

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física
Programa de Pós-graduação em Física

Tawan Hathenher Toledo Rosa

Estudo de transição de fases por espectroscopia
Raman e análise dielétrica em cerâmicas baseadas
em $AgNbO_3$

Uberlândia-MG
2023

TAWAN HATHENHER TOLEDO ROSA

Estudo de transição de fases por espectroscopia Raman e análise dielétrica em cerâmicas baseadas em $AgNbO_3$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Discente: Tawan Hathenher Toledo Rosa

Orientador: Prof. Dr. José de los Santos Guerra

Coorientadora: Prof. Dra. Yanela Mendez González

Uberlândia-MG
2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R788 Rosa, Tawan Hathenher Toledo, 1997-
2023 Estudo de transição de fases por espectroscopia Raman
e análise dielétrica em cerâmicas baseadas em AgNbO₃
[recurso eletrônico] / Tawan Hathenher Toledo Rosa. -
2023.

Orientador: José de los Santos Guerra.
Coorientadora: Yanela Mendez González.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.430>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Física. I. Guerra, José de los Santos, 1972-,
(Orient.). II. González, Yanela Mendez, 1989-,
(Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.
Pós-graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpqfisica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Defesa de Dissertação de Mestrado				
Data:	Vinte e oito de julho de 2023	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	11:15
Matrícula do Discente:	12122FIS003				
Nome do Discente:	Tawan Hathenher Toledo Rosa				
Título do Trabalho:	Estudo de transição de fases por espectroscopia Raman e análise dielétrica em cerâmicas baseadas em AgN bO_3				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Propriedades magnéticas e estrutura eletrônica de materiais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento e Investigação das propriedades físicas de materiais baseados em sistemas antiferroelétricos para dispositivos de armazenamento de energia - FAPEMIG				

Reuniu-se no Anfiteatro do Bloco 1X, UFU, Campus Santa Mônica, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Adamo Ferreira Gomes do Monte - INFIS/UFU, Yurimiler Leyet Ruiz - UFAM e José de los Santos Guerra - INFIS/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. José de los Santos Guerra, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **José de los Santos Guerra, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2023, às 11:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Yurimiler Leyet Ruiz, Usuário Externo**, em 28/07/2023, às 11:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adamo Ferreira Gomes do Monte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2023, às 14:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4685677** e o código CRC **D4DE91DD**.

Agradecimentos

Primeiramente a minha família, em especial à minha mãe, Mara, e ao meu irmão, Tallis, pelo apoio de sempre.

Ao meu orientador, Pepe, e a minha coorientadora, Yanela, pelo tempo disponibilizado em prol do meu aprendizado e crescimento profissional.

Aos meus amigos de infância, de graduação e de pós-graduação que dividiram ótimas experiências comigo durante este período.

A UFU e ao INFIS pelas experiências proporcionadas no intuito de promover conhecimento científico durante esses anos que estive presente.

Por fim, às agências de fomento a pesquisa, ProPP, CNPq e FAPEMIG, pelo apoio financeiro e a CAPES pela bolsa de auxílio a realização desta pesquisa.

Resumo

Devido à atual alta demanda por novos dispositivos eletrônicos modernos que não sejam prejudiciais ao meio ambiente e ao ser humano, novos materiais têm surgido como fortes candidatos para aplicações tecnológicas. Dentre eles, os materiais livres de chumbo baseados em niobato de prata ($AgNbO_3$) aparecem como promissores para novas aplicações, uma vez que estes apresentam propriedades interessantes para serem exploradas, principalmente em dispositivos de armazenamento de energia. Sendo assim, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar, via espectroscopia Raman e caracterização dielétrica, as transições de fases estruturais em cerâmicas de niobato de prata modificadas com lantânio ($Ag_{1-3x}La_xNbO_3$) desde temperatura ambiente até 500 °C, para as composições onde $x = 0$ e 0,015. Os espectros Raman obtidos revelaram, em ambas as amostras, quatro regiões com anomalias nos modos vibracionais ativos que foram associadas a transições de fases estruturais do material, nas faixas de temperaturas de 50–100 °C, 200–250 °C, 300–350 °C e 350–400 °C. Além disso, foi realizada uma análise detalhada sobre o modo mole ferroelétrico, que foi revelado para os números de onda de 108 cm^{-1} e 107 cm^{-1} para o $AgNbO_3$ puro e dopado, respectivamente, cuja transição para a fase paraelétrica foi detectada na região de 300–350 °C em ambas as amostras estudadas. Os espectros Raman para a amostra dopada com lantânio apresentaram alterações nos parâmetros estruturais, tais como, número de onda, largura à meia altura e intensidade absoluta dos modos Raman, em relação ao sistema $AgNbO_3$ sem dopagem. Os resultados obtidos a partir da análise da resposta dielétrica revelaram uma concordância das anomalias observadas nos espectros Raman com as transições de fases estruturais presentes nos materiais estudados. Além disso, as medidas dielétricas mostraram um deslocamento da temperatura de Curie (T_c) para menores valores com a inclusão do dopante na estrutura perovskita ABO_3 , confirmando a influência do íon dopante nas características estruturais e na transição de fases do sistema $AgNbO_3$.

Palavras chave: Ferroeletricidade, Transição de fases, $AgNbO_3$, Espectroscopia Raman, Resposta dielétrica

Abstract

Due to the current demand for modern electronic devices that are not harmful to the environment and human beings, new materials have emerged as strong candidates for technological applications. Between them, lead-free materials based on silver niobate ($AgNbO_3$) appear as promising for new applications since they have interesting properties to be explored, especially in energy storage devices. In this context, the aim of the present work is to study, via Raman spectroscopy and dielectric characterization, the structural phases transitions in lanthanum modified silver niobate ceramics ($Ag_{1-3x}La_xNbO_3$) from the room temperature up to 500 °C, for compositions where $x = 0$ and 0.015. The obtained Raman spectra revealed, in both samples, four regions with anomalies in the active vibrational modes, which have been associated with structural phases transitions, in the temperature ranges of 50–100 °C, 200–250 °C, 300–350 °C, and 350–400 °C. In addition, a detailed analysis was performed on the ferroelectric soft-mode, which has been revealed for the wavenumbers around 108 cm^{-1} and 107 cm^{-1} for pure and doped $AgNbO_3$, respectively, and whose transition to the paraelectric phase was detected in the range of 300–350 °C for both studied samples. The Raman spectra for the La-doped sample revealed changes in the structural parameters, such as, wavenumber, full-width at half maximum and absolute intensity of the Raman modes, with respect to the undoped $AgNbO_3$ system. The obtained results from the dielectric response revealed an agreement between the observed anomalies in the Raman spectra with the structural phase transitions present in the studied materials. Furthermore, the dielectric measurements showed a shift in the Curie temperature (T_c) to lower values with the inclusion of the doping ion in the ABO_3 perovskite structure, thus confirming the influence of the doping ion in the structural and phase transition characteristics of the $AgNbO_3$ system.

Keywords: Ferroelectricity, Phases transition, $AgNbO_3$, Raman spectroscopy, Dielectric response

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Materiais Ferroelétricos	4
2.1.1	Contexto histórico	4
2.1.2	Estrutura perovskita	6
2.1.3	Propriedades e características dos materiais ferroelétricos	8
2.1.4	Aplicações	14
2.2	Espectroscopia Raman	16
2.2.1	Fundamentação teórica	16
2.2.2	Correlação da espectroscopia Raman com a ferroeletricidade	20
2.3	O sistema $AgNbO_3$ e suas propriedades	24
3	Procedimento Experimental	28
3.1	Síntese das amostras	28
3.2	Técnicas Experimentais	29
3.2.1	Espectroscopia Raman	29
3.2.2	Caracterização Dielétrica	31
4	Resultados e Discussões	34
4.1	Propriedades Vibracionais	34
4.2	Medidas dielétricas	46
5	Conclusões	49
5.1	Perspectivas futuras	50
	Referências bibliográficas	51
	Apêndice A - Análise dos espectros Raman	57
	Apêndice B - Dedução da relação de Lyddane-Sachs-Teller	59

Lista de Tabelas

4.1.1 Número de onda, indexação e atribuição dos modos vibracionais obtidos a partir dos espectros Raman para as amostras pura (AN) e dopada (ALN15) à temperatura ambiente.	35
4.1.2 Tabela do número de onda (cm^{-1}) dos modos obtidos para todas as temperaturas via método de Buixaderas, onde M são os modos indexados, C as composições e TA denota a temperatura ambiente.	38

Lista de Figuras

2.1.1 (A) Ilustração da estrutura perovskita com simetria cúbica; (B) Ilustração dos octaedros de oxigênio (BO_6) formados na estrutura tridimensional.	7
2.1.2 Ilustração da (a) estrutura centrossimétrica inicial S_G , (b) nova estrutura formada S_F com o deslocamento do íon central e (c) dos domínios dos ferroelétricos S_A e S_B e da parede de domínio (linha vermelha) que os delimita.	8
2.1.3 Ilustração de paredes de domínio de 180° , 90° , 71° e 109° presentes no $BaTiO_3$. T, O e R representam, respectivamente, a simetria tetragonal, ortorrômbica e romboédrica.	9
2.1.4 Ciclo de histerese ferroelétrica (P-E) representativo. Os círculos com flechas indicam o estado de polarização do material nos campos elétricos indicados.	10
2.1.5 (a) Ciclo de histerese do sistema $(Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.75}Sn_{0.13}Ti_{0.12})O_3$ em temperatura ambiente e $180^\circ C$ (b) Ciclo de histerese para cerâmicas de $0.99BaTiO_{3-x}Fe_2O_{3-y}Nb_2O_5$ em diferentes proporções de x e y.	12
2.1.6 Representação esquemática do deslocamento catiônico na célula unitária das fases ferroelétrica e antiferroelétrica, a partir de um protótipo centrossimétrico, para temperatura abaixo e acima da T_C	14
2.1.7 Ilustração representativa do ciclo de histerese para diferentes materiais: (a) dielétricos lineares, (b) ferroelétricos normais, (c) ferroelétricos relaxores e (d) antiferroelétricos.	16
2.2.1 Esquema ilustrativo do espalhamento Raman ($\varphi \pm \varphi_i$) e do espalhamento Rayleigh φ . Elaborado pelo próprio autor.	17
2.2.2 Ilustração dos níveis de energia vibracionais associados aos espalhamentos Raman Stokes e Anti-Stokes. $ f\rangle$ e $ i\rangle$ representam os estados finais e iniciais, respectivamente, e $ r\rangle$ e $ l\rangle$ representam os estados intermediários virtuais.	18
2.2.3 Espectro Raman representativo ilustrando as bandas Raman Stokes e Anti-Stokes e o espalhamento Rayleigh elástico para o tetracloreto de carbono (CCl_4).	19
2.2.4 Movimento de uma molécula diatômica simples. K é a constante da mola, m_1 e m_2 são as massas de cada átomo e X_1 e X_2 os vetores deslocamento do equilíbrio de cada átomo.	20
2.2.5 Frequência do modo mole como função do módulo de $T - T_c$ para o material SbSI.	21

2.3.1	Estrutura cristalina do $AgNbO_3$ com simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pmc2_1$. Os íons de oxigênio estão representados pelas esferas vermelhas. As esferas cinza e azul representam, respectivamente, os cátions de Ag e Nb .	25
2.3.2	Sequência de transições de fases do $AgNbO_3$ com suas respectivas temperaturas de transição e grupos espaciais (G. E.). As letras F, AFE e P denotam as fases ferroelétrica, antiferroelétrica e paraelétrica, respectivamente.	25
2.3.3	Relação entre a célula unitária com simetria ortorrômbica $Pnma$ (preto) e os eixos de referência do pseudocubo com simetria $Pm3m$ (azul).	26
2.3.4	Permissividade dielétrica real do $AgNbO_3$ em função da temperatura.	26
2.3.5	Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e as perdas dielétricas ($\tan\delta$) com a temperatura para a cerâmica de $Ag_{0.9}Sr_{0.05}NbO_3$.	27
3.1.1	Diagrama das etapas realizadas na preparação das amostras de $Ag_{1-3x}La_xNbO_3$ estudadas. Elaborado pelo próprio autor.	29
3.2.1	Foto do equipamento LabRAM HR Evolution utilizado nas medições de espectroscopia Raman. Adaptado de www.horiba.com .	30
3.2.2	Esquema de um aparato experimental típico de espectroscopia Raman.	30
3.2.3	Ilustração do comportamento do inverso da susceptibilidade dielétrica com a temperatura para sistemas ferroelétricos normais com transição de fases de primeira (a) e de segunda ordem (b).	32
3.2.4	Foto do analisador de impedância HP4194A utilizado para as medidas dielétricas. Retirado de www.callancorp.com .	33
4.1.1	Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente para as amostras pura (AN) e dopada (ALN015). O símbolo * representa os modos ausentes nos espectros Raman.	34
4.1.2	Evolução dos espectros Raman para temperaturas no intervalo de temperatura ambiente até 500 °C, para as amostras pura (AN) e dopada (ALN015).	36
4.1.3	Ajustes dos espectros Raman para as amostras pura (a, c e e) e dopada (b, d e f) utilizando funções Lorentzianas nas temperaturas representativas de 50, 250 e 500 °C.	39
4.1.4	(a) Evolução do número de onda dos modos F e O com a temperatura. (b) Comportamento do número de onda do modo J com a temperatura.	40
4.1.5	Comportamento do número de onda (a) e da intensidade e largura a meia altura (b) do modo D com o aumento da temperatura para as amostras pura (AN) e dopada (ALN015).	41
4.1.6	Mapa de calor ilustrando o comportamento das intensidades dos espectros Raman em função da temperatura para as amostras pura (a e b) e dopada (c e d). A região com uma possível transição de fase, em torno de 250 °C, foi destacada por linhas tracejadas.	42

4.1.7 Dependência do número de onda do modo K com a temperatura para as amostras pura (AN) e dopada (ALN015).	43
4.1.8 Comportamento do número de onda do modo D com a inclusão do dopante (La) para cinco temperaturas escolhidas em torno das regiões com possíveis transições de fase estruturais.	44
4.1.9 Evolução da largura a meia altura dos modos A e B com a inclusão do dopante (a e c). Comportamento da intensidade dos modos A e B com a inclusão do lantânio (b e d). São apresentadas algumas temperaturas em torno das regiões anômalas selecionadas.	45
4.2.1 Variação da permissividade dielétrica real com a temperatura para o niobato de prata puro (AN) e dopado com lantânio (ALN015).	46
4.2.2 Evolução da permissividade dielétrica real normalizada com a temperatura na frequência de 1 KHz para ambas as composições.	48
A.1 Ajustes dos espectros Raman representativos para as temperaturas de 50 °C e 500 °C utilizando um número excessivo de picos de acordo com o método de Buixaderas.	57
A.2 Ilustração do método de Buixaderas para as temperaturas representativas de 50°C e 500°C para ambas as amostras.	58

1 Introdução

Atualmente, os chamados materiais ferroelétricos possuem um papel muito importante na fabricação de dispositivos eletrônicos modernos [1]. As principais aplicações destes materiais incluem memórias ferroelétricas, sensores, capacitores, detectores infravermelhos, etc. [1, 2]. A grande aplicabilidade dos ferroelétricos se deve à exploração das suas propriedades físicas, uma vez que, estes apresentam uma polarização espontânea que pode ser revertida via campo elétrico externo e, geralmente, possuem uma alta permissividade dielétrica e uma excelente resposta piezoelétrica [1, 2, 3].

Outra classe fascinante de materiais com uma alta aplicabilidade tecnológica são os antiferroelétricos, que possuem grande potencial para serem aplicados em dispositivos de armazenamento de energia [1]. Isso se deve a estes materiais apresentarem alta polarização de saturação, rigidez dielétrica relativamente alta e baixa polarização remanescente, que são propriedades favoráveis ao armazenamento de energia [1]. Além disso, devido à alta demanda por capacitores dielétricos com alta velocidade de carga e descarga, os materiais ferroelétricos e antiferroelétricos se tornam excelentes candidatos para aplicações mais avançadas, destacando-se, por exemplo, o uso em veículos elétricos híbridos, dispositivos médicos, sistemas de energia pulsada, etc. [1, 3]. A partir dos trabalhos reportados na literatura, percebe-se que a maioria dos materiais com grande potencial para aplicações tecnológicas, são aqueles que possuem chumbo (Pb^{2+}) em sua composição. Dentre eles se destacam, por exemplo, o $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT) [4, 5], $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ (PLZT) [6, 7], $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$ (PMN-PT) [8, 9], entre outros. No entanto, devido à presença de chumbo nas suas composições químicas, suas aplicabilidades têm sido limitadas, principalmente, devido à regulamentações ambientais [10].

Neste sentido, devido às preocupações atuais com o meio ambiente e com a saúde humana, há uma procura por materiais ferroelétricos e antiferroelétricos que exibam excelentes propriedades físicas para aplicações práticas e que não apresentem chumbo, e outros elementos químicos pesados, em suas composições [1, 11]. Nesse sentido, os materiais livres de chumbo a base de $AgNbO_3$ surgem como fortes candidatos para o desenvolvimento de

dispositivos de armazenamento de energia seguindo o conceito de tecnologia verde [1]. O sistema $AgNbO_3$ (AN) apresenta uma estrutura perovskita com uma complexa sequência de transições de fases estruturais. Por outro lado, o AN exibe uma ferroeletricidade fraca em temperatura ambiente (também chamada de ferrieletricidade) [1, 11, 12]. Sendo assim, as fases ferroelétricas e antiferroelétrica, com diferentes grupos espaciais de simetria, estão presentes no material, aumentando, portanto, a faixa de aplicabilidade do mesmo [1, 11, 12]. Os primeiros estudos realizados sobre as propriedades ferroelétricas do $AgNbO_3$ (caracterizadas pelo ciclo de histerese ferroelétrica, P-E) já revelavam uma possibilidade prática de aplicação em armazenamento de energia [10]. Sendo assim, a dopagem do $AgNbO_3$ com diferentes íons iso- e hetero-valentes passou a ser recorrente na literatura com o intuito de buscar uma configuração de maior eficiência [10, 13]. A dopagem com lantânio (La^{3+}), por exemplo, se mostrou ser promissora, uma vez que, gera um aprimoramento na densidade de armazenamento de energia para uma concentração de 2 mol % do dopante [10, 13].

Nesse contexto, o objetivo geral deste trabalho é realizar um estudo sistemático das propriedades estruturais do sistema cerâmico $Ag_{1-3x}La_xNbO_3$ (para $x = 0$ e $0,015$). Como objetivos específicos, são propostos os seguintes:

- Analisar as características vibracionais, obtidas por espectroscopia Raman, em função da concentração de lantânio (La^{3+});
- Investigar a influência da concentração do dopante nas propriedades dielétricas;
- Explorar as transições de fases em função da temperatura e concentração do dopante;

Para guiar o leitor, a dissertação foi distribuída da seguinte maneira:

No capítulo 1 é apresentado uma introdução ao tema da pesquisa desenvolvida neste trabalho e a motivação principal para a investigação das propriedades do material estudado. O capítulo 2 aborda o contexto histórico e as propriedades, características e aplicações dos materiais ferroelétricos e antiferroelétricos. Além disso, é feita uma revisão do que é reportado na literatura para o sistema $AgNbO_3$ bem como da teoria por trás da espectroscopia Raman e como esta se relaciona com a ferroeletricidade. O capítulo 3 descreve o procedimento experimental, abordando o método utilizado na síntese das amostras estudadas

e as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização das amostras. Os resultados obtidos, bem como a discussão e interpretação dos dados obtidos para diferentes temperaturas e concentrações do dopante estão apresentados no capítulo 4. O capítulo 5 exhibe as conclusões do trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros, seguido das referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento da pesquisa. O apêndice *A* apresenta uma descrição do método de deconvolução utilizado nos espectros Raman para a identificação dos modos vibracionais ativos. Por fim, o apêndice *B* apresenta a dedução da relação de Lyddane-Sachs-Teller.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais Ferroelétricos

2.1.1 Contexto histórico

O primeiro relato do efeito da ferroeletricidade foi publicado por Joseph Valasek em 1921 [14], quem descobriu que a polarização do cristal $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, conhecido como Sal Rochelle, poderia ser revertida através da aplicação de um campo elétrico externo. Os experimentos realizados por Valasek no sal Rochelle mostraram que as propriedades dielétricas do cristal eram similares, em muitos aspectos, às propriedades ferromagnéticas manifestada por certos materiais magnéticos, dentre as que se destacam o efeito de histerese nas curvas de polarização vs. campo elétrico (P-E) e a presença de uma temperatura crítica, denominada temperatura de Curie, característica de uma transição de fases [14]. Por outro lado, entre outras propriedades encontradas no sal Rochelle se destacam uma resposta dielétrica e piezoelétrica extremamente alta. No entanto, o termo ferroeletricidade não era amplamente utilizado, uma vez que o fenômeno tinha sido encontrado somente no Sal Rochelle e que pequenos desvios da composição química $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ pareciam destruir completamente a ferroeletricidade neste material, levando a problemas de reprodutibilidade [15].

