raman por ser esta uma técnica investigativa de curto alcance, ao contrário do DRX, uma técnica investigativa de longo alcance. Além disso, os resultados mostram que desde baixas concentrações de Ga, $x = 0.2$, o espectro Raman começa a adquirir características do membro final da série, $x = 1.0$, embora os resultados de DRX indiquem ainda simetria da rede cúbica. A presença destes modos Raman para baixas concentrações de Ga foi atribuída a mudanças na simetria local. Outro detalhe importante é que na fase trigonal observou-se, por DRX, a preferência do Sc por um dos dois sítios cristalinos ocupados pelo Ga, evidenciando deste modo um ordenamento dos cátions. Esse ordenamento é observado no espectro Raman pelo fato da largura a meia altura dos picos Raman não alargarem muito nas concentrações intermediárias, mantendo-se estreitos mesmo nas amostras sob grande efeito de desordem. Estas mudanças locais, denunciadas pelo espalhamento Raman, devido à substituição de cátions nas elpasolitas, são muito importantes do ponto de vista das aplicações pois influenciam diretamente o campo cristalino, que determina os níveis de energia eletrônicos dos dopantes para a aplicação na fabricação de lasers de estado sólido.

Capítulo 4

Desordem de curto alcance em cerâmicas de titanato de chumbo

Neste capítulo estudaremos amostras de cerâmicas de titanato de chumbo modificadas por cálcio, Samário e Érbio. Iniciaremos apresentando alguns conceitos básicos com uma introdução histórica, a definição de ferroelétricos, a definição de cerâmica, a estrutura das cerâmicas estudadas e a evolução do “soft mode”. Na seqüência estudaremos, separadamente, os resultados das amostras da solução sólida e das amostras de titanato de chumbo dopadas.

4.1 Introdução Histórica

O fenômeno de piroeletricidade, ou a capacidade que alguns materiais possuem de produzir um momento de dipolo espontâneo com variações na temperatura, tem sido estudado desde muito tempo por causa da habilidade desses materiais de atrair objetos quando aquecidos. Nos séculos dezoito e dezenove muitos experimentos tentaram caracterizar o efeito piezoelétrico observado em muitos materiais diferentes. Estes estudos eventualmente levaram à descoberta da piezoeletricidade, definida por J. Curie e P. Curie, em 1880, como a produção de polarização elétrica pela aplicação de um estresse em alguns materiais[28].

No início não se relacionava materiais piroelétricos com ferroeletricidade (no sentido de possuírem uma reorientação do momento de dipolo elétrico). Em 1920, Valasek descobriu que a polarização do sal de Rochelle (sal de potássio e sódio) podia ser revertida

pela aplicação de um campo elétrico externo. Ele demonstrou, por experimentos, que a ferroeletricidade mostrava ser uma propriedade muito similar à natureza das propriedades ferromagnéticas do ferro, com uma histerese na curva campo versus polarização, a temperatura de Curie T_c e respostas dielétrica e piroelétrica grandes dentro ou próximo à região ferroelétrica. Porém, o termo “ponto de Curie” foi usado por Valasek para descrever o início da ordenação polar no sal de Rochelle. O fenômeno dielétrico associado com a anomalia foi denominado, neste período, a eletricidade de Seignette (o sal foi primeiramente preparado por Seignette por volta de 1655 em La Rochelle, França) e o termo ferroeletricidade não foi comumente usado até meados de 1940[28]-[29].

Em meados de 1943 Ogawa no Japão, Wainer e Solomon nos Estados Unidos e Wul e Goldman na Rússia descobriram independentemente propriedades dielétricas anormais do BaTiO_3 e posteriormente von Hippel e Wul e Goldman confirmaram que o BaTiO_3 é ferroelétrico. Podemos dizer que o número de ferroelétricos tem aumentado constantemente nos últimos cinquenta anos. Acompanhando o aumento do número dos ferroelétricos estão as técnicas de pesquisa e o desenvolvimento de pesquisas sobre teorias fenomenológicas, mais precisamente, relacionadas com a física do Estado Sólido[30].

4.2 Cerâmicas Ferroelétricas

4.2.1 Definição de Ferroeletricidade

Dependendo da geometria, os cristais são comumente classificados em sete sistemas: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, hexagonal e cúbico. Estes sistemas são subdivididos em grupos pontuais (classes de cristais) de acordo com sua simetria com respeito a um ponto. Existem 32 classes de cristais e 11 deles possuem centro de simetria. Das 21 classes de cristais restantes, que não possuem centro de simetria, todas exceto uma exibem polaridade elétrica quando sujeita a uma tensão. Este efeito é linear, com estímulos contrários resultando numa resposta contrária, e é chamado de efeito piezoelétrico. Das 20 classes de cristais piezoelétricos 10 são caracterizadas pelo fato de terem um único eixo polar. Cristais pertencentes a esta classe de dipolo são chamados polares porque possuem uma

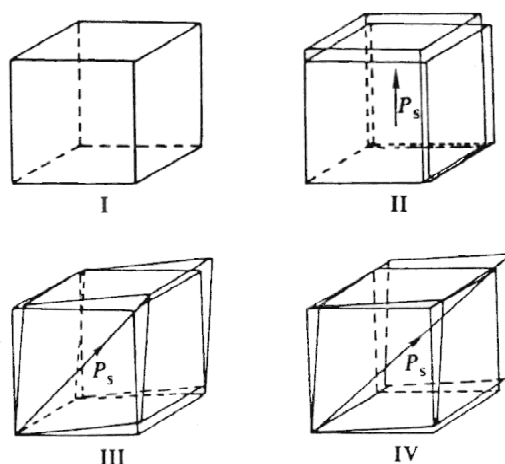


Figura 4.1: Cella pseudo cúbica das fases: I) cúbica, II) tetragonal, III) ortorrômbica e IV) romboédrica. A seta mostra a direção da polarização espontânea

polarização espontânea ou momento elétrico por unidade de volume (figura 4.1). Contudo a polarização espontânea é geralmente dependente da temperatura e sua existência pode ser detectada observando o fluxo de carga para e na superfície com mudanças de temperatura. Este é o efeito piroelétrico e as 10 classes polares são muitas vezes referenciadas como classes piroelétricas.

Um cristal é dito ser ferroelétrico quando tem dois ou mais estados orientacionais, na ausência de campo elétrico, e pode mudar para um ou outro estado pela aplicação de um campo elétrico. O caráter ferroelétrico não pode ser determinado somente por um arranjo cristalográfico, mas a perfeição de um cristal, a condutividade elétrica e a temperatura e pressão também são fatores que afetam a reversibilidade da polarização.

Uma fase simétrica compatível com a estrutura ferroelétrica (isto é, em termos da qual a fase ferroelétrica pode ser descrita por pequenas perturbações estruturais) é chamada fase protótipo. Como resultado de um pequeno deslocamento estrutural de um protótipo, um ferroelétrico típico frequentemente possui uma polarização espontânea que, diminui com o aumento da temperatura no ponto de Curie. O ponto de Curie é a temperatura na qual é

transformada a forma ferroelétrica em uma forma paraelétrica. Uma transição ferroelétrica normalmente está associada com a instabilidade de um modo “mole” (mode de baixa frequência também chamado “soft mode”) no movimento da rede, no centro da zona de Brillouin[28, 29, 30, 31].

Apesar de referenciar os materiais de monocristais, o uso de materiais policristalinos ou cerâmicas é de particular importância no contexto dos ferroelétricos. Isto ocorre pela facilidade de preparar uma grande quantidade de composições e possibilitar o ajuste de suas propriedades para diferentes aplicações.

4.2.2 Definição de cerâmica

Define-se cerâmicas como compostos sólidos inorgânicos não-metálicos, processados ou consolidados em altas temperaturas[32]. As cerâmicas podem ser divididas em duas categorias: convencionais e avançadas.

As cerâmicas convencionais são produzidas por simples calcinação de suas matérias primas, processadas convencionalmente e têm sido utilizadas há milhares de anos em aplicações não-tecnológicas, como exemplo: telhas, tijolos, louças, etc.

Cerâmicas avançadas são relativamente recentes (fins do século XIX e começo do XX) e diferem das convencionais pela sua preparação especial, que lhes confere um alto valor agregado. São chamadas de cerâmicas avançadas aquelas constituídas de pós de alta pureza, obtidos e/ou conformados sob condições especiais e que possuem propriedades únicas ou notáveis. Os materiais mais utilizados em sua fabricação são os óxidos, os carbetos e os nitretos.

4.2.3 A estrutura das cerâmicas

Entre muitos óxidos ferroelétricos, a estrutura perovskita constitui um dos mais importantes protótipos na química do estado sólido, para ambos os pontos de vista: fundamental e aplicações tecnológicas. A estrutura perovskita, nome inicialmente usado para referenciar o mineral CaTiO_3 , corresponde a fórmula geral ABO_3 ($A =$ íons mono ou divalente e $B =$

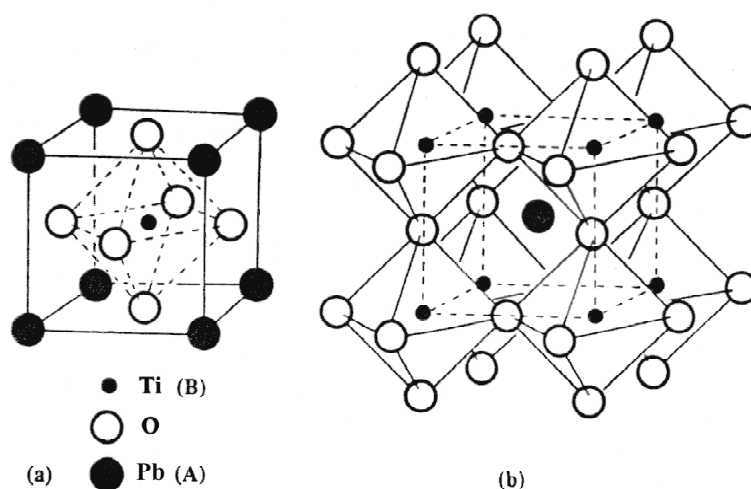


Figura 4.2: A figura mostra (a) uma cela unitária cúbica de ABO_3 , estrutura tipo perovskita (b) uma rede tridimensional do octaedro BO_6

íons tri ou hexavalentes) e pode ser descrita como uma cela unitária cúbica simples com um cátion grande (A) nas arestas, um cátion menor (B) no centro e oxigênio (O) nos centros das faces (figura 4.2). O titanato de chumbo, $PbTiO_3$ (PT), é um importante membro da família dos materiais com estrutura perovskita que exhibe várias propriedades úteis tais como: propriedades dielétricas, piezoelétricas e eletromecânicas. As cerâmicas de PT são muito úteis em aplicações de alta temperatura e alta frequência.

A transição de fase da cerâmica de PT ocorre em 490°C . Acima desta temperatura, definida como o ponto de Curie, a estrutura do cristal é cúbica e abaixo dela a fase cúbica muda para a fase tetragonal. Devido a esta mudança de fase, uma mudança nas dimensões da cela é também produzida e conseqüentemente, uma forte tensão interna pode ser induzida. Esta tensão provoca nas cerâmicas de PT fragilidade quando resfriadas a partir da temperatura de Curie[33]. As cerâmicas de PT puro também possuem baixa resistividade ($10^7 - 10^8 \Omega\text{cm}$) que é devido as vacâncias causadas pela perda de chumbo durante a sinterização[34]. Como resultado do aumento de c/a , campos mais altos e temperaturas maiores são necessários para a orientação dipolar, condições que as cerâmicas de PT não

podem suportar devido a baixa resistividade.

Cerâmicas de PT densas e sólidas têm sido preparadas com a adição de dopantes adequados ou combinados com outros compostos em forma de solução sólida[35]. Pela modificação das cerâmicas de PT com íons isovalentes (Ca^{+2} , Ba^{+2} , Cd^{+2} , etc) ou íons não isovalentes (Sm^{+3} , Er^{+3} , Gd^{+3} , Y^{+3} , ect.) nos sítios dos íons de Pb^{+2} , a anisotropia da rede é reduzida[34] resultando em amostras mais densas e sólidas com grande resistência mecânica. Chu e Chen[36] observaram redução de temperatura na síntese pela adição do dopante Samário na perovskita, modificando a cerâmica sem afetar as propriedades dielétricas e outras anisotrópicas. Redução na temperatura da síntese ajuda na redução da perda de chumbo durante a síntese. Deb[37] relatou constante dielétrica alta, constante piroelétrica alta e características térmicas e mecânicas favoráveis nas cerâmicas de PT modificadas com Sm. Dopantes reduzem a temperatura de Curie das cerâmicas de PT que são altas para cerâmicas de PT puro (490 °C).

Como já foi mencionado no capítulo 2, as mudanças das propriedades elétricas e estruturais que ocorrem na transição de fase influenciam de maneira drástica o espectro vibracional do sólido, tornando a espectroscopia Raman uma técnica bastante sensível para o estudo desses materiais[14]. Quando a estrutura apresentada é tetragonal 12 picos Raman são ativados porém, se a estrutura for cúbica nenhum pico será ativado. Outras estruturas possuem outras simetrias e a ativação Raman desses picos depende da simetria desses materiais.

4.2.4 Evolução do “modo mole” (“Soft mode”)

As vibrações de rede que envolvem um dipolo elétrico flutuante possuem propriedades completamente diferentes de vibrações não polares. Em geral elas acoplam-se diretamente via momento de dipolo com o campo de radiação no cristal para formar modos mistos fóton-fônon que têm uma relação de dispersão característica. Estes modos têm frequência que, em geral, apresentam dependência sobre o vetor de onda e sobre sua polarização e podem ser prontamente explorados por absorção direta da radiação infravermelha ou por espalhamento inelástico da luz. O “soft mode” é somente um modo polar que amolece ativando uma transição de fase ferroelétrica e que apresenta uma frequência complexa indo

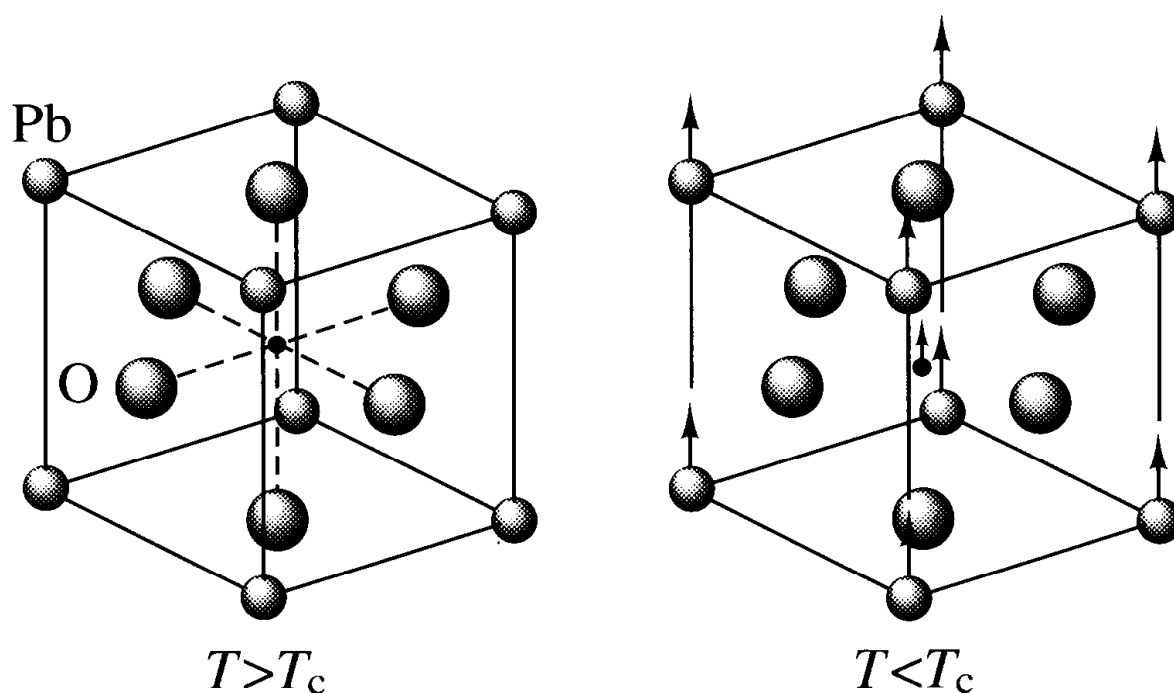


Figura 4.3: Estrutura cristalina do PbTiO_3 na fase cúbica de alta temperatura e na fase tetragonal de baixa temperatura, com os deslocamentos indicados.

a zero para algum vetor de onda específico q_0 numa transição de 2º ordem. O acoplamento direto desses modos com a radiação eletromagnética incidente fornece uma ferramenta muito útil para o estudo de seu comportamento térmico.

A teoria do “soft mode” foi originalmente desenvolvida para explicar as origens e mecanismos das transições ferroelétricas [38]. Uma transição ferroelétrica envolve a perda de um centro de simetria na cela unitária, o que dá origem a um momento de dipolo líquido. Os movimentos atômicos associados com o “soft mode” correspondem aos deslocamentos que acompanham a transição de fase ferroelétrica, como mostrado na figura 4.3.

Quando o sistema não for estável com essa estrutura e existir uma outra estrutura, de menor simetria e menor energia, estável, ocorrerá uma transição de fase. A estrutura de menor energia pode ser vista como uma pequena modificação da estrutura de mais alta simetria. Esta modificação é causada por uma distorção correspondente ao modo com frequência imaginária. Aquecendo-se o sistema, a contribuição anarmônica crescerá até que

a frequência do “soft mode”, \widetilde{w}_0^2 , torne-se nula e então positiva. A partir desse ponto a estrutura é estável de modo que ele define a transição de fase da fase de mais baixa simetria para a estrutura de alta simetria. Assim, a temperatura de transição é dada por:

$$T_c = -\frac{w_0^2}{\alpha} \quad (4.1)$$

onde α é uma constante de ajuste.

Uma outra forma de pensar nesse modo é que, na fase de alta simetria, sua frequência é nula e ela aumenta de valor ao se diminuir a temperatura. Nesta fase de alta simetria, o cristal é instável contra o correspondente modo e sofre uma transição para uma fase de menor simetria. Este modo é chamado de “soft mode”, pois sua frequência é baixa e o cristal é mole contra o deslocamento atômico correspondente. Existe também um “soft mode” para a fase de baixa simetria, o qual aumenta com a diminuição da temperatura, que é associado com uma instabilidade em altas temperaturas [39].

Um exemplo de uma transição de fase ferroelétrica com “soft mode” é o PbTiO_3 , que sofre transição de uma estrutura cúbica para uma estrutura tetragonal ferroelétrica em $T = 763 \text{ K}$ [40]. A distorção associada com a transição é mostrada na figura 4.3. A transição no PbTiO_3 é uma transição de primeira ordem, já que a frequência do “soft mode” não vai à zero. Este é o caso de muitos materiais ferroelétricos e está ligado ao acoplamento de uma distorção (strain) com o “soft mode”. A figura 4.4 mostra uma medida da dependência da frequência do “soft mode” com a temperatura tanto para temperaturas acima de T_c .

