

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA – UFU
INSTITUTO DE FÍSICA

Hélio Zapparoli Neto

**Análise da transição de fase difusa (TFD) em sistemas
ferroelétricos relaxores: Uma abordagem teórica**

Uberlândia
2024

Análise da transição de fase difusa (TFD) em sistemas ferroelétricos relaxores: Uma abordagem teórica

Dissertação, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física – INFIS da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José de los Santos Guerra

Coorientador: Prof. Dr. Fabricio Macedo de Souza

Hélio Zapparoli Neto

Uberlândia

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

Z35a Zapparoli Neto, Hélio, 1991-
2024 Análise da transição de fase difusa (TFD) em sistemas ferroelétricos relaxores [recurso eletrônico] : uma abordagem teórica/ Hélio Zapparoli Neto. - 2024.

Orientador: José de los Santos Guerra.

Coorientador: Fabricio Macedo de Souza.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.5118>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Física. I. Guerra, José de los Santos, 1972-, (Orient.). II. Souza, Fabricio Macedo de, 1975-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

André Carlos Francisco
Bibliotecário Documentalista - CRB-6/3408



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

| | | | | | |
|------------------------------------|---|-----------------|-------|-----------------------|-------|
| Programa de Pós-Graduação em: | Física | | | | |
| Defesa de: | Dissertação de Mestrado | | | | |
| Data: | 31 de julho de 2024 | Hora de início: | 09:00 | Hora de encerramento: | 12:00 |
| Matrícula do Discente: | 12222FIS001 | | | | |
| Nome do Discente: | Hélio Zapparoli Neto | | | | |
| Título do Trabalho: | Análise da transição de fase difusa (TFD) em sistemas ferroelétricos relaxores: Uma abordagem teórica | | | | |
| Área de concentração: | Física | | | | |
| Linha de pesquisa: | Sistemas Fortemente Correlacionados | | | | |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | N.A | | | | |

Reuniu-se na sala 1X44 do Bloco 1X, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Adamo Ferreira Gomes do Monte - INFIS/UFU, Roney Junio de Portugal - IFTM e José de los Santos Guerra - INFIS/UFU, presidente da banca.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. 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(às) 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 31/07/2024, às 14:25, 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 31/07/2024, às 15:54, 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 **Roney Junio de Portugal, Usuário Externo**, em 01/08/2024, às 20:09, 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 **5568225** e o código CRC **FC448B53**.

Referência: Processo nº 23117.048268/2024-04

SEI nº 5568225

Agradecimentos

Este é um momento reservado para agradecer. Alguns pilares nos sustentam ao longo desta jornada que é fazer um mestrado. Tal oportunidade incrível que tive agradeço, primeiramente, aos meus pais, sempre me apoiando e incentivando a busca pelo conhecimento. Agradeço as minhas irmãs pelo carinho e amizade que sempre tiveram comigo. Uma especial gratidão a Bianca, minha namorada, pela paciência, incentivo, companheirismo e muito carinho comigo em todos os momentos dessa trajetória. Muito obrigado a todos vocês. Amo muito vocês!

Gostaria de dedicar este parágrafo ao meu orientador, José de los Santos Guerra (o Pepe), pela oportunidade que me ofereceu de trilhar mais um caminho em direção a um sonho. Agradece-lo pelo incrível tema que me ajudou a escolher, por ter me ensinado um verdadeiro rigor científico, tornando-me um melhor cientista. Muito obrigado, professor.

Quero agradecer também ao meu coorientador, Fabricio Macedo por ter aceitado a coorientação. Aprendi bastante com nossas reuniões, me ensinando como fazer uma abordagem teórica do problema. Agradeço a paciência que teve comigo e por toda ajuda e todas as discussões que tivemos. Muito obrigado.

A fase de um mestrado, assim como a graduação, e acredito que todas as fases da vida, são momentos de experiência que contribuem para o amadurecimento. Estes momentos são sempre em convívio com os amigos. Portanto, gostaria de agradecer a todos os meus amigos que convivi durante esta estada no mestrado. Cada um de vocês fazem parte de uma lembrança maravilhosa e muito feliz que tive nessa pós-graduação. Especialmente ao Renato Araujo, que de uma forma muito simples e humilde contribuiu muito para o meu crescimento enquanto pessoa. Tenho certeza de que todos possuem um futuro brilhante, e torcerei muito pelo sucesso e a vitória de cada um de vocês.

Quero agradecer humildemente a Deus pela oportunidade a vida. Por me ensinar nos mais sutis detalhes e me mostrar a alegria que é seguir confiante em seus desígnios e seu amor.

Não posso me esquecer de uma grande amiga que teve uma importância muito grande em toda essa trajetória (senão ela briga comigo kkkk). Muito obrigado por todas as conversas e conselhos que são para a vida, Gerusa. Agradeço muito!

Resumo

O estudo de materiais ferroelétricos é de grande importância devido às suas diversas aplicações tecnológicas, incluindo memórias não voláteis, sensores piezoelétricos e dispositivos optoeletrônicos. A compreensão detalhada dos mecanismos de transição de fases nestes sistemas, em particular os que possuem características relaxoras, pode levar ao desenvolvimento de materiais com propriedades otimizadas, ampliando suas aplicações tecnológicas. Materiais ferroelétricos apresentam polarização espontânea, em ausência de um campo elétrico externo, e quando resfriados (ou aquecidos) a temperatura na qual ocorre a transição de fases é conhecida como temperatura de Curie (T_C). Quando o material está em uma temperatura acima de T_C , ele se encontra na fase paraelétrica e não apresenta polarização espontânea. Quando a temperatura é inferior à T_C , o material está na fase ferroelétrica. No entanto, este não é o caso dos materiais ferroelétricos relaxores, que exibem o fenômeno de transição de fase difusa (TFD). A TFD é caracterizada por um intervalo de temperatura de transição de fases, em vez de uma temperatura bem definida. A falta de um modelo satisfatório que explique e descreva a TFD motivou a realização deste trabalho, que traz uma proposta de revisão dos diferentes modelos existentes na literatura para explicar este fenômeno. Os modelos foram usados para ajustar a curva da permissividade dielétrica em função da temperatura dos dados experimentais do sistema $(\text{Pb,Lu})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PLZT), obtido previamente no grupo de pesquisa. Os resultados obtidos dos parâmetros de ajuste de cada modelo foram discutidos e comparados, com especial atenção ao modelo de Liu, que atualmente revela ser o mais adequado para ajustar a curva experimental na literatura. Por outro lado, com o objetivo de obter informações microscópicas adicionais sobre o sistema analisado, o que não se tem na literatura, é proposta neste trabalho uma nova abordagem teórica baseada em um modelo canônico que pretende aprofundar no entendimento do fenômeno de TFD. A validade do modelo foi debatida e seus limites de validade analisados. Cabe ressaltar que o presente trabalho é pioneiro na aplicação de um modelo teórico que traz uma abordagem canônica para uma melhor descrição da TFD.

Palavras-Chaves: Transição de Fase Difusa, Ferroelétricos Relaxores, PLZT, Propriedades dielétricas.

Abstract

The study of ferroelectric materials is of great importance due to their various technological applications, including non-volatile memories, piezoelectric sensors, and optoelectronic devices. A detailed understanding of the phase transition mechanisms in such systems, in particular in those showing relaxor characteristics, can lead to the development of materials with optimized properties, broadening their technological applications. Ferroelectric materials exhibit spontaneous polarization in the absence of an external electric field, and when cooled (or heated) the temperature at which the phase transition occurs is known as the Curie temperature (T_C). For temperatures above T_C , the material is in the paraelectric state and does not exhibit spontaneous polarization, whereas it is in the ferroelectric phase for temperatures below T_C . However, this is not the case of relaxor ferroelectric materials, which exhibit the diffuse phase transition (DPT) phenomenon. The DPT is characterized by a range of phase transition temperatures rather than a well-defined temperature. The lack of a satisfactory model to explain and describe the DPT motivated this work, which proposes a revision of the different models existing in the literature to explain this phenomenon. The models were used to fit the dielectric permittivity curve as a function of temperature for the experimental data of the $(\text{Pb,La})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PLZT) system, previously synthesized in the research group. The obtained results of the fitting parameters for each model were discussed and compared, with special attention to Liu's model, which currently reveals to be the best one in the literature for the fitting the experimental curve. On the other hand, with the aim of obtaining additional microscopic information in the analyzed system, which is not present in the literature, this work proposes a new theoretical approach based on a canonical model for a better understanding of the DPT phenomenon. The validity of the model was debated and its validity limits analyzed. It is worth pointing out that the present work represents a pioneering research on the use of a theoretical model based on a canonical approach for a better description of the DPT.