Entre os anos de 1935 e 1938, no entanto, uma série de novos cristais ferroelétricos foram produzidos em um evento em Zurich, dentre os quais se destacou o KH_2PO_4 (KDP) [16, 17], possuindo uma única temperatura de transição de fases em torno de 122 K, bem como o $(NH_4)H_2PO_4$ (ADP) [16, 17], que ao contrário dos demais, parecia não adquirir uma polarização espontânea abaixo da temperatura de Curie (T_c). Apenas 20 anos depois se tornou aparente que os cristais ADP eram antiferroelétricos. Assim como o Sal Rochelle, o KDP e o ADP eram materiais que mostravam resposta piezoelétrica, mesmo acima da T_c , propriedade que os tornavam ótimos para aplicações tecnológicas práticas, que era o foco da época. Em particular, o ADP se tornou o principal transdutor subaquático e detector submarino na Segunda Guerra Mundial, substituindo o Sal Rochelle que possuía uma grande

sensibilidade à temperatura [15].

Em 1945 foi encontrado que a cerâmica $BaTiO_3$ apresentava uma alta constante dielétrica (para homogeneizar com a literatura, daqui em diante será usado o termo permissividade dielétrica) quando comparado com materiais dielétricos convencionais, atingindo valores entre 1000 e 3000 em temperatura ambiente e valores muito superiores para maiores valores de temperaturas. Pouco depois, foi reportada ferroeletricidade para este material [15]. Devido às excelentes propriedades ferroelétricas, e à sua praticidade, o $BaTiO_3$ se tornou rapidamente o material ferroelétrico mais estudado na época, mostrando propriedades químicas e mecânicas muito estáveis à temperatura ambiente [18]. Desde então, o titanato de bário se tornou o precursor da maior classe de ferroelétricos, que são os que apresentam uma estrutura simples do tipo perovskita (ABO_3), formada por octaedros de oxigênio BO_6 . Com a simplicidade da estrutura perovskita, era natural esperar algum progresso teórico a nível microscópico e assim em 1950 Slater assumiu que o comportamento ferroelétrico desses materiais era causado por forças dipolares de longo alcance que tendiam a desestabilizar a configuração altamente simétrica favorecida pelas forças locais [15]. Esta explicação se tornou, portanto, o modelo básico para as chamadas transições displacivas e teve um sucesso considerável, apesar de necessitar que algumas suposições muito restritivas fossem feitas sobre qual íon era o responsável primário pela instabilidade iônica. Problemas desta natureza, no entanto, só foram superados quando Anderson e Cochran em 1960 perceberam que a teoria deveria ser devidamente incorporada dentro da estrutura de dinâmica da rede cristalina e que o foco deveria estar centrado nos modos vibracionais da rede cristalina (modo mole ferroelétrico) envolvendo os movimentos iônicos de todos os átomos constituintes como as variáveis básicas para descrever a instabilidade da rede deslocada [19].

Com o passar dos anos, foram surgindo novos materiais que levaram a um significativo número de aplicações industriais e comerciais que podem ser creditadas diretamente a esse fenômeno incomum [20].

2.1.2 Estrutura perovskita

As estruturas cristalinas podem ser divididas em 32 grupos pontuais de acordo com seus elementos de simetria, ou seja, quantos eixos de rotação e planos de reflexão (que mantêm a estrutura cristalina inalterada) elas exibem [21, 22]. Dentre estes grupos pontuais, 21 estruturas cristalinas são não-centrossimétricas, sendo 20 piezoelétricas, ou seja, apresentam uma polarização induzida com a aplicação de uma tensão mecânica e vice-versa. Além disso, dentro da classe dos piezoelétricos, existem 10 sistemas cristalinos que possuem propriedades piroelétricas, nos quais possuem uma polarização espontânea que é dependente da temperatura, e dentro da classe dos piroelétricos existe um subgrupo que possui polarização espontânea que pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo alternado, que são os sistemas ferroelétricos [23]. De acordo com a sua natureza, os materiais ferroelétricos podem ser caracterizados por três estruturas cristalinas principais, denominadas como perovskita, tungstênio-bronze e do tipo Aurivillius [23]. Por exemplo, os compostos ferroelétricos do tipo tungstênio-bronze possuem a fórmula química geral do tipo M_xWO_3 ($x < 1$), ou seja, são constituídos por trióxido de tungstênio (WO_3) e um metal alcalino (M), tal como, Na , K , Rb e Cs . Já a família das chamadas fases Aurivillius é geralmente formulada como $Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3}$ ou mais convenientemente como $(Bi_2O_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$, consistindo em uma estrutura perovskita $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$ localizada entre duas camadas de bismuto do tipo $PE[Bi_2O_2]^{2+}$ [23]. No entanto, os materiais com estrutura do tipo perovskita são os mais estudados dentre estas estruturas devido à grande quantidade de aplicações existentes que exploram suas propriedades físicas [20].

As perovskitas compreendem um grande grupo de compostos com grande flexibilidade em termos das suas possíveis aplicações, uma vez que, quase todos os elementos da tabela periódica podem ser utilizados para preparar sistemas com este tipo de estrutura [24]. A formulação geral para óxidos que possuem estruturas perovskitas pode ser escrita da forma ABO_3 , onde o cátion A nos vértices, que representa um metal monovalente, bivalente ou trivalente, tem um raio iônico maior que o cátion B no centro, que representa um elemento trivalente, tetravalente ou pentavalente, enquanto O representa o ânion de

oxigênio. A estrutura perovskita é representada na Figura 2.1.1 em duas configurações, em que os íons da estrutura estão dispostos em um arranjo tridimensional de octaedro BO_6 com os cátions A localizados nos interstícios cuboetaédricos [24, 25].

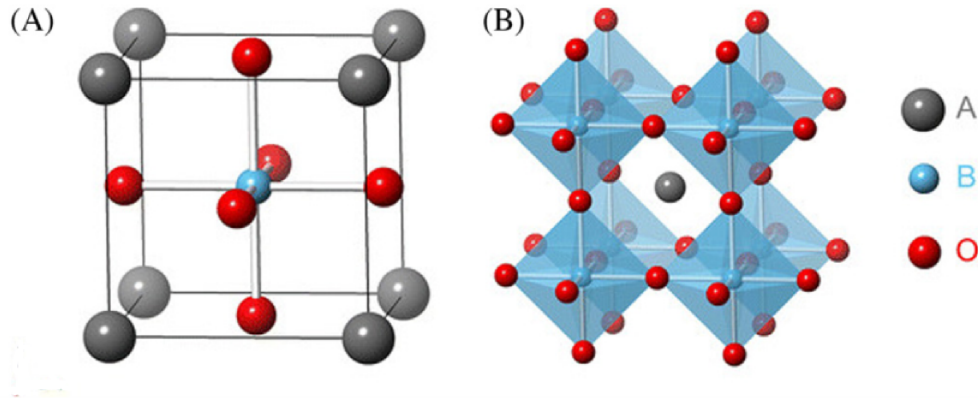


Figura 2.1.1: (A) Ilustração da estrutura perovskita de simetria cúbica. (B) Ilustração dos octaedros de oxigênio BO_6 formados na estrutura tridimensional. Adaptado de [23].

A estabilidade dos óxidos metálicos com estrutura perovskita é descrita através de uma regra, derivada geometricamente dos limites da estrutura perovskita e de seus desvios da simetria cúbica, referida como fator de tolerância (t) [24, 25], e descrito pela equação 2.1.1, onde R_A , R_B e R_O são, respectivamente, os raios do cátion do sítio A, do cátion do sítio B e do íon de oxigênio.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.1.1)$$

O fator de tolerância $t = 1$ descreve uma estrutura perovskita cúbica ideal onde nenhuma distorção dos octaedros de oxigênios ocorre. Quando $t > 1$, o tamanho do cátion localizado no sítio B é relativamente menor e o deslocamento deste para fora do centro é permitido, dando origem à polarização espontânea com distorções tetragonais. Além disso, para valores de $t < 1$ a simetria da estrutura cristalina diminui e são encontradas distorções romboédricas e ortorrômbicas, onde o cátion do sítio A é relativamente menor e leva à inclinação do octaedro de oxigênio para acomodar seu ambiente de coordenação [24, 25].

2.1.3 Propriedades e características dos materiais ferroelétricos

Na ferroeletricidade, um volume contínuo dentro do material que possui uma orientação uniforme do eixo de polarização é chamado de domínio ferroelétrico, e a fronteira entre dois domínios é denominada parede de domínio. É possível compreender a formação dos domínios a partir de mudanças estruturais em materiais ferroelétricos sob estímulos externos [26, 27]. Como ilustrado na Figura 2.1.2a, uma estrutura inicial com centro de simetria, denominada S_G , sofre mudanças na posição do íon central ao longo do eixo c formando uma nova estrutura ferroelétrica (S_F), a qual possui uma menor simetria (Figura 2.1.2b). Pode-se notar que o deslocamento do íon central pode acontecer para cima ou para baixo, de forma que, duas estruturas ferroelétricas $S_F(A)$ e $S_F(B)$, denotadas por S_A e S_B , possuem igual probabilidade de se formarem. Na Figura 2.1.2c, temos que a direção do dipolo formado na estrutura S_A é positiva, enquanto que, na estrutura S_B a direção é negativa, formando dois domínios diferentes separados pela parede de domínio (linha vermelha) [26].

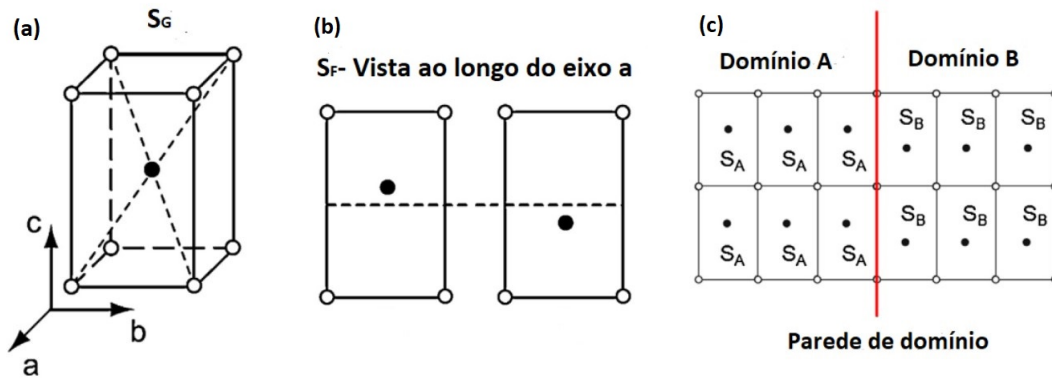


Figura 2.1.2: Ilustração da (a) estrutura centrossimétrica inicial S_G , (b) nova estrutura formada S_F com o deslocamento do íon central e (c) dos domínios dos ferroelétricos S_A e S_B e da parede de domínio (linha vermelha) que os delimita. Adaptado de [26].

Uma parede de domínio é definida pelo ângulo relativo entre a orientação dos eixos de polarização dos domínios adjacentes no qual ela delimita a fronteira. Sendo assim, as paredes de domínio podem ser classificadas em duas categorias: paredes de domínio de 180° e paredes de domínio com ângulo diferente de 180° [27], como ilustrado na Figura 2.1.3. Exemplos de paredes de domínio com ângulo diferente de 180° incluem paredes de

domínio de 90° em materiais ferroelétricos com simetria tetragonal e paredes de domínio de 71° ou 109° em materiais ferroelétricos com simetria romboédrica. Em geral, paredes de domínio de 180° respondem somente a campos elétricos aplicados, enquanto as paredes de domínio diferentes de 180° respondem tanto a campos elétricos quanto a tensões mecânicas [27]. As paredes de domínio de 90° separam domínios com direção de polarização adjacente ortogonal e se correspondem com a família de planos cristalográficos de uma rede cristalina tetragonal. Por outro lado, as paredes de domínio de 180° separam domínios com orientação dos eixos de polarização adjacentes antiparalela e são geralmente menos restritas a certos planos cristalográficos [27].

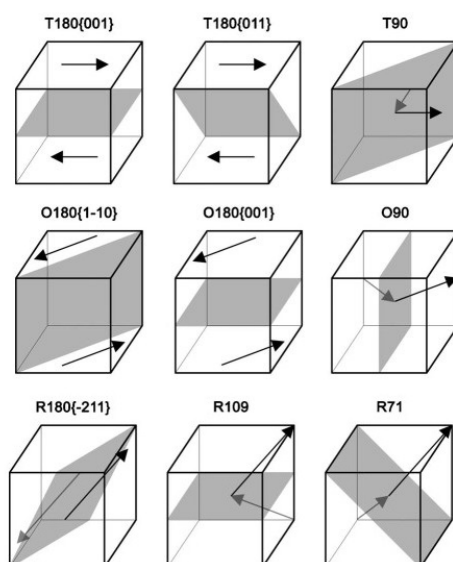


Figura 2.1.3: Ilustração de paredes de domínio de 180° , 90° , 71° e 109° presentes no $BaTiO_3$. T, O e R representam, respectivamente, a simetria tetragonal, ortorrômbica e romboédrica. Adaptado de [28].

Em escala mesoscópica¹, as paredes de domínio se moverão para uma nova posição quando um campo elétrico for aplicado, que não seja paralelo à parede de domínio, e o movimento das paredes de domínio causará uma deformação global [26]. Por outro lado, na escala microscópica, o movimento das paredes de domínio resulta da troca de alguns momentos dipolares próximos à parede. Alguns momentos de dipolo irão trocar seu estado de polarização sob aplicação de um campo elétrico (ou tensão mecânica) para minimizar

¹Escala intermediária entre as escalas microscópica e macroscópica.

a energia livre do sistema [26]. Além disso, dependendo da orientação do campo elétrico aplicado, alguns domínios crescerão e outros diminuirão. A troca dos dipolos e a mudança na forma global causada pelo movimento das paredes de domínio acrescentam contribuições extrínsecas nas respostas dielétricas e piezoelétricas do material [26]. Por outro lado, a característica mais marcante dos materiais ferroelétricos é a reversão da polarização com a aplicação de um campo elétrico externo alternado. Uma característica resultante da dinâmica de movimento das paredes de domínios em materiais ferroelétricos é a ocorrência do ciclo de histerese, mostrado na Figura 2.1.4, caracterizado por uma dependência não linear da polarização (P com o campo elétrico E). Como ilustrado na Figura 2.1.4, para campos elétricos de baixa intensidade, a polarização aumenta linearmente com a amplitude do campo, de acordo com a equação 2.1.2 (onde o tensor χ_{ij} é a susceptibilidade dielétrica do material), correspondendo ao segmento AB .

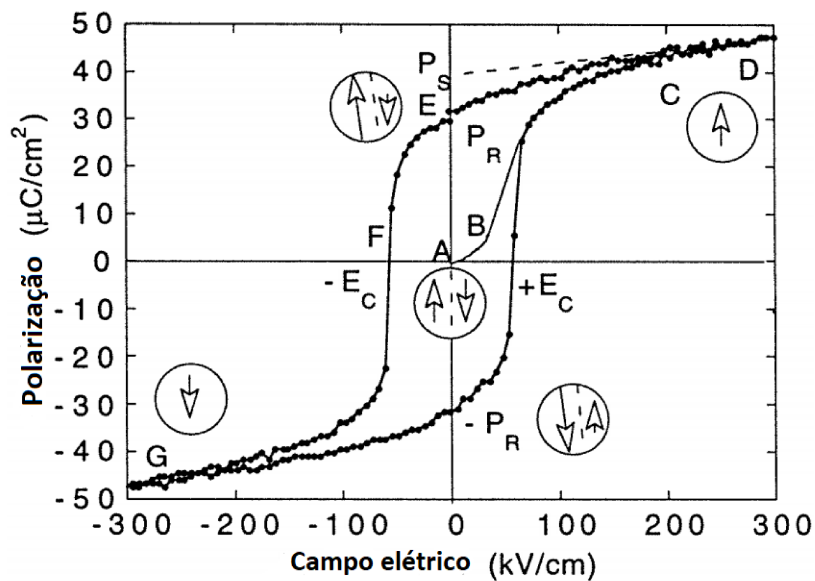


Figura 2.1.4: Ciclo de histerese ferroelétrica (P-E) representativo. Os círculos com flechas indicam o estado de polarização do material nos campos elétricos indicados. Adaptado de [29].

$$P_i = \chi_{ij} E_j \quad (2.1.2)$$

Nesta região linear, o campo não é forte o suficiente para mudar a orientação dos domínios com direção desfavorável de polarização. Na medida em que o campo aumenta,

a polarização dos domínios com uma direção de polarização desfavorável começará a se alinhar com a direção do campo elétrico, aumentando rapidamente a medida de densidade de carga (segmento BC). Além disso, neste segmento a resposta da polarização é fortemente não linear e a equação 2.1.2 não é mais válida. Uma vez que a maioria dos domínios estão alinhados (ponto C) na mesma direção do campo elétrico aplicado, a polarização atinge um estado de saturação (segmento CD), de forma que, o prolongamento do segmento CD indica a polarização de saturação (P_S). Se a intensidade do campo elétrico começar a diminuir, alguns dos domínios irão mudar de volta sua orientação, porém para campo zero a polarização é diferente de zero (ponto E), chamada de polarização remanescente (P_R), mostrando que a maioria dos domínios permaneceu orientado na direção do campo máximo aplicado. Para alcançar o estado de polarização nula o campo elétrico deve ser revertido (ponto F), até atingir o valor conhecido como campo coercitivo (E_C). Aumentando novamente a intensidade do campo elétrico, agora na direção negativa, se alcançará um novo alinhamento dos dipolos e estado de saturação (ponto G). A intensidade do campo elétrico é então reduzida a zero e sua direção revertida para completar o ciclo de histerese ferroelétrica [29].

O trabalho reportado por Zhang e colaboradores [30] mostra um exemplo de análise dos ciclos de histerese do sistema $(Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.75}Sn_{0.13}Ti_{0.12})O_3$ (Figura 2.1.5a) em temperatura ambiente (TA) e 180 °C, onde é possível observar diferentes respostas ferroelétricas em cada temperatura. Em temperatura ambiente, este material se encontra na fase ferroelétrica apresentando uma polarização espontânea e uma curva de histerese com maior polarização de saturação quando comparada com a curva em 180 °C. Por outro lado, em 180 °C o ciclo de histerese se torna bastante fino e apresenta uma polarização remanescente praticamente nula, ou seja, exibindo um duplo ciclo de histerese. Esta característica é típica dos materiais antiferroelétricos e é benéfica para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia [30].

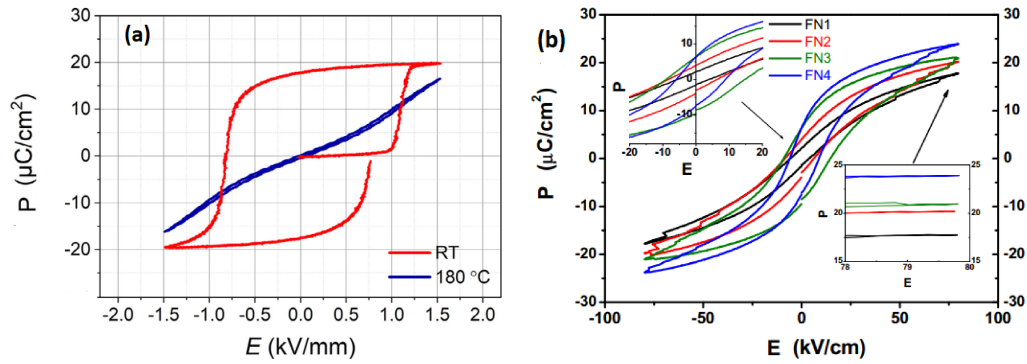


Figura 2.1.5: (a) Ciclo de histerese do sistema $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.13}\text{Ti}_{0.12})\text{O}_3$ em temperatura ambiente e 180°C (b) Ciclo de histerese para cerâmicas de $0.99\text{BaTiO}_{3-x}\text{Fe}_2\text{O}_{3-y}\text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes proporções de x e y. Adaptados de [30, 31].

Outro exemplo interessante de estudo da resposta ferroelétrica foi reportado por Mukhlis [31], onde os ciclos de histerese do sistema cerâmico $0.99\text{BaTiO}_{3-x}\text{Fe}_2\text{O}_{3-y}\text{Nb}_2\text{O}_5$ são obtidos em diferentes proporções de x e y e estão representados na Figura 2.1.5b. É possível perceber a mudança na polarização de saturação e na polarização remanescente do material para as diferentes proporções de x e y, de forma que, neste trabalho é buscada a melhor configuração para aprimorar o armazenamento de energia do material.

É conhecido da literatura que a estrutura cristalina dos materiais dielétricos, onde os ferroelétricos estão incluídos, muda com a temperatura, ou seja, estes materiais sofrem uma transição de fases estrutural. Todas as transições de fases em sistemas cristalinos se devem a mudanças nas forças de interação entre os átomos do cristal, onde estas alterações dão origem a diversas novas propriedades físicas [32]. Desta forma, a ferroeletricidade desaparece acima de uma determinada temperatura crítica e o material é dito estar na fase paraelétrica. Esta temperatura é chamada de temperatura de Curie (T_c) e está normalmente associada a uma rápida queda na permissividade dielétrica do material quando a temperatura aumenta acima da T_c [33]. As transições de fases ferroelétricas estão contidas dentro das transições de fases estruturais, de forma que, a transição da fase paraelétrica para a fase ferrolétrica está associada a uma redução na simetria estrutural que leva a uma polarização espontânea no cristal. Tal mudança estrutural corresponde a um deslocamento de certos íons para fora das posições centrossimétricas da fase paraelétrica de alta temperatura levando a uma mudança no grupo espacial da célula unitária [20].