Existem muitos outros casos de transições de fase ferroelétricas porém, um outro bom exemplo é o do cristal BaTiO_3 , que tem uma transição em $T = 393 \text{ K}$ similar àquela observada para o PbTiO_3 . No entanto, enquanto o “soft mode” no PbTiO_3 apresenta um fônon fino para toda a faixa de temperatura, no BaTiO_3 ele é fortemente amortecido [41]. Acredita-se que isto esteja associado com o grau de desordem na estrutura do BaTiO_3 . No caso do BaTiO_3 os deslocamentos atômicos não ocorrem na direção [001] como no PbTiO_3 mas sim ao longo das direções [111]. Assim, na fase tetragonal existem quatro possíveis posições que podem ser ocupadas pelos átomos de Ti e, com a diminuição da temperatura, existe uma próxima transição envolvendo o ordenamento dos átomos de Ti até que a estrutura torne-se

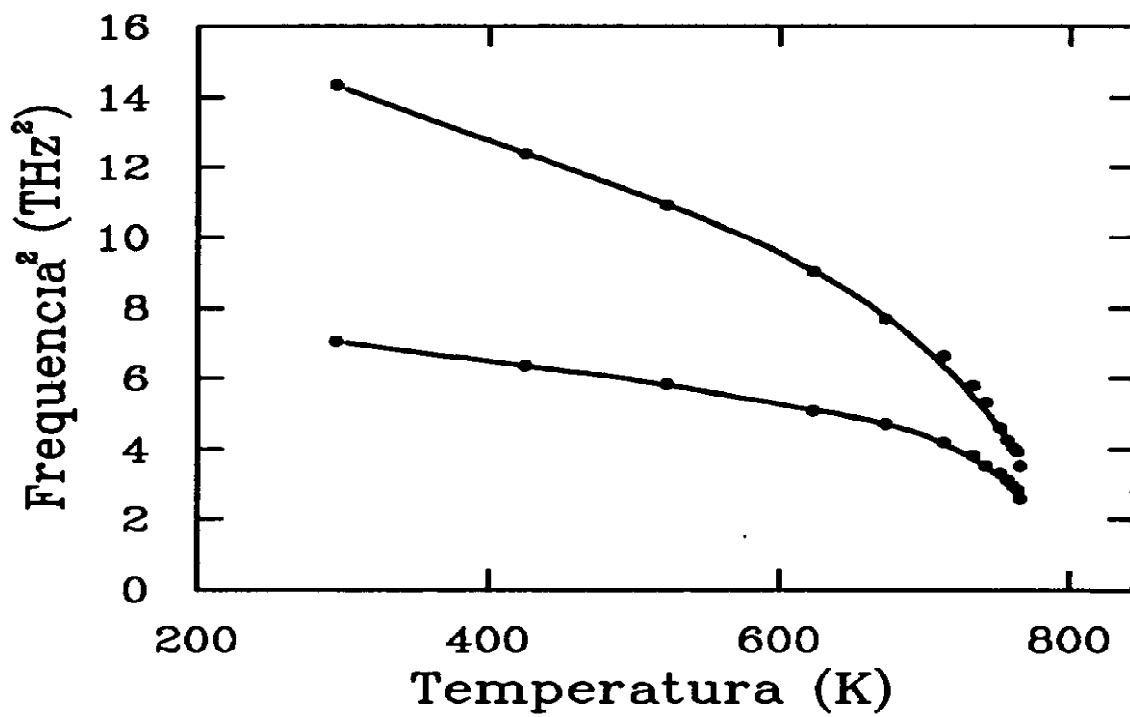


Figura 4.4: Dependência da frequência do “soft mode” do PbTiO_3 com a temperatura. As curvas da figura representam os modos $E(1TO)$ e $A_1(1TO)$. [40]

romboédrica com a polarização ao longo da direção [111].

4.3 Característica das amostras e da montagem experimental

4.3.1 Solução Sólida $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$

Amostras

As amostras cerâmicas utilizadas nos estudos foram preparadas segundo o Método do Precursor Polimérico, ou Método de Pechini [43], no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC). Este processo baseia-se na formação de citratos pela dissolução dos compostos numa solução de água e ácido cítrico. Este procedimento garante que os íons metálicos permaneçam distribuídos homogeneamente pela rede polimérica. A temperatura empregada no tratamento térmico deve ser suficiente para que ocorra a pirólise do polímero com sua cristalização [44].

De acordo com o conceito clássico, os elementos que compõem essas cerâmicas não são distribuídos aleatoriamente na rede. Eles se dividem em cátions formadores e cátions modificadores da rede. Os formadores da rede possuem caráter covalente e formam redes tridimensionais de ânions ligados a oxigênios (coordenação octaédrica com simetria O_h). Exemplos de elementos com as características para formadores de rede são: Ti, W, Mo, Nb, Ta, Zr e V. Já os modificadores de rede são compostos por metais que tenham habilidade preferencial para a formação do cátion tais como Na, Li, Ca, Ba, Sr e Pb, entre outros[45].

As amostras de solução sólida estudadas foram crescidas de duas formas diferentes: em forma de pó e filmes finos. As amostras de $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ em forma de pó foram crescidas com $x = 0.0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90$ e 1.0 . Estas amostras foram guias para o crescimento das amostras de filmes finos. Com base na análise dos dados obtidos das amostras em sua forma de pó, as amostras $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ de filmes finos crescidas foram $x = 0.10, 0.20, 0.30$ e 0.40 . Nas amostras de filmes finos a solução do precursor polimérico foi depositado sobre um substrato de Pt(140nm)/ Ti(10nm)/SiO₂(1000nm)/Si com espessura

controlada[46]-[47].

Equipamentos Utilizados

As medidas realizadas, através de uma parceria, pelo grupo de pesquisa do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmicas (LIEC), foram difração de raio-X, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura. Os equipamentos serão descritos a seguir: nas medidas de difração de raio-X (DRX) foi utilizado um difratômetro Siemens D5000 no modo de varredura $\theta - 2\theta$; as medidas de microscópio de força atômica (MFA) foram realizadas com um aparelho modelo Digital Instruments Multimode Nanoscope III; e para a microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizou-se um Zeiss DSM940A.

As propriedades dielétricas e as curvas de capacitância-voltagem foram medidas sobre um filme com configuração metal-ferroelétrico-metal, usando um analisador de fase impedância/ganho HP4192A. Este estudo foi realizado em uma parceria com o prof. Dr. A. J. Chiquito, do grupo de semicondutores do Departamento de Física da UFSCar. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando-se um triplo monocromador com o microscópio acoplado[46].

Análise geral das medidas complementares

As medidas preliminares de espectroscopia Raman foram realizadas para identificar as estruturas das amostras. Nas análises das amostras em forma de pó observou-se que a 40% em mol de CaTiO_3 , correspondendo a $x = 0,40$ em $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, ocorre uma mudança na estrutura do PbTiO_3 [31]. Por isso as amostras de filmes finos foram crescida até $x = 0,40$.

As medidas preliminares de DRX confirmaram uma fase cristalina dos filmes e uma estrutura tetragonal ou estrutura pseudocúbica, dependendo principalmente da quantidade de Ca. As medidas de MFA mostraram que o tamanho médio do grão reduz com o aumento de Ca e, medidas de MEV geraram a espessura dos filmes. Para a solução sólida $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ com $x = 0.10, 0.20, 0.30$ e 0.40 os filmes possuem espessuras de 290, 260, 250 e 210 nm, respectivamente. As medidas dielétricas mostraram um aumento da constante dielétrica com o aumento na quantidade de Ca. As curvas de capacitância-voltagem

mostraram que a substituição de Ca na rede provoca uma redução na distorção tetragonal (c/a) e uma diminuição na temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica (T_c). Estas análises garantem a motivação do trabalho. Maiores detalhes serão discutidos na próxima seção.

4.3.2 Titanato de chumbo modificado por Samário e Érbio

Amostras

As amostras cerâmicas utilizadas nos estudos foram preparadas segundo o Método do Precursor Polimérico, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC). Os dopantes (Sm e Er) ocupam os sítios dos modificadores de rede, porém em quantidade reduzida, de forma a manter a estrutura perovskita do cristal responsável pelo forte comportamento ferroelétrico.

Para os nossos estudos foram preparadas amostra de PbTiO_3 policristalinas em forma de pó pastilhado dopadas com concentrações de 2%, 4%, 8% e 10% de Samário e com concentrações de 1%, 2% 4%, 5%, 6% e 8% de Érbio, sinterizadas a temperatura 600 °C por 2 horas e 8 horas.

Equipamentos Utilizados

As medidas Raman para as amostras PbTiO_3 dopadas com Samário (PST) e Érbio (PET) foram realizadas em duas etapas distintas. Na primeira etapa os experimentos de espectroscopia Raman foram realizados a temperatura ambiente, utilizando a linha 514.5 nm de um laser de íons de argônio com uma potência média de 200mW. A geometria de quase retro-espalhamento sem polarização dos feixes incidente e espalhado e uma lente cilíndrica para evitar o aquecimento excessivo das amostras foram empregadas. Os espectros foram obtidos por meio de um monocromador duplo, marca Jobin-Yvon, modelo U-1000, acoplado a um sistema convencional para a contagem de fótons. Nesta primeira etapa, foi feito um espectro completo na região do visível em todas as amostras especificadas no começo da seção.

Na segunda etapa, as medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um triplo monocromador usando como acessório um microscópio de estágio mecânico regular utilizando as objetivas de 100x quando as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e objetivas de 50x quando utilizou-se o estágio quente. Para as medidas utilizou-se um laser de argônio-criptônio e a potência do laser medida na entrada do microscópio entre 10 e 20 mW.

Análise geral das medidas complementares

Medidas preliminares de espectroscopia Raman foram realizadas nas amostras de PST (PT dopada com Samário) cristalinas com dopagens de 2%, 4%, 8% e 10% e nas amostras de PET (PT dopada com Érbio) cristalinas com dopagens de 1%, 2%, 4%, 5%, 6% e 8% sinterizadas a temperatura de 600°C por 2 horas no duplo monocromador U-1000. Os resultados extraídos deste equipamento forneceram espectros contínuos em toda a faixa de frequências do visível. Com esse recurso pode-se observar simultaneamente os picos Raman e a luminescência devido à presença de dopantes. Nas análises dos espectros não foi observado mudanças significativas com as diferentes concentrações de Érbio. Portanto, novas amostras sinterizadas a temperatura de 600°C, porém agora por 8 horas, foram preparadas.

As medidas com o estágio quente foram realizadas com vários comprimentos de onda diferentes. A mudança de comprimento de onda foi realizada pois, com o aumento da temperatura, o espectro era sobreposto pelas linhas de luminescência do dopante em questão. Somente com o comprimento de onda no vermelho ($\lambda = 647\text{nm}$), nas medidas das amostras de PST, esse problema pôde ser resolvido. As medidas das amostras de PET não serão estudadas pois esse problema só amenizou com $\lambda = 800\text{ nm}$, mas com esse comprimento de onda não conseguimos obter a potência necessária para obter bons espectros.

4.4 Resultados Experimentais

4.4.1 Resultados experimentais para $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

A substituição do cátion A na rede ABO_3

Começaremos as discussões fazendo uma análise dos resultados obtidos a temperatura ambiente das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ e 1.0 . O titanato de chumbo (PT) cristaliza na estrutura tetragonal enquanto que o titanato de cálcio (CT) cristaliza na estrutura ortorrômbica. A figura 4.5 mostra a evolução dos espectros Raman como função da substituição do íon A^+ na fórmula ABO_3 , analisando-se, assim, a transição de fase estrutural induzida por ele. Neste trabalho estamos interessados em analisar apenas a transição de fase estrutural sofrida pela rede do PT devido a adição de Ca. A estrutura tetragonal do PT mostra a ativação de doze modos E(1TO), E(1LO), A1(1TO), E(2TO), B1+E, A1(2TO), E(2LO), E(2LO), E(3TO), A1(3TO) e E(3LO). Esses modos podem ser acompanhados até $x = 0.4$ (ver figura 4.6). Os espectros da solução sólida a partir de 0.5 apresentam uma mistura de estruturas, não podendo distinguir uma fase tetragonal ou ortorrômbica. Este comportamento evolui até apresentar um espectro mais semelhante ao CT, em $x > 0.8$. O pico de mais baixa frequência da figura 4.6 é denominado “soft mode”. Observe que este pico desloca-se para regiões de mais baixas frequências com o aumento da quantidade de cálcio.

A influência do cálcio em amostras de filmes finos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

Os espectros, a temperatura ambiente, de filmes de PCT são comparados com o espectro do filme fino de PbTiO_3 puro, na figura 4.7. No espectro de PT puro também são indicados os modos vibracionais Raman ativos. Observa-se que o pico de mais baixa frequência (“soft mode”) é menos visível nas amostra de filme fino do que nas amostras em pó pastilhado apresentadas até agora. Isto se deve ao fato de que nos filmes o substrato ajuda a aumentar a interferência da “linha do laser”. O filme, em questão, é translúcido à luz visível e o substrato é um bom refletor assim, a luz sofre maior difusão. O modo E(1TO) amolece e os picos Raman alargam com o aumento da quantidade de Ca na rede de PbTiO_3 . Isto

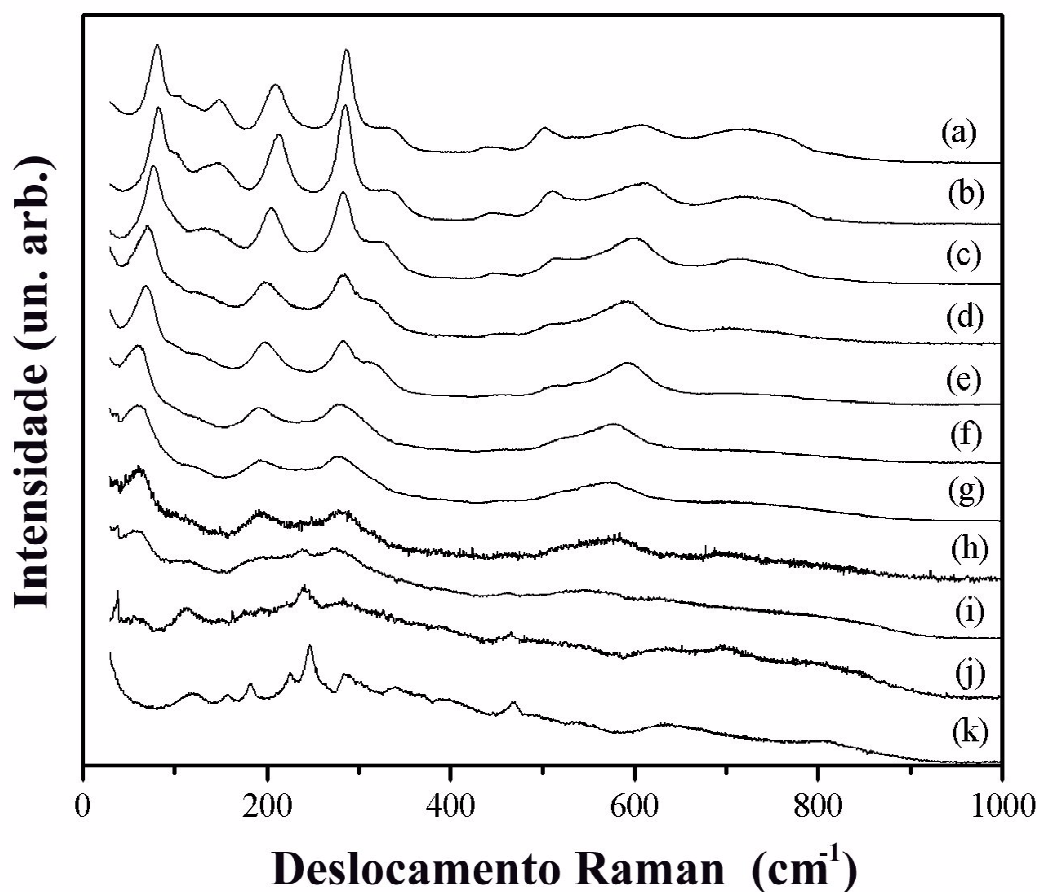


Figura 4.5: Evolução dos espectros Raman da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ para várias concentrações de Ca. (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$, (e) $x = 0.4$, (f) $x = 0.5$, (g) $x = 0.6$, (h) $x = 0.7$, (i) $x = 0.8$, (j) $x = 0.9$ e (k) 1.0.

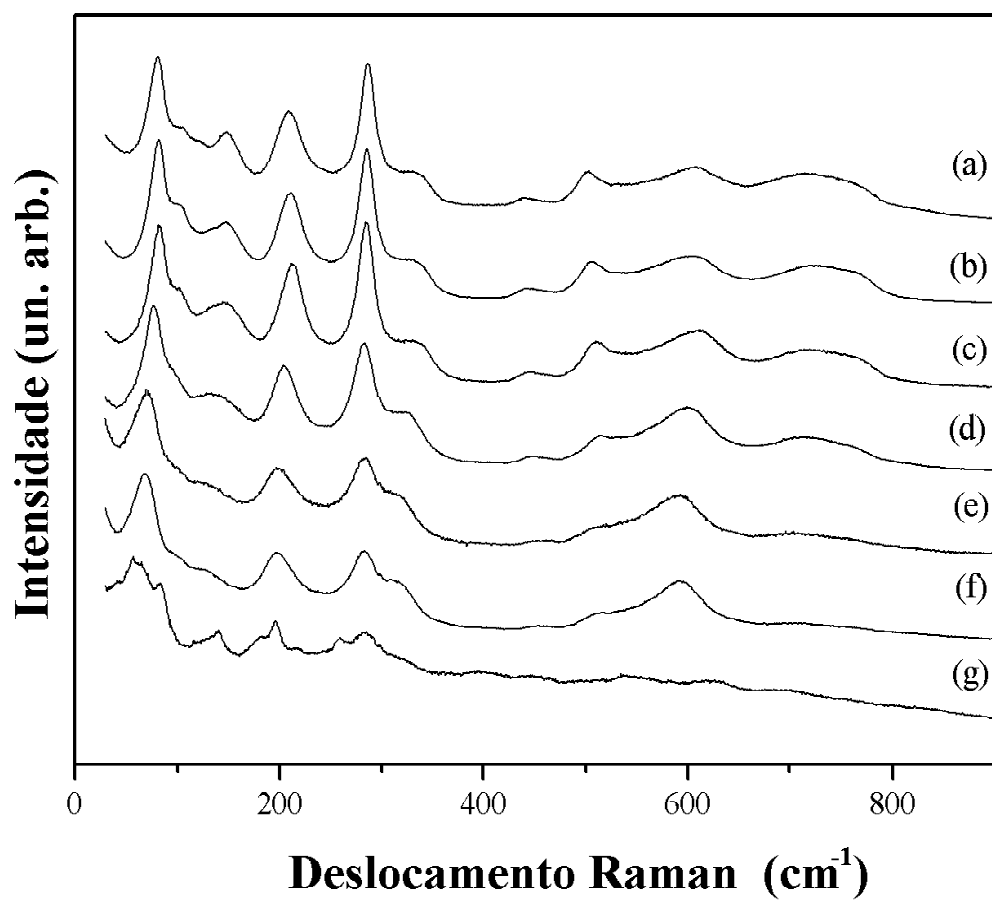


Figura 4.6: Evolução dos espectros Raman da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ para: (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.1$, (d) $x = 0.2$, (e) $x = 0.3$, (f) $x = 0.4$ e (g) $x = 0.5$.

indica que a incorporação da quantidade de cálcio na rede de filme fino do PbTiO_3 resulta em desordem estrutural, além de uma mudança na estrutura cristalina. Vê-se que os picos Raman $A_1(2\text{TO})-B_1+E$ se juntam e o deslocamento da frequência do “soft mode” sugerindo uma diminuição da tetragonalidade com o aumento da quantidade de cálcio, $x < 0.40$.