Keywords: Diffuse Phase Transition, Relaxor Ferroelectrics, PLZT, Dielectric Properties.

Índice

| | |
|---|----|
| Introdução..... | 11 |
| 1. Contexto histórico | 13 |
| 2. Métodos teóricos | 17 |
| 2.1. Estrutura Perovskita | 17 |
| 2.2. Materiais Ferroelétricos..... | 19 |
| 2.2.1. Materiais ferroelétricos normais | 19 |
| 2.2.2. Materiais ferroelétricos relaxores | 21 |
| 2.2.3. Polarização ferroelétrica..... | 23 |
| 2.3. Fenomenologia ferroelétrica | 24 |
| 2.4. Modelo de Landau para transição de fases..... | 26 |
| 2.4.1. Modelo de Landau-Devonshire para transição de fases | 27 |
| 2.4.1.1. Transição de fases de segunda ordem: $\beta > 0$ | 30 |
| 2.4.1.2. Transição de primeira ordem: caso $\beta < 0$ | 32 |
| 2.5. Transição de fase difusa (TFD) | 36 |
| 2.5.1. Flutuações composicionais | 37 |
| 2.5.2. Nano-regiões polares (NRP's)..... | 38 |
| 2.5.3. Mecanismos de formação das NRP's | 40 |
| 2.6. Modelos de transição de fase difusa | 41 |
| 2.6.1. Modelo de Kirillov e Isupov | 41 |
| 2.6.2. Modelo de Clarke | 43 |
| 2.6.3. Modelo de Uchino | 44 |
| 2.6.4. Modelo de Santos | 45 |
| 2.6.5. Modelo de Liu..... | 47 |
| 3. Resultados e discussões..... | 50 |
| 3.1. Resultado experimental | 50 |
| 3.2. Ajustes para os diferentes modelos teóricos empíricos..... | 53 |
| 3.3. Ajuste para o modelo estatístico de Liu | 57 |
| 3.4. Comparação entre os modelos..... | 59 |
| 3.5. Nova abordagem: Modelo canônico..... | 61 |
| 3.5.1. Modelo canônico | 61 |
| 3.5.2. Modelo canônico: curva da polarização com temperatura | 65 |
| 3.5.3. Modelo canônico: permissividade dielétrica com temperatura | 66 |

| | |
|---|----|
| 3.5.4. Modelo canônico: Ajuste do sistema PLZT 8/70/30..... | 67 |
| 4. Conclusões | 69 |
| 5. Referências bibliográficas | 70 |

Introdução

Nos últimos anos, a crescente demanda por dispositivos eletrônicos mais eficientes, menores e com maior capacidade de armazenamento impulsionou a busca por novos materiais com propriedades elétricas e magnéticas aprimoradas. Entre esses materiais, destacam-se os materiais semicondutores, piezoelétricos, dielétricos, e magnetoresistivos, que têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações tecnológicas, desde sensores até memórias de computador. Dentro desse vasto universo de materiais inovadores, os materiais ferroelétricos têm atraído uma atenção especial, pois eles possuem uma característica única: a capacidade de manter uma polarização elétrica espontânea em ausência de um campo elétrico, que pode ser invertida pela aplicação do campo elétrico externo [1].

O fenômeno da ferroeletricidade tem sido estudado intensamente pela comunidade científica tanto no quesito fundamental, compreensão de propriedades e fenômenos físicos relacionados ao material, quanto no quesito tecnológico e suas aplicações [1, 2]. A compreensão detalhada dos mecanismos de transição de fases em materiais ferroelétricos pode levar ao desenvolvimento de materiais com propriedades otimizadas, ampliando assim suas aplicações. Dentre estas propriedades se destacam: alto coeficiente de acoplamento eletromecânico, elevada polarização quando na presença de um campo elétrico aplicado, alto valor da permissividade dielétrica, entre outras [1]. O estudo de materiais ferroelétricos é de grande importância devido às suas diversas aplicações tecnológicas, incluindo memórias não voláteis, sensores piezoelétricos, dispositivos optoeletrônicos, capacitores dielétricos, dentre várias outras possíveis aplicações [2].

Os materiais ferroelétricos surgiram em 1921 [3], no trabalho de Joseph Valasek intitulado “*Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt*”. Em seu artigo, Valasek descreve que o tartarato de sódio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), conhecido como sal de Rochelle, apresenta polarização espontânea intrínseca, de forma que, na presença de um campo elétrico externo, sua direção pode ser invertida. Assim, surgia o primeiro material ferroelétrico documentado. No entanto, o sal de Rochelle apresentava certas limitações em relação a aplicações. Algum tempo depois, os cientistas conseguiram sintetizar a primeira cerâmica ferroelétrica e perceberam que o valor da permissividade dielétrica é maior quando comparado com os materiais existentes na época. O primeiro material

encontrado foi o titanato de bário (BaTiO_3) [4–7]. Os materiais ferroelétricos possuem a transição de fases em uma temperatura bem definida conhecida como temperatura de Curie (T_C). Para valores de temperatura abaixo da T_C , o material se encontra na fase ferroelétrica, possuindo, assim, polarização espontânea. Para valores acima da T_C , o material se encontra na fase paraelétrica, não apresentando a polarização espontânea. Materiais ferroelétricos que possuem um valor bem definido de temperatura de transição de fases são conhecidos como ferroelétricos normais.

Na busca por melhorias nas propriedades, diversas modificações foram realizadas nestes sistemas, por substituição dos íons constituintes em sua estrutura, destacando-se, por exemplo, a estrutura perovskita (com fórmula química ABO_3), onde os íons dos sítios A e B podem ser substituídos por outros elementos. Assim surgiram os primeiros ferroelétricos relaxores com estrutura perovskita. Um dos exemplos de materiais relaxores é o sistema titanato zirconato de chumbo modificado por lantânio (PLZT) [8–10]. Além de apresentar melhores propriedades físicas, como exemplo armazenamento de energia [11–13], os ferroelétricos relaxores também apresentam um fenômeno peculiar chamada transição de fase difusa (TFD) [14]. Tal fenômeno tem como principal característica um intervalo de temperatura em que ocorre a transição de fases, tanto de ferroelétrica para paraelétrica, quanto vice versa. Uma das formas de se observar esse fenômeno é analisando a curva da permissividade dielétrica em função da temperatura [15, 16].

Alguns modelos teóricos e empíricos foram propostos no intuito de explicar e modelar o fenômeno de TFD que, até hoje, continua sem uma descrição exata [17–22]. Dentre os modelos existentes na literatura, destaca-se o modelo de Liu [22], o qual é o que melhor conseguiu ajustar a curva experimental. No entanto, ainda hoje, nenhum dos modelos de TFD permitem a informação de um parâmetro que descreva uma grandeza microscópica relacionada ao fenômeno, assim como não se tem uma clareza da causa do fenômeno TFD.

Este trabalho tem como objetivo principal estudar o fenômeno de TFD em sistemas ferroelétricos relaxores, em particular o sistema $(\text{Pb}_{0,92}\text{La}_{0,08})(\text{Zr}_{0,70}\text{Ti}_{0,70})\text{O}_3$ (nomeado daqui em diante como PLZT 8/70/30). Para tanto, será realizada uma análise comparativa dos modelos existentes na literatura mediante o ajuste da curva experimental obtida para o sistema PLZT 8/70/30, com a equação teórica relacionada com cada modelo, no intuito de investigar em detalhe as características da transição de fases. Por outro lado, se propõe

neste trabalho um novo modelo teórico, não existente até hoje na literatura, baseado em uma abordagem canônica, no intuito de melhor entender o fenômeno de TFD. O sistema PLZT 8/70/30 usado nas análises, foi previamente sintetizado no laboratório do Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais (GFEMM).

A dissertação foi organizada de forma a apresentar o projeto desenvolvido da seguinte maneira:

No capítulo 1 apresenta um contexto histórico dos materiais ferroelétricos e dos ferroelétricos relaxores. Enfatizando o fenômeno TFD desde a primeira observação até os dias atuais. No capítulo 2 são apresentados os métodos teóricos base do presente trabalho, onde será apresentada a teoria de Landau e Devonshire para a transição de fases ferroelétrica-paraelétrica. Logo após serão discutidos aspectos sobre as flutuações composicionais do sistema assim como a forma das nano-regiões polares (NRP's). A revisão bibliográfica é feita de modo a apresentar os modelos existentes na literatura, e de forma cronológica. Será apresentado também o novo modelo proposto para descrição do fenômeno da TFD. No capítulo 3 serão apresentados os resultados da pesquisa assim como a discussão dos mesmos. Será analisado e comparado cada modelo estudado e ajustado ao sistema PLZT. Por fim, o capítulo 5 será dedicado às conclusões do trabalho.