Os materiais ferroelétricos podem ser classificados, de acordo com as características da transição de fases, como normais e relaxores, bem como pelo ordenamento estrutural como displacivos e de tipo ordem-desordem. Os ferroelétricos normais são aqueles que exibem uma transição de fases ferroelétrica-paraelétrica bem definida (mostrando um pico de máxima permissividade dielétrica bem estreito) em T_c , de forma que a principal característica dos ferroelétricos normais é a natureza não dispersiva da temperatura de transição [34, 35], ou seja, não existe dependência da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) com a frequência. Por outro lado, os ferroelétricos relaxores são aqueles que apresentam uma forte dependência da frequência das temperaturas correspondentes à permissividade dielétrica máxima, onde T_m se desloca para maiores valores de temperatura com o aumento da frequência. Do ponto de vista microestrutural, os relaxores consistem de uma multidão de regiões micro-heterogêneas, cada uma com sua própria temperatura de Curie (T_c) [36], fato pelo qual define-se uma temperatura T_m . Ao contrário dos ferroelétricos normais, a origem dos ferroelétricos relaxores tem sido correlacionada com a presença de nanoregiões polares induzidas por flutuação composicional [35]. Algumas das características dos ferroelétricos relaxores incluem a não existência de quebra de simetria macroscópica (mudanças estruturais) próximas de T_m e que a dependência da permissividade dielétrica com a temperatura exibe um máximo mais alargado (quando comparado aos ferroelétricos normais), que é conhecido como transição de fase difusa (TFD) [34, 35].

Os ferroelétricos displacivos estão associados a transições de fases envolvendo somente ligeiras mudanças (rotação e translação) nas posições de alguns íons em relação a outros na célula unitária inicialmente centrossimétrica (o termo distorção também é utilizado para descrever este processo), dando origem à formação de uma polarização macroscópica [20, 37]. Além disso, as transições displacivas podem ser caracterizadas em termos da dinâmica do fônon transversal óptico (TO) de menor frequência (modo mole), que pode se propagar no material ferroelétrico na transição de fases [33]. As transições do tipo ordem-desordem em ferroelétricos estão relacionadas com os dipolos permanentes, orientados aleatoriamente acima da T_c , que se tornam espontaneamente ordenados abaixo da T_c [38]. Neste tipo de transição os dipolos elétricos ainda permanecem ativos acima da

temperatura de Curie, porém a ordem de longo alcance é destruída. Em outras palavras, há uma quebra da simetria devido a distorções locais em cada célula unitária para temperaturas acima da T_c , mas o ordenamento dos dipolos é aleatório em altas temperaturas e, portanto, não há polarização líquida [39]. Existem outros tipos de instabilidades que podem se desenvolver em materiais dielétricos além dos deslocamentos ferroelétricos. Estas deformações podem ser acompanhadas por mudanças na permissividade dielétrica, apesar de não resultarem em uma polarização espontânea. Os materiais antiferroelétricos, por exemplo, são uma classe interessante de materiais que apresentam estas diferentes deformações, onde os mesmos possuem linhas de íons vizinhos deslocados em sentidos opostos, ou seja, dipolos vizinhos com orientação antiparalela [33]. A Figura 2.1.6 apresenta um comparativo entre o comportamento dos íons nos materiais ferroelétricos e antiferroelétricos para temperaturas abaixo e acima da temperatura de Curie (T_c).

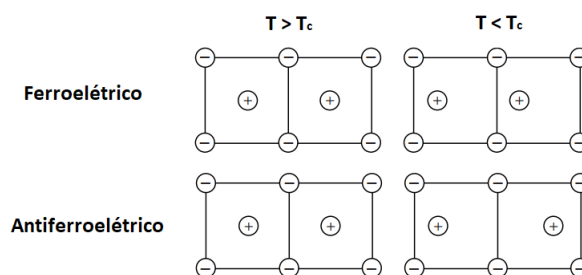


Figura 2.1.6: Representação esquemática do deslocamento catiônico na célula unitária das fases ferroelétrica e antiferroelétrica, a partir de um protótipo centrossimétrico, para temperatura abaixo e acima da T_C . Adaptado de [33].

2.1.4 Aplicações

Por possuírem respostas interessantes a estímulos externos, os materiais ferroelétricos possuem grande potencial para serem usados em dispositivos eletrônicos modernos [10, 15]. Uma vez que os ferroelétricos apresentam um alto desempenho piroelétrico e piezoelétrico, ou seja, geram uma resposta elétrica a pequenas variações de tensões mecânicas aplicadas, bem como a pequenas alterações de temperatura, os sensores mecânicos e térmicos estão entre as suas principais aplicações [15]. Outra aplicação muito relevante dos materiais ferroelétricos são as memórias ferroelétricas, onde estas exploram o fato da

direção da polarização nestes materiais poder ser revertida com a aplicação de um campo elétrico alternado. A gravação de informação pode ser feita invertendo a polarização ao aplicar um campo elétrico maior do que o campo coercitivo do material, enquanto a exclusão de informação pode ser feita retornando a polarização ao seu estado inicial aplicando um campo elétrico com orientação oposta. Por fim, a leitura da informação pode ser realizada de duas formas: através de meios elétricos e através de meios ópticos, via efeito elétrico-óptico [15].

Atualmente, os dispositivos de armazenamento de energia (ou os capacitores dielétricos) têm sido utilizados em diversos campos da tecnologia moderna, tais como, em circuitos eletrônicos, veículos elétricos híbridos, sistemas de energia renovável, entre outros [40]. Neste contexto, se destaca o uso dos materiais ferroelétricos (em especial os ferroelétricos relaxores) e antiferroelétricos nessas aplicações, devido ao fato dos ferroelétricos relaxores possuírem uma polarização remanescente muito baixa (P_R), uma alta polarização de saturação (P_S), alta rigidez dielétrica e uma boa estabilidade térmica, que são alguns requisitos para se obter maior eficiência no armazenamento de energia. Já os antiferroelétricos tornam-se fortes candidatos pois apresentam polarização remanescente quase nula, implicando em uma alta densidade de energia recuperável [40]. Do ponto de vista tecnológico, a eficiência da densidade de armazenamento de energia útil em dispositivos de armazenamento de energia pode ser calculada através da equação 2.1.3, onde W_L representa a densidade de energia dissipada e W_R é a densidade de energia recuperável, dada por $W_R = \int_{P_R}^{P_{max}} E dP$, sendo P_R a polarização remanescente e P_{max} a polarização máxima [35]

$$\eta = \frac{W_R}{W_R + W_L} \times 100 \quad (2.1.3)$$

A Figura 2.1.7 ilustra os diferentes valores de W_R (áreas sombreadas) e W_L , sendo a energia dissipada a parte interna do ciclo de histerese no primeiro quadrante, como indicado na Figura 2.1.7d.

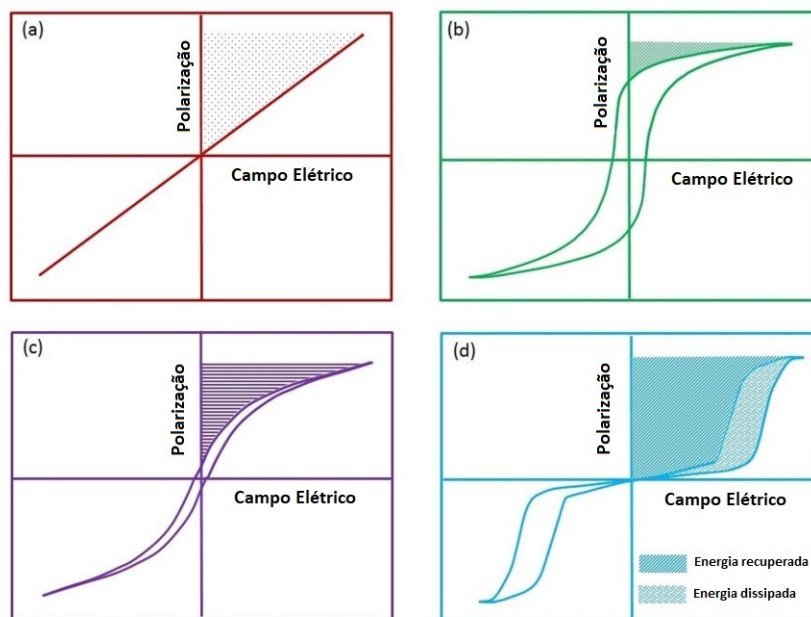


Figura 2.1.7: Ilustração representativa do ciclo de histerese para diferentes materiais: (a) dielétricos lineares, (b) ferroelétricos normais, (c) ferroelétricos relaxores e (d) antiferroelétricos. Adaptado de [35].

2.2 Espectroscopia Raman

2.2.1 Fundamentação teórica

A investigação das propriedades físicas de um material pode ser feita utilizando diversas técnicas experimentais. Dentre todas as técnicas acessíveis, a espectroscopia Raman é uma ferramenta muito versátil para a análise de uma grande gama de materiais, que permite análises estruturais detalhadas [41]. Algumas das vantagens de se utilizar a espectroscopia Raman incluem a não necessidade de qualquer tipo de tratamento ou manipulação da amostra, as análises serem não destrutivas (não geram danos à amostra), a alta sensibilidade a pequenas mudanças na estrutura do material, a ampla faixa espectral acessível, etc. [41, 42].

Do ponto de vista fundamental, a interação da radiação eletromagnética com a matéria induz vibrações por toda a rede cristalina que se formam tanto ao longo da direção de propagação da radiação (modos longitudinais) quanto em direção perpendicular à direção de propagação (modos transversais). Os modos vibracionais consistem de um número muito

grande de vibrações da rede cristalina com energias similares [43].

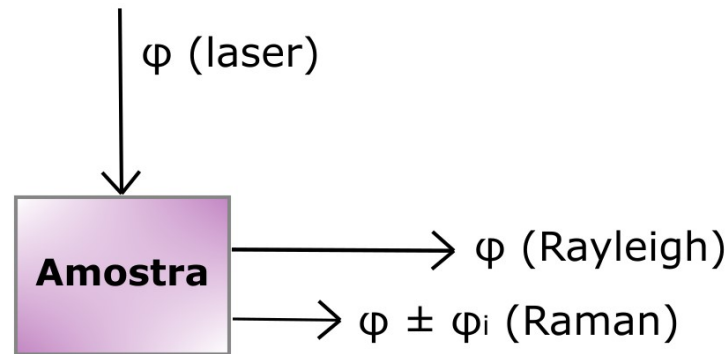


Figura 2.2.1: Esquema ilustrativo do espalhamento Raman ($\varphi \pm \varphi_i$) e do espalhamento Rayleigh φ . Elaborado pelo próprio autor.

O fenômeno do espalhamento Raman, ilustrado na Figura 2.2.1, é um evento de interação luz-matéria no qual um fóton incidente de frequência φ induz uma polarização eletrônica nos átomos da rede cristalina e leva ao espalhamento elástico com frequência φ (chamado de espalhamento Rayleigh) e ao espalhamento inelástico com frequência diferente da frequência da radiação incidente $\varphi \pm \varphi_i$ (espalhamento Raman), sendo φ_i a frequência do modo vibracional [21, 22]. Portanto, os espectros Raman são apresentados como deslocamentos da frequência incidente, ou seja, os picos presentes nos espectros Raman consistem da diferença entre a frequência dos modos vibracionais ativos com a frequência da radiação incidente. Além disso, tanto o espalhamento Raman quanto o espalhamento Rayleigh estão associados a uma transição para um "estado vibracional virtual", representado na Figura 2.2.2 por linhas tracejadas, onde um novo fóton é criado e espalhado pela transição deste estado virtual para um estado real do sistema [21, 22]. Como pode ser observado na Figura 2.2.2, existem dois casos de espalhamento Raman. O primeiro acontece quando o sistema está inicialmente no estado fundamental, antes de ser promovido ao estado virtual pela radiação incidente, e subsequentemente emitir um fóton através da transição deste estado virtual para um estado vibracional excitado. Este caso apresenta uma frequência menor que a frequência do fóton incidente e é chamado de espalhamento Raman Stokes. Por outro lado, quando o sistema está inicialmente em um estado vibracional excitado, antes de ser promovido para o estado virtual intermediário e em seguida ser espalhado para o estado

fundamental, teremos o chamado espalhamento Raman Anti-Stokes que resulta em uma frequência maior que a frequência da radiação incidente no espectro Raman [21, 22, 43].

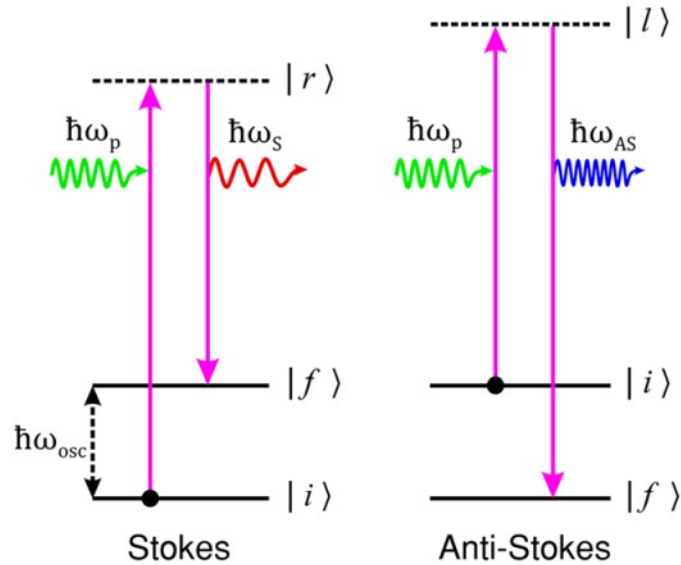


Figura 2.2.2: Ilustração dos níveis de energia vibracionais associados aos espalhamentos Raman Stokes e Anti-Stokes. $|f\rangle$ e $|i\rangle$ representam os estados finais e iniciais, respectivamente, e $|r\rangle$ e $|l\rangle$ representam os estados intermediários virtuais. Adaptado de [44]

A intensidade da radiação espalhada pelo efeito Raman (I_R) é descrita pela equação 2.2.1, onde I_0 é a intensidade da luz incidente, ν é a frequência da luz incidente, N é o número de moléculas espalhadas em um dado estado, α é a polarizabilidade e Q é a amplitude da coordenada vibracional [21, 22].

$$I_R = I_0 \nu^4 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (2.2.1)$$

O momento dipolar induzido pelo campo elétrico da radiação incidente ocorre devido à polarizabilidade iônica, sendo esta o grau de deformação da nuvem eletrônica sobre o íon devido a um campo elétrico externo [21, 22]. O termo entre parênteses na equação 2.2.1 mostra que as bandas Raman só podem ser observadas quando ocorre uma mudança na polarizabilidade devido à vibração da rede, que é a chamada regra de seleção para a espectroscopia Raman [41]. Na Figura 2.2.3 é apresentado um espectro Raman para o tetracloreto de carbono (CCl_4), onde é possível exemplificar as bandas Raman Stokes, anti-Stokes e Rayleigh mencionadas anteriormente e também a presença do picos associados aos

modos vibracionais. Outra característica interessante está no fato de que, à temperatura ambiente, pela distribuição de Maxwell-Boltzmann há uma probabilidade maior de átomos e moléculas existirem no estado fundamental, resultando em uma intensidade maior das linhas Stokes do que as linhas Anti-Stokes. Portanto, normalmente as linhas Stokes são medidas na espectroscopia Raman [21, 22].

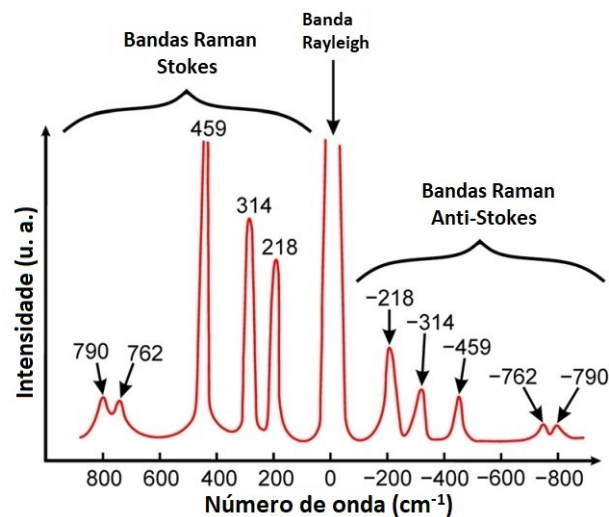


Figura 2.2.3: Espectro Raman representativo ilustrando as bandas Raman Stokes e Anti-stokes e o espalhamento Rayleigh elástico para o tetracloreto de carbono (CCl_4). Adaptado de [44]

Para um melhor entendimento das vibrações responsáveis pelas bandas características observadas nos espectros Raman, é útil considerar um modelo simples, neste caso, o modelo do oscilador harmônico, aplicado à molécula diatômica de massas m_1 e m_2 conectadas por uma mola sem massa, como ilustrado na Figura 2.2.4. O deslocamento do equilíbrio, de cada átomo, ao longo do eixo da mola é dado por X_1 e X_2 [21].

Para o sistema diatômico simples considerado, apesar de cada massa oscilar com diferente amplitude, ambos os átomos dividem a mesma frequência e passam pelas suas posições de equilíbrio simultaneamente [21]. As amplitudes observadas são inversamente proporcionais às massas dos átomos, o que mantém o centro de massa estacionário:

$$-\frac{X_1}{X_2} = \frac{m_2}{m_1} \quad (2.2.2)$$

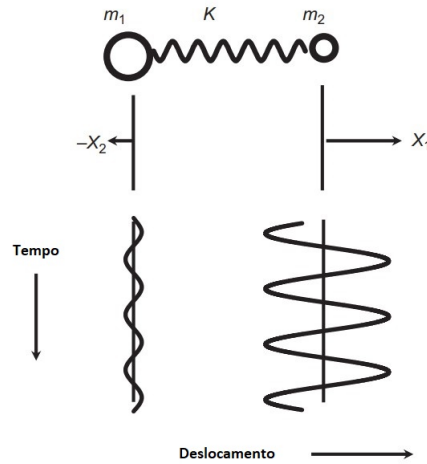


Figura 2.2.4: Movimento de uma molécula diatômica simples. K é a constante da mola, m_1 e m_2 são as massas de cada átomo e X_1 e X_2 os vetores deslocamento do equilíbrio de cada átomo. Adaptado de [21]

Como estamos considerando o modelo do oscilador harmônico simples, a frequência clássica de vibração para uma molécula diatômica será dada pela equação 2.2.3, onde K é a constante de força, que é uma função da energia de ligação entre dois átomos, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ é a massa reduzida do sistema, $\bar{\nu}$ é o número de onda, dado em cm^{-1} , e c é a velocidade da luz no vácuo [21]. Dessa forma, é possível entender como se comporta o número de onda, que é um dos principais parâmetros explorados nos espectros Raman.

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

ou,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (2.2.3)$$

2.2.2 Correlação da espectroscopia Raman com a ferroeletricidade

A espectroscopia Raman tem um papel muito importante na análise de materiais ferroelétricos, especialmente no estudo das transições de fases estruturais apresentadas. Como a transição ferroelétrica-paraelétrica pode ser descrita em torno do chamado modo mole ferroelétrico, a espectroscopia Raman surge como uma técnica experimental bastante útil para este caso, uma vez que, o modo mole ferroelétrico se torna um modo totalmente simétrico para temperaturas abaixo da T_c , sendo sempre um modo Raman-ativo [45]. O

conceito de modo mole ferroelétrico foi proposto em 1960 por Cochran para descrever o mecanismo de transições de fases estruturais ferroelétricas [19]. Este conceito se baseia em assumir que o cristal se torna instável diante uma vibração particular da rede (fônon), cuja frequência tende a zero (amolece) se o cristal se aproxima de uma transição de fases estrutural ao alterar a força termodinâmica externa (temperatura, pressão ou campo elétrico) [33], como ilustrado na Figura 2.2.5 para o material SbSI. Se em uma fase de alta temperatura há um certo fônon instável (o modo mole), no qual a frequência decresce na medida em que a temperatura se aproxima da T_c e atinge o valor zero na T_c , isso significa que a correspondente vibração da rede se torna "congelada" naquela temperatura e produz uma estrutura com outra simetria e momento de dipolo finito [20].