De acordo com a análise de difração de raios-X (DRX) observou-se uma estrutura perovskita típica para todos os filmes finos. As fases cristalinas identificadas dos filmes foi a tetragonal e/ou a pseudo-cúbica, dependendo da quantidade de Ca (figura 4.8). Para todos os filmes finos, uma estrutura típica perovskita foi observada. Na figura 4.8, de acordo com os dubletos $(001)/(100)$ e $(101)/(110)$, a estrutura tetragonal foi formada para os filmes finos de $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ com $x = 0.10$ e 0.20 . Enquanto que, uma sobreposição foi observada nos filmes finos de $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ com $x = 0.30$ e 0.40 . O efeito possível para essa sobreposição foi atribuída à diminuição da tetragonalidade, (c/a) , dos filmes com o aumento da quantidade de Ca. Assim, a estrutura foi lentamente transformada de tetragonal para pseudo-cúbica. A figura 4.9 mostra a deconvolução dos picos $(101)/(110)$ na região de interesse para os filmes finos de PCT. Pode-se observar a evolução gradual com o aumento da quantidade de Ca, mostrando que os filmes finos até $x = 0.30$ possuem um desdobramento dos picos $(101)/(110)$. Por outro lado, o filme fino com $x = 0.40$ produz um alargamento no perfil do pico onde possivelmente uma estrutura pseudo-cúbica está se formando. Entretanto, o desdobramento dos picos próximos a $31^\circ < 2\theta < 34^\circ$ exibe uma estrutura tetragonal fundindo-se para $x > 0.40$. Assim, os dados da análise de DRX para $x = 0.40$, indicam uma estrutura pseudo-cúbica enquanto que a espectroscopia Raman mostra um distorção tetragonal de curto alcance.

Altas temperaturas

As transições de fase estruturais são mudanças provocadas por alterações de um parâmetro de ordem. Nos ferroelétricos, existe uma temperatura (chamada de temperatura de Curie, T_c) onde se observa uma transição entre as fases paraelétrica (sem polarização espontânea) e ferroelétrica, associada à mudança na estrutura cristalina do material para uma simetria mais baixa. Essa perda do centro de simetria gera um momento de dipolo resultante na

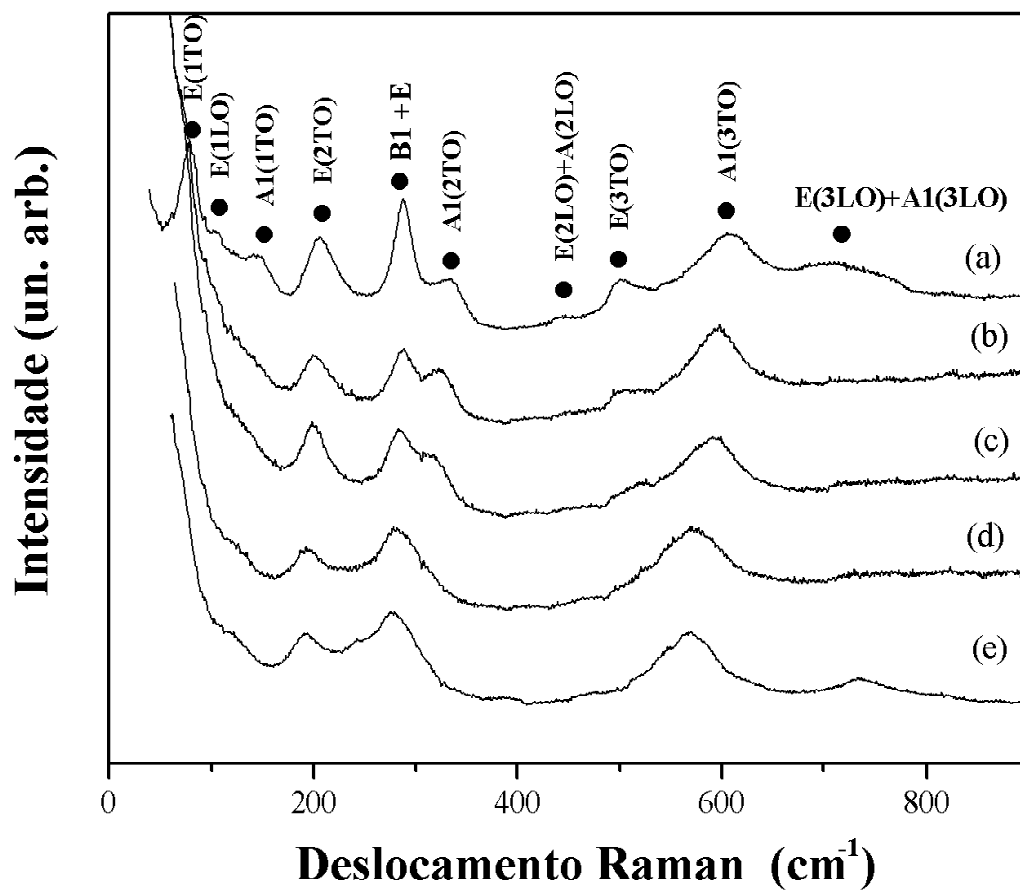


Figura 4.7: Os espectros Raman do filme fino do $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ a temperatura ambiente com diferentes composições: (a) referência não dopada de filme fino de PbTiO_3 , (b) $x = 0.10$, (c) $x = 0.20$, (d) $x = 0.30$, (e) $x = 0.40$.

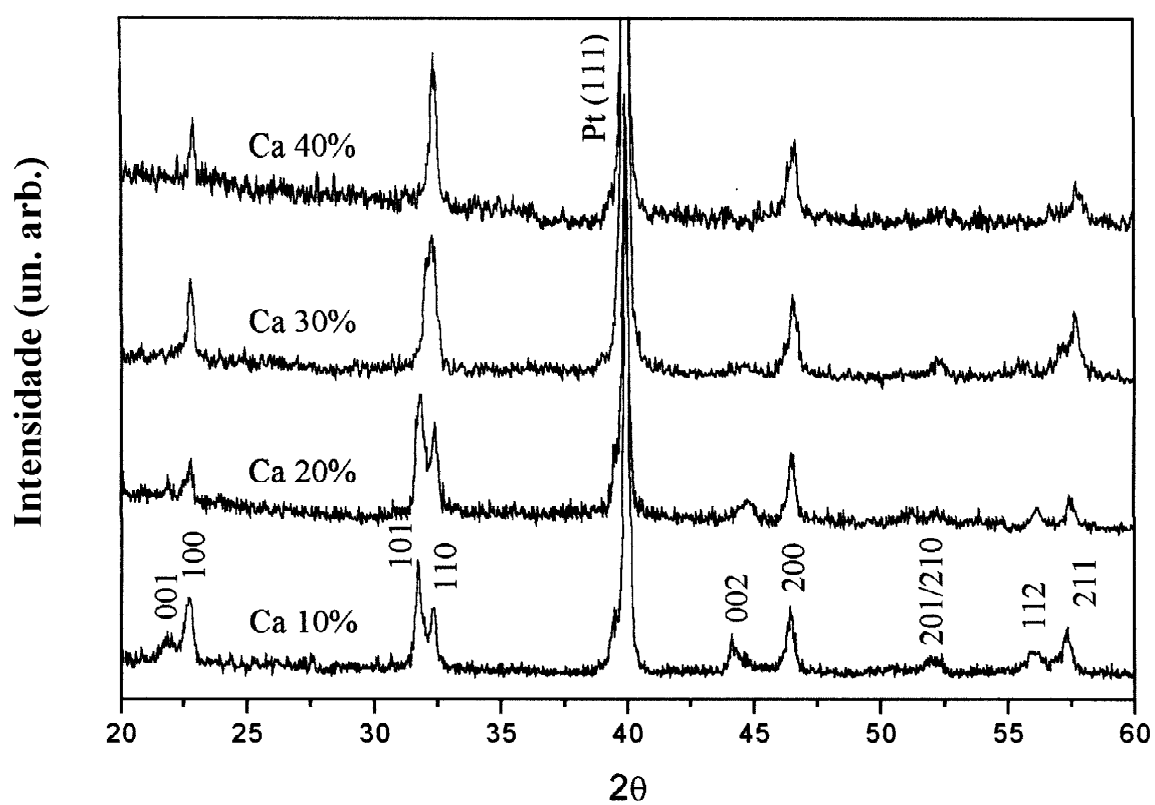


Figura 4.8: Difratoograma de raio-X de filmes finos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ como uma função da concentração de Ca (x).

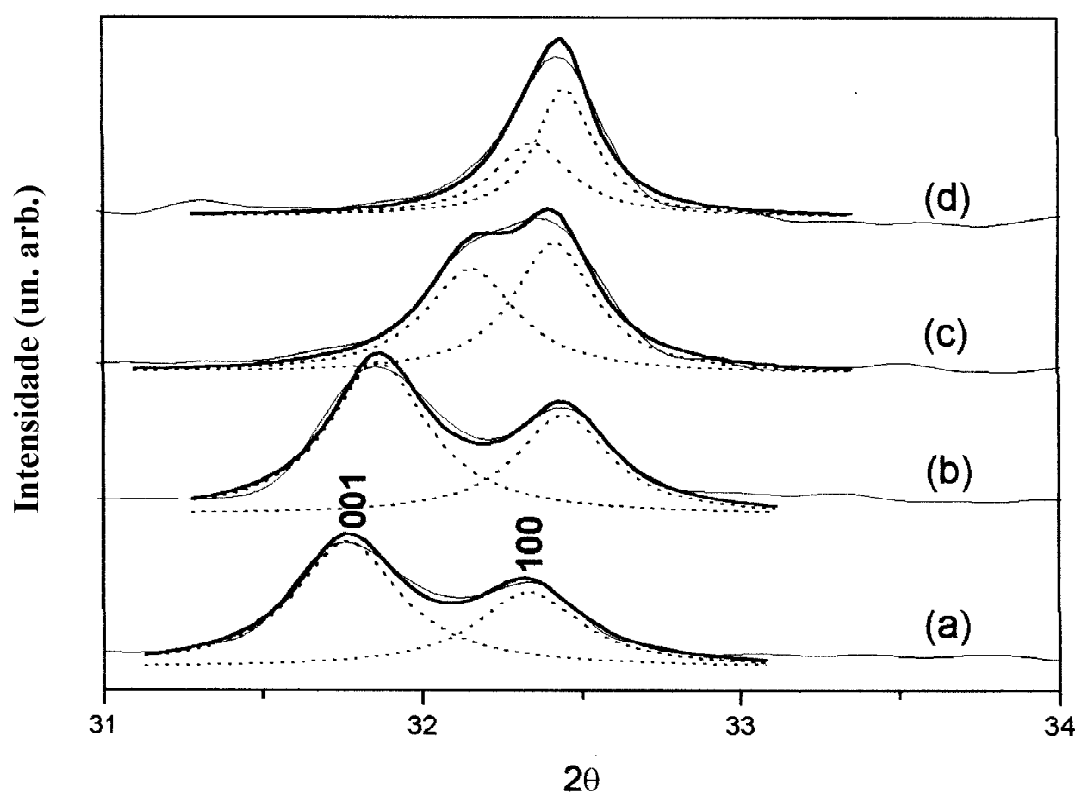


Figura 4.9: Região limitada dos dados de difração raio-X; ajuste das reflexões (101) e (110) nos filmes finos com diferentes composições: (a) $x = 0.10$, (b) $x = 0.20$, (c) $x = 0.30$ e (d) $x = 0.40$.

	1 kHz	100 kHz
PCT10	148	139
PCT20	184	175
PCT30	329	302
PCT40	430	395

Tabela 4.1: Constante dielétrica dos filmes finos de PCT.

	P_c	E_r
PCT10	28.0	124
PCT20	21.3	115
PCT30	15.6	100
PCT40	5.3	58

Tabela 4.2: Propriedades Ferroelétricas de filmes finos de PCT. P_c = Polarização remanescente e E_r = Campo coersivo.

cela unitária, que por sua vez dá origem a uma polarização macroscópica no cristal. Uma outra característica importante da transição de fase ferroelétrica é que a constante dielétrica aumenta consideravelmente na temperatura de transição. Esses parâmetros dão informações auxiliares para a análise da transição de fase.

A tabela 4.1 mostra a constante dielétrica dos filmes finos estudados, medidos a temperatura ambiente. Esta tabela mostra que a constante dielétrica aumenta com o aumento da quantidade de Ca. Este aumento da constante dielétrica sugere que a amostra a maior concentração de Ca pode provocar a diminuição da temperatura de Curie.

A tabela 4.2 mostra resumidamente os resultados obtidos para a polarização remanescente e o campo coersivo, medidos a temperatura ambiente. Nesta tabela observa-se que o campo coersivo diminui abruptamente com o aumento da quantidade de Ca, indicando um aumento na tendência característica dos filmes a uma estrutura cúbica ou pseudo-cúbica. Deste modo, observar uma diminuição na polarização com o aumento da quantidade de Ca está relacionado com o fato de que com a substituição do cátion Ca, a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica está se aproximando da temperatura ambiente.

As figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 mostram os espectros Raman em função da temperatura para as diferentes composições investigadas. A teoria prediz que com o aumento da temperatura a transição de fase das estruturas de PCT deveriam levar a estrutura tetragonal para

uma estrutura cúbica. Neste caso, como foi mencionado na seção 4.2.3, os espectros Raman não deveriam mostrar nenhum pico ativo para a estrutura cúbica.

Para todas as figuras (figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13) nos dois últimos espectros, quase não se observa modificação dos picos Raman. Isto sugere que a transição ocorreu ou está ocorrendo. Porém, observa-se que em nenhum dos gráficos apresentados ocorreu ausência de picos. A introdução de átomos de Ca quebram as regras de seleção, ou seja, a previsão de não existir modos ativos Raman. Assim, a transição não foi da estrutura tetragonal para uma estrutura cúbica, mas sim pseudo-cúbica, caracterizada por espectros com picos pouco intensos e bastante largos. Esse comportamento ocorre nas figuras com temperaturas diferentes sugerindo que a temperatura de Curie diminuiu com o aumento da concentração de cálcio.

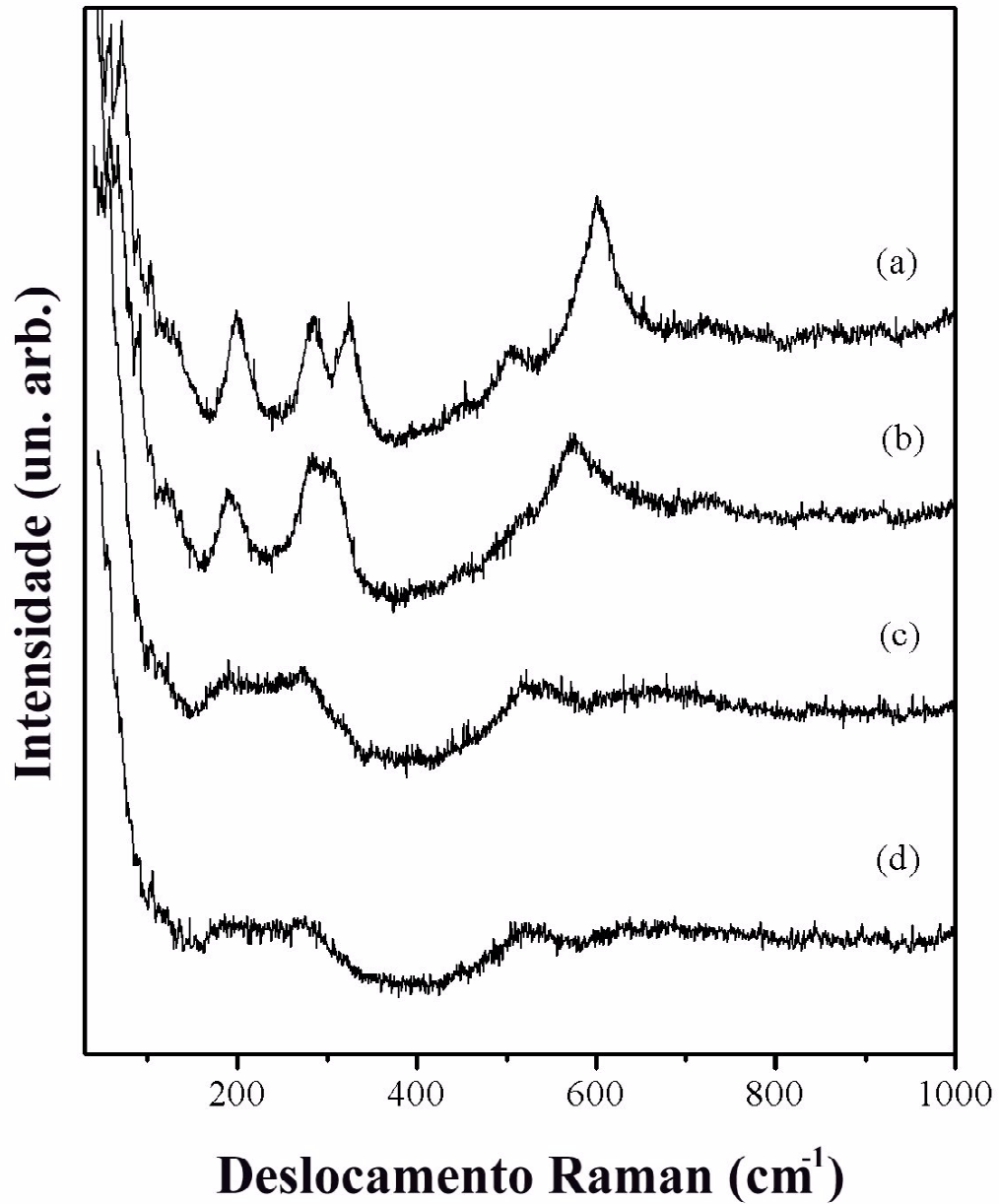


Figura 4.10: Evolução dos espectros Raman da amostra $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.10}\text{TiO}_3$ (PCT10) em função da temperatura. (a) $T = 30^\circ\text{C}$, (b) $T = 180^\circ\text{C}$, (c) $T = 390^\circ\text{C}$ e (d) $T = 430^\circ\text{C}$.

