

Síntese de materiais ferroelétricos e estudos de suas propriedades estruturais e dielétricas. Matheus Rodrigues de Mendonça-, Eudes Borges de Araújo- Departamento de Física e Química- Faculdade de Engenharia -Campus de Ilha Solteira.

Cristais ferroelétricos com estrutura perovskita têm recebido grande atenção da comunidade científica nos últimos anos, especialmente pela grande aplicabilidade em setores da tecnologia destinados à produção de dispositivos e pela possibilidade de compreender fenômenos sob a luz de novas técnicas de investigação. A utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho na investigação das transições de fases estruturais em tais sistemas ferroelétricos desponta como uma importante ferramenta. Neste trabalho foi realizado um estudo teórico/experimental das vibrações da estrutura perovskita BO_6 [Figura 1], inicialmente em um regime isotérmico, onde foram modeladas fisicamente as frequências normais para os modos *stretching* e *bending* através do modelo clássico do oscilador harmônico, e posteriormente considerando os efeitos anarmônicos em função da temperatura.

Como ilustra a Figura 1 a estrutura perovskita apresenta dois modos vibracionais ativos no infravermelho, o *stretching* e o *bending*. No primeiro ocorre principalmente uma variação do comprimento da ligação $\text{Ti}-\text{O}_\text{I}$ e no segundo uma variação do ângulo da ligação $\text{Ti}-\text{O}_\text{I}-\text{O}_\text{II}$. A fim de determinar estes modos foi definido uma coordenada atômica z na direção da ligação $\text{Ti}-\text{O}_\text{I}$, onde esta contida a vibração equivalente do sistema e duas coordenadas internas $q_s = \Delta z_{\text{Ti}} - \Delta z_{\text{O}_\text{I}}$ e $q_b = \Delta z_{\text{O}_\text{II}} - \Delta z_{\text{Ti}}$ associadas aos modos *stretching* e *bending* respectivamente. Inicialmente o octaedro foi considerado como sendo um conjunto de osciladores harmônicos acoplados e a energia potencial U de acordo com J.T.Last [1] foi assumida da seguinte forma:

$$U = \frac{1}{2} \sum k_s q_s^2 + \frac{1}{2} \sum k_b q_b^2$$

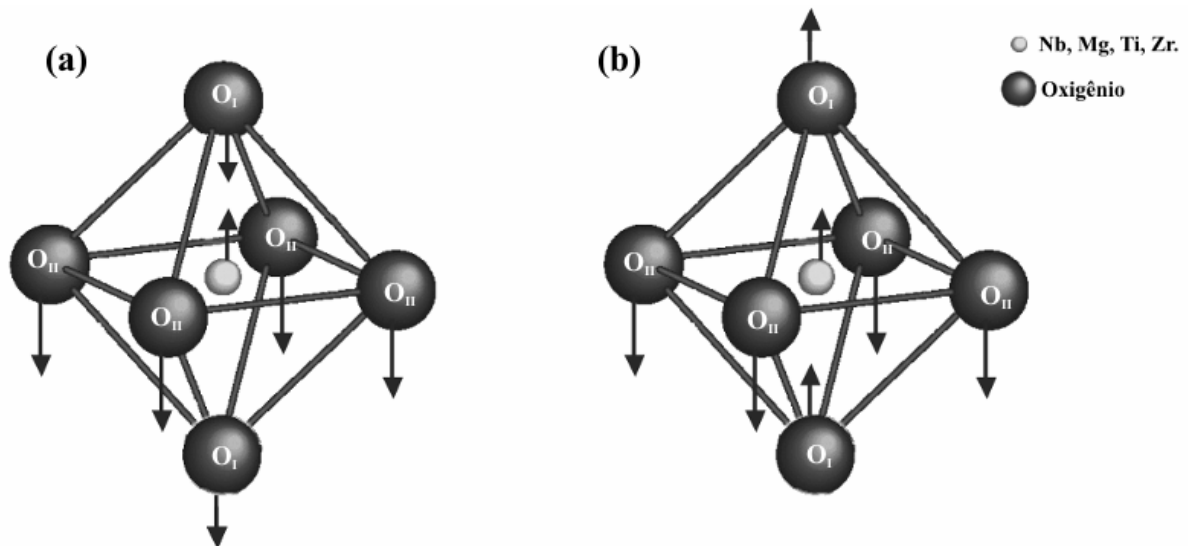


Figura 1- Modos vibracionais da estrutura perovskita ,em (a) *stretching* e em (b) *bending*.

Onde k_s e k_b são as constantes de forças correspondentes a cada coordenada.

Através do tratamento usual das coordenadas normais foi obtida a equação secular, para este sistema:

$$\begin{vmatrix} (\mu_0 + \mu_1) \cdot (2k_s) - \lambda & -\mu_0(4k_b) \\ -\mu_0(2k_s) & (\mu_0 + \mu_2) \cdot (4k_b) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Onde $\lambda = (2\pi c \bar{\nu})^2$, $\bar{\nu}$ o numero de onda e μ_0, μ_1 e μ_2 são as massas recíprocas dos átomos Ti , O_I e O_{II} respectivamente.