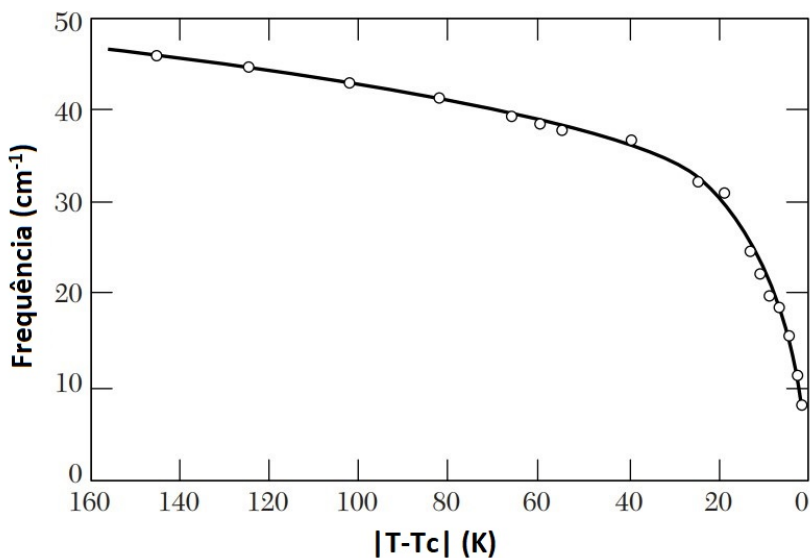


Figura 2.2.5: Frequência do modo mole como função do módulo de $T - T_c$ para o material SbSI. Adaptado de [33].

Para abordar sobre as transições de fases estruturais dos materiais ferroelétricos, precisamos entrar antes na teoria por trás das transições displacivas e de ordem-desordem nesses sistemas e como o modo mole está associado a elas [33]. Dois pontos de vista contribuem para o entendimento das transições displacivas ferroelétricas. Segundo a teoria macroscópica da polarização em materiais ferroelétricos, observa-se que uma catástrofe da polarização na qual para uma certa condição crítica a polarização (ou algum componente de Fourier da polarização) se torna muito grande, ou tende ao infinito. Da mesma forma, é

possível observar a condensação de um fônon óptico transversal, cujo termo está associado a estatística de Bose-Einstein, sendo um deslocamento de amplitude finita e independente do tempo. Este fenômeno pode ocorrer quando a frequência do fônon transversal óptico correspondente desaparece em algum ponto da zona de Brillouin ² [33].

Em uma catástrofe da polarização, por outro lado, o campo elétrico local causado pelo deslocamento dos íons é maior do que a força elástica restauradora, resultando assim em um deslocamento assimétrico das posições dos íons. Supondo um campo local em todos os átomos da forma $\vec{E} + 4\pi\vec{P}/3$ (nas unidades do CGS), chamada relação de Lorentz, podemos entrar na forma simples da teoria da catástrofe da polarização. Para estruturas cristalinas onde é válida a relação de Lorentz para o campo local, a permissividade dielétrica ϵ e a polarizabilidade eletrônica α_j estão relacionadas pela relação de Clausius-Mossotti [33], dada pela equação 2.2.4.

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j \quad (CGS) \quad (2.2.4)$$

A equação 2.2.4 pode ser reescrita da forma:

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \sum N_i \alpha_i}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum N_i \alpha_i} \quad (CGS) \quad (2.2.5)$$

onde, nesse caso, α_i é a polarizabilidade eletrônica mais a polarizabilidade iônica de um íon do tipo i e N_i é o número de íons i por unidade de volume. Analisando a equação 2.2.5, é possível notar que a permissividade dielétrica tende para o infinito, permitindo uma polarização finita sem campo aplicado, quando:

$$\sum N_i \alpha_i = \frac{3}{4\pi} \quad (CGS) \quad (2.2.6)$$

que representa a condição de catástrofe da polarização. O valor da permissividade dielétrica na equação 2.2.5 é sensível a pequenos desvios de $\sum N_i \alpha_i$ do valor crítico $\frac{3}{4\pi}$. Então, se escrevermos a equação 2.2.6 da forma:

²A primeira zona de Brillouin, também referida somente como zona de Brillouin, é uma célula primitiva definida de maneira única no espaço recíproco.

$$\left(\frac{4\pi}{3}\right) \sum N_i \alpha_i = 1 - 3s \quad (CGS) \quad (2.2.7)$$

onde $s \ll 1$, a permissividade dielétrica na equação 2.2.5 se torna:

$$\epsilon \simeq \frac{1}{s} \quad (2.2.8)$$

Suponha agora que próximo da temperatura crítica s varie linearmente com a temperatura, de forma que:

$$s \simeq \frac{T - T_c}{C} \quad (2.2.9)$$

onde C é uma constante, a variação de s ou $\sum N_i \alpha_i$ pode vir da expansão térmica normal da rede. Dessa forma, substituindo 2.2.9 em 2.2.8, obtemos a chamada lei de Curie-Weiss, dada pela equação 2.2.10, válida para os materiais ferroelétricos e antiferroelétricos, sendo C a constante de Curie-Weiss.

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.2.10)$$

A relação entre a permissividade dielétrica estática (ϵ_0) e a permissividade dielétrica em altas frequências (ϵ_∞) com a frequência dos fônons ópticos transversais (ω_{TO}) e longitudinais (ω_{LO}) é dada pela relação de Lyddane-Sachs-Teller [46], representada pela equação 2.2.11, e cuja dedução está apresentada no apêndice B.

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (2.2.11)$$

Os parâmetros ϵ_∞ e ω_{LO} são normalmente pouco dependentes da temperatura, enquanto a frequência do fônon óptico transversal (ω_{TO}) deve diminuir para zero na T_c , uma vez que, de acordo com a lei de Curie-Weiss (equação 2.2.10), ϵ_0 diverge na T_c . Se a estrutura cristalina é desordenada na fase paraelétrica de altas temperaturas, isto é, se alguns tipos de átomos ocupam duas ou mais posições equivalentes com probabilidade menor do que 1, os

átomos normalmente se ordenam abaixo da T_c somente em algum dos sítios mencionados e é dito que o sistema sofreu uma transição de fases na T_c do tipo ordem-desordem. Por outro lado, se o ordenamento dos íons é conectado com o aparecimento da polarização espontânea, a transição de fases é ferroelétrica (ou antiferroelétrica) [46]. Neste caso, os fônons podem exibir somente pequenas anomalias com a temperatura e a origem dinâmica da transição de fases é uma diminuição crítica de alguma frequência de relaxação próximo da T_c , a qual expressa o movimento de salto dos átomos desordenados entre as posições equivalentes na fase paraelétrica [46].

Muitos materiais são reportados na literatura como sendo ferroelétricos displacivos ou ordem-desordem, porém a maioria destes materiais exibe uma combinação entre ambos os mecanismos de transições de fases [46]. No trabalho de Kania e colaboradores [47] é feito um estudo do modo mole ferroelétrico para o sistema $AgNbO_3$ utilizando a espectroscopia Raman com temperatura, onde foi identificado um amolecimento do número de onda do modo em torno de 50 cm^{-1} que coincide com a transição para a fase paraelétrica. Além disso, é reportado na literatura um significativo amolecimento dos modos vibracionais em torno de 50 cm^{-1} e 192 cm^{-1} para o sistema $Ag_{0.96}Li_{0.04}NbO_3$ [48].

2.3 O sistema $AgNbO_3$ e suas propriedades

Os materiais que têm gerado bastante interesse nos últimos anos devido a seu alto desempenho piezoelétrico e alta permissividade dielétrica, com grande potencial para aplicações em sensores e dispositivos de armazenamento de energia, são os sistemas livres de chumbo, dentre os quais se encontra o niobato de prata ($AgNbO_3$) [10, 49]. O $AgNbO_3$ (AN) possui uma estrutura do tipo perovskita (ABO_3) que em temperatura ambiente possui grupo espacial $Pmc2_1$, e uma ordem ferroelétrica fraca com polarização espontânea $P \approx 0.041 \mu Ccm^{-2}$ [49]. A Figura 2.3.1 ilustra a estrutura cristalina do $AgNbO_3$ com simetria ortorrômbica à temperatura ambiente.

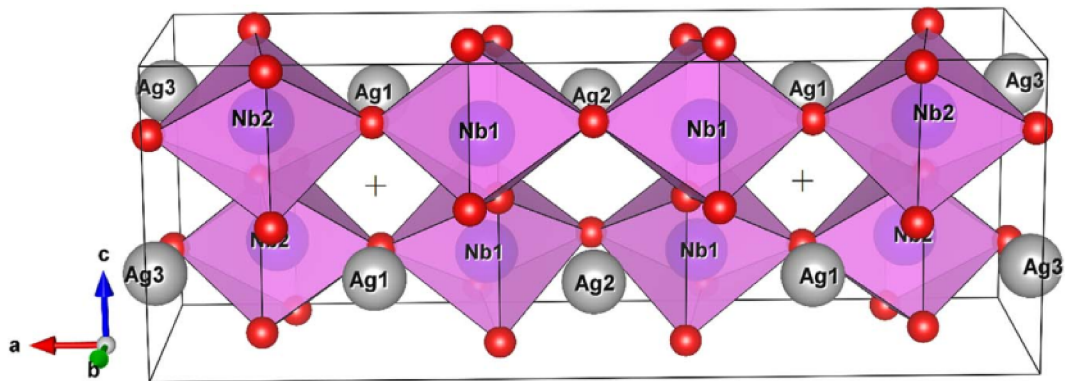


Figura 2.3.1: Estrutura cristalina do $AgNbO_3$ com simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pmc2_1$. Os íons de oxigênio estão representados pelas esferas vermelhas. As esferas cinza e azul representam, respectivamente, os cátions de Ag e Nb . Adaptado de [50].

Além disso, o niobato de prata apresenta uma sequência complexa de transições de fases com o aumento da temperatura, que incluem a fase antiferroelétrica (com grupo espacial $Pbcm$) [12]. De acordo com os trabalhos reportados na literatura (como ilustrado na Figura 2.3.2), são reportadas diferentes fases, que incluem as fases do tipo M , com simetria ortorrômbica em orientação rômbrica, do tipo O , com simetria ortorrômbica em orientação paralela, do tipo T (com simetria tetragonal) e finalmente do tipo C (com simetria cúbica) [12, 51]. A orientação paralela da simetria ortorrômbica significa que os eixos ortorrômbicos são paralelos às direções do pseudocubo, enquanto que no caso da orientação rômbrica os eixos ortorrômbicos a e b são paralelos às diagonais contidas dentro das faces dos mesmos eixos do pseudocubo [51, 52]. Desta forma, os eixos do pseudocubo são eixos de referência para a simetria cúbica $Pm\bar{3}m$ [53]. A Figura 2.3.3 exemplifica a relação entre a orientação da célula unitária com simetria ortorrômbica $Pnma$ e os eixos do pseudocubo com grupo espacial $Pm\bar{3}m$.

Temperatura	340 K	540 K	626 K	660 K	852 K	
	M_1	M_2	M_3	O	T	C
G. E.	$Pmc2_1$	$Pbcm$	$Cmcm$	$P4/mbm$	$Pm\bar{3}m$	
Fase	F	AFE	AFE	P	P	P

Figura 2.3.2: Sequência de transições de fases do $AgNbO_3$ com suas respectivas temperaturas de transição e grupos espaciais (G. E.). As letras F, AFE e P denotam as fases ferroelétrica, antiferroelétrica e paraelétrica, respectivamente. Adaptado de [12].

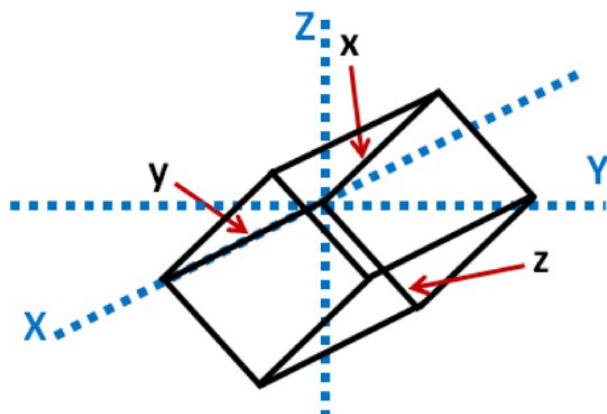


Figura 2.3.3: Relação entre a célula unitária com simetria ortorrômbica $Pnma$ (preto) e os eixos de referência do pseudocubo com simetria $Pm\bar{3}m$ (azul). Adaptado de [53].

No trabalho de Gao e colaboradores [11] são reportadas as transições de fases do niobato de prata puro e também é dada uma visão geral de como as transições de fases do material são afetadas pelos dopantes. A resposta dielétrica obtida no trabalho de Gao e colaboradores para o $AgNbO_3$ está ilustrada na Figura 2.3.4, onde pode-se observar as fases M, O e T mencionadas anteriormente e os picos da permissividade dielétrica associados às transições de fases estruturais do material. Este trabalho também reporta que a estrutura da fase M_1 à temperatura ambiente pertence ao grupo espacial $Pmc2_1$, diferindo da estrutura média antiferroelétrica das fases M_2 e M_3 de grupo espacial $Pbcm$. Além disso, é reportado que os grupos espaciais $Pbcm$ e $Pmc2_1$ são estruturalmente e energeticamente próximos e que a coexistência das duas estruturas em temperatura ambiente é uma das razões para

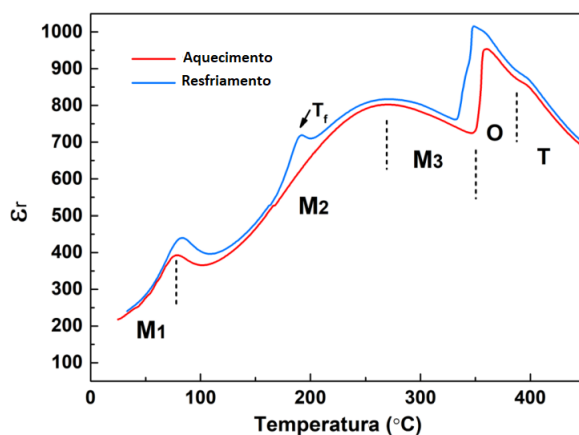


Figura 2.3.4: Permissividade dielétrica real do $AgNbO_3$ em função da temperatura. Adaptado de [11].

a ocorrência da fraca ferroeletricidade do $AgNbO_3$ na fase M_1 .

Por outro lado, e nesse mesmo contexto, no trabalho de Han e colaboradores [54] é realizada uma análise da resposta dielétrica do niobato de prata dopado com Sr , de forma que, é explorada a influência da dopagem. A Figura 2.3.5 apresenta a dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e as perdas dielétricas ($\tan\delta$) com temperatura do sistema $Ag_{0.9}Sr_{0.05}NbO_3$, no qual foi obtida uma maior eficiência no armazenamento de energia em baixo campo elétrico devido à dopagem com Sr , quando comparado com o sistema puro, tornando este material um bom candidato para aplicação em capacitores. É possível ainda notar diferenças na resposta dielétrica, quando comparados os resultados com os do niobato de prata puro, principalmente associadas a pequenos desvios nas temperaturas de transições de fase. Neste trabalho também é reportado que uma eficiência de armazenamento de energia de 56% foi alcançada para a cerâmica de $Ag_{0.9}Sr_{0.05}NbO_3$, melhorando a estabilidade da fase antiferroelétrica e introduzindo um comportamento relaxor. A melhora da estabilidade da fase AFE foi atribuída à diminuição do fator de tolerância e à diferença da eletronegatividade média, enquanto que o comportamento relaxor foi associado com o aumento da estrutura local desordenada devido à dopagem com Sr .

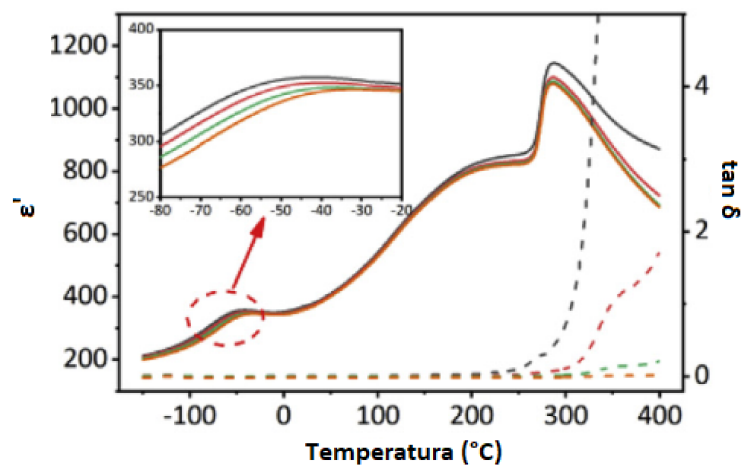


Figura 2.3.5: Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e as perdas dielétricas ($\tan\delta$) com a temperatura para a cerâmica de $Ag_{0.9}Sr_{0.05}NbO_3$. Adaptado de [54].

3 Procedimento Experimental

3.1 Síntese das amostras

A síntese das amostras estudadas neste trabalho foi realizada via reação de estado sólido [55], de acordo com a fórmula estequiométrica $Ag_{1-3x}La_xNbO_3$, para $x = 0$ e $0,015$, onde as amostras foram nomeadas como AN ($x = 0$) e ALN015 ($x = 0.015$). No processo de síntese, reagentes de alta pureza, tais como, La_2O_3 (J.T. Baker, 99% de pureza), Ag_2O (Neon Comercial, 99% de pureza) e Nb_2O_5 (Aldrich, 99% de pureza), foram utilizados como matéria prima. Inicialmente, os pós foram pesados nas proporções adequadas e então misturados em almofariz de ágata. Na próxima etapa, foi realizada a moagem da mistura em moinho de bolas durante 8 horas, em ambiente úmido usando álcool isopropílico. A secagem da mistura foi feita em uma estufa, na temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$, e moagens subsequentes foram realizadas manualmente em almofariz de ágata para desaglomerar as partículas. Em seguida, os pós foram calcinados durante 2 horas a uma temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar, utilizando uma rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e depois novamente moídos em moinho de bolas para homogeneização. Nesta etapa é promovida a formação das fases cristalinas desejadas nas amostras. Posteriormente, os pós foram prensados uniaxialmente e isostaticamente em moldes cilíndricos às pressões de 13 MPa e 350 MPa , respectivamente, durante 7 minutos em ambos os casos.

As pastilhas cerâmicas obtidas após a prensagem, chamadas de pastilhas "verdes", passaram pelo processo de sinterização a uma temperatura de $1050\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, para densificação das amostras, novamente seguindo uma rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. As etapas da síntese das amostras estão esquematizadas de forma resumida na Figura 3.1.1.

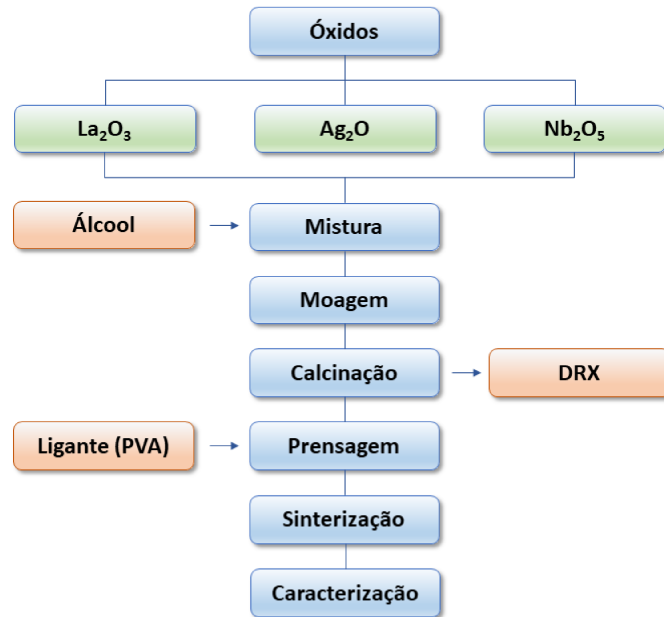


Figura 3.1.1: Diagrama das etapas realizadas na preparação das amostras de $Ag_{1-3x}La_xNbO_3$ estudadas. Elaborado pelo próprio autor.

3.2 Técnicas Experimentais

3.2.1 Espectroscopia Raman

Como apresentado na seção 2.2.1, a espectroscopia Raman está associada ao espalhamento inelástico de luz pela matéria. Esta técnica é uma ferramenta muito útil para a investigação das propriedades estruturais dos materiais, especialmente para o estudo dos modos vibracionais [42]. Neste trabalho, com o objetivo de investigar as transições de fases estruturais das amostras de AN e ALN015, foram realizadas as medidas de espectroscopia Raman em diferentes temperaturas, utilizando um espectrômetro LabRam HR Evolution, conforme mostrado na Figura 3.2.1, com um laser de argônio de 532 nm acoplado a um microscópio. O procedimento experimental foi realizado no laboratório de Multiusuários do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.



Figura 3.2.1: Foto do equipamento LabRAM HR Evolution utilizado nas medições de espectroscopia Raman. Adaptado de www.horiba.com.

Um aparato experimental típico utilizado na espectroscopia Raman, representado na Figura 3.2.2, consiste de uma fonte de luz, a amostra a ser analisada, e um sistema de detecção para a luz espalhada. Configurações experimentais de espectroscopia Raman mais modernas incluem um laser como fonte de luz monocromática e intensa, espectrômetros de grades altamente efetivos e câmeras multifuncionais, de forma que estes aparatos fornecem uma rápida e simples maneira de obtenção dos espectros Raman em uma ampla faixa de número de ondas. Os sistemas ópticos presentes na configuração experimental aprimoram a qualidade do feixe e também direcionam a luz espalhada pela amostra para o espectrômetro, bloqueando assim qualquer fonte de luz indesejável. No espectrômetro são selecionados os comprimentos de onda desejados, ou seja, os comprimentos de onda provenientes do espalhamento Raman inelástico. Por fim, os espectros característicos das amostras são formados pelos sinais detectados pela câmera CCD (*Charge Coupled Device*) [42].