1. Contexto histórico

No grupo dos materiais que possuem polarização espontânea, existem materiais que polarizam quando há a variação de temperatura, conhecidos como piroelétricos [24–26], materiais que polarizam quando há um stress (ou deformação mecânica) tensionando a superfície do material, chamados de piezoelétricos [27, 28] e, por fim, os materiais ferroelétricos, os quais permitem a inversão do vetor de polarização quando submetidos a um campo elétrico externo alternado [29, 30]. Historicamente, o primeiro relato de materiais que possuíam polarização espontânea foi a mais ou menos vinte e três séculos atrás. No caso, o autor grego Teofrasto escreveu que havia um material (mineral) que, quando resfriado, possuía a propriedade de atrair pequenos pedaços de madeira. O mineral tinha o nome “*lyngourion*” conhecido como Turmalina. Este foi, portanto, primeiro material piroelétrico documentado. Mais tarde, no século XVIII, os estudos acerca da piroeletricidade levaram a avanços significativos em eletrostática, sendo,

também, amplamente utilizada em áreas como mineralogia, física de materiais e termodinâmica.

Em 1880, estudando os fenômenos da polarização espontânea, os irmãos Curie, na França, descobriram a piezoeletricidade. Mais tarde, em 1921, inspirado pelo trabalho de Curie, Joseph Valasek publicou um trabalho no qual investigava a polarização espontânea no sal de Rochelle (tartarato de sódio e potássio tetra hidratado: $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) na presença de um campo elétrico externo. Valasek concluiu que a polarização espontânea do sistema poderia ser invertida obedecendo a direção e sentido do campo elétrico externo aplicado. O $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi, portanto, o primeiro sistema relatado a possuir a ferroeletricidade. O termo ferroeletricidade passou a ser utilizado para se referir aos materiais que possuíam a inversão de polarização, devido à semelhança com os materiais ferromagnéticos, os quais possuem a magnetização espontânea para determinadas temperaturas, podendo esta ser invertida conforme varia a direção do campo magnético externo aplicado.

Apesar da propriedade do sal de Rochelle possuir um potencial de aplicação tecnológica vasto, a dificuldade de síntese e seu estreito intervalo de temperatura na fase ferroelétrica, impossibilitaram sua aplicação prática. Devido ao contexto que o mundo passava nas décadas de 1930 e 1940, o incentivo por capacitores com maior capacidade dielétrica aumentou, levando assim à descoberta de novos cristais ferroelétricos, destacando-se, por exemplo, o fosfato di-hidrogênio de potássio (KDP), muito utilizado como transdutor eletromecânico [31]. Na mesma época descobriu-se o primeiro material com estrutura perovskita, o titanato de bário (BaTiO_3) [7]. O BaTiO_3 (BT) apresentou um valor de permissividade dielétrica em torno de 10 a 11 vezes maior que a permissividade dos materiais utilizados até então. Devido ao sucesso do BT, a facilidade de ser sintetizado e sua vasta aplicação, mais esforços para encontrar materiais similares, com estrutura perovskita, foram feitos. Assim, em 1952, foi descoberto o primeiro sistema composto por solução sólida, o titanato zirconato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, ou PZT). Em seguida, modificando o PZT com lantânio (La), foi sintetizado o $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) [10].

Ainda na década de 1950, juntamente com os esforços para encontrar materiais com melhor resposta dielétrica, como no caso do PLZT, foram observadas que, para determinados materiais, a temperatura de transição de fases não era bem definida, ou seja, havia um intervalo de temperatura quando o material passava da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica. Esse fenômeno ficou conhecido como transição de fase difusa (TFD) [32]. Materiais que possuem tal propriedade não se comportam como prevê a lei de Curie-

Weiss, para ferroelétricos normais [33, 34]. Assim, inúmeros esforços em busca de uma teoria que explique tal peculiaridade passaram a ser empregados, e alguns modelos teóricos foram propostos no intuito explicar esse fenômeno e são apresentados cronologicamente na tabela 1.

| Modelo | Equação | Validade do modelo |
|-----------------|---|--|
| Kirillov (1973) | $\epsilon = \frac{\epsilon_m}{1 + \frac{(T - T_0)^2}{2\delta^2}}$ | Descreve apenas ferroelétricos com transição de fase difusa completa |
| Clarke (1974) | $\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{m\acute{a}x}} = C'(T - T_{m\acute{a}x})^n$ | O expoente n assume apenas os valores $n=1$ ou $n=2$ |
| Uchino (1982) | $\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = C'^{-1}(T - T_m)^\gamma$ | A equação, por análise dimensional, só é válida quando $\gamma=2$. Não pega os pontos abaixo de T_m |
| Santos (2002) | $\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{m\acute{a}x}} = \left(\frac{T - T_m}{\epsilon_m^{1/\xi} \Delta} \right)^\xi$ | Não ajusta todos os pontos abaixo da T_m . |
| Liu (2017) | $\epsilon(T) = \epsilon_1 f(T) P_1(T, E_b) + \epsilon_2 P_2(T, E_b)$ $f(T) = \frac{1}{1 + \left \frac{T - T_0(v)}{\theta} \right ^{\gamma(v)}}$ | Carece de uma análise rigorosa sobre a dependência dos parâmetros T_0 e γ com a frequência. |

Tabela 1: Tabela cronológica dos modelos para TFD. Fonte: Elaborado pelo autor.

Em 1973, os russos V. V. Kirillov e V. A. Isupov propuseram o primeiro modelo fenomenológico empírico, o qual buscava descrever a fenomenologia da permissividade dielétrica em função da temperatura para materiais com TFD [17]. Apesar de obter uma equação elegante, a relação proposta não ajustava os dados experimentais com exatidão, sendo que apenas os pontos próximos da T_C coincidem com o experimento. Em 1974, R. Clarke propôs uma abordagem empírica utilizando a teoria de fenômenos críticos, de forma que impõe a necessidade de um expoente crítico para descrever a difusividade da transição de fases [18]. No modelo de Clarke, o expoente crítico poderia assumir apenas dois valores. Em 1982, Kenji Uchino generalizou o modelo proposto por Clarke, no qual o expoente crítico assumiria agora um valor entre 1 e 2 [19]. Em 2002, I. A. Santos propôs

um novo modelo que inclui o parâmetro relativo à largura da curva da permissividade dielétrica também dependente do expoente crítico. Este modelo já ajusta a curva para pontos abaixo da temperatura de Curie [20]. Em 2017, J. Liu propôs a descrição fenomenológica que melhor conseguiu ajustar, até agora, a curva experimental da permissividade dielétrica com temperatura [22]. O modelo de Liu parte de uma descrição estatística de Maxwell-Boltzmann, na qual obtém-se parâmetros suficientes que permitem ajustar todos os pontos abaixo da T_C .

2. Métodos teóricos

Esta seção está dedicada para a apresentação e desenvolvimento teórico necessário para a análise da transição de fase difusa nos sistemas ferroelétricos.

2.1. Estrutura Perovskita

Os sistemas ferroelétricos mais estudados até hoje, dentre os quais se encontram o PLZT, o qual é o foco dessa dissertação, são aqueles formados por uma estrutura do tipo ABO_3 [35, 36]. Tal estrutura recebe o nome de Perovskita, devido ao fato de seu descobridor ter sido o mineralogista Count Lev Aleksevich von Perovski. O primeiro mineral cuja estrutura ficou conhecido como estrutura perovskita foi o titanato de cálcio ($CaTiO_3$).

A estrutura perovskita, mostrada na figura 1, possui íons de diferentes tipos e raios iônicos nos sítios A e nos sítios B da estrutura. Os íons dos sítios A se encontram nos vértices da estrutura e são formados por cátions metálicos, assim como os íons do sítio B, mas os quais, por sua vez, se encontram no centro da célula unitária, possuindo um raio iônico menor quando comparado com os cátions do sítio A. Os íons de oxigênio, os ânions, se encontram no centro das faces da estrutura formando um octaedro.

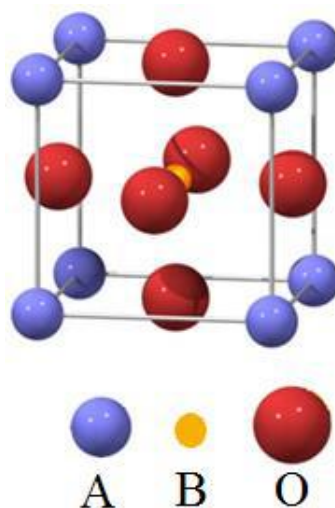


Figura 1: Representação de uma célula unitária de estrutura perovskita ABO_3 . Fonte: Adaptado de Levy [61].