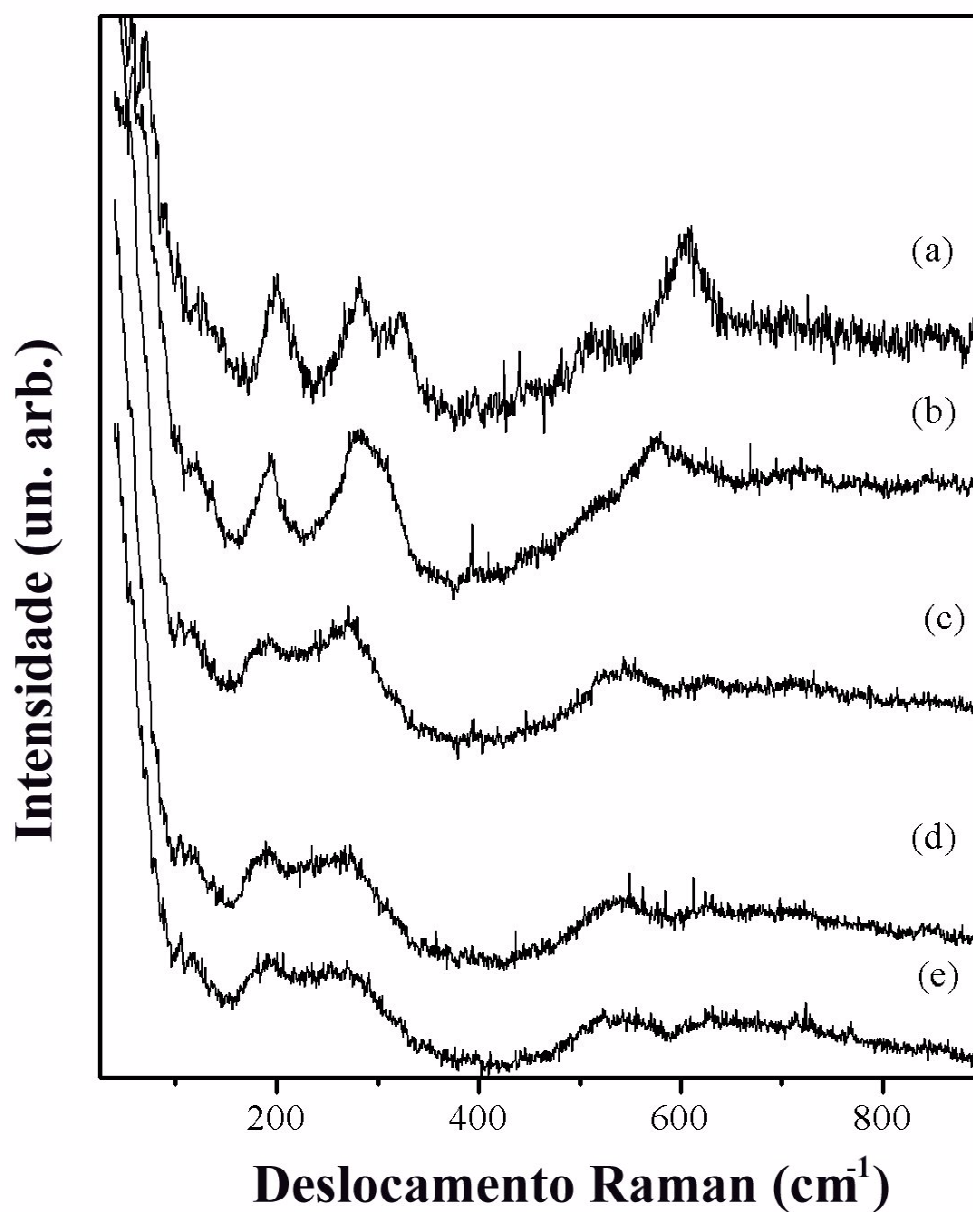


Figura 4.11: Evolução dos espectros Raman da amostra $\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ (PCT20) em função da temperatura. (a) $T = 30^\circ\text{C}$, (b) $T = 160^\circ\text{C}$, (c) $T = 310^\circ\text{C}$, (d) $T = 340^\circ\text{C}$ e (e) $T = 370^\circ\text{C}$.

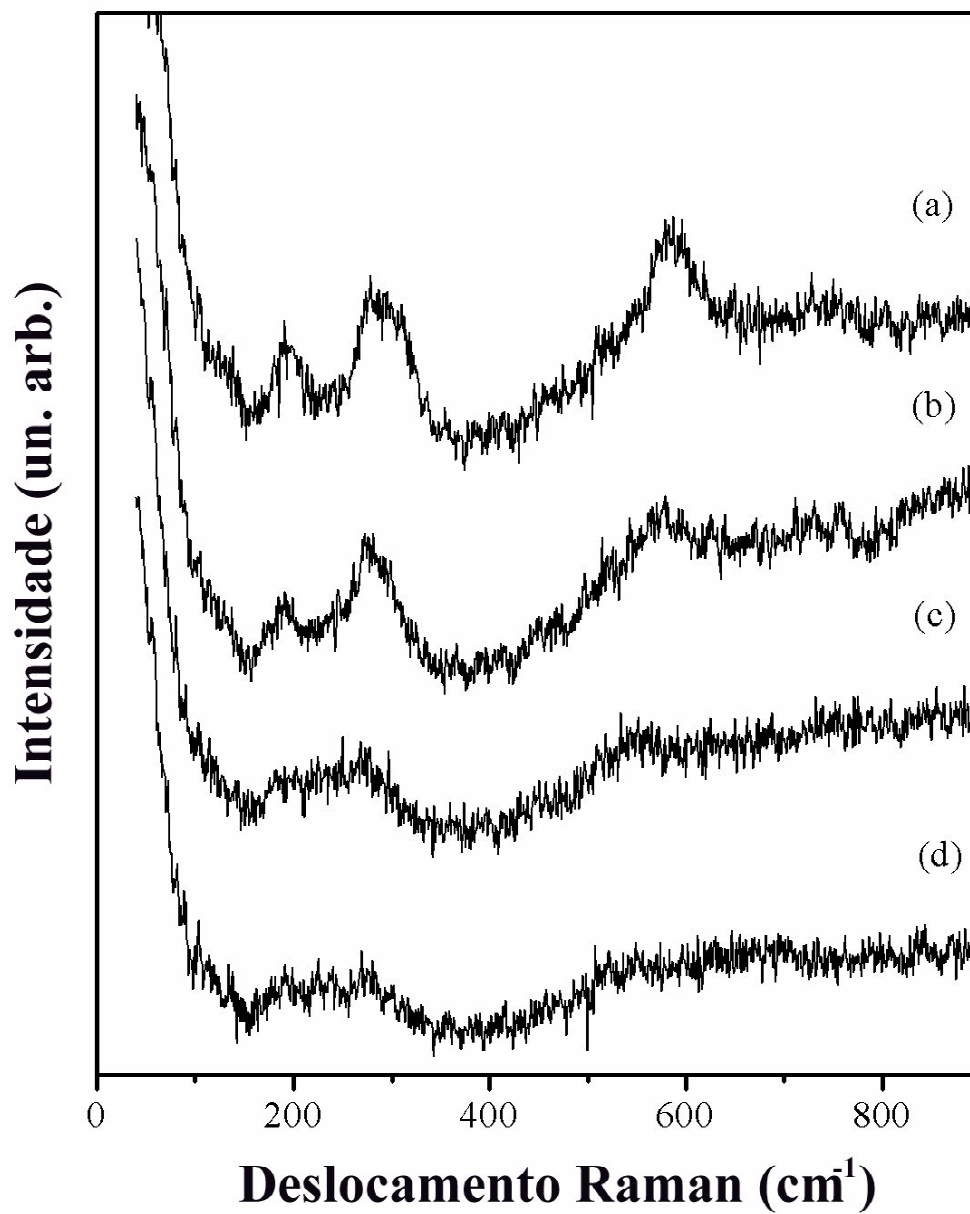


Figura 4.12: Evolução dos espectros Raman da amostra $\text{Pb}_{0.7}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$ (PCT30) em função da temperatura. (a) $T = 30^\circ\text{C}$, (b) $T = 120^\circ\text{C}$, (c) $T = 240^\circ\text{C}$ e (d) $T = 270^\circ\text{C}$.

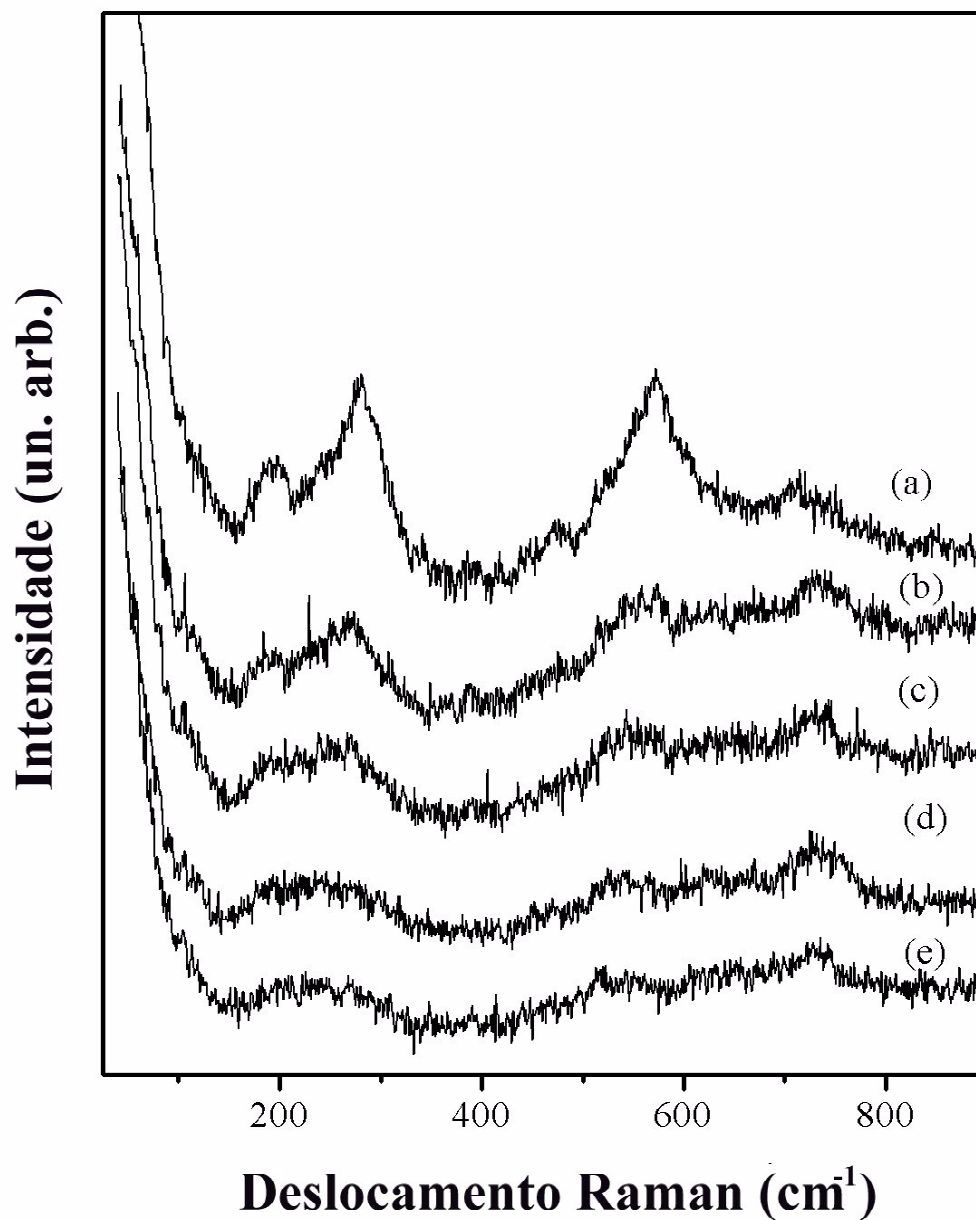


Figura 4.13: Evolução dos espectros Raman da amostra $\text{Pb}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{TiO}_3$ (PCT40) em função da temperatura. (a) $T = 30^\circ\text{C}$, (b) $T = 125^\circ\text{C}$, (c) $T = 170^\circ\text{C}$, (d) $T = 225^\circ\text{C}$ e (e) $T = 250^\circ\text{C}$.

4.4.2 Resultados experimentais para PbTiO_3 dopado com Samário e Érbio

A influência da dopagem nas propriedades do PT

Os espectros Raman, bem como os difratogramas, das amostras de PST e PET sinterizadas a 600 °C por 2 horas são mostrados nas figuras: espectro completo de PST (figura 4.14), apenas o espectro Raman de PST (figura 4.15), detalhe do “soft mode” do PST (figura 4.16), difratograma das amostras de PST (figura 4.17), espectro completo do PET (figura 4.18), apenas o espectro Raman de PET (figura 4.19), detalhe do “soft mode” de PET (figura 4.20) e difratograma das amostras de PET (figura 4.21). Nas figuras 4.14 e 4.18 observa-se que a intensidade da fotoluminescência é muito maior que a intensidade Raman. Nas figuras 4.15 e 4.19 pode-se ver a evolução do espectro Raman em função da quantidade de dopante e nas figuras 4.16 e 4.20 o “amolecimento” do pico de menor frequência, mostrando uma evolução que leva à transição de fase tetragonal ferroelétrica para cúbica-paraelétrica. Neste estudo estamos interessados na desordem estrutural do PT, não nos prenderemos, portanto, ao comportamento da fotoluminescência ligada aos dopantes.

De acordo com a análise de difração de raio-X (DRX) observou-se uma estrutura típica perovskita para todas as concentrações de Samário e Érbio (4.17 e 4.21). As fases cristalinas identificadas das amostras foi a tetragonal e/ou a cúbica, dependendo da quantidade de dopante na rede. Nas figuras 4.17 e 4.21, de acordo com os dubletos (001)/(100) e (101)/(110), a estrutura tetragonal foi formada para as cerâmicas de titanato de chumbo com 1% e 2% de Sm (figura 4.17) e 1% e 2% de Er (figura 4.21). Enquanto que, uma sobreposição foi observada nas amostras de 4%, 8% e 10% Sm e 4%, 5%, 6% e 8%Er. O efeito possível para essa sobreposição foi uma mudança lenta na estrutura, que se transformou de tetragonal para cúbica.

As frequências dos modos em função da concentração de Samário são mostradas na figura 4.15. Nesta figura pode-se ver o deslocamento dos modos para regiões de mais baixas frequências. Em particular, destaca-se a sensibilidade dos modos transversais ópticos, com a mudança na quantidade de Samário (figura 4.16). Este comportamento é atribuído ao

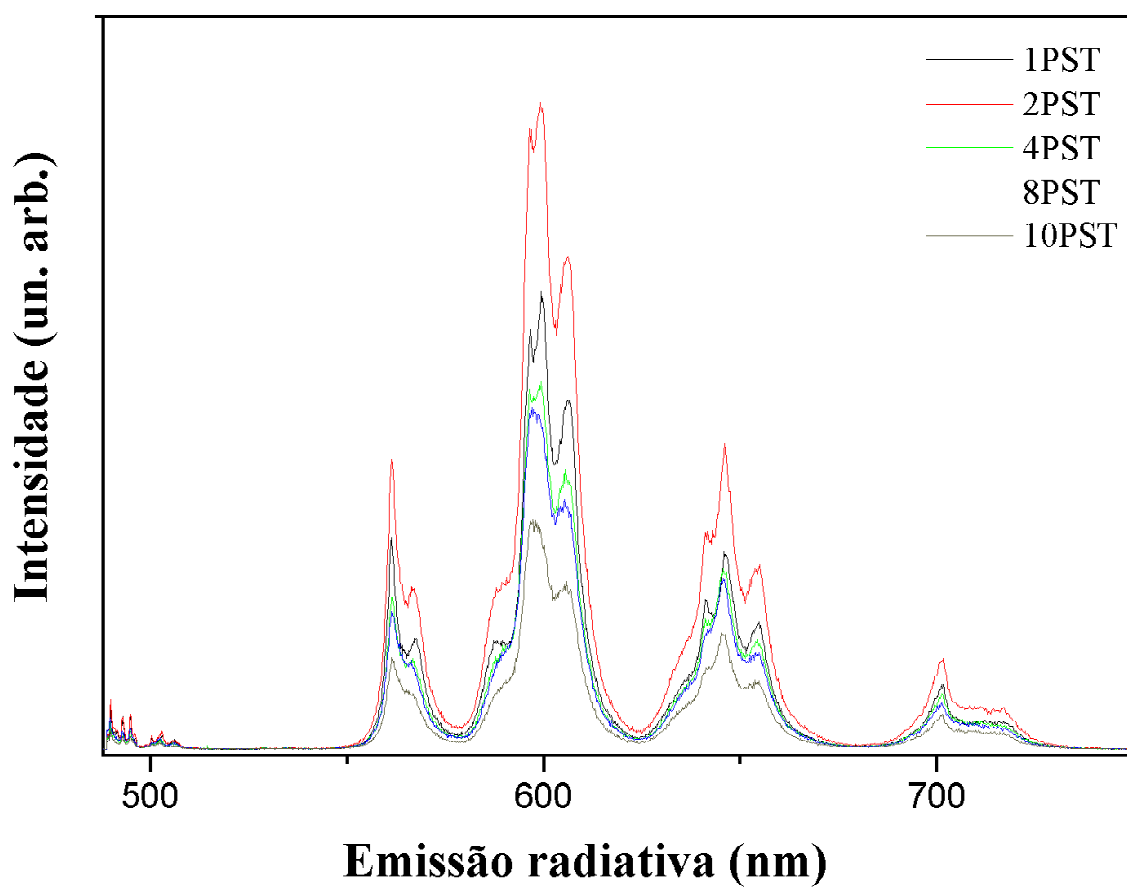


Figura 4.14: Espectro de emissão completo do PT dopado com Samário (Raman + Fotoluminescência). Amostras sinterizadas a 600°C por 2 horas.