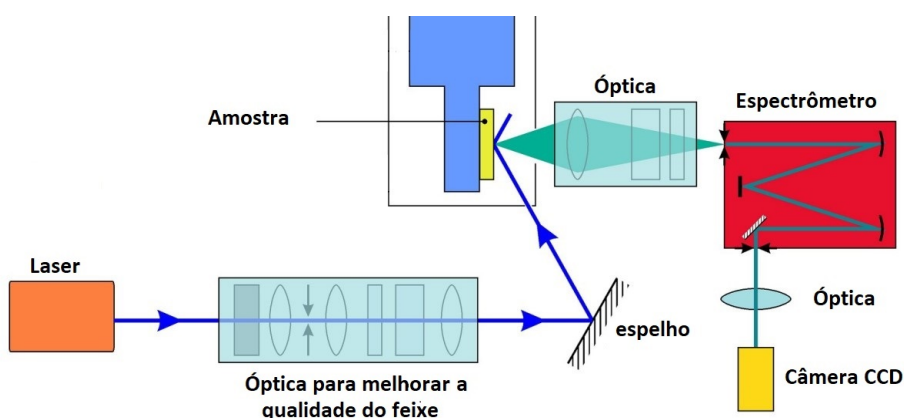


Figura 3.2.2: Esquema de um aparato experimental típico de espectroscopia Raman. Adaptado de [42].

3.2.2 Caracterização Dielétrica

A permissividade dielétrica observada nos sistemas ferroelétricos, onde a polarização representa o parâmetro de ordem, pode ser representada da seguinte forma:

$$\epsilon(\omega, T) = \chi_{LF}(\omega, T) + \chi_{FE}(\omega, T) + \epsilon_{\infty}(\omega, T) \quad (3.2.1)$$

onde χ_{FE} é a susceptibilidade relacionada ao parâmetro de ordem ferroelétrica e os dois termos restantes representam outras possíveis contribuições suplementares [56]. Por conveniência, pode-se considerar separadamente ϵ_{∞} e χ_{LF} , onde a permissividade de altas frequências ($\epsilon_{\infty} = \chi_{\infty} + 1$) está relacionada aos mecanismos de polarização cujas frequências características são maiores do que a frequência característica da contribuição ferroelétrica (inverso do tempo de relaxação), que podem ser a polarização eletrônica e a polarização iônica devido a fônons ópticos não moles. Já a susceptibilidade em baixas frequências (χ_{LF}) se deve à contribuição de mecanismos de polarização relacionados a portadores de cargas móveis, defeitos no cristal, entre outros [56]. O valor estático de χ_{FE} na fase paraelétrica segue a lei de Curie-Weiss, dada pela equação 2.2.10, que pode ser reescrita agora da forma:

$$\frac{1}{\chi_{FE}} = \frac{T - T_0}{C} \quad (3.2.2)$$

onde T_0 representa agora a temperatura de transição de fases. Para o caso das transições de fases ferroelétricas de segunda ordem, T_0 coincide com a temperatura de Curie T_c e a equação 3.2.2 é também aplicável para $T < T_c$, porém com constante C diferente. Transições ferroelétricas de primeira ordem, por outro lado, ocorrem quando $T_c > T_0$ e T_0 pode ser determinada experimentalmente somente por extrapolação [56], como pode ser visto na Figura 3.2.3.

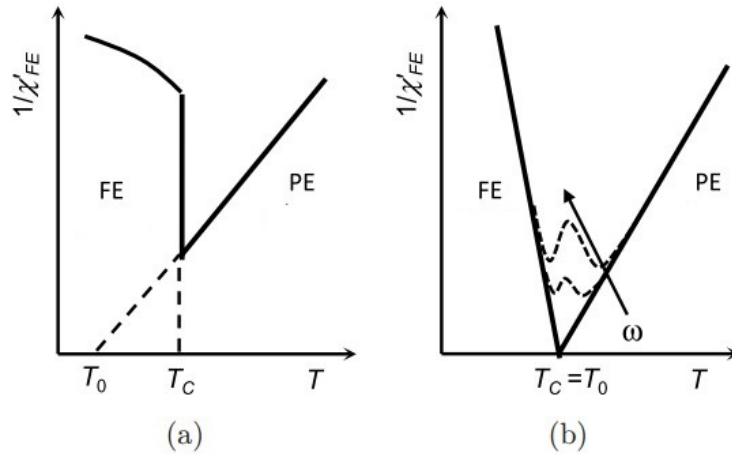


Figura 3.2.3: Ilustração do comportamento do inverso da susceptibilidade dielétrica com a temperatura para sistemas ferroelétricos normais com transição de fases de primeira (a) e de segunda ordem (b). Adaptado de [56].

Na vizinhança de T_c , o valor estático de χ_{FE} é muito maior do que o de ϵ_∞ e pode ser muito menor, muito maior ou compatível com o valor de χ_{LF} (dependendo da composição da amostra e da frequência aplicada, ω). Além disso, χ_{LF} deveria decrescer com o aumento de ω e se tornar negligenciável para altas frequência [56]. Portanto, para frequência altas o suficiente para evitar a contribuição de χ_{LF} , a permissividade dielétrica real de materiais ferroelétricos obedece à lei de Curie-Weiss, de acordo com a equação 2.2.10, sendo agora a permissividade dielétrica (ϵ) representada por uma função dielétrica complexa ($\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$), onde ϵ' e ϵ'' representam a permissividade dielétrica real e imaginária respectivamente, sendo o segundo termo (ϵ'') associado ao fator de perdas dielétricas [56].

Neste trabalho, as propriedades dielétricas foram obtidas no intervalo de temperaturas de 25–450 °C e na frequência 1 kHz utilizando um analisador de impedância HP4194A, conforme mostrado na Figura 3.2.4.



Figura 3.2.4: Foto do analisador de impedância HP4194A utilizado para as medidas dielétricas. Retirado de www.callancorp.com.

4 Resultados e Discussões

4.1 Propriedades Vibracionais

No intuito de obter informações a respeito das propriedades vibracionais do material, foram obtidos os espectros Raman para as amostras pura (AN) e dopada (ALN015) à temperatura ambiente. Os resultados obtidos, apresentados na Figura 4.1.1, estão de acordo com os espectros Raman reportados na literatura para a cerâmica $AgNbO_3$ com simetria ortorrômbica [49, 50, 57], onde foi possível indexar, de forma comparativa, um máximo de 17 modos vibracionais dominantes para o $AgNbO_3$, todos indicados na Figura 4.1.1 com letras maiúsculas de A a Q. Os resultados obtidos certificam a presença da fase ferroelétrica com estrutura perovskita de simetria ortorrômbica para as amostras estudadas, conforme previamente reportado por Jesus e colaboradores por medidas de difração de raios-X [58]. Observando os espectros Raman apresentados na Figura 4.1.1, pode-se perceber que houveram alterações visíveis nos modos de vibração para a amostra dopada com lantânio, quando comparada com o espectro da amostra pura. Estas modificações incluem ligeiros deslocamentos do número de onda e a diminuição da intensidade absoluta dos modos vibracionais ativos, indicando que houveram mudanças estruturais locais com a inclusão do

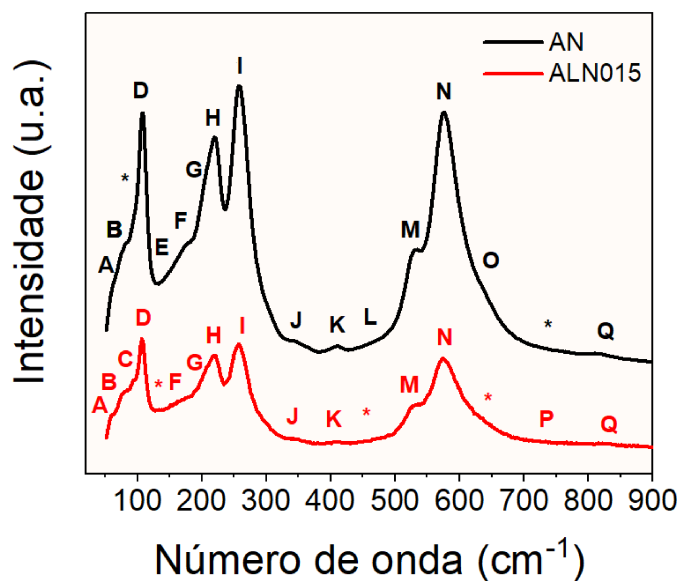


Figura 4.1.1: Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente para as amostras pura (AN) e dopada (ALN015). O símbolo * representa os modos ausentes nos espectros Raman.

dopante (La^{3+}) na estrutura perovskita. Além disso, é possível notar a presença de um novo modo vibracional para baixos números de onda para o sistema dopado, indicado na figura como Modo C.

Para uma melhor análise, é possível dividir os espectros Raman apresentados na Figura 4.1.1 em três regiões principais: região de baixos números de onda ($< 180 \text{ cm}^{-1}$), região intermediária ($180\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$) e a região de altos números de onda ($> 500 \text{ cm}^{-1}$). Tem sido reportado na literatura para o $AgNbO_3$ que, na faixa de baixos números de onda, os modos *A* e *B* estão atribuídos às vibrações externas dos íons Ag^+ e Nb^{5+} [49, 57, 59], enquanto os modos *C* e *D* estão associados à vibração do íon La^{3+} [58] e à rotação do octaedro NbO_6 [59, 60], respectivamente. No entanto, a atribuição para os modos *E* e *F* ainda não foi relatada na literatura. Na região intermediária, os modos vibracionais estão

MODOS	Nº de onda (cm^{-1})		Atribuições	Referência
	AN	ALN015		
A	58	58	Íons Ag^+/Nb^{5+}	[49, 57, 59]
B	77	78	Íons Ag^+/Nb^{5+}	[49, 57, 59]
C	-	94	Íon La^{3+}	[58]
D	108	107	$Ag^+/La^{3+} \rightarrow$ Rotação do NbO_6	[59, 60]
E	147	-	-	-
F	175	171	-	-
G	202	206	Flexão Nb-O	[49, 61]
H	219	219	Flexão Nb-O	[49, 61]
I	259	256	Íon Nb^{5+} /Inclinação NbO_6	[54]
J	341	346	Flexão O-Nb-O	[59, 62]
K	411	412	Flexão O-Nb-O	[59, 62]
L	452	-	-	-
M	527	530	Alongamento Nb-O	[59, 61, 62]
N	577	574	Alongamento Nb-O	[59, 61, 62]
O	630	-	Rotação do NbO_6	[49, 59]
P	-	770	Rotação do NbO_6	[49, 59]
Q	812	824	Alongamento do NbO_6	[49, 59]

Tabela 4.1.1: Número de onda, indexação e atribuição dos modos vibracionais obtidos a partir dos espectros Raman para as amostras pura (AN) e dopada (ALN15) à temperatura ambiente.

geralmente relacionados com as vibrações do sítio B com o oxigênio, incluindo a flexão da ligação $Nb - O$ (modos G e H) [49, 61] e a flexão do ângulo da ligação $O - Nb - O$ (modos J e K) [59, 62]. Por outro lado, o modo I tem sido atribuído à vibração do íon Nb^{5+} juntamente com a inclinação do octaedro NbO_6 [54], enquanto o modo L ainda não possui atribuição relatada na literatura. Para a região de altos números de onda, tem sido reportado que os modos estão associados ao octaedro de oxigênio (BO_6), sendo estes atribuídos ao alongamento da ligação $Nb - O$ (modos M e N) [59, 61, 62] e à rotação (modos O e P) [49, 59] e alongamento (modo Q) do octaedro NbO_6 [49, 59]. A indexação, o número de onda e as atribuições dos modos obtidos para ambas as composições estão reportados na Tabela 4.1.1.

Com o intuito de realizar um estudo detalhado das transições de fases estruturais reportadas na literatura para o sistema $AgNbO_3$, foram realizadas medidas dos espectros Raman com temperatura para ambas as amostras, e cujos resultados são mostrados na

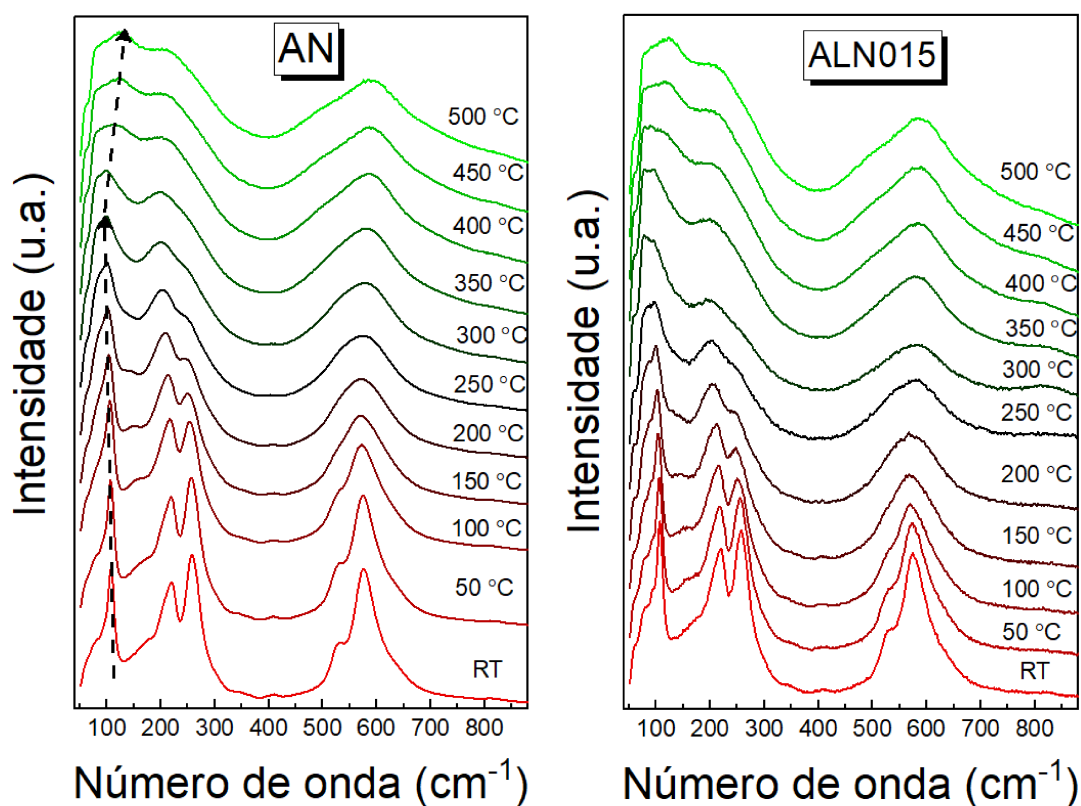


Figura 4.1.2: Evolução dos espectros Raman para temperaturas no intervalo de temperatura ambiente até 500 °C, para as amostras pura (AN) e dopada (ALN015).

Figura 4.1.2. Os espectros foram obtidos de temperatura ambiente até 500 °C em intervalos de 50 °C, no intuito de restringir a quantidade de espectros coletados para análise.

Visualmente, pode-se notar, em ambas as composições, que ao aumentar a temperatura há o desaparecimento do modo em torno de 525 cm^{-1} (modo M) para temperaturas ao redor de 150 °C e também a sobreposição dos modos G, H e I observados na faixa de $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ para temperaturas em torno de 300 °C. Este resultado pode indicar uma possível transição de fases estrutural no material nesta faixa de temperaturas. Outra característica interessante, indicada na Figura 4.1.2 pelas setas com linhas tracejadas, acontece para o modo D. É possível observar que existe um leve deslocamento deste modo para menores números de onda, conforme a temperatura aumenta até 300 °C, e que logo aumenta para temperaturas superiores a 300 °C, indicando também uma possível transição de fases estrutural na região de 300–350 °C. Tal comportamento observado, sugere que o modo D seja o modo mole ferroelétrico do sistema, de forma que, como mencionado no Capítulo 2 (seção 2.2.2), este modo tem a particularidade de sofrer um amolecimento ou uma diminuição do seu número de onda, acompanhado da diminuição da intensidade, conforme aumenta a temperatura até a temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica. De acordo com Sciau e colaboradores [51], a sequência de transições de fases do $AgNbO_3$ pode ser enquadrada em um arranjo local do tipo ordem-desordem, e isso, portanto, explicaria a presença do modo mole acima da temperatura de Curie (em torno de 300 °C), pois para transições do tipo ordem-desordem espera-se que ainda existam regiões polares no material para temperaturas acima da T_c , permanecendo assim este modo D ativo e com maiores números de onda ao se adequar à nova simetria cristalina acima de T_c .

Com o intuito de melhor entender o comportamento de cada um dos modos ativos nos espectros Raman em função da temperatura, e dada a dificuldade na identificação destes modos (devido à sobreposição dos mesmos), foi utilizado um método (apresentado no apêndice A) proposto por Buixaderas e colaboradores [63] para identificar quais destes modos vibracionais, e seus respectivos números de onda, estão de fato presentes no material. Na Tabela 4.1.2, estão reportados os números de onda obtidos, através do método de Buixaderas, para ambas as composições em todas as temperaturas analisadas. As duas úl-

		TEMPERATURAS (°C)										
M	C	TA	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
A	AN	58	59	58	57	59	59	57	58	58	58	58
	ALN015	58	59	58	57	58	58	57	57	57	56	57
B	AN	77	76	78	83	80	79	79	77	76	76	77
	ALN015	78	76	74	75	74	76	76	75	74	75	74
C	AN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ALN015	94	91	88	87	86	85	84	86	88	85	97
D	AN	108	108	106	106	103	105	103	105	114	120	120
	ALN015	107	106	104	102	99	98	97	98	112	114	124
E	AN	147	147	152	149	138	-	-	-	-	-	-
	ALN015	-	150	151	143	143	-	144	-	-	-	-
F	AN	175	170	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ALN015	173	170	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G	AN	202	202	199	216	210	203	202	202	202	202	202
	ALN015	206	199	196	195	205	202	203	202	202	202	202
H	AN	219	217	217	-	-	-	-	-	-	-	-
	ALN015	219	219	216	213	-	-	-	-	-	-	-
I	AN	259	258	254	259	251	251	252	253	-	-	-
	ALN015	256	257	252	250	247	250	260	255	-	-	-
J	AN	344	349	350	340	-	-	-	-	-	-	-
	ALN015	346	350	344	354	360	-	-	-	-	-	-
K	AN	411	411	411	411	411	411	406	405	-	-	-
	ALN015	412	412	412	412	405	406	412	405	-	-	-
L	AN	452	451	-	-	446	-	-	-	-	-	-
	ALN015	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M	AN	527	527	526	525	-	-	-	512	500	495	498
	ALN015	530	528	524	-	540	538	-	524	495	492	490
N	AN	577	575	572	571	570	570	577	584	586	587	587
	ALN015	574	572	571	571	576	572	573	572	572	574	576
O	AN	630	635	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ALN015	-	-	-	-	-	614	-	-	637	-	-
P	AN	-	752	759	757	753	-	-	725	-	-	712
	ALN015	770	-	-	-	-	-	-	758	798	-	710
Q	AN	812	824	812	810	823	825	815	825	820	820	812
	ALN015	824	822	818	818	822	838	800	812	812	818	815
-	AN	-	-	-	-	-	-	-	-	95	95	92
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	265	270
-	ALN015	-	-	-	-	-	-	120	-	120	128	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	271	270	274
		-	-	-	-	287	293	-	-	-	-	-
		-	-	-	558	554	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	566	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	575	578	576	-	-	-
		578	581	-	582	590	587	586	586	586	586	586
		-	-	-	-	-	-	596	593	596	593	597
		-	-	-	-	-	847	812	822	-	-	-

Tabela 4.1.2: Tabela do número de onda (cm^{-1}) dos modos obtidos para todas as temperaturas via método de Buixaderas, onde M são os modos indexados, C as composições e TA denota a temperatura ambiente.

timas colunas correspondem aos modos vibracionais de baixa intensidade, que foram identificados nos espectros e que não são relatados na literatura [49, 59, 61, 54, 62].