Baseado na descrição da estrutura perovskita, tomando como referência a ilustração da figura 1, pode-se fazer a seguinte pergunta: como se dá a polarização na célula unitária de tal estrutura?

A origem da polarização está no deslocamento do cátion do sítio B [37–39], em relação à sua posição inicial (ou de equilíbrio). Quando a estrutura é centrossimétrica, ou seja, o cátion B se encontra localizado exatamente no centro da célula unitária, não há polarização. Por outro lado, quando a estrutura deixa de ser centrossimétrica, significa que o íon do sítio B deixou de estar localizado no centro da célula unitária, formando assim um dipolo com os ânions de oxigênio de cada face. A polarização espontânea é, portanto, o resultado da formação de dipolos permanentes adjacentes, formados pelos íons de oxigênio com os cátions do sítio A e B, como é mostrado na figura 2, de forma que há a presença de um vetor momento de dipolo.

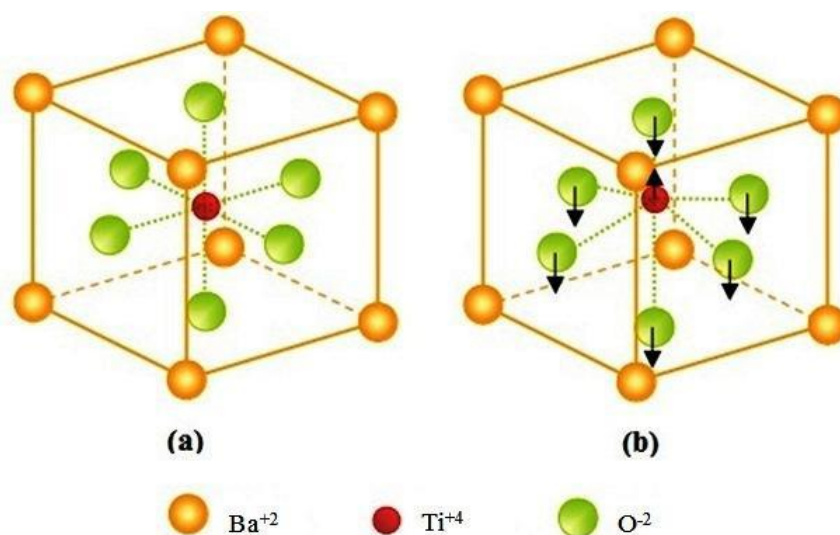


Figura 2: a) Estrutura perovskita cúbica centrossimétrica. b) Estrutura perovskita não centrossimétrica. Fonte: Adaptado de Jullian [62].

O fenômeno da ferroeletricidade, o qual será abordado de forma mais detalhada na próxima seção, se dá quando o íon do sítio B se desloca do centro da estrutura. Assim, quando a estrutura deixa de ser centrossimétrica, diz-se que o sistema se encontra na fase ferroelétrica, ao passo que, quando o cátion se encontra no centro da estrutura (centrossimétrica), o material é dito na fase paraelétrica. Como será abordado a seguir, tal deslocamento do cátion B ocorre para determinada temperatura T_C (temperatura de Curie). O material estando a uma temperatura $T > T_C$ se encontra na fase paraelétrica. Quando $T < T_C$ o material está na fase ferroelétrica.

É importante salientar que o fenômeno da ferroeletricidade não é observado apenas em materiais com estrutura perovskita. Também existem materiais ferroelétricos com outros tipos de estruturas denominadas de Aurivillius e Tunstênio-bronze [40]. Nesta dissertação, o material utilizado (PLZT) possui estrutura perovskita e foi sintetizado no GFeMM. Por se tratar de um projeto de contexto puramente teórico, neste trabalho não serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para síntese do sistema analisado, cuja composição é PLZT 8/70/30 (onde 8/70/30 = La/Zr/Ti se refere à composição de cada elemento: $x/y/z$). Para mais detalhes sobre a obtenção do sistema analisado pode ser consultados os trabalhos reportados por Silva [10, 40].

2.2. Materiais Ferroelétricos

2.2.1. Materiais ferroelétricos normais

Materiais ferroelétricos normais tem como representante o titanato de bário (BaTiO_3) e o titanato de chumbo (PbTiO_3), que exibem transição de fase de primeira ou segunda ordem da fase ferroelétrica para a paraelétrica, quando se aumenta a temperatura [1]. Ao analisar a curva da permissividade dielétrica com a temperatura, nota-se uma anomalia na temperatura de transição de fases. Em materiais ferroelétricos normais, a temperatura de transição T_C coincide com a temperatura de máxima permissividade (T_m). Já para o caso da polarização em função da temperatura, no ponto de transição de fases T_C , percebe-se que a polarização decai bruscamente a zero, quando se trata de uma transição de primeira ordem. Por outro lado, em caso de transição de segunda ordem, a queda da polarização ocorre mais suavemente.

Outra análise que se faz dos materiais ferroelétricos, é a análise da curva da permissividade dielétrica em função da temperatura variando a frequência do campo elétrico aplicado. No caso dos ferroelétricos normais, para todas as frequências de campo elétrico aplicado, a temperatura de máxima permissividade (T_m) sempre coincidirá com a temperatura de transição T_C , não sofrendo um deslocamento para temperaturas maiores à medida que se aumenta a frequência campo elétrico externo. A figura 3 mostra o comportamento de um ferroelétrico normal. Pode se observar que o ponto da temperatura de máxima permissividade dielétrica para a frequência de campo externo de 1 kHz,

coincidirá para a mesma temperatura de máxima permissividade dielétrica para a curva gerada para as frequências de 10 kHz, 100 kHz e 1000 kHz, se tornando assim uma característica primordial dos ferroelétricos normais. É importante salientar que, ao mencionar a permissividade dielétrica, ao longo do trabalho, refere-se à permissividade dielétrica relativa (adimensional).

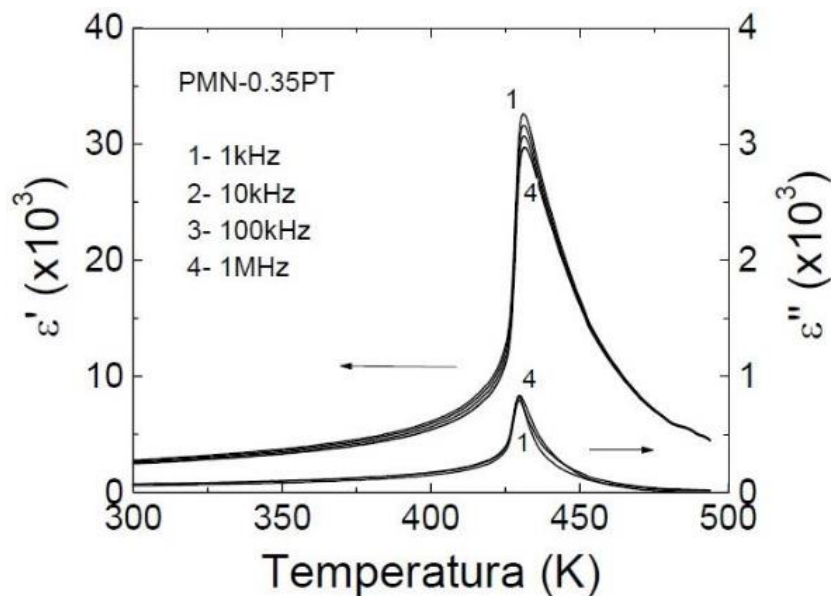


Figura 3: Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura para diferentes frequências de campo elétrico aplicado para o sistema PMN-0.35PT. Fonte: Adaptado de Lente [12].

A transição de fases ferroelétrica pode ser observada analisando o gráfico da figura 3. Ao analisar a dependência da permissividade dielétrica com a temperatura, observa-se que o material se encontra na fase ferroelétrica para temperaturas abaixo da T_C , ao passo que, para temperaturas acima da T_C , o material se encontra na fase paraelétrica, evidenciando o ponto de transição de fases. Note-se que, no gráfico da figura 3, a T_C coincide com a temperatura de máxima permissividade (T_m), efeito este que ocorre para ferroelétricos normais. Outra característica de ferroelétricos normais é a queda da máxima permissividade dielétrica real (ϵ') com o aumento da frequência de campo elétrico aplicado, como observado na figura 3, mantendo a mesma temperatura T_m para as curvas com diferentes frequências de campo elétrico aplicado. Dessa forma, para ferroelétricos normais, T_C coincide com T_m . Por outro lado, ao analisar a parte imaginária, responsável pelas perdas dielétricas e pela reorientação da polarização espontânea com o campo, há

uma anomalia na sua temperatura de máxima permissividade imaginária (ϵ''). Também se percebe que não há um deslocamento dos picos na parte imaginária para maiores temperaturas para diferentes frequências de campo aplicado.