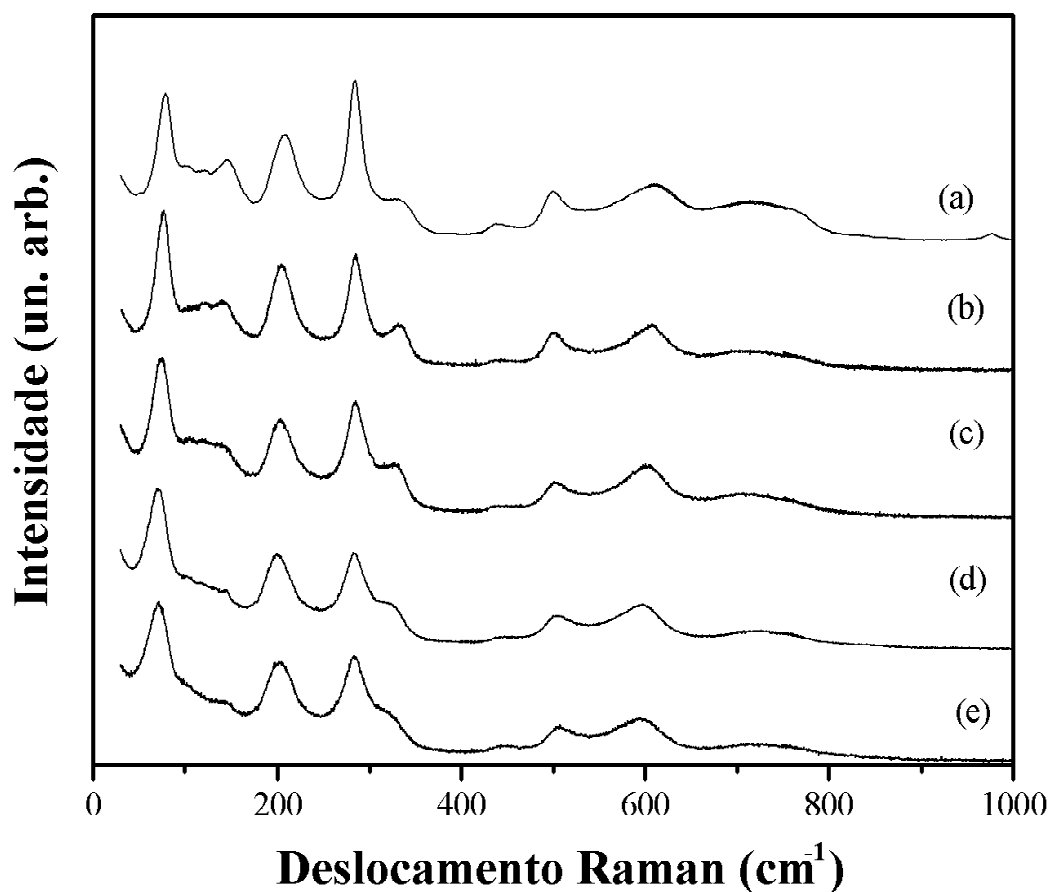


Figura 4.15: Espectro Raman das amostras de PT dopadas com Samário. (a) espectro de PT puro (referência), (b) PT dopado com 2% de Samário, (c) PT dopado com 4% de Samário, (d) PT dopado com 8% de Samário e (e) PT dopado com 10% de Samário. Amostras sinterizadas a 600°C por 2 horas.

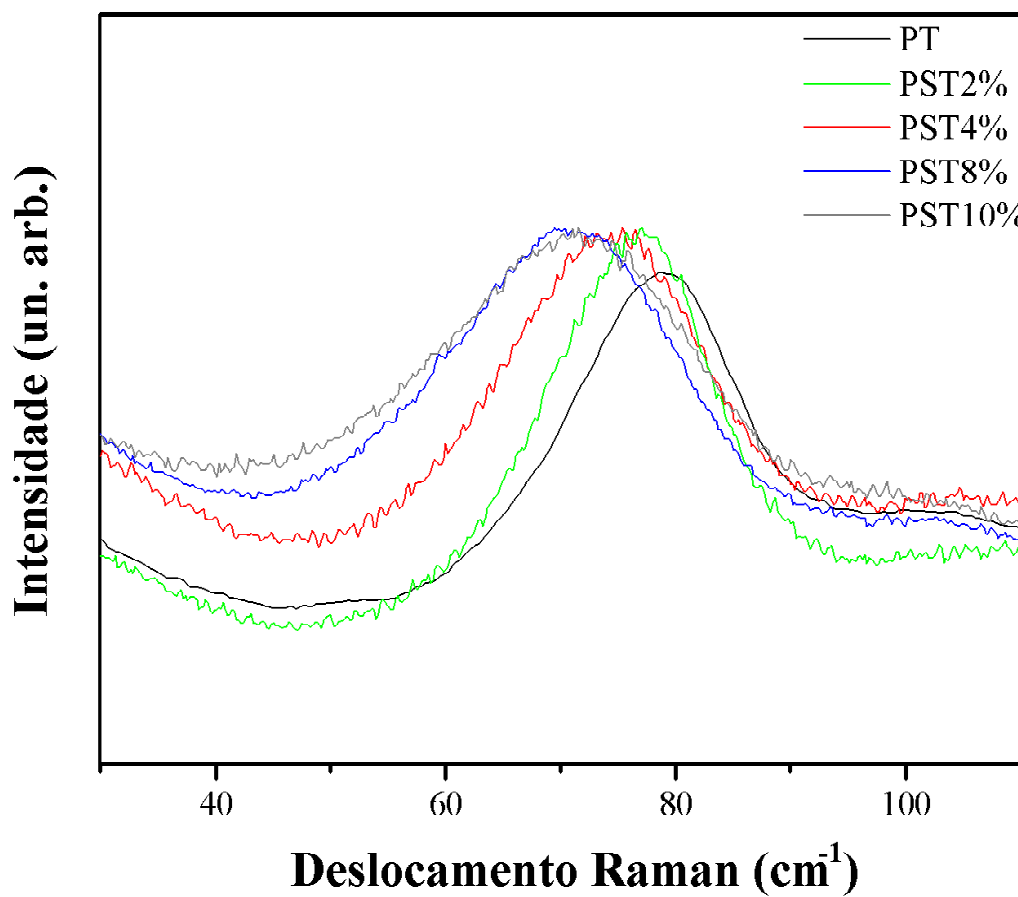


Figura 4.16: Detalhe do “soft mode”. As siglas PST2%, PST4%, PST8% e PST10% referem-se as amostras de PT dopadas com 2%, 4%, 8% e 10% de samário respectivamente. Amostras sinterizadas a 600°C por 2 horas.

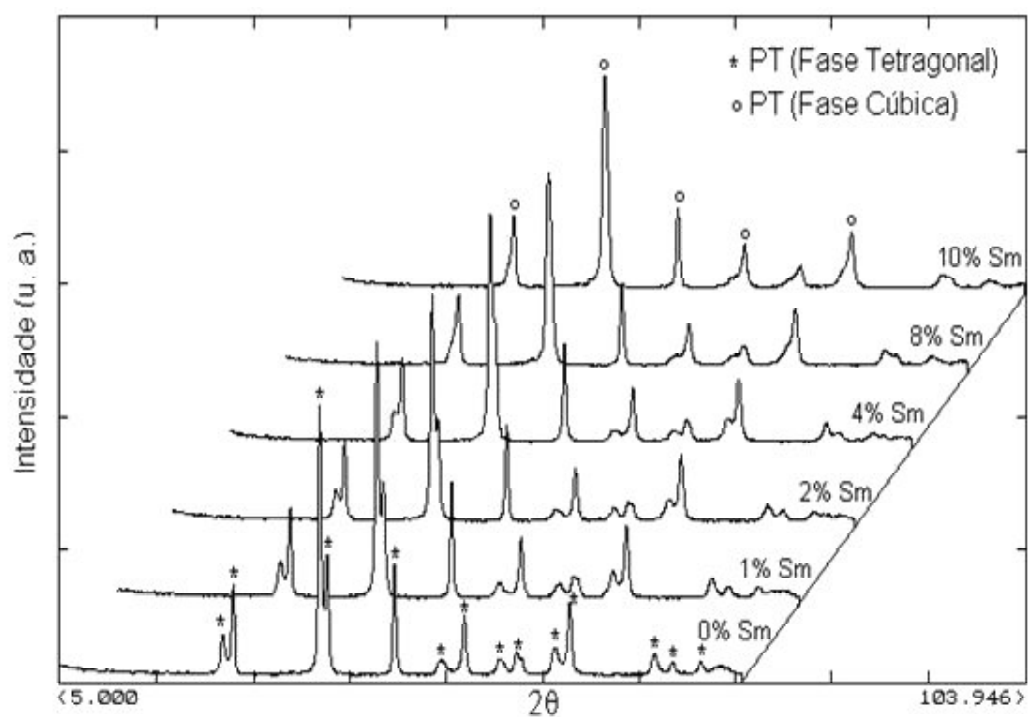


Figura 4.17: Difratoograma de raio-X das amostras de PbTiO_3 dopadas em função da concentração de Samário. As amostras utilizadas foram sinterizadas a 600°C por 2 horas.

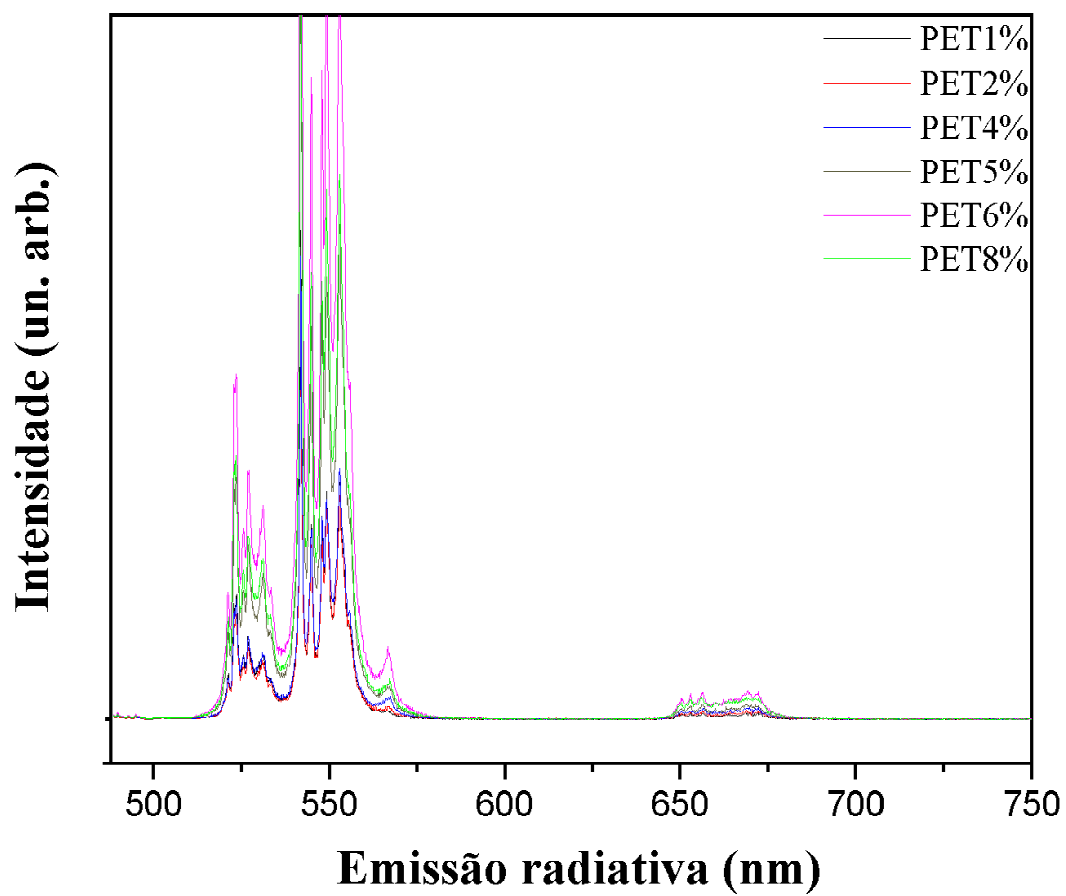


Figura 4.18: Espectro de emissão completo do PT dopado com Érbio (Raman + Fotoluminescência). Amostras sinterizadas a 600°C por 2 horas.

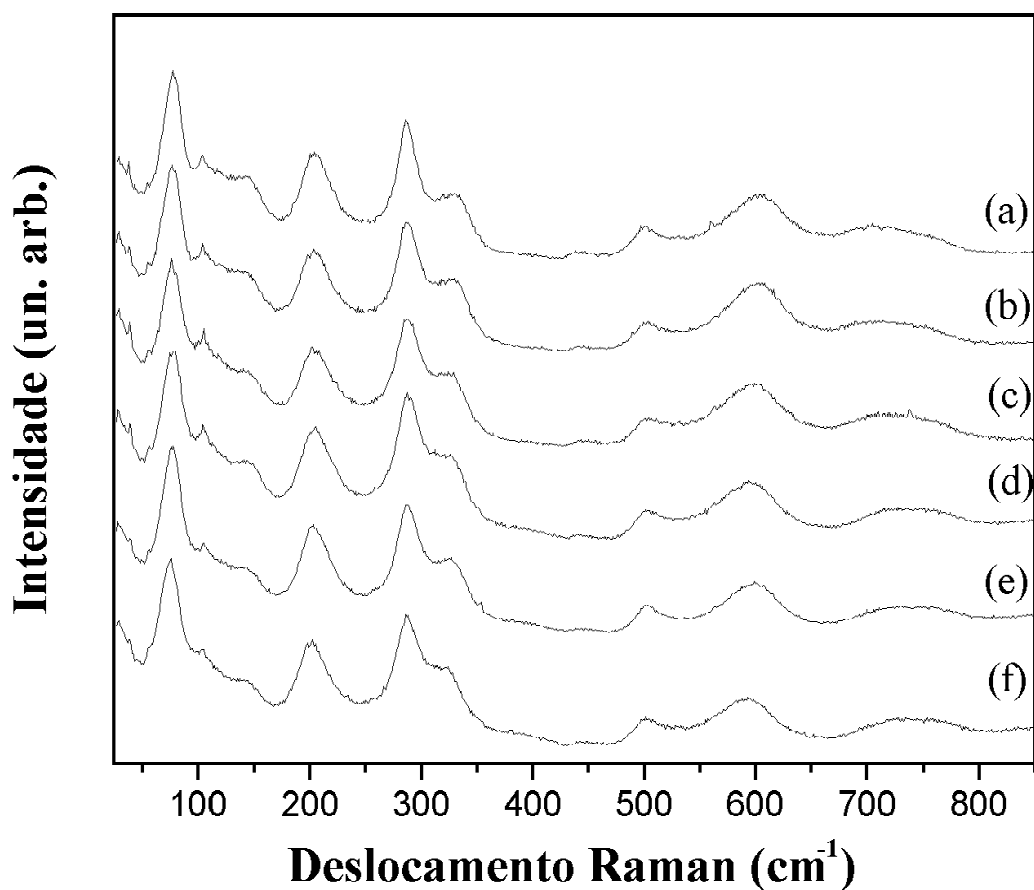


Figura 4.19: Espectro Raman das amostras de PT dopadas com Érbio. (a) PT dopado com 1% de Érbio, (b) PT dopado com 2% de Érbio, (c) PT dopado com 4% de Érbio, (d) PT dopado com 5% de Érbio (e) PT dopado com 6% de Érbio e (f) PT dopado com 8% de Érbio. Amostras sinterizadas a 600°C por 2 horas.

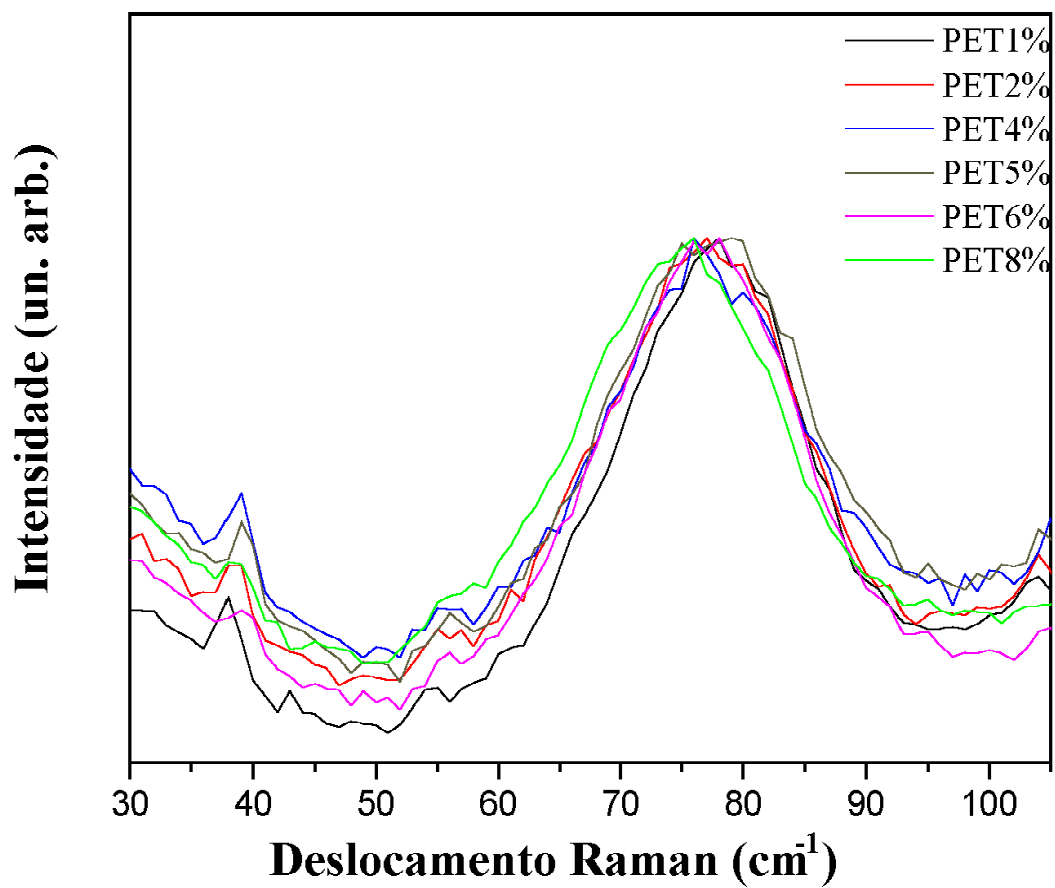


Figura 4.20: Detalhe do “soft mode”. As siglas PET1%, PET2%, PET4%, PET5%, PET6% e PET8% referem-se as amostras de PT dopadas com 1%, 2%, 4%, 5%, 6% e 8% de érbio respectivamente. Amostras sinterizadas a 600°C por 2 horas.