Considerando os efeitos da temperatura, através do modelo clássico do oscilador anarmônico a energia potencial foi assumida da seguinte forma:

$$U_{anarm} = \frac{1}{2} \sum k_s q_s^2 - \frac{1}{4} \sum \varepsilon_1 q_s^4 + \frac{1}{2} \sum k_b q_b^2 - \frac{1}{4} \sum \varepsilon_2 q_b^4$$

Onde ε_1 e ε_2 são constantes de anarmonicidade.

Analogamente foi obtida a equação secular:

$$\begin{vmatrix} (2k_s)(\mu_0 + \mu_1) - \lambda - \frac{3}{4}(2\varepsilon_1)(\mu_0 + \mu_1)A_s^2 & -(4k_b)\mu_0 + \frac{3}{4}(4\varepsilon_2)\mu_0 A_b^2 \\ -(2k_s)\mu_0 + \frac{3}{4}(2\varepsilon_1)\mu_0 A_s^2 & (4k_b)(\mu_0 + \mu_2) - \lambda - \frac{3}{4}(4\varepsilon_2)(\mu_0 + \mu_2)A_b^2 \end{vmatrix} = 0$$

Resolvido à equação secular foram determinados os modos vibracionais *stretching* e *bending* respectivamente:

$$\bar{\nu}_1(T) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{(M - \alpha T^2) + \sqrt{(M^2) - 32k_s k_b D - (\gamma + 2M\alpha)T^2}}{2}}$$

$$\bar{\nu}_2(T) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{(M - \alpha T^2) - \sqrt{(M^2) - 32k_s k_b D - (\gamma + 2M\alpha)T^2}}{2}}$$

Onde $M = (2k_s)A + (4k_b)B$, $\alpha = \frac{3}{4}[(2\varepsilon_1)A + (4\varepsilon_2)B]$ e $\gamma = -3D[(2\varepsilon_1)(4k_b) + (2k_s)(4\varepsilon_2)]$ são constantes que dependem das massas relativas dos átomos, das constantes de forças, das constantes de anarmonicidade e T é a temperatura.

Segundo as equações acima os modos normais decrescem em função do aumento da temperatura. Descontinuidades neste comportamento foram interpretadas como resultado de transições de fases estruturais. Com isso esta sendo desenvolvida uma ferramenta de estudo com base na espectroscopia no infravermelho para a interpretação de transições de fases através de simulações computacionais. Experimentalmente, espectros no infravermelho foram obtidos para amostras de cerâmicas de PMN-0,35PT no intervalo 1000-400 cm^{-1} entre as temperaturas de 100 a 470 K. Cada espectro foi ajustado pelo método de mínimos quadrados considerando três funções de *lorentz*, associadas aos modos vibracionais *stretching* dos octaedros MgO_6 , NbO_6 e TiO_6 , que compõem a estrutura do PMN-PT. Os resultados obtidos [Figura 2] apresentaram anomalias nestes modos em torno de 250 K e estas anomalias foram atribuídas a transição de fase estrutural monoclinica-tetragonal.

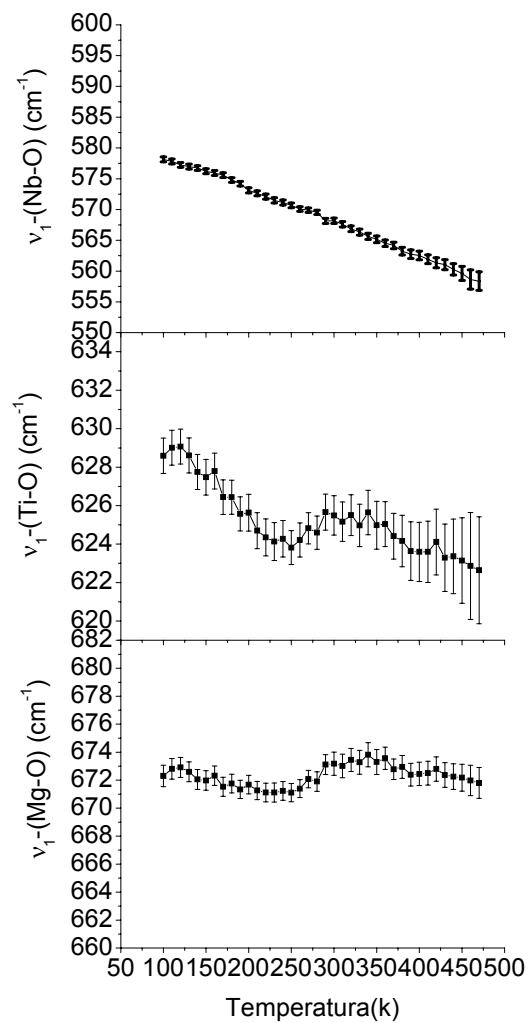


Figura 2-Comportamento dos modos stretching do PMN-PT em função da temperatura.

1. Last, J.T. Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials. **Physical Review**, V.105, N.6, p. 1740, 1956.

Bolsa: CNPq