Para a descrição dos materiais ferroelétricos ficar completa, deve-se considerar a curva da permissividade imaginária (ϵ''), a qual está relacionada com as perdas dielétricas do material e à dispersão da permissividade com a frequência. Tal perda está relacionada com a reorientação dos dipolos com o campo elétrico externo. Quando a direção do vetor campo elétrico é alterada, os dipolos não se alinham instantaneamente na nova direção do campo, levando assim um tempo. Tal demora na reorientação se dá devido a impurezas na rede cristalina, efeitos inerciais dos dipolos, interações entre os dipolos e efeitos de relaxação. É importante salientar que a parte imaginária, assim como a parte real, apresenta uma anomalia em T_m , alcançando seus máximos valores nessa mesma temperatura [29, 30, 41, 42].

2.2.2. Materiais ferroelétricos relaxores

Para diferenciar os ferroelétricos relaxores dos ferroelétricos normais, será feita a análise gráfica da medida da permissividade dielétrica em função da temperatura, assim como foi feita para o caso dos ferroelétricos normais, visando a comparação entre ambos. Com o objetivo de exemplificar e explicar a fenomenologia em sistemas relaxores, será analisada a dependência da permissividade com temperatura mostrada na figura 4. A primeira observação a ser feita da análise da figura 4 é a extensa faixa de temperaturas em que ocorre a transição de fases. O fato da transição não ocorrer mais para uma determinada temperatura, como no caso dos ferroelétricos normais, nos quais a transição ocorre em T_C , indica um fenômeno diferente (em relação aos ferroelétricos normais) denominado transição de fase difusa (TFD) [21, 43]. Como a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, no processo de aquecimento do material, não ocorre mais para uma temperatura única, a temperatura de máxima permissividade não coincide mais com a T_C , para os materiais relaxores. Assim, se define uma permissividade dielétrica máxima real, ϵ'_m que terá a temperatura correspondente T_m . Para a parte complexa, define-se a máxima permissividade imaginária ϵ''_m . A faixa de temperaturas que ocorre a TFD está em torno de T_m .

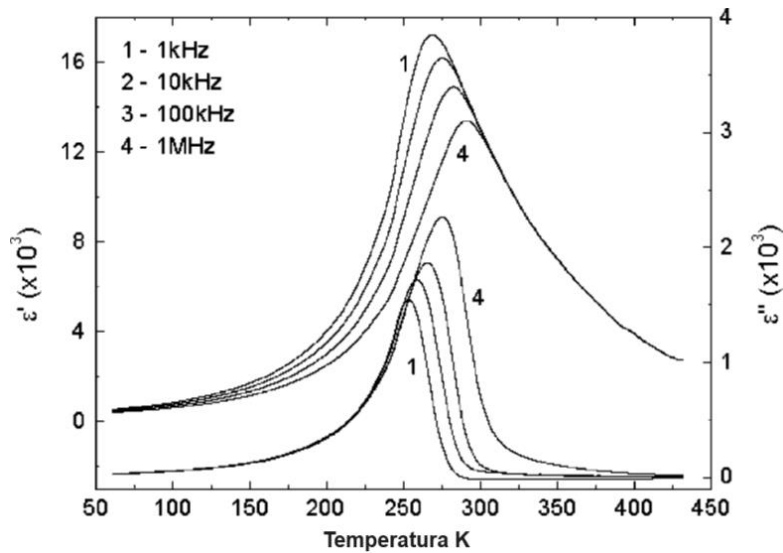


Figura 4: Dependência da permissividade real e imaginária com a temperatura para diferentes frequências de campo elétrico aplicado. Fonte: Adaptado de Santos [20].

Ainda com base na figura 4, considerando o intervalo de temperatura de transição de fases, pode-se notar um desvio dos picos de máxima permissividade para diferentes frequências, sendo que T_m também sofre um desvio conforme aumenta a frequência do campo elétrico aplicado. Tal dispersão ocorre de formas diferentes para a parte real e imaginária. Para a parte real, quando há o aumento da frequência, a dispersão ocorre para valores menores de máxima permissividade e o pico se desloca para valores maiores de T_m . Já para a parte imaginária, quando aumenta a frequência, a dispersão ocorre para valores maiores de ϵ''_m , tendo um comportamento diferente em relação a parte real.

O comportamento da polarização em função da temperatura para sistemas relaxores é semelhante quando comparado ao dos ferroelétricos normais para $T < T_m$. Já para o caso $T > T_m$, os relaxores possuem uma queda na polarização mais suave, devido à polarização remanescente [44].

O estudo do comportamento relaxor e da TFD ainda é um assunto em aberto e alvo de grande debate e pesquisa. Ainda não se compreende de forma satisfatória a origem do fenômeno TFD, embora existam alguns modelos que buscam explicar a fenomenologia da TFD.

2.2.3. Polarização ferroelétrica

A polarização nos materiais dielétricos ocorre por três mecanismos diferentes. São eles: polarização eletrônica, polarização iônica (ou atômica) e polarização dipolar. Quando esses três mecanismos estão presentes no material, diz-se que o material atingiu a polarização total. A figura 5 ilustra de forma esquemática tais mecanismos de polarização.

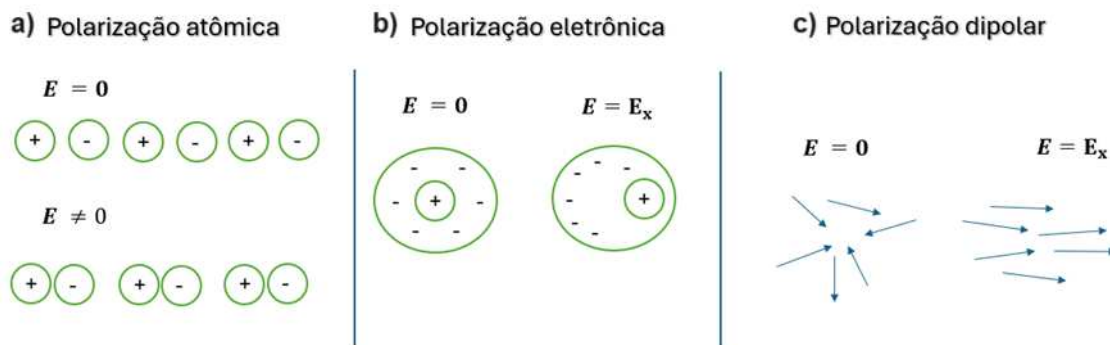


Figura 5: Esquema representando os diferentes tipos de polarização. **a)** esquematiza a polarização atômica/iônica. **b)** ilustra a polarização da novem eletrônica. **c)** representação do mecanismo de polarização dipolar. Todos os mecanismos atuam na presença de um campo elétrico externo aplicado. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

No primeiro caso, observando a figura 5a, a polarização eletrônica ocorre quando o campo elétrico é diferente de zero ($E > 0$) em uma certa direção, induzindo os elétrons a se deslocarem em relação ao núcleo atômico. Neste caso, por simplicidade, é considerado que os átomos são perfeitamente esféricos, de forma que os centros de massa das diferentes cargas, dos elétrons e do núcleo, ao se deslocarem, não coincidem mais, originando assim uma polarização por deslocamento eletrônico.

Para o caso da polarização iônica, esquematizado na figura 5b, a origem se dá pelo deslocamento relativo entre os íons presentes no material. Os casos da polarização iônica e da polarização eletrônica são chamados de mecanismo de polarização por deslocamento elástico, assemelhando a um sistema massa mola, pois o deslocamento relativo entre as cargas se dá por indução devido ao campo elétrico aplicado.

Os dois mecanismos de polarização elástica possuem um tempo característico para efetivar a polarização. Desde que o campo elétrico é ligado, até o momento em que as

cargas se desloquem, as cargas alinham em sua direção e comecem a oscilar com o campo, ocorrendo esses processos quase instantaneamente. No caso da polarização eletrônica esse tempo é comparável com a frequência óptica (10^{-14} s à 10^{-15} s). Já para o caso da polarização iônica o tempo é da ordem da região do infravermelho (10^{-12} s à 10^{-13} s).

O tempo de resposta das cargas em relação ao campo aplicado, para diferentes frequências, tem como consequência a dispersão do pico da permissividade dielétrica, quando se analisa a resposta dielétrica do material. Este fenômeno ocorre quando uma onda eletromagnética de frequência da ordem do infravermelho se propaga no material fazendo com que a contribuição para a permissividade dielétrica seja dada tanto pelo mecanismo eletrônico quanto pelo iônico. No entanto, quando a frequência for maior que a frequência característica dos íons em questão, os mesmos não conseguem acompanhar a oscilação do campo, resultando assim numa queda da permissividade dielétrica do material.