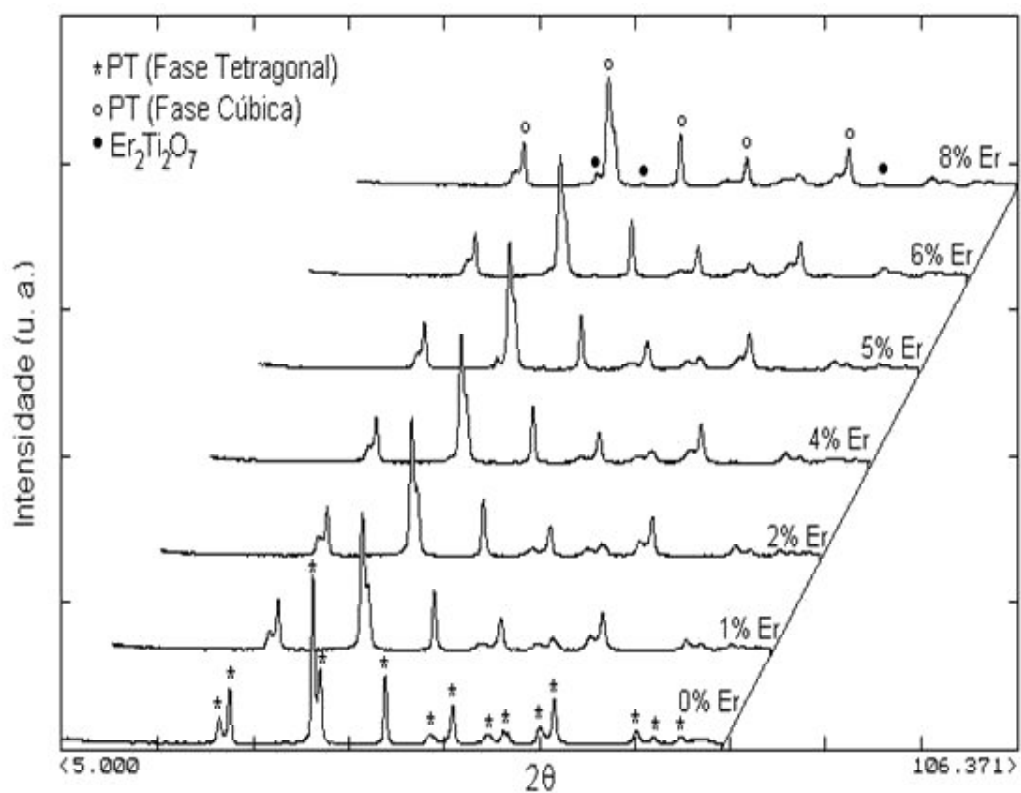


Figura 4.21: Difratoograma de raio-X das amostras de PbTiO₃ dopadas em função da concentração de Érbio. As amostras utilizadas foram sinterizadas a 600°C por 2 horas.

acoplamento destes modos com o modo E1TO, gerando o amortecimento. Por exemplo, a frequência do modo E1TO, situada em 85 cm^{-1} no PT, é diminuída para 71 cm^{-1} na amostra PST10%. Estes resultados indicam que nas amostras de PST ocorreu incorporação do Samário à rede. Quando o dopante é incorporado à rede, a estrutura sofre diminuição na sua tetragonalidade, causando um amortecimento dos modos e levando a uma mudança de fase do material seguida por uma desordem estrutural, denunciada pelo alargamento de todas as linhas do espectro.

As figuras 4.19 e 4.20 mostram os espectros Raman das amostras de PET 600°C por 2 horas em função da concentração de Érbio. Vê-se que os espectros são essencialmente idênticos. As frequências dos modos não se alteram com a composição, permanecendo iguais às do PT puro. Isto sugere que com esse tempo de sinterização não há incorporação de Érbio na rede do PT [12]. Talvez a incorporação do Érbio ao PT dependa do aumento no tempo de sinterização do material. Quando é feita a calcinação para reação dos óxidos precursores, a 600°C por 2 horas, o PbO e o TiO_2 combinam-se entre si, mas o Érbio não participa da reação, ficando segregado em regiões inhomogêneas.

Os espectros Raman das amostras sinterizadas a 600°C por 8 horas são vistos na figura 4.22. Pode-se ver pela posição dos modos, especialmente do “soft mode” (detalhado na figura 4.23), que nestas condições de sinterização a incorporação de Érbio se efetuou. A comparação da figura 4.20 com a figura 4.23 ilustra com mais clareza as diferenças entre as amostras de PET sinterizadas a 600°C por 2 horas e por 8 horas. Observa-se que o número de amostras dopadas com Érbio diminuiu. Para as amostras PET calcinadas por 2 horas a estrutura permaneceu tetragonal para as dopagens de até 8% de Érbio. Já para as amostras calcinadas por 8 horas a tetragonalidade só foi verificada para dopagens de até 4% de Érbio. Isto se deve ao fato de que o aumento no tempo de sinterização das amostras a 600°C para 8 horas dificulta a obtenção de amostras na estrutura tetragonal.

O modo de mais baixa frequência (“soft mode”) é o mais sensível aos efeitos de mudanças de parâmetros, além de estar intimamente associado à transição de fase. Assim, este modo foi escolhido para os estudos mais detalhados. A variação da frequência em função da quantidade de Samário e Érbio no sistema é melhor observado nas figuras 4.16 e 4.23.

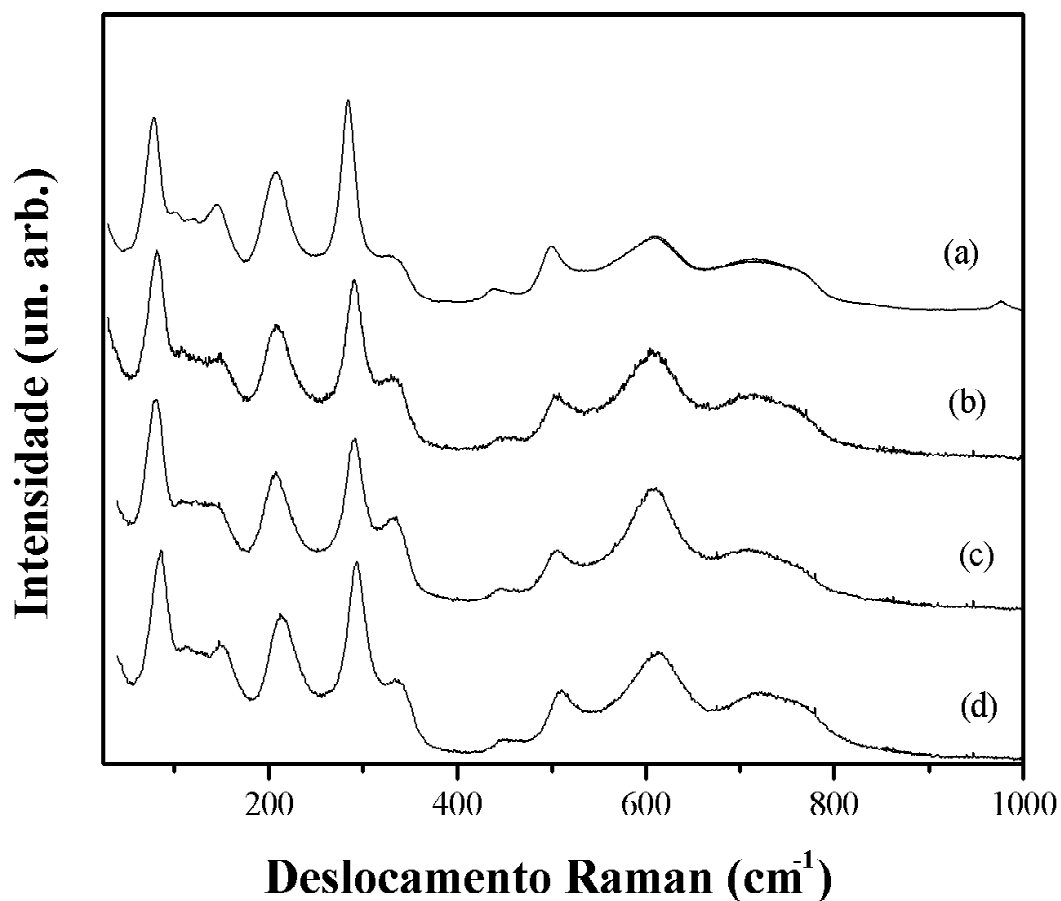


Figura 4.22: Espectro Raman das amostras de PT dopadas com Érbio. (a) espectro de PT puro (referência), (b) PT dopado com 1% de Érbio, (c) PT dopado com 2% de Érbio e (d) PT dopado com 4% de Érbio. Amostras sinterizadas a 600°C por 8 horas.

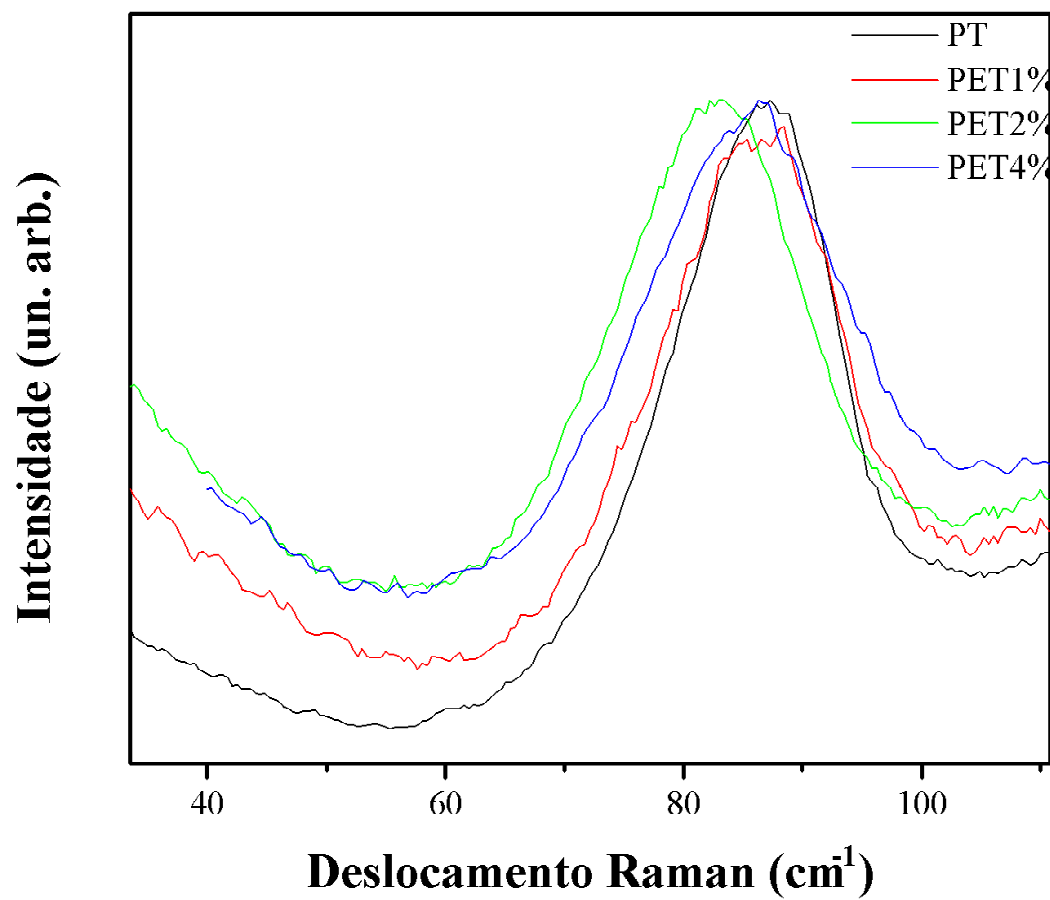


Figura 4.23: Espectros Raman da PET mostrando a região de frequência do “soft mode”. Amostras sinterizadas a 600°C por 8 horas.

Verifica-se que o aumento da concentração dos dopantes provoca a diminuição da frequência. Segundo Xu [49], os íons do dopante possuem raio iônico maior e ocupam os sítios dos íons Pb. Entretanto, cargas positivas extras são introduzidas na rede pelo fato da valência dos íons dopantes ser maior do que a dos íons de chumbo. Quando dois sítios A são ocupados por dois cátions com valência +3, uma vacância é criada na rede para que se mantenha a neutralidade. Assim, a medida em que ocorre a substituição, ocorre também uma diminuição da frequência do modo E1(TO). Segundo Bidault [50], por outro lado, a contração da célula unitária, induzida pela introdução de Sm^{+3} e Er^{+3} , é acompanhada de um deslocamento menor de íon Ti^{+4} ao longo do eixo c. A medida que ocorre a substituição, o comportamento da ligação Ti-O diminui, provocando uma diminuição da frequência do modo E1(TO).

Raman em altas temperaturas

Na figura 4.24 vemos os valores dos quadrados da frequência do “soft mode” para PST em função da temperatura. Alguns dados da literatura para o PT são mostrados para comparação. Nota-se que a concavidade da curva muda para valores de T próximos a T_c , como previsto por Burns [51].

A temperatura de transição pode ser determinada por espectroscopia Raman observando-se a temperatura na qual o “soft mode” desaparece. As temperaturas de transição das amostras PST2%, PST4%, PST8% e PST10% encontradas por este método são mostradas nas figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28, respectivamente.

Uma das vantagens de determinar a temperatura de transição por espectroscopia Raman é que esta é uma técnica não-destrutiva, que não necessita de preparação especial, como ocorre com a medida do máximo da constante dielétrica (que necessita de colocação de eletrodos nas faces), por exemplo.

É interessante observar a mudança na concavidade das curvas $\omega^2 \times T$ para todas as amostras; para as duas primeiras concentrações (2% e 4%) o quadrado da frequência tem quase o mesmo comportamento, tendendo a um valor ligeiramente diferente, o mesmo acontece para as outras duas concentrações (8% e 10%).

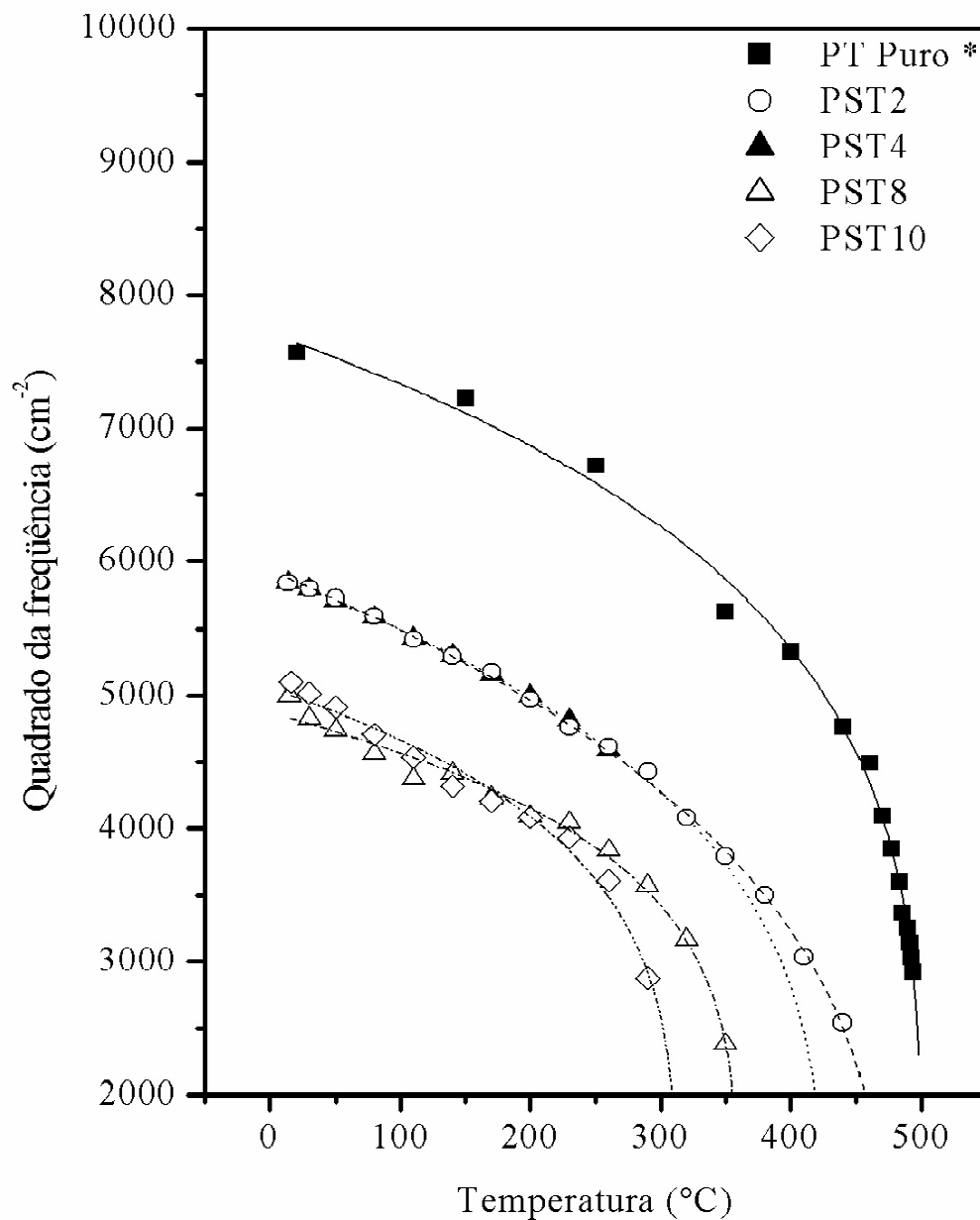


Figura 4.24: Quadrados das frequências dos “soft modes” de PST em função da temperatura. Os dados da literatura para o PT são mostrados para comparação. As curvas são guias para os olhos.

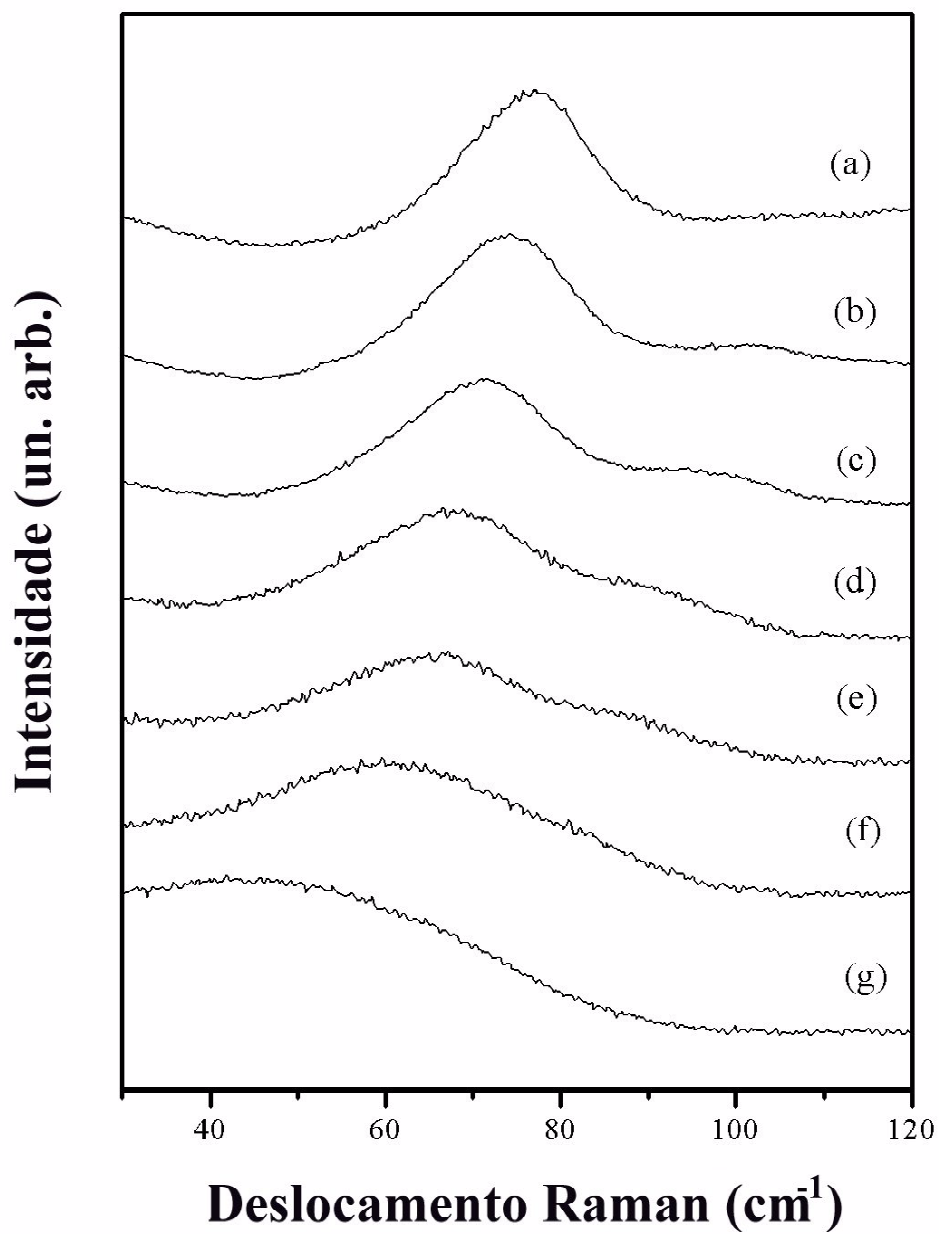


Figura 4.25: Evolução do “soft mode” da amostra PST2 com temperatura: (a) temperatura ambiente, (b) 110°C, (c) 200°C, (d) 290°C, (e) 320°C, (f) 380°C e (g) 470°C.