Após a identificação dos números de onda dos modos contidos nos espectros Raman para todas as temperaturas, foi realizado um ajuste dos dados experimentais utilizando funções Lorentzianas, cujos resultados são mostrados na Figura 4.1.3 para algumas tempe-

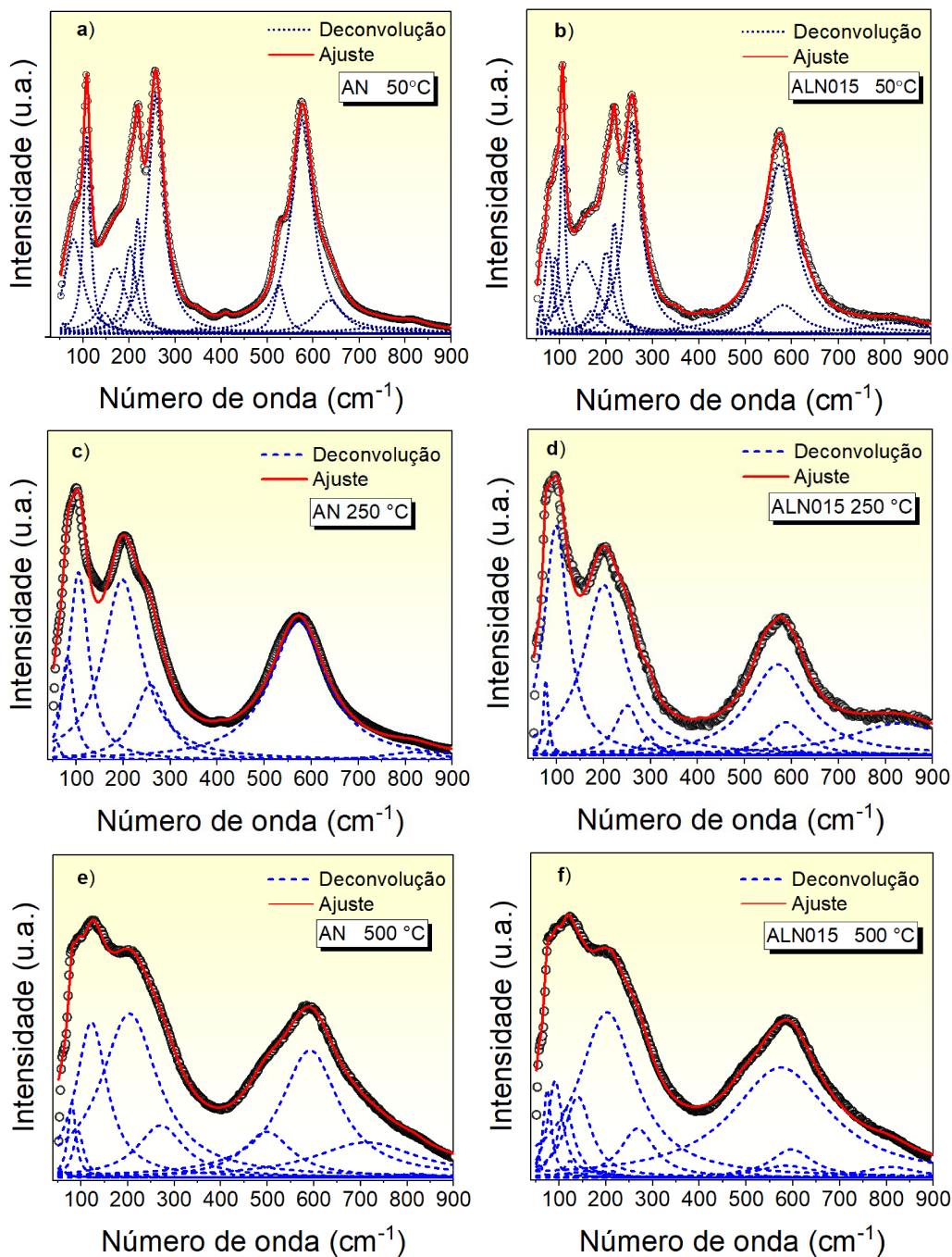


Figura 4.1.3: Ajustes dos espectros Raman para as amostras pura (a, c e e) e dopada (b, d e f) utilizando funções Lorentzianas nas temperaturas representativas de 50, 250 e 500 °C.

raturas selecionadas. A partir dos ajustes, foram obtidos parâmetros estruturais, tais como a largura à meia altura e a intensidade dos modos vibracionais presentes. Desta forma, foi possível acompanhar como os parâmetros obtidos se comportam em diferentes temperaturas, ou seja, em diferentes fases do material e também em função do dopante incorporado no sítio *A*.

Acompanhando a evolução com temperatura dos parâmetros obtidos via ajuste dos espectros Raman, foi realizada uma análise para identificar possíveis faixas de temperatura onde possam existir anomalias que mostrem indícios de transições de fases estruturais no material. A Figura 4.1.4a ilustra o comportamento do número de onda dos modos *F* (na região de 170–175 cm^{-1}) e *O* (na região de 625–640 cm^{-1}), onde o modo *O* só aparece para a amostra pura. A partir dos resultados obtidos, é possível perceber o desaparecimento destes modos para temperaturas na região de 50–100 °C. Análogamente, a Figura 4.1.4b mostra o desaparecimento do modo *J* na região de 150–200 °C em ambas as composições. Este comportamento também pode ser confirmado na Tabela 4.1.2 para o modo *L* da amostra AN na região de 50–100 °C e para os modos *M* e *H* das amostras AN e ALN015, respectivamente, na faixa de temperaturas de 150–200 °C. O desaparecimento de um modo Raman ativo é característico de uma transição de fases estrutural no material, sugerindo, portanto, uma mudança na simetria cristalina nestas faixas de temperaturas para ambas as composições estudadas.

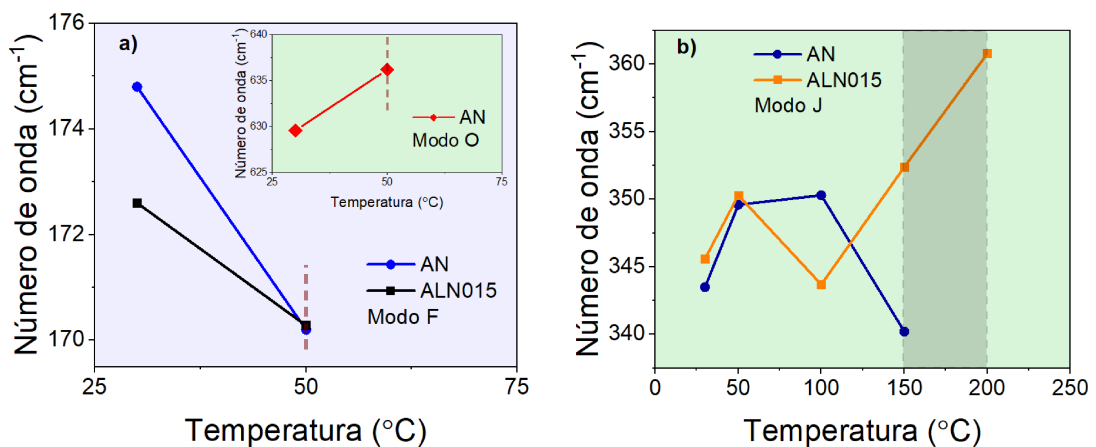


Figura 4.1.4: (a) Evolução do número de onda dos modos F e O com a temperatura. (b) Comportamento do número de onda do modo *J* com a temperatura.

Como mencionado anteriormente, o comportamento do modo *D* sugere que o mesmo seja o modo mole ferroelétrico, pois o modo mole normalmente exibe números de onda abaixo de 200 cm^{-1} [20]. Sendo assim, podemos analisar como este modo se comporta com o aumento da temperatura, cujo resultado é mostrado na Figura 4.1.5 para o número de onda (a) e intensidade e largura à meia altura (*FWHM*) (b). É possível observar um deslocamento deste modo *D* para menores números de onda que é característico do modo mole [46, 64, 65], o qual deveria desaparecer em direção à temperatura de Curie (em torno de $300 \text{ }^\circ\text{C}$), seguido por um deslocamento para maiores números de onda a partir da área sombreada na Figura 4.1.5a. Por outro lado, percebe-se que este comportamento do número de onda é acompanhado por uma redução considerável na intensidade do modo *D* para a amostra pura, para temperaturas acima de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.1.5b), enquanto aumenta para a amostra dopada. Além do mais, percebe-se que há um aumento na largura à meia altura para ambas as composições nesta faixa de temperatura. Semelhantemente, é sugerido que deve haver uma mudança na simetria cristalina associada a uma transição de fases ferroelétrica-paraelétrica. Pode ser também observado na Tabela 4.1.2, que há o aparecimento dos modos *M* e *P* na região de $300\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$, reforçando a presença de uma transição de fases estrutural nesta região. Vale ressaltar que, para o sistema AgNbO_3 é reportada a presença do modo mole em números de onda em torno de 50 cm^{-1} à temperatura ambiente [47], ou seja, diferindo do resultado obtido neste trabalho, onde é o

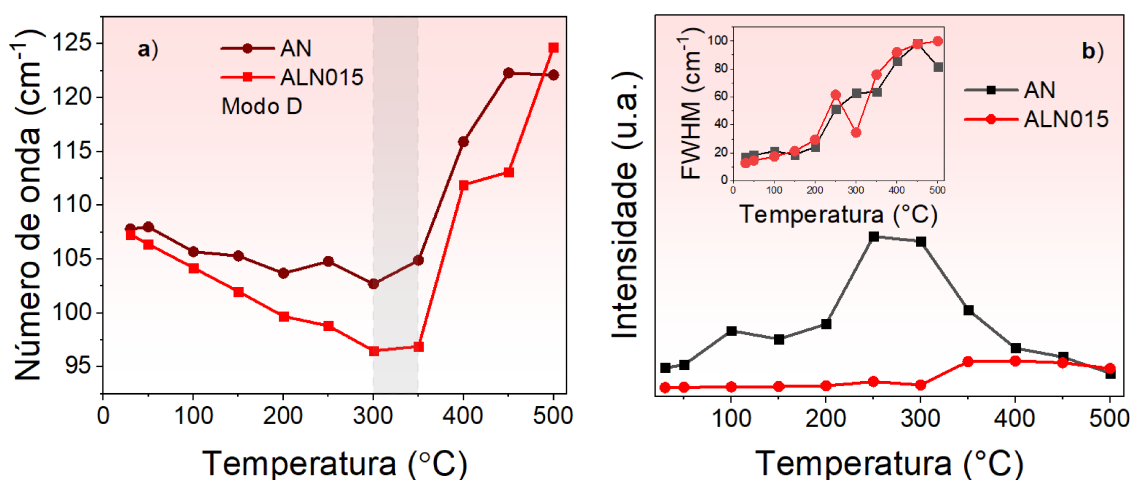


Figura 4.1.5: Comportamento do número de onda (a) e da intensidade e largura a meia altura (b) do modo *D* com o aumento da temperatura para as amostras pura (AN) e dopada (ALN015).

modo D que possui um amolecimento significativo em direção à T_c e foi, portanto, considerado como o possível modo mole ferroelétrico do sistema em questão.

Outra região com uma característica anômala nos espectros Raman aparece em torno de 250 °C. Examinando a Figura 4.1.6, podemos notar que há uma particularidade no comportamento da intensidade dos modos Raman em torno desta temperatura. A faixa mencionada está destacada na Figura 4.1.6 por linhas tracejadas em ambas amostras, onde um mínimo local de intensidade dos modos vibracionais em torno de 600 cm^{-1} pode ser observado. Uma vez que a intensidade é uma função da polarizabilidade e da simetria da estrutura cristalina, a mesma investiga diretamente a covalência e a estrutura das ligações, permitindo uma investigação e um entendimento das mudanças da estrutura cristalina para o caso das perovskitas [66]. Além disso, na região de 200–250 °C há também o desapare-

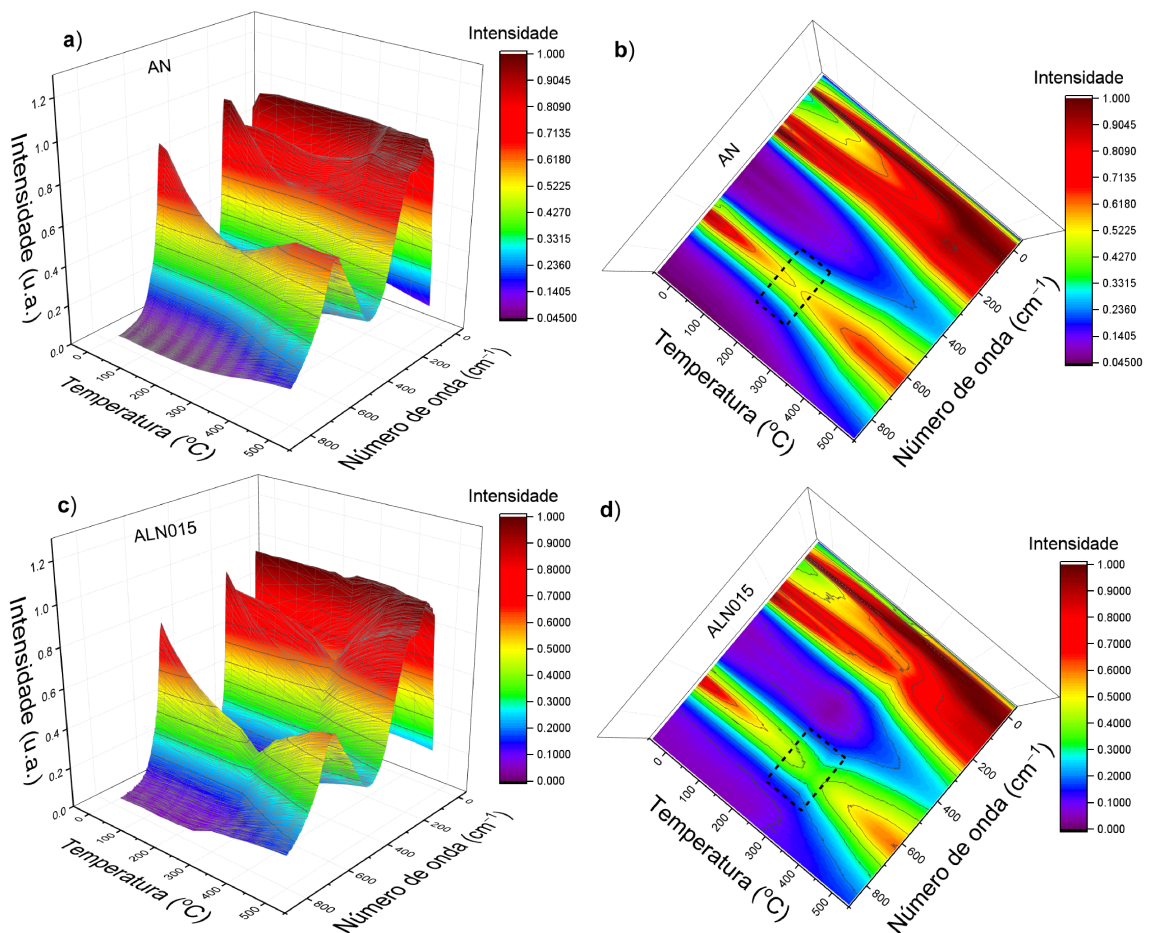


Figura 4.1.6: Mapa de calor ilustrando o comportamento das intensidades dos espectros Raman em função da temperatura para as amostras pura (a e b) e dopada (c e d). A região com uma possível transição de fase, em torno de 250 °C, foi destacada por linhas tracejadas.

cimento do modo E para ambas as composições, bem como o desaparecimento do modo P para a amostra pura, como pode ser visto na Tabela 4.1.2, reforçando a ideia de que existe uma alteração local na simetria cristalina nesta faixa de temperatura.

Por fim, uma última região com característica anômala foi identificada na região de 350–400 °C devido ao desaparecimento dos modos K (Figura 4.1.7) e do modo I (ver Tabela 4.1.2) na faixa de temperatura analisada. Da mesma forma, este comportamento indica uma possível transição de fase estrutural nesta faixa de temperatura.

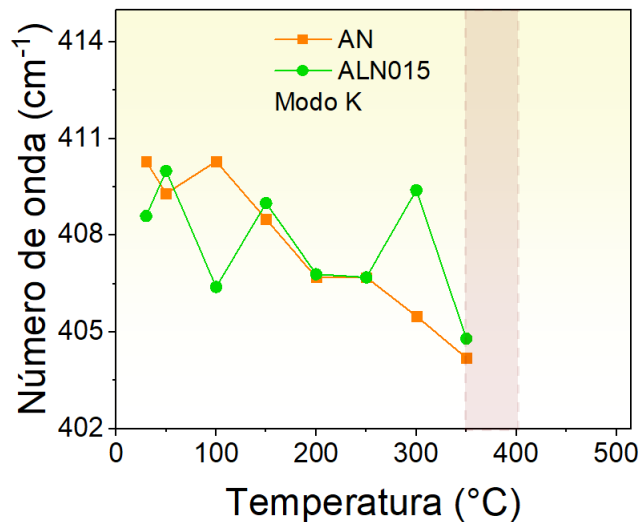


Figura 4.1.7: Dependência do número de onda do modo K com a temperatura para as amostras pura (AN) e dopada (ALN015).

Investigando o comportamento dos parâmetros dos modos vibracionais com a inclusão do dopante, foi possível perceber que existe um deslocamento de alguns modos para menores números de onda quando comparamos com a amostra pura. Utilizando o modo D para ilustrar essa característica (Figura 4.1.8), é possível observar este deslocamento. Sendo assim, levando em conta que o número de onda está associado diretamente ao ambiente das ligações químicas, para a temperatura ambiente este comportamento indica que as rotações do octaedro NbO_6 , atribuídas ao modo D [59, 60], são afetadas com a inclusão do lantânio na estrutura. É possível notar também que para as outras temperaturas escolhidas em torno de possíveis transições de fases, apresentadas na Figura 4.1.8, este comportamento se mantém. Além disso, os menores números de onda encontrados para a amostra dopada podem estar associados ao fato do lantânio possuir uma maior massa

atômica em comparação com a prata ($M_{La} = 138,90547 u$ e $M_{Ag} = 107,8682 u$), levando a uma maior massa reduzida para o sistema e, conseqüentemente, a uma diminuição nos valores de número de onda (ver equação 2.2.3).

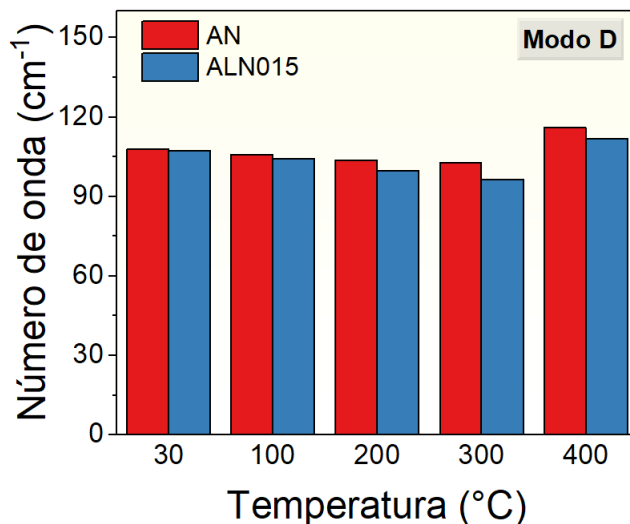


Figura 4.1.8: Comportamento do número de onda do modo *D* com a inclusão do dopante (La) para cinco temperaturas escolhidas em torno das regiões com possíveis transições de fase estruturais.

Verificando agora como se comportam a largura à meia altura e a intensidade dos modos Raman com a inclusão do dopante, foi possível notar variações na largura a meia altura para a maioria dos modos obtidos, como para o caso dos modos *A* e *B*, conforme mostrado nas Figuras 4.1.9a e 4.1.9c, onde existe uma diminuição da FWHM para o modo *B* com a presença do lantânio na estrutura para todas as temperaturas em torno de possíveis transições de fases estruturais no material. Por outro lado, observa-se que para o modo *A* a FWHM diminui para as temperaturas de 100 °C, 300 °C e 400 °C, porém para temperatura ambiente e 200 °C a FWHM aumenta. Modificações neste parâmetro estão associadas a uma desordem estrutural que resulta, principalmente, da substituição por um íon com estado de valência e raio iônico diferentes ao íon hospedeiro [67].

Em relação às intensidades dos modos vibracionais, foi observada uma diminuição substancial deste parâmetro para todos os modos obtidos, indicando que a dopagem com lantânio afeta todos os modos vibracionais, uma vez que este parâmetro está diretamente relacionado à polarizabilidade da ligação iônica. As Figuras 4.1.9b e 4.1.9d mostram como se comportam as intensidades dos modos *A* e *B*, sendo estes modos representativos, onde

podemos verificar, à temperatura ambiente, uma redução considerável na intensidade absoluta para o caso das amostras dopadas com lantânio, de forma que, as alterações neste parâmetro podem indicar uma menor polarizabilidade dos íons Ag^+ e Nb^{5+} , atribuídos aos modos A e B, na célula unitária do sistema para a composição ALN015. O mesmo comportamento pode ser observado para temperaturas entre 100–300 °C.