Para o caso da polarização dipolar, denominada também de polarização orientacional (figura 5c), tal mecanismo se dá devido à orientação dos dipolos presentes no material, orientação esta que ocorre em consequência da variação térmica. À medida que a temperatura aumenta, os dipolos aumentam sua frequência de oscilação, alcançando a frequência do campo elétrico externo e oscilam com a mesma frequência contribuindo para a permissividade dielétrica. O tempo necessário para estabelecer a polarização orientacional é maior que os tempos dos mecanismos de polarização eletrônico e iônico, devido ao fato da polarização depender fortemente da temperatura. Assim, o tempo agora, para o caso da polarização orientacional, é comparável com período do campo elétrico externo, o que aumenta as perdas dielétricas do material e acentuando a dispersão da permissividade dielétrica com a frequência [45].

2.3.Fenomenologia ferroelétrica

Materiais ferroelétricos apresentam polarização espontânea quando o sistema se encontra abaixo de uma determinada temperatura, chamada de temperatura de Curie (T_C), sendo que o vetor de polarização pode ser invertido quando na presença de um campo elétrico externo. Para compreender isto, toma-se o processo de resfriamento do material. Portanto, considere o sistema inicialmente a uma temperatura muito alta, na presença de um campo elétrico externo, na fase paraelétrica. Em tal fase, o material não possui

polarização espontânea, ou seja, os dipolos do material estão oscilando com uma frequência muito maior que a frequência do campo externo, o que impossibilita os dipolos de se alinharem na direção do campo elétrico. À medida que a temperatura do sistema vai diminuindo, durante o resfriamento do material, os dipolos presentes no sistema, começam a perceber a presença do campo elétrico externo e se alinham à direção do campo, formando regiões polares chamadas de domínios ferroelétricos. Tais domínios tem como objetivo minimizar a energia potencial do sistema, de forma que cada domínio é separado por uma região denominada de parede de domínio, sendo que o vetor polarização possui uma direção e sentido diferente à de seu domínio vizinho. A partir de determinada temperatura, ainda no processo de resfriamento, mais dipolos vão se alinhando com o campo elétrico externo, formando mais domínios, e aumentando a polarização espontânea até atingir a temperatura de Curie T_C .

A temperatura de Curie é marcada por ser o ponto no qual o material sofre a transição da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica, conforme diminui a temperatura. Portanto, quando $T > T_C$ o material se encontra na fase paraelétrica, ao passo que para $T < T_C$, se encontra na fase ferroelétrica, sendo T a temperatura do sistema, e T_C a temperatura de Curie característica de cada material. Ainda no processo de resfriamento, a temperatura do sistema diminui a ponto de atingir a temperatura de congelamento (temperatura de *freezing* T_f), em que os dipolos já não possuem tanta energia para oscilar na frequência do campo elétrico externo, diminuindo assim a permissividade dielétrica do material, alcançando o equilíbrio térmico com o ambiente.

O processo citado acima descreve a transição de fases no resfriamento do material, deixando atingir o equilíbrio térmico com o ambiente, explicitando a temperatura de Curie T_C . A variação da temperatura do sistema tem como efeito a formação dos domínios, e a percepção dos dipolos pelo campo elétrico externo, ou seja, a inversão do vetor polarização dos dipolos com o campo elétrico aplicado, caracterizando a ferroeletricidade. Os dipolos estão presentes no material desde sua síntese, o que caracteriza a transição de fases, em se tratando de ferroelétricos, é a polarização espontânea quando $T < T_C$.

2.4. Modelo de Landau para transição de fases

Fenômenos críticos são alvo de intensas pesquisas e interesse dos físicos há mais de um século [46–48]. Ainda hoje, transições de fases e fenômenos críticos são temas de muitas publicações e trabalhos, e alguns modelos têm sido propostos. Fenômenos críticos são assim chamados pois, quando o sistema está próximo da mudança de fases, ocorre no entorno de um ponto específico denominado ponto crítico. É interessante observar que diferentes sistemas podem se comportar de forma semelhante quando atingem o ponto crítico, podendo ser descritos por uma simples lei de potência, que relaciona o comportamento dos diferentes sistemas quando estão próximos do ponto de transição de fases, cujos expoentes não inteiros são conhecidos como expoentes críticos.

Dentre as várias teorias existentes para estudos de fenômenos críticos e transição de fases, destaca-se a teoria de Landau, que se baseia na simetria do sistema dada por um parâmetro de ordem [49]. Assim, Landau define dois estados: ordem e desordem, como mostra figura 6. No estado de ordem, o sistema se encontra em um nível de baixa simetria (figura 6a), ao passo que, no estado de desordem, o sistema se encontra com alta simetria (figura 6b).

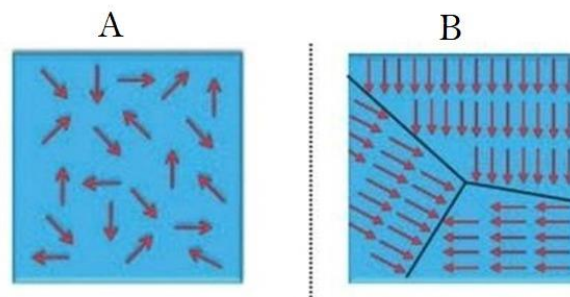


Figura 6: Demonstração da fase desordenada e a fase ordenada, dadas por A e B, respectivamente. Fonte: Adaptado de Lente [12].

Na figura 6a, entendendo cada seta como um vetor, cada um está apontando em uma direção e sentido diferente. Observa-se que o sistema está com alta simetria e, portanto, na fase desordenada. Quando o sistema sofre uma transição de fases, passando pelo ponto crítico (figura 6b) tem-se que as setas se alinham e agrupam em domínios, onde, cada domínio possui a mesma orientação, sendo estes, por sua vez, separados pelas chamadas paredes de domínio (linha escura contínua). Nesta fase, o sistema se encontra

no estado de menor simetria quando comparado com o estado anterior, estando, portanto, fase ordenada.

Landau se baseia na expansão da energia livre do sistema (neste caso entende-se como a energia que o sistema possui é possível para realizar trabalho) em função de seu parâmetro de ordem. O parâmetro de ordem é a grandeza física do sistema que define a fase do mesmo. Quando o sistema se encontra na fase desordenada, o parâmetro de ordem deve ser nulo, ao passo que quando estiver na fase ordenada o parâmetro de ordem assume um valor finito positivo. O parâmetro de ordem também indica o caráter da transição de fases: primeira ou segunda ordem. Quando o parâmetro de ordem muda de forma contínua entre uma fase e outra, tem-se a transição de segunda ordem. Mas quando o parâmetro de ordem muda de forma descontínua, caracteriza-se a transição de primeira ordem.

2.4.1. Modelo de Landau-Devonshire para transição de fases

Devonshire utilizou a teoria fenomenológica para transições de fases no contexto dos materiais ferroelétricos [50–53]. O parâmetro de ordem nesse caso é a polarização espontânea (P), a qual para valores abaixo de T_C é finita ($P \neq 0$), e $P = 0$ para valores acima de T_C . Seguindo a teoria de Landau, será expandida a energia livre de Gibbs em função do parâmetro de ordem e buscar o ponto de equilíbrio. A energia livre de Gibbs é a escolhida para efetuar a expansão, pois está relacionada com a entalpia e, portanto, a energia interna do sistema. Um detalhe importante a ser considerado para efetuar a expansão da energia livre é que as flutuações do parâmetro de ordem devem ser, em comparação com o valor absoluto da polarização espontânea líquida, muito menores. Considerando a simetria em que se baseia a teoria de Landau, ou seja, considerando as duas direções que pode tomar o vetor de polarização \vec{P} , se tem que a energia livre será expandida em função da polarização seguindo as ordens pares:

$$G_{(gibbs)} = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - E_{(ext)}P \quad (1)$$

em que P é a polarização espontânea, $E_{(ext)}$ é o campo elétrico externo aplicado, α , β e γ são coeficientes que podem ser obtidos experimentalmente ou utilizando algum método de primeiros princípios, como exemplo teoria do funcional densidade (DFT). Há de se ressaltar que a equação 1 só é válida em torno do ponto crítico, considerando que os as

flutuações do parâmetro de ordem são muito pequenas, quando comparadas com o valor do parâmetro de ordem em si, devido ao fato da teoria de Landau descrever o comportamento do sistema próximo ao ponto à transição de fases. Dito isso, minimiza-se a equação 1 da seguinte forma:

$$\frac{\partial G_{(Gibbs)}}{\partial P} = 0, \quad (2)$$

de forma que se chega a seguinte expressão:

$$\alpha P^2 + \beta P^3 + \gamma P^5 - E = 0. \quad (3)$$

Considerando o campo elétrico nulo, tem-se:

$$P(\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4) = 0, \quad (4)$$

cuja a solução da equação será:

$$P = 0 \quad ; \quad P = \pm \sqrt{\frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\gamma\alpha}}{2\gamma}}. \quad (5)$$

Para a equação 5, a solução é dita trivial quando a polarização é nula. Tal solução indica a fase paraelétrica do material. Já para a segunda solução, tem-se a fase de polarização espontânea finita, evidenciando a fase ferroelétrica, em que a polarização assume as duas direções possíveis do vetor \vec{P} , acompanhando as direções do campo elétrico externo. A solução da equação 4 leva à curva da energia livre em função da polarização mostrada na figura 7.