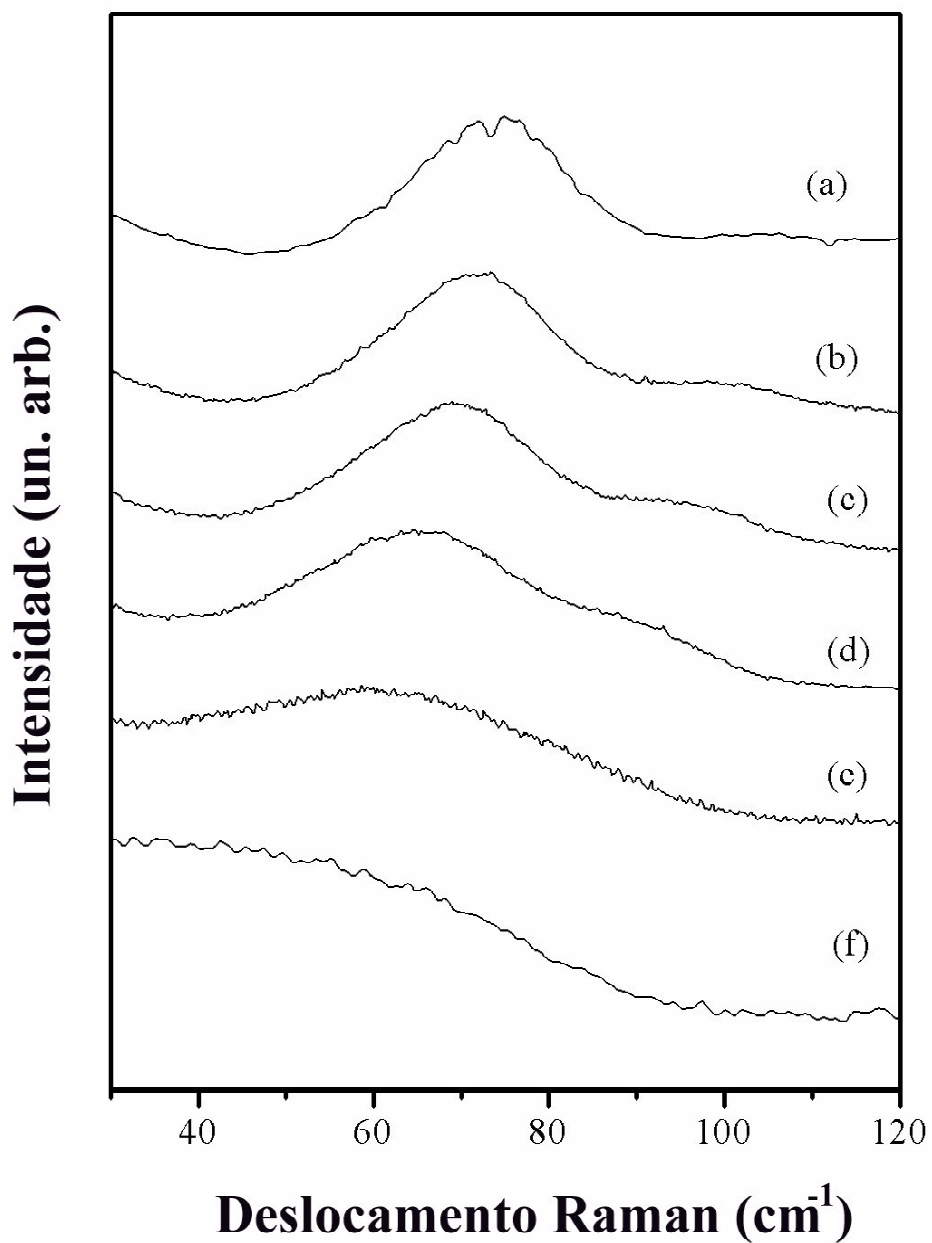


Figura 4.26: Evolução do “soft mode” da amostra PST4 com temperatura: (a) temperatura ambiente, (b) 110°C, (c) 170°C, (d) 260°C, (e) 350°C e (f) 470°C.

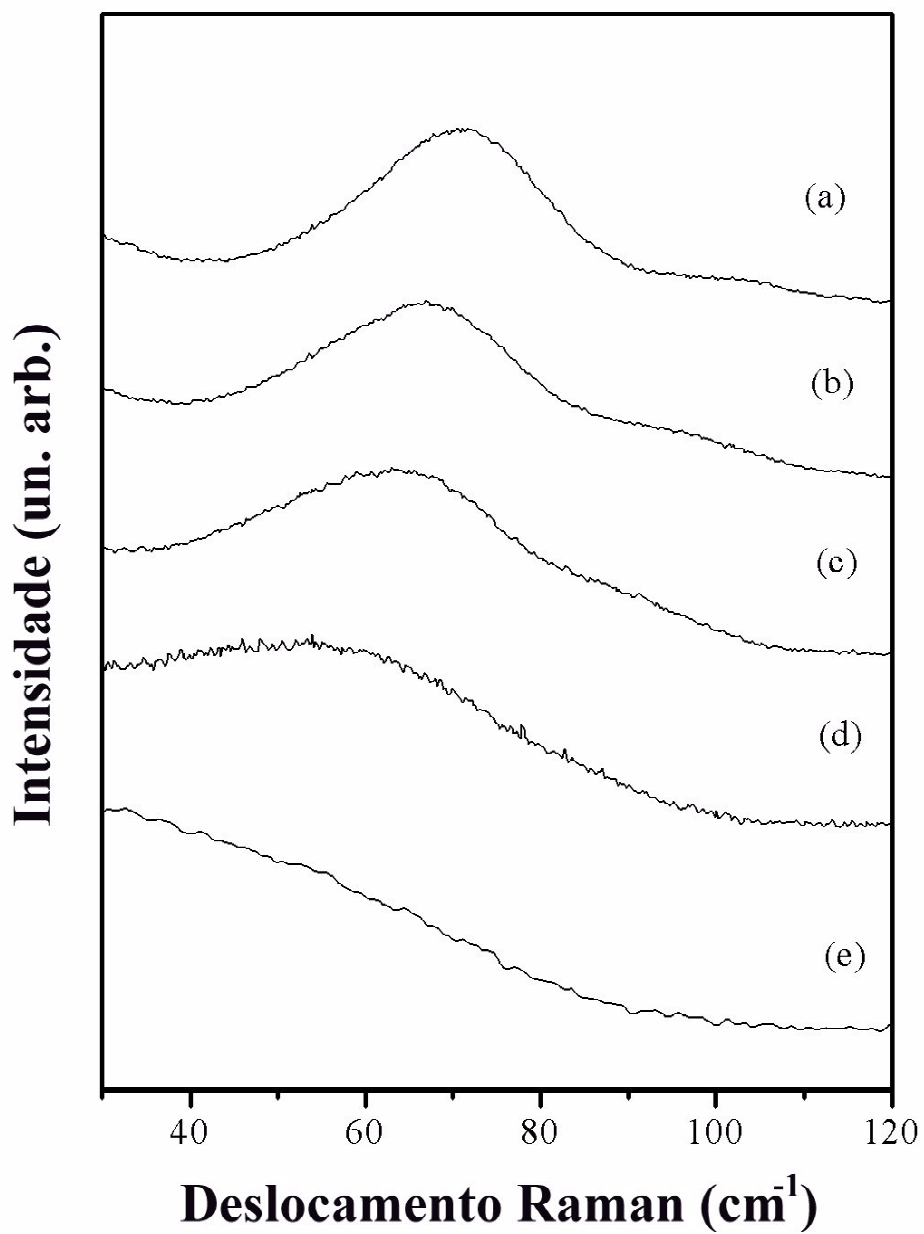


Figura 4.27: Evolução do “soft mode” da amostra PST8 com temperatura: (a) temperatura ambiente, (b) 140°C, (c) 260°C, (d) 350°C e (e) 450°C.

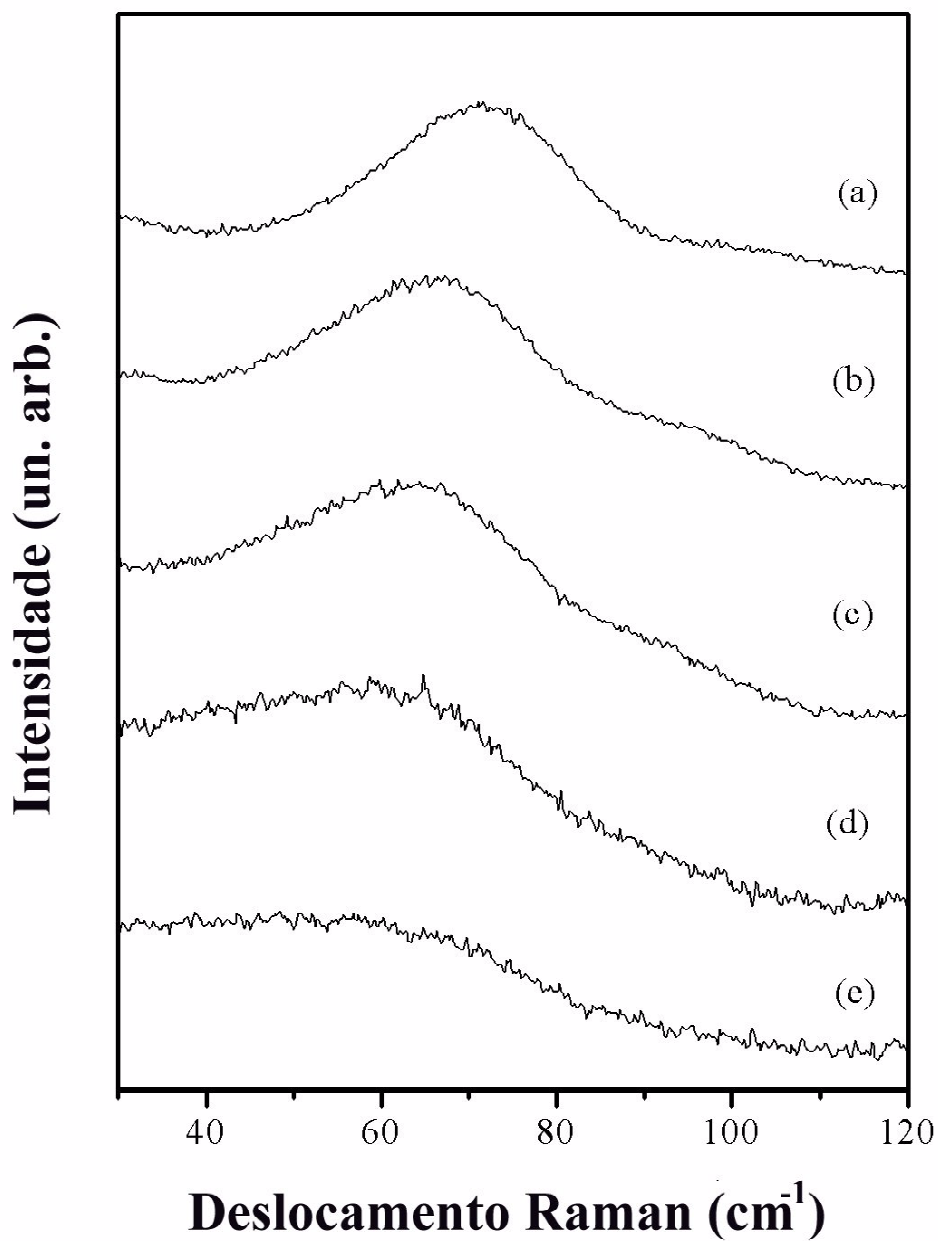


Figura 4.28: Evolução do “soft mode” da amostra PST10 com temperatura: (a) temperatura ambiente, (b) 140°C, (c) 200°C, (d) 260°C e (e) 350°C.

Como resultados mais expressivos observou-se que o aumento da dopagem influência na diminuição da temperatura de Curie (T_c).

Os difratogramas obtidos por difratometria de raios-X (DRX) mostram que a 600°C o PT está na fase tetragonal com a razão entre os parâmetros de rede c e a de 1,064.

A explicação estaria na hipótese de que a introdução do Samário e do Érbio levaria à formação de vacâncias nos sítios Pb^{+2} e Ti^{+4} , gerando desordem estrutural de curto alcance, a qual seria vista pelo espalhamento Raman mas não pela difração de raio-X, que vê a estrutura atômica média. Este resultado é corroborado pelo comportamento relaxor existente nestas concentrações, observado por Moreira[52]. Este comportamento é responsável pela diminuição das distorções estruturais. Além disso, a estrutura destas composições não é exatamente cúbica, mas tem a posição do íon Ti^{+4} deslocada do centro do octaedro formado pelos átomos de oxigênio, formando uma estrutura pseudo-cúbica.

Largura total a meia Altura (FWHM)

A largura total a meia altura (FWHM) em função da concentração de Samário para as amostras de PST sinterizadas a 600°C por 8 horas pode ser vista na figura 4.29. Observa-se que, para as amostras de PST, FWHM aumenta continuamente com a concentração de Samário.

A figura 4.30 mostra a variação da FWHM com a temperatura para algumas amostras de PST com diferentes dopagens. Observa-se que o aumento da temperatura induz um aumento na FWHM.

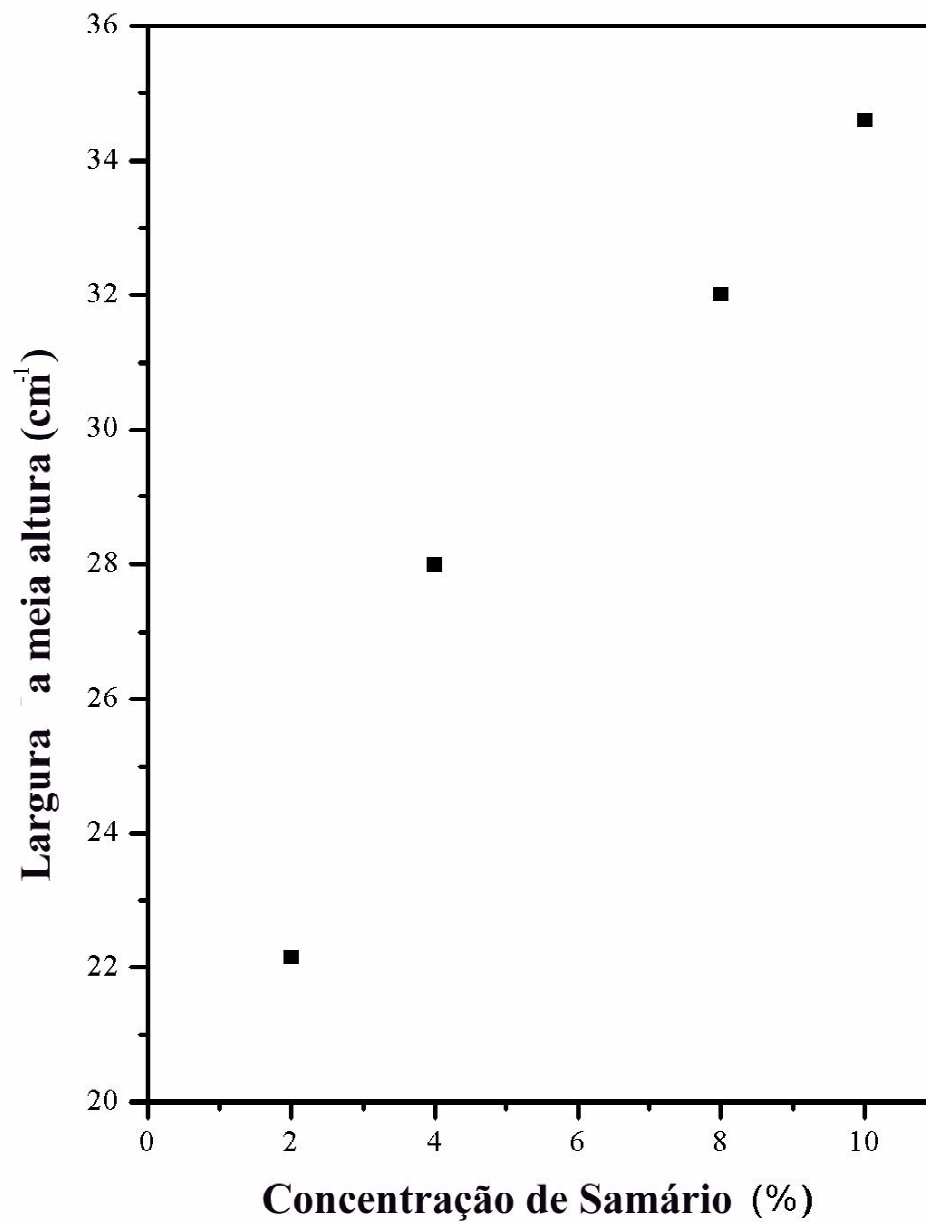


Figura 4.29: Largura total a meia altura (FWHM) do “soft mode” em função da concentração de Samário a temperatura ambiente.