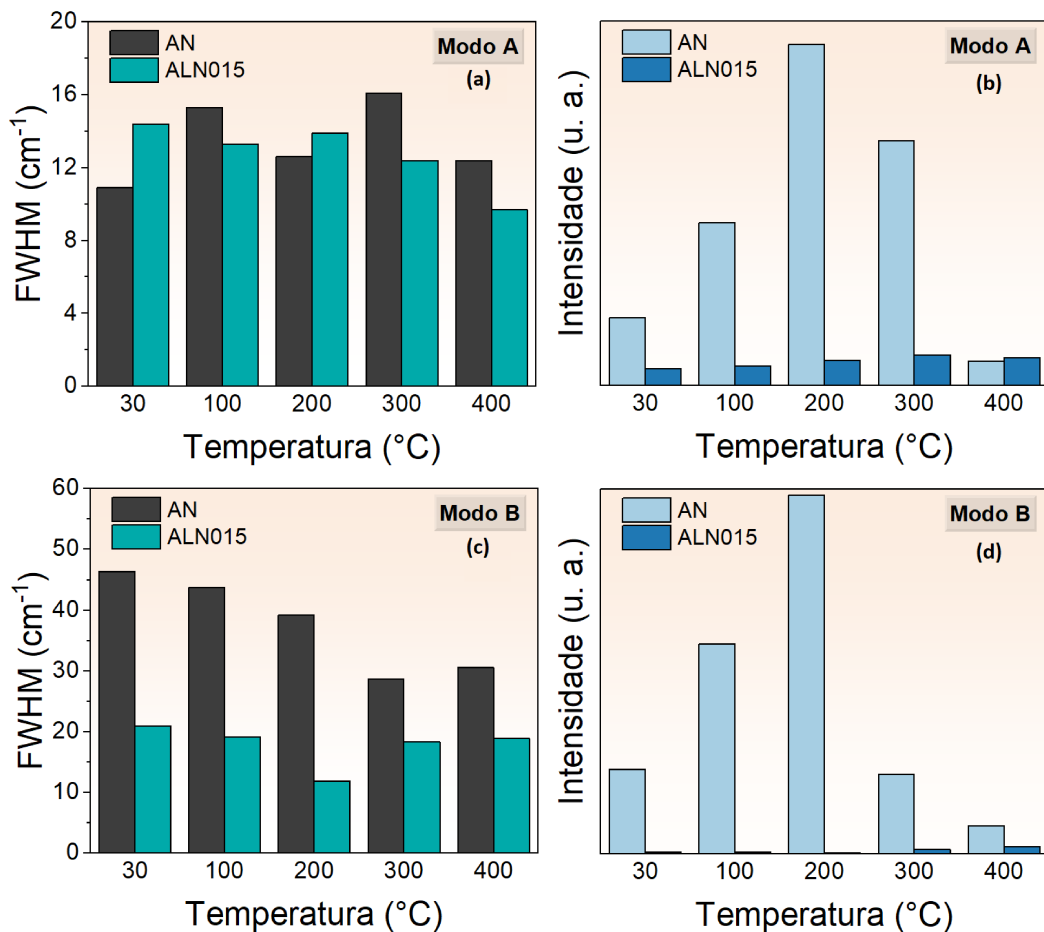


Figura 4.1.9: Evolução da largura a meia altura dos modos *A* e *B* com a inclusão do dopante (a e c). Comportamento da intensidade dos modos *A* e *B* com a inclusão do lantânio (b e d). São apresentadas algumas temperaturas em torno das regiões anômalas selecionadas.

4.2 Medidas dielétricas

No intuito de corroborar as anomalias encontradas via espectroscopia Raman, foi medida a permissividade dielétrica real em função da temperatura para as amostras pura e dopada, cujo resultado é mostrado na Figura 4.2.1, para a frequência de 1 KHz. Pode ser notado nestes espectros dielétricos a presença de uma série de regiões anômalas, indicadas por linhas tracejadas e caracterizadas por picos de máximos na permissividade dielétrica, sendo estas associadas a transições de fases estruturais do material. Os resultados obtidos estão em concordância com os reportados na literatura para o sistema $AgNbO_3$ [11, 12], onde é relatada a presença das fases M (sendo a fase M_1 ferroelétrica e as fases M_2 e M_3 antiferroelétricas) com simetria ortorrômbica e orientação rômbrica, O (paraelétrica) com simetria ortorrômbica e orientação paralela e a fase T (paraelétrica) de simetria tetragonal. Fazendo um comparativo com as anomalias mencionadas nos espectros Raman, é possível identificar que a transição M_1 - M_2 está contida na faixa de temperaturas de 50–100 °C para ambas as composições, estando em concordância com o desaparecimento dos modos vibracionais F , O e L , discutidos anteriormente.

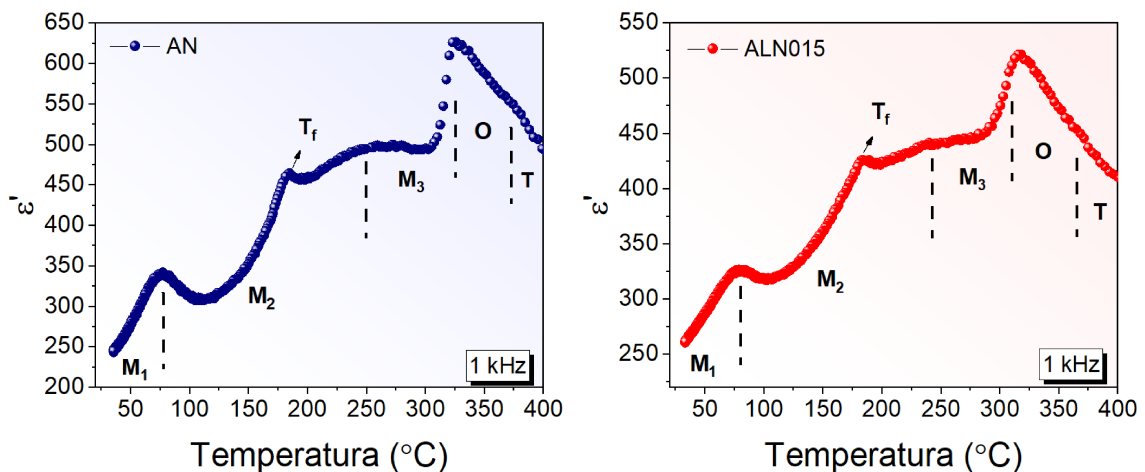


Figura 4.2.1: Variação da permissividade dielétrica real com a temperatura para o niobato de prata puro (AN) e dopado com lantânio (ALN015).

Analogamente, observa-se um segundo pico na permissividade dielétrica, identificado como T_f , que coincide com o desaparecimento dos modos Raman indexados por J , M e H obtidos por espectroscopia Raman na faixa de temperaturas de 150–200 °C. A temperatura

T_f é conhecida como temperatura de congelamento, que surge com o resfriamento do material, e a mesma está associada à dinâmica do íon Nb^{5+} na rede cristalina [11]. Na fase paraelétrica O , o deslocamento do íon Nb^{5+} se distribui aleatoriamente ao longo das oito direções $[111]_c$ e, na medida em que a temperatura diminui, o sistema evolui para a fase M_3 e duas das direções ao longo do eixo ortorrômbico b se tornam preferenciais, enquanto que, a ocupação das outras seis direções continua a diminuir. Para temperaturas abaixo da T_f , os deslocamentos do íon Nb^{5+} são congelados e formam um ordenamento antiparalelo abaixo da T_f dando origem a uma anomalia local no espectro dielétrico [68]. Foi mencionado anteriormente que poderia haver uma transição de fase estrutural por volta de 250 °C devido a um mínimo local na intensidade absoluta dos modos em torno de 600 cm^{-1} e também devido ao desaparecimento dos modos E e P . Observa-se que tal região também está presente no espectro dielétrico e está associada à transição M_2 - M_3 . Além disso, o comportamento do número de onda para o modo mole (modo D, conforme observado na Figura 4.1.5), e o aparecimento dos modos M e P , é um forte indicativo da presença da temperatura de transição para a fase paraelétrica em temperaturas na faixa de 300–350 °C, assim como pode ser visto no espectro dielétrico na transição M_3 - O . A conexão entre a permissividade dielétrica e a frequência do modo mole ferroelétrico é descrita pela relação de Lyddane-Sachs-Teller, conforme representado (no apêndice B) pela equação B.10. Por fim, o desaparecimento dos modos I e K está de acordo com o espectro dielétrico, indicando a presença da transição para a fase tetragonal (T) na região de 350–400 °C.

Outra característica interessante é a diminuição da temperatura de Curie com a inclusão do dopante, como pode ser visualizado na Figura 4.2.2. Este comportamento pode estar associado a uma diminuição do volume da célula unitária devido ao menor raio iônico do La^{3+} (1,36 Å), quando comparado com a Ag^+ (1,54 Å) [10], uma vez que, a redução no volume da célula unitária leva a uma redução dos parâmetros de rede acarretando em uma possível diminuição da distorção ortorrômbica, a qual é dada pela razão entre os parâmetros de rede c e a . Visto que uma menor distorção ortorrômbica está associada a uma menor energia térmica necessária para alcançar uma estrutura centrossimétrica cúbica, em outras palavras, uma menor energia necessária para a transição da fase ferroelétrica/antiferroelé-

trica para a fase paraelétrica [69], haverá, portanto, um deslocamento da temperatura de Curie para menores valores.

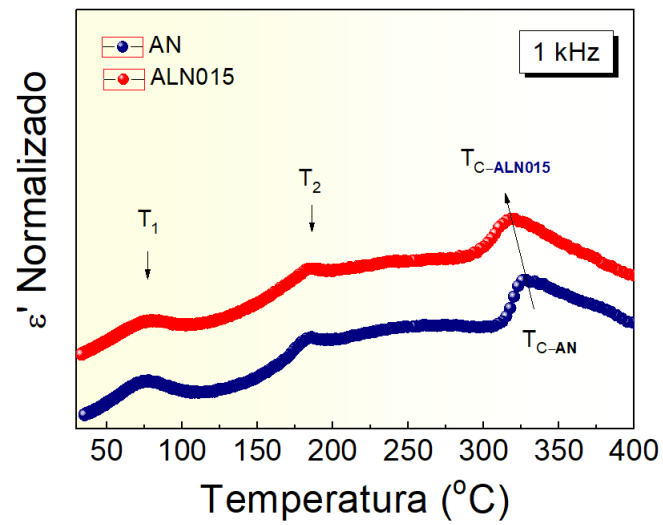


Figura 4.2.2: Evolução da permissividade dielétrica real normalizada com a temperatura na frequência de 1 KHz para ambas as composições.

5 Conclusões

As conclusões obtidas estão resumidas a seguir:

- A composição ALN015 apresentou uma redução substancial na intensidade de todos os modos Raman em comparação com a amostra pura, indicando que a inclusão do lantânio no sítio A da estrutura perovskita afeta todos os modos vibracionais Raman ativos. Ademais, foi observada uma ligeira redução no número de onda para alguns dos modos Raman na amostra ALN015 quando comparada ao sistema AN puro, sugerindo que a incorporação do lantânio na estrutura perovskita leva a um aumento na massa reduzida do sistema devido à maior massa atômica do íon La^{3+} em comparação com prata (Ag^+). Por outro lado, a amostra dopada também apresentou um novo modo vibracional para baixos número de onda (indexado como modo C) em relação à amostra pura, que foi associado às vibrações do íon La^{3+} .
- A partir da análise dos espectros Raman com temperatura, possíveis transições de fases estruturais foram identificadas para ambas as amostras estudadas nas regiões de temperaturas de 50–100 °C, 200–250 °C, 300–350 °C e 350–400 °C, sendo estas faixas de temperaturas associadas, respectivamente, ao desaparecimento dos modos indexados como F , O e L , a um mínimo local de intensidade dos modos em torno de 600 cm^{-1} juntamente com o desaparecimento dos modos E e P , ao comportamento do modo mole ferroelétrico proposto neste trabalho (modo D) juntamente com o aparecimento dos modos M e P e ao desaparecimento dos modos I e K .
- Os resultados obtidos para a resposta dielétrica mostraram uma redução nos valores da permissividade dielétrica real para a composição ALN015 em todo o intervalo de temperaturas analisado e, portanto, uma diminuição da permissividade dielétrica real máxima (ϵ_m) quando comparado com o sistema AN puro, indicando que a dopagem com lantânio influencia diretamente as propriedades dielétricas do material. Os resultados revelaram também uma diminuição na temperatura de Curie (T_c) para a amostra dopada, cujo comportamento foi associado à diminuição do volume da

célula unitária devido à substituição do íon hospedeiro (Ag^+) por um íon de menor raio iônico (La^{3+}) e, conseqüentemente, à redução da distorção ortorrômbica (c/a) na célula unitária, levando a uma menor energia térmica necessária do sistema para alcançar a fase paraelétrica.

5.1 Perspectivas futuras

Como perspectivas para trabalhos futuros, recomenda-se realizar uma análise similar dos espectros Raman com temperatura, porém considerando outras concentrações de lantânio, resultando em uma investigação mais detalhada das transições de fases estruturais, bem como analisar a evolução dos parâmetros dielétricos (T_c e ϵ_m) em função da concentração de lantânio.

Por outro lado, sendo o $AgNbO_3$ um material com alta aplicabilidade, especialmente em dispositivos de armazenamento de energia, torna-se interessante realizar um estudo de possíveis aplicações tecnológicas práticas que explorem as propriedades físicas deste material, mediante a análise da dependência da polarização do sistema em função do campo elétrico aplicado.

Referências bibliográficas

- 1 TIAN, Y. et al. Ferroelectric transitions in silver niobate ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 4, p. 1028–1034, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8TC05451G>>.
- 2 SINGH, A. et al. Ferroelectric, piezoelectric mechanism and applications. *Journal of Asian Ceramic Societies*, Taylor & Francis, v. 10, n. 2, p. 275–291, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/21870764.2022.2075618>>.
- 3 LIU, Z. et al. Antiferroelectrics for energy storage applications: a review. *Advanced Materials Technologies*, Wiley Online Library, v. 3, n. 9, p. 1800111, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/admt.201800111>>.
- 4 RYNDZIONEK, R.; SIENKIEWICZ, Ł. A review of recent advances in the single-and multi-degree-of-freedom ultrasonic piezoelectric motors. *Ultrasonics*, Elsevier, v. 116, p. 106471, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultras.2021.106471>>.
- 5 SEZER, N.; KOÇ, M. A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting. *Nano energy*, Elsevier, v. 80, p. 105567, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105567>>.
- 6 HAO, X.; ZHAI, J.; YAO, X. Improved energy storage performance and fatigue endurance of Sr-doped PbZrO₃ antiferroelectric thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 92, n. 5, p. 1133–1135, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03015.x>>.
- 7 LIU, Z. et al. Temperature-dependent stability of energy storage properties of Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.58}Sn_{0.335}Ti_{0.085})O₃ antiferroelectric ceramics for pulse power capacitors. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 106, n. 26, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4923373>>.
- 8 RAJAN, K. et al. Dielectric and piezoelectric properties of [0 0 1] and [0 1 1]-poled relaxor ferroelectric PZN–PT and PMN–PT single crystals. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 133, n. 1, p. 110–116, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sna.2006.03.036>>.
- 9 JIANG, X.; KIM, J.; KIM, K. Relaxor-PT single crystal piezoelectric sensors. *Crystals*, MDPI, v. 4, n. 3, p. 351–376, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/cryst4030351>>.
- 10 GAO, J. et al. Enhanced antiferroelectric phase stability in La-doped AgNbO₃: perspectives from the microstructure to energy storage properties. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 5, p. 2225–2232, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8TA09353A>>.
- 11 GAO, J. et al. Lead-free antiferroelectric AgNbO₃: Phase transitions and structure engineering for dielectric energy storage applications. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 128, n. 7, p. 070903, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0018373>>.

- 12 MORIWAKE, H. et al. A first-principles study of the ferroelectric phase of AgNbO₃. *Japanese Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 51, n. 9S1, p. 09LE02, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JJAP.51.09LE02>>.
- 13 XIE, Z.; LIU, H. A novel method of preparing antiferroelectric silver niobate AgNbO₃ ceramics. *Ceramics International*, Elsevier, v. 46, n. 5, p. 6955–6957, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.070>>.
- 14 VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Physical review*, APS, v. 17, n. 4, p. 475, 1921. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.475>>.
- 15 LINES, M. E.; GLASS, A. M. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. [S.l.]: Oxford university press, 2001.
- 16 BUSCH, G.; SCHERRER, P. Eine neue seignette-elektrische substanz. *Naturwissenschaften*, v. 23, n. 43, p. 737–737, 1935. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01498152>>.
- 17 BUSCH, G. *Neue seignette-elektrika*. Tese (Doutorado) — ETH Zurich, 1938. Disponível em: <<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099614>>.
- 18 JAFFE, W. *Cook, and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, New York, 1971. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-460X\(72\)90684-0](https://doi.org/10.1016/0022-460X(72)90684-0)>.
- 19 COCHRAN, W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 9, n. 36, p. 387–423, 1960. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00018736000101229>>.
- 20 BAIN, A. K.; CHAND, P. *Ferroelectrics: Principles and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2017.
- 21 LARKIN, P. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. [S.l.]: Elsevier, 2017.
- 22 NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.
- 23 PETROVIC, M. M. V.; BOBIC, J. D. Perovskite and aurivillius: Types of ferroelectric metal oxides. In: *Magnetic, ferroelectric, and multiferroic metal oxides*. Elsevier, 2018. p. 35–49. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00002-5>>.
- 24 SCHÜTZ, D.; REICHMANN, K. Complex bonding in perovskite ferroelectrics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, The Ceramic Society of Japan, v. 122, n. 1424, p. 231–236, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.2109/jcersj2.122.231>>.
- 25 YANG, D. et al. Lead-free antiferroelectric niobates AgNbO₃ and NaNbO₃ for energy storage applications. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 45, p. 23724–23737, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D0TA08345C>>.
- 26 LIU, G. et al. Losses in ferroelectric materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 89, p. 1–48, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.01.002>>.

- 27 PRAMANICK, A. et al. Domains, domain walls and defects in perovskite ferroelectric oxides: A review of present understanding and recent contributions. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Taylor & Francis, v. 37, n. 4, p. 243–275, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10408436.2012.686891>>.
- 28 MARTON, P.; RYCHETSKY, I.; HLINKA, J. Domain walls of ferroelectric BaTiO₃ within the ginzburg-landau-devonshire phenomenological model. *Physical Review B*, APS, v. 81, n. 14, p. 144125, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144125>>.
- 29 DAMJANOVIC, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 61, n. 9, p. 1267, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0034-4885/61/9/002>>.
- 30 ZHANG, M.-H. et al. Electric-field-induced antiferroelectric to ferroelectric phase transition in polycrystalline NaNbO₃. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 200, p. 127–135, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.002>>.
- 31 ISMAIL, M. M. Ferroelectric characteristics of Fe/Nb co-doped BaTiO₃. *Modern Physics Letters B*, World Scientific, v. 33, n. 22, p. 1950261, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1142/S0217984919502610>>.
- 32 ZHELUDEV, I. S. *Physics of Crystalline Dielectrics: Volume 1 Crystallography and Spontaneous Polarization*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- 33 KITTEL, C. Solid state physics. *Wiley, New York*, v. 19, 1976.
- 34 AHN, C. W. et al. A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors. *Journal of the Korean Physical Society*, Springer, v. 68, n. 12, p. 1481–1494, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.3938/jkps.68.1481>>.
- 35 PRADHAN, L. K.; KAR, M. Relaxor ferroelectric oxides: Concept to applications. *Multifunctional Ferroelectric Materials*, BoD–Books on Demand, p. 49, 2021.
- 36 UHLMANN, D. R.; TEOWEE, G.; BOULTON, J. Dielectric relaxation in ferroelectrics. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 131, p. 1194–1201, 1991. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90753-S](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90753-S)>.
- 37 MNYUKH, Y. *Fundamentals of solid-state phase transitions, ferromagnetism and ferroelectricity*. [S.l.]: Authorhouse, 2001.
- 38 GONZALO, J. A.; JIMÉNEZ, B.; JIMÉNEZ, B. *Ferroelectricity: the fundamentals collection*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005. v. 10.
- 39 RABE, K. M. et al. Modern physics of ferroelectrics: Essential background. In: *Physics of Ferroelectrics*. [S.l.]: Springer, 2007. p. 1–30.
- 40 ZHANG, S. et al. *Lead-free ferroelectric materials: Prospective applications*. Springer, 2021. 985–995 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/s43578-021-00180-y>>.
- 41 ORLANDO, A. et al. A comprehensive review on raman spectroscopy applications. *Chemosensors*, MDPI, v. 9, n. 9, p. 262, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/chemosensors9090262>>.

- 42 OPEL, M.; VENTURINI, F.; WISSENSCHAFTEN, B. A. der. Raman scattering in solids. *European Pharmaceutical Review*, RUSSELL PUBLISHING LTD, v. 7, n. 3, p. 76–82, 2002.
- 43 SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2019.
- 44 JONES, R. R. et al. Raman techniques: fundamentals and frontiers. *Nanoscale research letters*, SpringerOpen, v. 14, n. 1, p. 1–34, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s11671-019-3039-2>>.
- 45 SHIGENARI, T. Raman spectra of soft modes in ferroelectric crystals. In: *Ferroelectric Materials-Synthesis and Characterization*. [S.l.]: IntechOpen, 2015.
- 46 KAMBA, S. Soft-mode spectroscopy of ferroelectrics and multiferroics: A review. *APL Materials*, AIP Publishing LLC, v. 9, n. 2, p. 020704, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0036066>>.
- 47 KANIA, A. et al. Raman scattering, central peak and phase transitions in AgNbO₃. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 19, n. 1, p. 9, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/1/007>>.
- 48 NIEWIADOMSKI, A. et al. Raman spectroscopy, dielectric properties and phase transitions of Ag_{0.96}Li_{0.04}NbO₃ ceramics. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 65, p. 123–131, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.01.047>>.
- 49 NIRANJAN, M. K. et al. Investigation of structural, vibrational and ferroic properties of AgNbO₃ at room temperature using neutron diffraction, raman scattering and density-functional theory. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 48, n. 21, p. 215303, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/21/215303>>.
- 50 FARID, U. et al. Preparation and high resolution structural studies of Li_xAg_{1-x}NbO₃ lead free piezoelectrics. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 269, p. 401–408, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.007>>.
- 51 SCIAU, P. et al. Structural investigation of AgNbO₃ phases using x-ray and neutron diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 16, n. 16, p. 2795, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/16/004>>.
- 52 MEGAW, H. D. The seven phases of sodium niobate. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 7, n. 1, p. 87–89, 1974. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00150197408237956>>.
- 53 NATAF, G. F. *New approaches to understand conductive and polar domain walls by Raman spectroscopy and low energy electron microscopy*. Tese (Doutorado) — Université Paris-Saclay (ComUE), 2016.
- 54 HAN, K. et al. Realizing high low-electric-field energy storage performance in AgNbO₃ ceramics by introducing relaxor behaviour. *Journal of Materiomics*, Elsevier, v. 5, n. 4, p. 597–605, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.07.006>>.