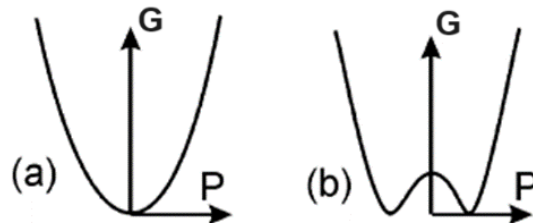


Figura 7: Esquema da energia livre de Gibbs em função da polarização. A curva (a) nos mostra a fase paraelétrica, enquanto a (b) se trata da ferroelétrica. Fonte: Adaptado de Rabe [50]

Agora considerando a derivada segunda da equação 1, uma vez que a segunda derivada da energia livre de Gibbs em relação permite obter a informação de quanto essa polarização varia com o campo elétrico aplicado, obtém-se a rigidez dielétrica (κ) da forma:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \frac{\partial E}{\partial P} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4 = \kappa = \chi^{-1}(P). \quad (6)$$

Percebe-se, portanto, que a derivada do campo elétrico em função da polarização permite obter a rigidez dielétrica, sendo ela o inverso da susceptibilidade elétrica, denotada pela letra χ . Quando se considera $P = 0$, ou seja, na fase paraelétrica, para a região de altas temperaturas, se tem a seguinte relação dada pela equação 7, onde é possível encontrar a constante α :

$$\kappa = \chi^{-1}(P = 0) = \alpha. \quad (7)$$

É importante mencionar que, na teoria de Landau-Devonshire, α não possui singularidades em torno do ponto crítico, ou seja, em T_C . Assim, Landau definiu a constante α em função da temperatura como uma relação linear:

$$\alpha(T) = \alpha_0(T - T_0). \quad (8)$$

Combinando a equação 7 com a equação 8 se obtém a relação:

$$\chi(T) = \epsilon(T) = \frac{1}{\alpha(T)} = \frac{1}{\alpha_0(T - T_0)}, \quad (9)$$

em que α_0 é uma constante. Assim, é possível encontrar a constante α escrevendo a equação 1 de forma mais completa:

$$G_{(gibbs)} = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - E_{(ext)}P. \quad (10)$$

Obtida a equação 10, serão agora discutidos os casos de transição de fases de primeira e segunda ordem. Tais casos aconteceram quando, a partir da equação 10, toma-se os valores de $\beta < 0$ e $\beta > 0$, para transição de primeira e segunda ordem, respectivamente.

2.4.1.1. Transição de fases de segunda ordem: $\beta > 0$

Como já mencionado, a transição de fases de segunda ordem é também conhecida como transição contínua, e recebe essa denominação pois o parâmetro de ordem decresce continuamente até atingir o valor nulo à medida que a temperatura aumenta. Para demonstrar tal transição, partindo da equação 10, toma-se $E = 0$ e trunca a expansão nos termos de quarta ordem. Fazer isso é o mesmo que considerar $\gamma = 0$. Com isso, se tem apenas dois mínimos de energia. Observe a equação 11 e considere a figura 8, que mostra a energia livre de Gibbs em função da polarização para 3 condições de temperatura diferentes: $T > T_C$, $T = T_C$ e $T < T_C$.

$$G_{(gibbs)} = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_C)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 \quad (11)$$

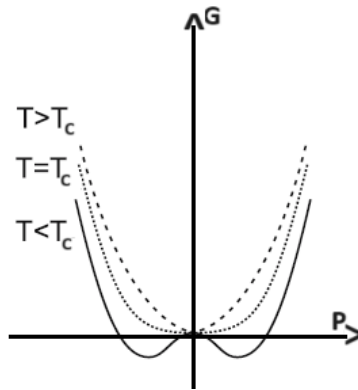


Figura 8: Esquema da energia livre de Gibbs em função da polarização. Fonte: Rabe [50].

Note-se que, para $T > T_C$, a polarização espontânea não possui pontos de estabilidade, ou seja se trata da fase paraelétrica. Quando a temperatura atinge T_C , tem-se o ponto exato da transição de fases, sendo que, quando a temperatura $T < T_C$, o gráfico já

mostra dois pontos de mínimos estáveis. Tais pontos de estabilidade são referentes às direções da polarização espontânea, sendo, portanto, que o sistema se encontra na fase ferroelétrica. Observa-se que os dois mínimos são relativos às duas direções da polarização: $P > 0$ e $P < 0$.

Toma-se então a derivada da equação 11:

$$\frac{\partial G}{\partial P} = \alpha_0(T - T_0)P + \beta P^3 = 0. \quad (12)$$

Reorganizando os termos na equação 12 chega-se em:

$$P[\alpha_0(T - T_0) + \beta P^2] = 0. \quad (13)$$

A equação 13 leva as seguintes soluções:

$$P = 0, \quad (14)$$

e:

$$P = \pm \left[\frac{\alpha_0}{\beta} (T_0 - T) \right]^{(1/2)}. \quad (15)$$

A equação 14 se trata, novamente, da solução trivial, ou seja, a fase em que a polarização espontânea é nula (fase paraelétrica). Já, quando se observa a equação 15, notam-se as duas soluções esperadas. Nota-se também a queda da polarização com o aumento da temperatura como se observa na figura 9.

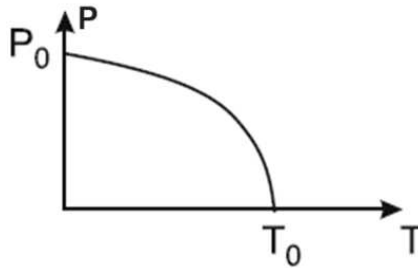


Figura 9: Esquema do comportamento da polarização em função da temperatura para transição contínua. Fonte: adaptado de Rabe [50]

Analisando a figura 9, nota-se que em T_0 a $P_S = 0$, o que indica que a T_0 se trata de uma temperatura de transição, sendo ela representa a temperatura de Curie. Assim, $T_0 = T_C$. É interessante observar a transição de fases a partir da figura 9: note-se que para $T < T_C$ encontra-se o regime ferroelétrico do material, já que $P_S \neq 0$. Por outro lado, quando $T > T_C$ o sistema está no regime paraelétrico, já que para o intervalo $[T_C, +\infty]$, $P_S = 0$. Observa-se também o comportamento contínuo da curva, o que caracteriza a transição de segunda ordem. Não se observa uma queda para zero do valor da polarização espontânea abruptamente. Agora, utilizando a solução da equação 15, e substituindo na equação 14, chega-se à seguinte relação da susceptibilidade em função da temperatura:

$$\varepsilon = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\alpha} = \frac{(2\alpha_0)^{(-1)}}{T_C - T} \quad (16)$$

Note-se que há uma descontinuidade na susceptibilidade quando $T = T_C$. Outro ponto importante de ressaltar é a validade da equação, que somente é possível para quando $T < T_C$. A rigidez dielétrica κ se anula tanto para a fase ferroelétrica quanto para a fase paraelétrica, evidenciando a anomalia da susceptibilidade dielétrica em $T = T_C$. A susceptibilidade diverge no ponto de transição de fases, conforme mostra a figura 10.

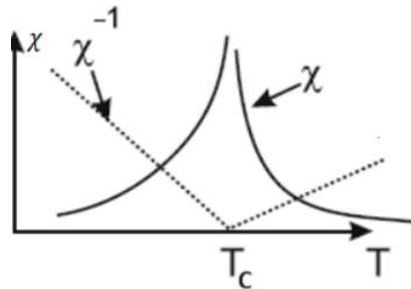


Figura 10: Susceptibilidade dielétrica (χ), e sua inversa, onde $\chi = \frac{\partial P}{\partial E}$. Fonte: adaptado de Rabe [50].