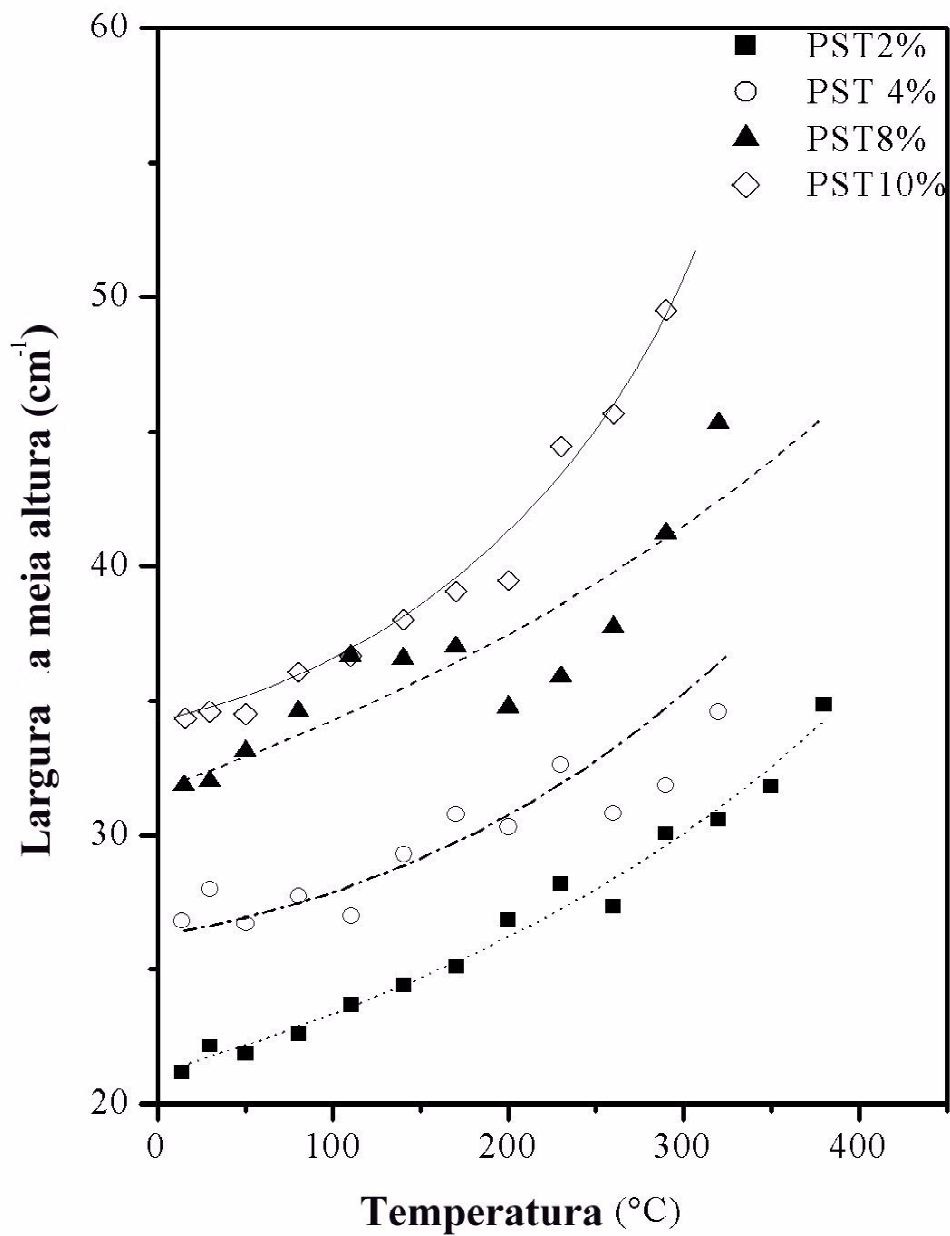


Figura 4.30: Largura total a meia altura (FWHM) do "soft mode" em função da temperatura para as amostras de PST. As curvas são apenas guias para os olhos.

4.5 Conclusões do capítulo

Filmes finos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalinos com diferentes quantidades de Ca (x variando de 0.10 à 0.40) foram fabricados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si pelo processo de Pechini. Análises dos espectros Raman e da difração de raio-X sugerem que a adição de Ca aos filmes finos de $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ resulta numa diminuição gradual da tetragonalidade e uma modificação considerável dos espectros Raman e difratogramas de raio-X. O alargamento dos picos Raman (B1+E, A1(2TO)) aumenta com o aumento da concentração de Ca na rede de PbTiO_3 , indicando que a substituição de Pb por Ca induz uma desordem estrutural e mudanças abruptas na estrutura do cristal. Com o aumento da concentração de Ca, a tetragonalidade dos filmes finos do PCT tende a diminuir de 1.064 para 1.016. A análise da força atômica molecular (FAM), citada na análise geral das medidas complementares, mostrou que a rugosidade da superfície e o tamanho dos grãos dos filmes finos de PCT diminuem com o aumento da concentração de Ca de valores de 0.10 para 0.40.

A caracterização elétrica dos capacitores metal-filme-metal com os filmes finos de PCT mostrou excelentes propriedades dielétricas e ferroelétricas (tabela 4.1 e 4.2). Com o aumento da concentração de Ca, os filmes tornam-se aproximadamente pseudo-cúbicos, resultando num aumento da constante dielétrica a temperatura ambiente tanto quanto um ciclo de histerese mais fino. Por outro lado, o comportamento da histerese diminui com o aumento da quantidade de Ca, o que significa uma mudança relativamente fácil dos domínios com o aumento da quantidade de Ca, sempre com uma diminuição no tamanho médio do grão. O campo coersivo e a polarização remanescente diminuem, devido a transição de fase ferroelétrica para a paraelétrica com o aumento da quantidade de Ca.

Os estudos realizados neste trabalho nas amostras de cerâmicas de PST e PET levaram aos seguintes resultados:

Os espectros Raman das amostras de PST 600°C mostraram que o modo normal de vibração de mais baixa frequência (o “soft mode”) é o mais sensível à introdução de Samário e Érbio. A frequência deste modo diminui com o aumento da quantidade de Samário e Érbio.

A introdução de Samário e Érbio ao PT causa uma mudança na característica do amorte-

cimento do modo E(1TO). O aumento da quantidade de Samário e Érbio no sistema provoca um “amolecimento” do modo, o que alarga a linha Raman. Quando a razão entre esta constante e a frequência do “soft mode” aproxima-se da unidade faz-se necessário um ajuste da curva. Este ajuste fornece valores para a largura total a meia altura e para a posição real do modo.

Os ajustes da largura total a meia altura (FWHM) mostram um crescimento em função da quantidade de Samário e Érbio.

Os valores dos quadrados das frequências do “soft mode”, ω_{TO}^2 , em função da concentração tendem a zero, indicando a concentração onde ocorre a transição de fase a temperatura ambiente.

Os modos em PST não se tornam Raman inativos ao contrário do esperado. Foram encontradas evidências que a grande quantidade de defeitos gera desordem estrutural de curto alcance, detectada por espalhamento Raman mas não por raios-X. Esta evidência é corroborada por um comportamento relaxor nessas concentrações, é responsável pela diminuição das distorções estruturais mas ter a posição do íon Ti^{+4} deslocada do centro do octaedro formado pelos átomos de oxigênio, formando uma estrutura chamada de pseudo-cúbica.

Espectros Raman em altas temperaturas foram efetuados para encontrar as temperaturas de transição de fase ferroelétrica para paraelétrica (T_c) das cerâmicas de PST. Os resultados encontrados por esta técnica estão em excelente concordância com dados pré-existentes e com os encontrados por outras técnicas, provando ser a espectroscopia Raman útil na caracterização de cerâmicas de PST, por ser não-destrutiva e não requerer preparação especial.

Observou-se que a transição de fase leva o sistema PST a uma estrutura que, localmente, não é exatamente cúbica, como observado por outras técnicas, pois os modos podem ser observados mesmo após esta transição. A difração por raios-X, no entanto, indica uma estrutura cúbica, já espectroscopia Raman identifica distorções locais.

Amostras de PET foram também preparadas a 600°C por 2 horas e 8 horas para estudar a incorporação de Érbio ao sistema. Para calcinação 600°C por 2 horas não ocorre incorpo-

ração de Érbio ao PT; a constituição da cerâmica é heterogênea (sistema polidispersor) e o Érbio fica agregado. A 600°C por 8 horas a incorporação é verificada.

Finalmente, os resultados do uso da espectroscopia Raman neste sistema sugerem que outras cerâmicas à base de titanato de chumbo podem ser estudadas por esta técnica, contribuindo para um melhor entendimento de suas propriedades.

Capítulo 5

Conclusões Gerais e Sugestões para trabalhos futuros

Neste trabalho empregou-se a Espectroscopia Raman na caracterização de materiais modificados por substituição atômica. Duas classes de materiais foram analisadas: elpasolitas com substituição dos elementos de modo a provocar uma modificação estrutural e cerâmicas ferroelétricas de titanato de chumbo modificadas pela adição de Cálcio, Samário e Érbio.

Num primeiro momento estudou-se elpasolitas (A_2BMF_6) por espalhamento Raman juntamente com a difração de raio-X (DRX). Estas duas técnicas possibilitaram observar detalhes a respeito da forma com que os átomos são substituídos na rede. No caso das elpasolitas, a DRX, uma técnica investigativa de longo alcance, mostra duas posições para os átomos M a partir de $x = 0.5$, indicando uma fase trigonal. Outro detalhe importante na fase trigonal é a preferência do íon Sc por um dos dois sítios ocupados pelos íons de Ga, evidenciando um ordenamento de cátions. O espalhamento Raman, por ser uma técnica investigativa de curto alcance, mostrou a presença dos átomos de Ga desde baixas concentrações ($x = 0.2$). Isto se deu via observação de novos modos Raman nos espectros, os quais foram atribuídos a mudanças na simetria local.

A análise detalhada dos espectros Raman das amostras de $Cs_2NaGa_xSc_{1-x}F_6$ a temperatura de 10 K mostrou que os picos Raman não sofreram alargamentos significativos para as concentrações intermediárias, mantendo-se estreitos mesmo nas amostras sob grande efeito

de desordem ($x = 0.5$). Estas mudanças locais são muito importantes do ponto de vista das aplicações tecnológicas pois influencia diretamente o campo cristalino que determina os níveis de energia eletrônicos dos dopantes para a aplicação na fabricação de lasers de estado sólido.

No passo seguinte apresentou-se uma análise de experimentos em titanato de chumbo modificado por Cálcio, Samário e Érbio.

Na primeira etapa, estudou-se filmes finos de $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ policristalinos, preparados pelo processo de Pechini. A análise dos espectros Raman mostrou que a substituição de Pb por Ca induz uma desordem estrutural e mudanças abruptas na estrutura do cristal. A difração de raio-X sugere que a adição de Ca nos filmes finos de (Pb, Ca) TiO_3 resulta numa diminuição gradual de tetragonalidade. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos com as demais técnicas empregadas.

Como último ponto no estudo de cerâmicas ferroelétricas analisaram-se amostras de titanato de chumbo dopadas com Samário e Érbio.

O emprego de Espectroscopia Raman no estudo mostra que a introdução de Samário e Érbio no sistema provoca um “amolecimento” do modo de mais baixa frequência (“soft mode”), acompanhado do alargamento da linha Raman. Assim, observou-se que o aumento da quantidade de dopante induz uma desordem estrutural com geração de vacâncias na rede.

Diante dos resultados apresentados algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser estabelecidas.

Na seqüência do estudo sobre elpasolitas propõe-se:

1. A realização de análise sobre o efeito da aplicação de pressão externa sobre as amostras de elpasolitas;
2. Investigação sobre o comportamento da estrutura quando submetida a temperaturas mais baixas.

Para estudos futuros de ferroelétricos:

1. Caracterização de outros materiais na forma de filmes finos crescidos pelo processo de

Pechini ainda não investigados visando, entre outras coisas, a comparação com os resultados aqui apresentados;

2. Realização de análise sobre o efeito da aplicação de pressão externa sobre as amostras de titanato de chumbo dopadas com Samário e Érbio;
3. Investigação da ocorrência de eventuais transições de fase em amostras de titanato de chumbo dopadas submetidas a temperaturas mais baixas.

Bibliografia

- [1] W. Hayes e R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, Wiley, New York. (1972).
- [2] G. Landsberg e L. Mandelstam, *Naturwiss* **16**, 577 (1928).
- [3] F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak e M. Cardona, *Phys. Rev.* **B5**, 580 (1972).
- [4] P. Puech, G. Landa, R. Carles, P. S. Pizani, E. Daran e C. Fontaine, *J. Appl. Phys.* **77**, 1126 (1995).
- [5] J. Singh, *Physics of Semiconductors and Their Heterostructures*, McGraw-Hill, New York. (1993).
- [6] P. S. Pizani, T. M. Boschi, F. Lanciotti Jr., J. Groenen, R. Carles, P. Maigné e M. Gendry, *Appl. Phys.* **72**, 436 (1998).
- [7] B. Jusserand, F. Alexandre, D. Paquet e G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 301 (1985).
- [8] B. Jusserand e M. Cardona, *Light Scattering in Solids V*, vol. 66, pp. 49, in *Topics of Applied Physics*. (1989).
- [9] P. S. Pizani, A. Mlayah, J. Groenen, R. Carles e A. Claverie, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1927 (1995).
- [10] J. A. Sanjurjo, E. Lopez-Cruz e G. Burns, *Phys. Rev.* **B28**, 7260 (1983).
- [11] R. Ramirez, M. F. Lapenã e J. A. Gonzalo, *Phys. Rev.* **B42**, 2604 (1990).
- [12] E. C. S. Tavares, P. S. Pizani e J. A. Eiras, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 897 (1998).

- [13] J. Meng, G. Zou, J. Li, Q. Cui, X. Wang e M. Zhao, *Solid State Commun.* **90**, 643 (1994).
- [14] R. A. Cowley, *Raman Spectroscopy: Sixty Years on* Serie Vibrational Spectra and Structure, 17A, 1-10, Ed. H. D. Bist, J. R. Doring e J. F. Sullivan, Elsevier. (1989).
- [15] H. A. Szymanski, *Raman Spectroscopy*, Plenum Press, New York. (1967).
- [16] E. G. Steward e H. P. Rooksby, *Acta Crystallog.* **6**, 49 (1953).
- [17] R. Loudon, *Proc. Royal Soc.* **84**, 379 (1964).
- [18] S. Sheneider e R. Hoppe, *Zeitsc. Anorg. Allge. Chem.* **376**, 168 (1970).
- [19] R. J. M. da Fonseca, A. D. Tavares Jr, P. S. Silva, T. Abritta e N. M. Khaidukov, *Solid State Commun.* **110**, 519-524. (1999).
- [20] C. L. de Barros, R. B. Barthem e N. M. Khaidukov, *Journal of Luminescence* **82**, 307-314. (1999).
- [21] I. N. Flerov, M. V. Gorev, K. S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Granec e M. Couzi, *Materials Science and Engineering, R.24*, **3**, 81-151. (1998).
- [22] D. Babel, R. Haegele, G. Pausewan e F. Wall, *Cubic and Hexagonal Elpasolites. Material Research Bulletin* **8(12)**, 1371 (1973).
- [23] G. Meyer, *Prog. Solid State Chem.* **14**, 141-219. (1982).
- [24] H. N. Bordallo, R. W. Henning, L. P. Sosman, R. J. M. da Fonseca, A. D. Tavares Jr., K. M. Hanif e G. F. Strouse, *J. Chem. Phys.* **115**, 4300 (2001).
- [25] A. C. Doriguetto, T. M. Boschi, P. S. Pizani, Y. P. Mascarenhas e J. A. Ellena, *J. Chem. Phys.* **121** (7), 3184 (2004).
- [26] R. Haegele, W. Verscharen e E. Babel, *Z. Naturforsch.* **B30**, 346 (1975).

- [27] D. Babel e A. Tressaud, *Inorganic Solid Fluorides*, cap. 3 pag 77-123, Academic Press, Orlando. (1985)
- [28] M. E. Lines e A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford (1977).
- [29] G. Godefroy e B. Jannot, em *Diffusionless Phase Transitions and Related Structures in Oxides*, 80, editado por C. Boulesteix, Trans Tex Publications, USA. (1992).
- [30] T. Mitsui, I. Tatsuzaki e Eiji Nakamura, *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics*, Gordon e Beach Science Publishers, New York (1976).
- [31] G. Teowee, K. C. McCarthy, E. K. Franke, J. M. Boulton, T. P. Alexander, T. J. Bukowski e D. R. Uhlmann, em *Ferroelectric Thin Films V*, vol. 433, 431, editado por S. B. Debu, R. Ramesh, B. A. Tuttle, R. E. Jones e I. K. Yoo, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, U. S. A.. (1996).
- [32] Associação Brasileira de Cerâmica, *Cerâmica* **37** (249), p. 15-A (1991).
- [33] D. Shirane e S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn* **6**, 256 (1951).
- [34] H. Takeuchi, S. Jyomura, E. Yamamoto e Y. Ito, *J. Acoust. Soc. Am.* **72**, 1114 (1982).
- [35] I. Udea e S. Ikegama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **7**, 236 (1968).
- [36] S. Chu e C. Chen, *Mater. Res. Bull.* **35**, 2317 (2000).
- [37] K. K. Deb, *Ferroelectrics* **82**, 45 (1988).
- [38] W. Cochran, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 412 (1959).
- [39] J. A. Sanjurjo, E. López-Cruz e G. Burns, *Solid State Commun.* **48(3)**, 221 (1983).
- [40] G. Burns e B. A. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 167 (1970).
- [41] Y. Yamada, G. Shirane e A. Linz, *Phys. Rev.* **177**, 848 (1969).
- [42] B. Jaffe, W. R. Cook e H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London (1971).

- [43] M. Kakihana e M. Yoshimura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **72**, 1427 (1999); F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, E. B. Araújo e J. A. Eiras, Appl. Phys. Lett. **76**, 2433 (2000).
- [44] E. R. Leite, E. C. Paris, E. Longo e J. A. Varela, J. Am. Ceram. Soc. **83(6)**, 1539 (2000).
- [45] E. R. Leite, E. C. Paris, E. Longo, F. Lanciotti Jr., C. E. M. Campos, P. S. Pizani, V. Mastelaro, C. A. Paskocimas e J. A. Varela, J. Am. Ceram. Soc. **85** (9), 2166 (2002).
- [46] F. M. Pontes, E. R. Leite, D. S. L. Pontes, E. Longo, E. M.S. Santos, S. Mergulhão, P. S. Pizani, F. Lanciotti Jr, T. M. Boschi, J. A. Varela, J. Appl. Phys. A, **91(9)**, 5972 (2002).
- [47] F. M. Pontes, D. S. L. Pontes, e. R. Leite, E. Longo, E. M. S. Santos, S. Mergulhão, A. Chiquito, P. S. Pizani, F. Lanciotti Jr., T. M. Boschi e J. A. Varela, J. Appl. Phys. **91(10)**, 6650 (2002).
- [48] E. G. S. Tavares, Tese de doutorado, DF-UFSCar, São Carlos-S.P. (1997)
- [49] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, Elsevier Science Publishers, Los Angeles (1991).
- [50] O. Bidault, Tese de doutorado, Université de Bourgnone, Bourgnone, France (1995).
- [51] G. Burns, B. A. Scott, Phys. Rev. **B7 (7)**, 3088 (1973).
- [52] E. N. Moreira, Tese de doutorado, DF-UFSCar, São Carlos-S. P. (1996).