- 55 KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1976. v. 17.
- 56 BOKOV, A. A.; YE, Z.-G. Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics. *Journal of Advanced Dielectrics*, World Scientific, v. 2, n. 02, p. 1241010, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1142/S2010135X1241010X>>.
- 57 YAN, Z. et al. Silver niobate based lead-free ceramics with high energy storage density. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 17, p. 10702–10711, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C9TA00995G>>.
- 58 JESUS, K. et al. Structural evolution of La-modified AgNbO₃ lead-free ceramics: Perspective from octahedral tilting and tolerance factor. *Ceramics International*, Elsevier, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.013>>.
- 59 KHAN, H. et al. Synthesis and characterization of solid solution Ag(Nb_xTa_{1-x})O₃ (x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0). *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 35, n. 10, p. 2775–2789, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.007>>.
- 60 SHEN, Z. et al. Raman scattering investigations of the antiferroelectric–ferroelectric phase transition of NaNbO₃. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 29, n. 5, p. 379–384, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199805\)29:5<379::AID-JRS249>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199805)29:5<379::AID-JRS249>3.0.CO;2-F)>.
- 61 LIU, Q. et al. High-performance lead-free piezoelectrics with local structural heterogeneity. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 12, p. 3531–3539, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8EE02758G>>.
- 62 LI, G. et al. Composition dependence of the photophysical and photocatalytic properties of (AgNbO₃)_{1-x}(NaNbO₃)_x solid solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 180, n. 10, p. 2845–2850, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.08.006>>.
- 63 BUIXADERAS, E. et al. Compositional behavior of raman-active phonons in Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ ceramics. *Physical Review B*, APS, v. 91, n. 1, p. 014104, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.014104>>.
- 64 YUZYUK, Y. I. Raman scattering spectra of ceramics, films, and superlattices of ferroelectric perovskites: A review. *Physics of the Solid State*, Springer, v. 54, n. 5, p. 1026–1059, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1134/S1063783412050502>>.
- 65 JIANG, K. et al. Structural transformations in ferroelectrics discovered by raman spectroscopy. In: *Raman Spectroscopy*. [S.l.]: IntechOpen, 2017.
- 66 COLOMBAN, P.; SLODCZYK, A. Raman intensity: An important tool to study the structure and phase transitions of amorphous/crystalline materials. *Optical materials*, Elsevier, v. 31, n. 12, p. 1759–1763, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.12.030>>.

- 67 VEERAPANDIYAN, V. K. et al. B-site vacancy induced raman scattering in BaTiO₃-based ferroelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 40, n. 13, p. 4684–4688, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.051>>.
- 68 LEVIN, I. et al. Structural changes underlying the diffuse dielectric response in AgNbO₃. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 10, p. 104113, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.104113>>.
- 69 YADAV, A. K. et al. Structural and ferroelectric properties of perovskite Pb(1-x)(K_{0.5}Sm_{0.5})_xTiO₃ ceramics. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 63, p. 39434–39442, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C7RA07130B>>.
- 70 LYDDANE, R. H.; SACHS, R.; TELLER, E. On the polar vibrations of alkali halides. *Physical Review*, APS, v. 59, n. 8, p. 673, 1941. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRev.59.673>>.

Apêndice A - Análise dos espectros Raman

Para identificar a quantidade dos modos Raman ativos, bem como o valor do número de onda para cada banda nas amostras de AN e ALN015 estudadas, foi utilizado um método proposto por Buixaderas e colaboradores [63] para os ajustes dos espectros obtidos. Este método consiste em localizar o ponto de curvatura máxima com concavidade para baixo (pontos CMCB). Para tanto, é necessário realizar um ajuste Gaussiano (ou Lorentziano) dos espectros, com um número de modos maior do que os modos visíveis no espectro, de forma a obter um ajuste o mais próximo possível dos dados experimentais. A Figura A.1 ilustra os ajustes realizados inicialmente, como indicado anteriormente, apenas para as temperaturas representativas de 50 °C e 500 °C.

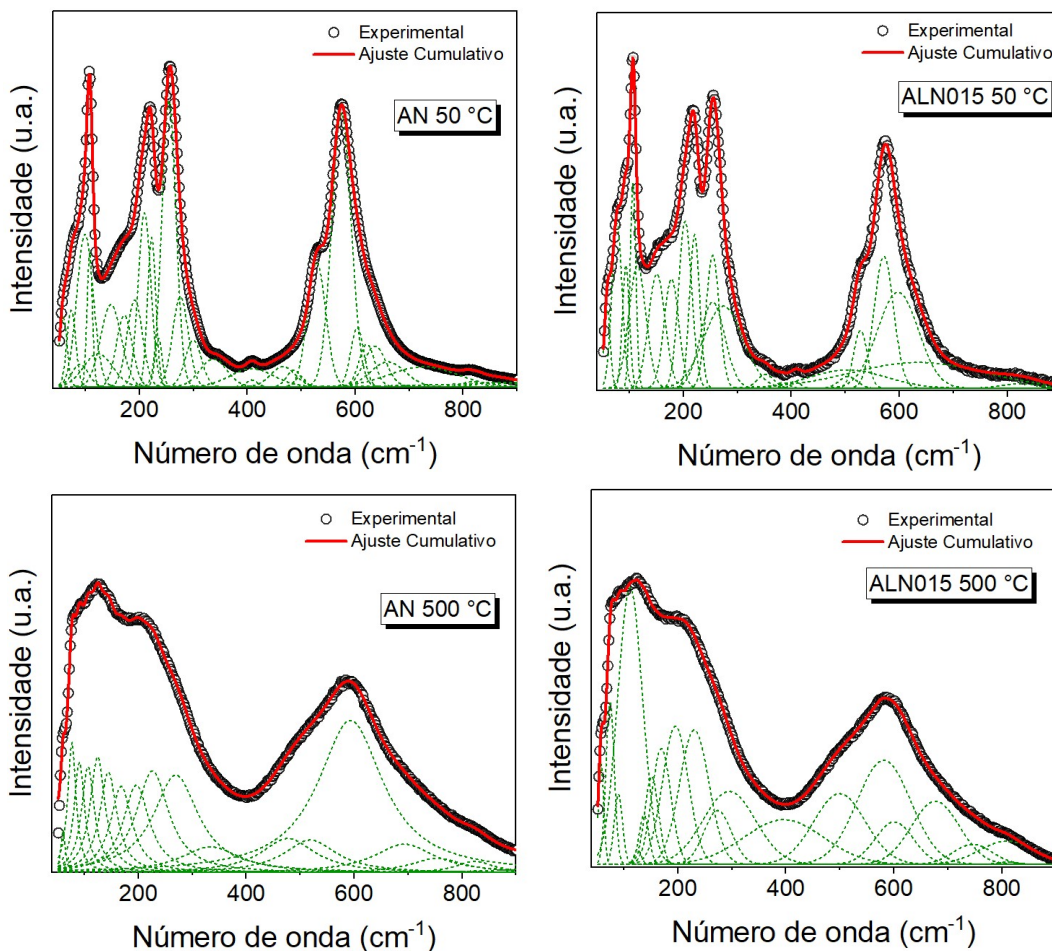


Figura A.1: Ajustes dos espectros Raman representativos para as temperaturas de 50 °C e 500 °C utilizando um número excessivo de picos de acordo com o método de Buixaderas.

Em seguida, devem ser obtidas a segunda (d_2) e terceira (d_3) derivada do ajuste

para localizar os pontos CMCB através dos pontos onde um mínimo da segunda derivada coincide com uma terceira derivada nula, ou seja, $d_2 < 0$ e $d_3 = 0$. A Figura A.2 ilustra a identificação dos modos vibracionais ativos utilizando o método de Buixaderas para os espectros Raman representativos de 50 °C e 500 °C. O restante dos modos obtidos pelo método estão reportados na Tabela 4.1.2, na seção de resultados.

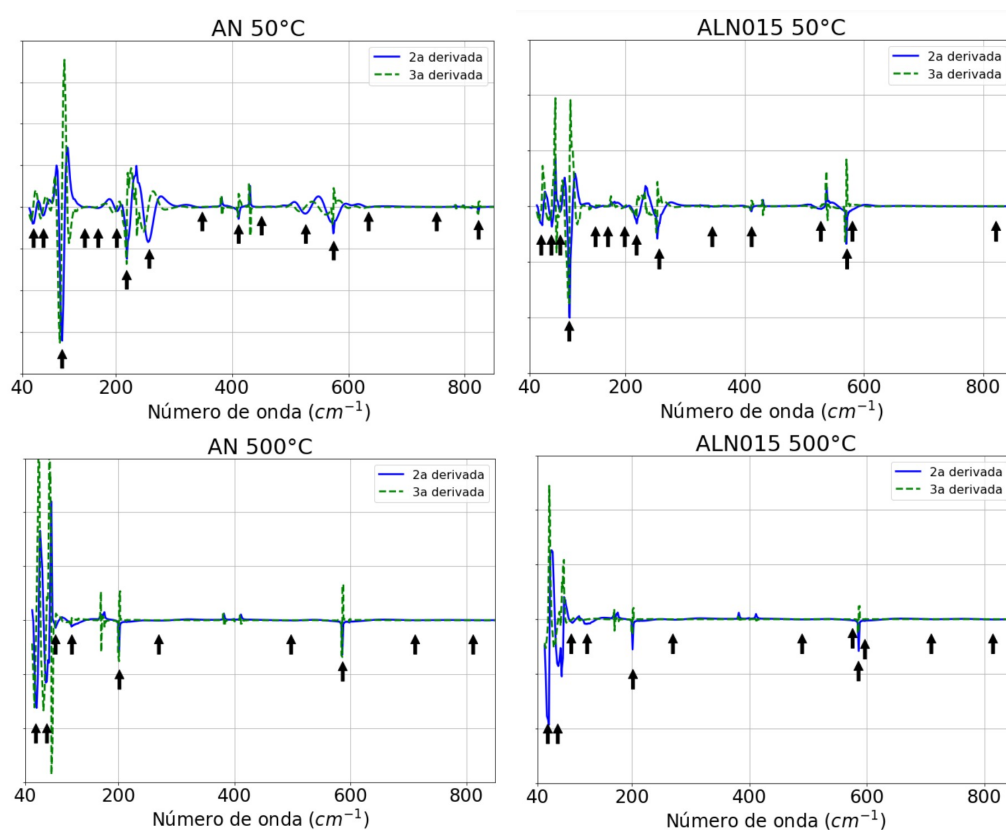


Figura A.2: Ilustração do método de Buixaderas para as temperaturas representativas de 50°C e 500°C para ambas as amostras.

Apêndice B - Relação de Lyddane-Sachs-Teller

Para a dedução da relação de Lyddane-Sachs-Teller serão necessárias algumas considerações que são feitas no artigo original [70], e que será aqui utilizado como referência. Primeiramente, consideraremos que, quando um cristal é colocado em um campo elétrico externo uniforme de magnitude E_0 , a força sobre um íon no cristal será perpendicular às faces do mesmo. Esta força é definida da seguinte forma:

- Se, na presença de um campo externo E_0 , todos os íons positivos são deslocados em uma dada direção e todos os íons negativos são deslocados na direção oposta, então, o deslocamento relativo entre eles será a quantidade infinitesimal dx . Portanto, a força sobre um íon será igual à mudança total na energia por par de íon causada pelo deslocamento dividido pelo deslocamento relativo dx .

Quando os íons são deslocados, como mencionado acima, surge um campo dipolar a grandes distâncias do material cristalino, correspondendo a um momento dipolar p no cristal. Sendo assim, assumindo que as cargas que dão origem a E_0 estão em grandes distâncias, a energia de interação é dada por pE_0 . Uma vez que todos os deslocamentos x devem ser considerados pequenos, o momento dipolar pode ser expandido em potências de x e somente o primeiro termo precisa ser mantido. Portanto, o momento dipolar por par de íons, isto é, p dividido pelo número de pares de íons no cristal, é também proporcional a x e pode ser escrito como e^*x , onde e^* é a chamada carga efetiva. A energia por par de íons é pE_0 dividido pelo número de pares de íons, então, é igual a e^*xE_0 e a mudança na energia por íon devido ao deslocamento dx será, portanto, e^*dxE_0 . Dividindo por dx encontramos que a força sobre um íon devido ao campo externo é e^*E_0 .

Além da força causada pelo campo externo, existe uma força restauradora que atua sobre os íons devido à presença dos outros íons no cristal. Se esta força for assumida harmônica e de constante q , sua contribuição será $-qx$. Quando o cristal atinge a condição de equilíbrio, na presença do campo E_0 , podemos escrever que:

$$e^*E_0 = qx$$

O campo E_0 pode ser expresso em termos da densidade de polarização P e da constante dielétrica K do cristal. Para um deslocamento elétrico D numericamente igual ao campo E_0 , o campo E_0 satisfaz a seguinte relação:

$$4\pi P = \left(1 - \frac{1}{K}\right)E_0 \quad (\text{B.1})$$

A polarização P é dada pela soma de dois termos. O primeiro está associado à contribuição dos momentos dipolares e^*x e é igual a $\frac{e^*x}{2a^3}$, onde a é o parâmetro de rede e $2a^3$ é o volume por par de íons. A outra contribuição está relacionada com a polarização induzida nos íons pelo campo externo. Isso pode ser medido em termos da constante dielétrica K_0 , obtida extrapolando o quadrado do índice de refração de altas frequências (visível) para a frequência zero. A densidade de polarização nestas condições é igual a $P - \frac{e^*x}{2a^3}$ e essa polarização satisfaz a seguinte equação:

$$4\pi \left(P - \frac{e^*x}{2a^3}\right) = \left(1 - \frac{1}{K_0}\right)E_0 \quad (\text{B.2})$$

Substituindo a equação B.2 na equação B.1, obtemos que:

$$4\pi \left[\frac{\left(1 - \frac{1}{K}\right)E_0}{4\pi} - \frac{e^*x}{2a^3}\right] = \left(1 - \frac{1}{K_0}\right)E_0 \quad (\text{B.3})$$

De forma que, a equação B.3 pode ser reescrita da forma:

$$\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right)E_0 = \frac{4\pi e^*x}{2a^3} \quad (\text{B.4})$$

Substituindo E_0 usando a equação B.1, teremos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right)\frac{qx}{e^*} &= \frac{4\pi e^*x}{2a^3} \\ \implies q &= \frac{\beta K K_0}{(K - K_0)} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

onde $\beta = \frac{2\pi e^{*2}}{a^3}$.

Consideremos agora um plano cristalino relativamente longo, e assumir que não há campo externo presente. Os íons são deslocados perpendicularmente às faces do material em posições correspondentes às amplitudes de uma vibração longitudinal com planos nodais paralelos a estas faces. Então, existe uma força restauradora em cada par de íon de magnitude $-\mu\omega_l^2 x$, onde x é o deslocamento relativo dos íons positivos e negativos, μ é a massa reduzida de um par de íons e ω_l é a frequência da vibração longitudinal. Deseja-se mostrar que, a constante de força q só é igual a $\mu\omega_l^2$ se o comprimento de onda da vibração é grande comparado com o parâmetro de rede a . Portanto, consideraremos que o material é composto por infinitos planos cristalinos paralelos aos planos nodais e que o material possui uma espessura pequena, se comparada ao comprimento de onda da vibração, mas suficientemente grande quando comparada ao parâmetro de rede a . Então, se os íons são deslocados como descrito acima, cada um dos planos será uniformemente polarizado, sendo estes (cada plano) equivalente a um capacitor de placas paralelas, desconsiderando efeitos de borda. Portanto, a força sobre um par de íons em um plano se deve somente ao deslocamento dos íons naquele plano. Sendo assim, a força será a mesma de um plano uniformemente polarizado, ou seja, $-qx$, e sabendo que $q = \mu\omega_l^2$ e a equação B.5 se torna:

$$\mu\omega_l^2 = \frac{\beta K K_0}{(K - K_0)} \quad (\text{B.6})$$

Considerando agora os modos transversais de vibração em um plano cristalino e que tem seus planos nodais paralelos à superfície do cristal, o deslocamento dos íons será paralelo às faces cristalinas. É assumido que o comprimento de onda é grande, quando comparado ao parâmetro de rede, mas pequeno se comparado à espessura cristalina. Supondo que uma porção de plano cristalino (pequeno) com as faces paralelas aos planos que delimitam o cristal é cortado de dentro do cristal quando seus íons estão em suas posições de equilíbrio, as dimensões do plano são assumidas como pequenas, quando comparadas ao comprimento de onda da vibração sob consideração, mas grandes se comparada ao parâmetro de rede. Os íons no cristal são agora deslocados de acordo com as amplitudes da vibração transversal e os deslocamentos são escolhidos para serem perpendiculares às faces da cavidade, então,

haverá um campo na cavidade. Recolocando agora de volta o pequeno plano na cavidade e deslocando os íons de tal forma a completar o deslocamento transversal do cristal, a força em um íon será então a soma de duas forças. A primeira força se deve aos outros íons contínuos no plano, tendo magnitude de $\mu\omega_l^2$, uma vez que os íons são deslocados uniformemente. A segunda força é causada pelo campo que estava presente na cavidade, então, a diferença entre as frequências longitudinal e transversal estará associada a este campo. Para calcular o campo na cavidade, observamos que cargas aparecem nas bordas do plano cristalino grande e nas faces da cavidade. Uma vez que as cargas nas bordas são alternadamente positivas e negativas, o campo delas não se estende para dentro do cristal e suas contribuições ao campo na cavidade podem ser negligenciadas. A distribuição de cargas na face da cavidade é praticamente uniforme, uma vez que as dimensões da cavidade são pequenas comparadas ao comprimento de onda. A densidade de carga correspondente (σ), produz um campo $4\pi\sigma$ na cavidade. Sendo σ numericamente igual à densidade de polarização P na vizinhança da cavidade, o campo na cavidade será $4\pi P$. O valor de P não é afetado pela remoção (ou substituição) do plano pequeno porque este plano atua como um capacitor e não produz campo externo.

Todas as considerações anteriores podem ser aplicadas ao campo $4\pi P$, portanto, se o plano é substituído neste campo, a força sobre um íon no plano, devido ao campo, será $4\pi e^* P$. Então, quando os íons possuem um deslocamento relativo x , a diferença em força para os deslocamentos transversal e longitudinal é:

$$\mu(\omega_l^2 - \omega_t^2) = 4\pi e^* P \quad (\text{B.7})$$

onde ω_t^2 é a frequência da vibração longitudinal.

A densidade de polarização do cristal em torno da cavidade é a mesma que a do plano. Essa polarização é formada por duas partes. A primeira é o que seria obtido se os íons no plano fossem mantidos fixos, tendo magnitude $\frac{(1 - \frac{1}{K_0})}{4\pi}$ multiplicada pelo campo externo. A segunda parte se deve ao deslocamento dos íons e sua magnitude é $\frac{e^* x}{2a^3}$. Uma vez que, no presente caso, o campo externo atuando no plano substituído é $4\pi P$, obtemos

que:

$$P = \left(1 - \frac{1}{K_0}\right)P + \frac{e^*x}{2a^3}$$

então,

$$4\pi e^*P = \beta K_0 x$$

e a equação B.7 produz:

$$\mu(\omega_l^2 - \omega_t^2) = \beta K_0 \quad (\text{B.8})$$

Uma relação que corresponde à conhecida fórmula de Born pode ser obtida subtraindo as equações B.7 e B.5:

$$\mu\omega_l^2 = \frac{\beta K_0^2}{(K - K_0)} \quad (\text{B.9})$$

Por fim, dividindo a equação B.5 pela equação B.9, a quantidade β desaparece, e com ela desaparece também a desconhecida carga efetiva e^* , e obtemos uma relação entre ω_l e ω_t , chamada de relação de Lyddane-Sachs-Teller (LST):

$$\frac{\omega_l^2}{\omega_t^2} = \frac{K_0}{K} \quad (\text{B.10})$$

onde a equação B.10 mostra que a constante dielétrica estática (K_0) aumenta quando a frequência do fônon óptico transversal (ω_t) diminui. Além disso, uma vez que frequência do modo longitudinal óptico (ω_l) é fracamente dependente da temperatura, pode-se observar que, através da lei de Curie-Weiss (equação 2.2.10), quando a temperatura tende a temperatura de Curie T_c , a frequência do fônon óptico transversal (ω_t) tende a zero, na medida que a constante dielétrica estática (K_0) diverge.