2.4.1.2. Transição de primeira ordem: caso $\beta < 0$

O caso a ser abordado agora é o da transição de fases de primeira ordem, chamada também de transição descontínua, uma vez que o parâmetro de ordem sofrerá um salto de

um determinado valor (será calculado) para zero, quando atingir a temperatura de transição. Para tal transição se deve considerar $\gamma > 0$ e $\beta < 0$. Tal salto não ocorrerá mais na temperatura crítica (T_C), como no caso anterior, mas em uma temperatura denominada de temperatura de Curie-Weiss (T_{CW}) para transição de fases de primeira ordem.

Partindo da equação 10, tomando $E = 0$, levando em conta as considerações sobre γ e β e igualando a zero, tem-se que:

$$G_{(gibbs)} = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 = 0. \quad (17)$$

A equação 17 permite descrever a curva da figura 11, onde se mostra que agora a energia livre possui três mínimos em $T = T_C$. Como no caso anterior, a rigidez dielétrica agora já não diverge em T_C , assim como a polarização espontânea também não se anula em T_0 , como foi visto na figura 9.

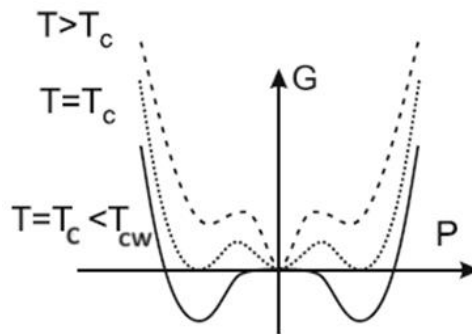


Figura 11: Esquema da energia livre de Gibbs para transição de primeira ordem. Fonte: Adaptado de Rabe [50].

Observando a figura 11, vê-se que o comportamento do sistema dependerá da região de temperatura analisada. Se o sistema se encontra em uma temperatura menor que T_C (fase ferroelétrica), o mesmo terá dois mínimos de polarização finita ($P_S \neq 0$). Caso contrário, quando o sistema estiver em uma temperatura maior que T_C (fase paraelétrica), este terá apenas um mínimo no qual a polarização espontânea é nula ($P = 0$). É importante ressaltar que os mínimos de polarização (para o caso dos materiais

ferroelétricos) são favoráveis termodinamicamente somente para $T < T_C$, fato que fica claro observando a curva da energia livre de Gibbs em função da polarização (figura 11).

Tomando a derivada da equação 17, tem-se:

$$\frac{dG}{dP} = \alpha_0(T - T_0)P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0. \quad (18)$$

Igualando as equações 17 e 18 e tendo que satisfazer a seguinte relação:

$$\frac{\beta P^2}{2} + \frac{\gamma P^4}{3} = \beta P^2 + \gamma P^4, \quad (19)$$

se obtém a equação 20, para o caso em que $T = T_C$.

$$P = \sqrt{\frac{-3\beta}{4\gamma}}. \quad (20)$$

Calcula-se, portanto, o valor do salto que a polarização sofrerá. Substituindo este resultado na equação 17, tem-se a temperatura T_{CW} , a qual ocorrerá a transição de fases de primeira ordem:

$$T_{(CW)} = T_0 + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\gamma}. \quad (21)$$

Comparando a equação 21 com a lei de Curie-Weiss (equação 16), e considerando $\alpha_0 = \frac{1}{\epsilon_0 C}$, tem-se que:

$$T_{(CW)} = T_C + \frac{3\beta^2 \epsilon_0 C}{16\gamma}, \quad (22)$$

em que C é a constante de Curie específica para cada sistema. A equação 22 mostra o quanto o ponto de transição deslocou em relação a T_C no caso anterior. A figura 12 mostra

a variação do parâmetro de ordem em função da temperatura evidenciando o salto de T_C para a nova temperatura T_{CW} .

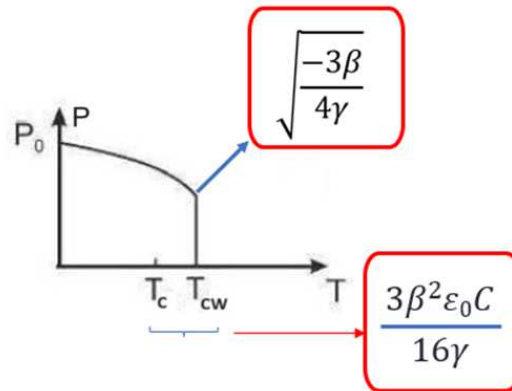


Figura 12: Esquema da polarização espontânea pela temperatura para o caso de transição de fase de primeira ordem. Fonte: adaptado de Rabe [50].

Pela figura 12, nota-se que o parâmetro de ordem tem uma queda abrupta em $T = T_{CW}$. Tal queda ocorre quando a polarização espontânea atinge o valor calculado pela equação 20. Em comparação com a figura 7, a T_C sofre um deslocamento para T_{CW} , sendo esta, por sua vez, o novo ponto de transição de fases. Assim, no caso de transição de fases de primeira ordem, para valores de $T > T_{CW}$, o sistema se encontra na fase paraelétrica, enquanto para $T < T_{CW}$ o mesmo se encontra na fase ferroelétrica. Há de se ressaltar que, transições de primeira ordem são aquelas em que $\beta < 0$.

Agora o comportamento da permissividade dielétrica em função da temperatura será analisado a partir do gráfico da figura 13.

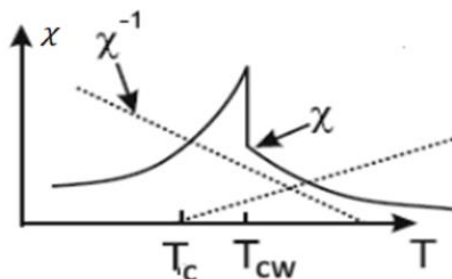


Figura 13: Susceptibilidade dielétrica em função da temperatura para o caso da transição de fases descontínua. Fonte: adaptado de Rabe [50]

Observando a figura 13 se tem a variação da susceptibilidade dielétrica com o aumento da temperatura. Quando a temperatura atinge T_{CW} , a permissividade possui uma descontinuidade, de forma que, para $T > T_{CW}$, a permissividade passa a decrescer progressivamente.

Tendo descrito nesta seção a teoria de Landau-Devonshire para a transição de fases de primeira e segunda ordem, há de se ressaltar que nessa descrição não foi feita análise para diferentes frequências de campo elétrico externo. A abordagem de Landau não inclui os casos de transição de fase difusa, uma vez que esta não considera um intervalo de pontos críticos.

2.5. Transição de fase difusa (TFD)

O fenômeno da transição de fase difusa é encontrado em todos os sistemas relaxores. Este tipo de transição, se caracteriza por não possuir um único ponto crítico, ou temperatura de Curie (T_C), como no caso dos ferroelétricos normais, que determina a transição de fases. De fato, a TFD possui um intervalo de temperaturas no qual ocorre a transição, possuindo uma distribuição Gaussiana de temperaturas de Curie, em torno de um valor médio [20]. Tal fenômeno se manifesta no gráfico da permissividade dielétrica com a temperatura através do alargamento dos picos de permissividade dielétrica (ver figura 4) e ocorre devido a flutuações composicionais promovidas por processo de dopagens, ou modificação, conforme proposto por Smolensky [32]. No caso dos sistemas relaxores, tais flutuações geram a formação de NRP [55], as quais, por sua vez, contribuem para os deslocamentos e alargamento dos picos da permissividade dielétrica com o aumento da frequência [54]. Na busca de se conseguir entender mais a fundo e modelar as transições de fase difusa, alguns modelos foram propostos na literatura [16–22].

Nesta seção serão abordados os principais modelos propostos na literatura que buscam descrever e compreender a origem e consequência do fenômeno de TFD, assim como descrever a origem das NRP's.

2.5.1. Flutuações composicionais

Considerando a abordagem de Landau, foi visto que a transição de fases ferroelétrica-paraelétrica pode ser entendida como do tipo ordem-desordem. Ao modificar a estrutura perovskita (do tipo ABO_3), acrescentando um íon no sítio B (de forma que o material tenha a forma $AB'B''O_3$), onde B'' é o íon novo acrescentado, ou então acrescentando um íon no sítio A (obtendo a forma $A'A''BO_3$) em que A'' é o íon acrescentado no sítio A, tem-se um aumento na desordem composicional [56]. O grau de ordenamento e desordenamento pode ser medido pelos chamados parâmetros de ordem de curto e longo alcance. Quando se têm dois tipos diferentes de átomos compondo um mesmo sítio cristalográfico, na proporção 1:1, dispostos em duas diferentes sub-redes, onde cada uma contém um tipo de átomo distribuído simetricamente ao longo desta sub-rede, no estado ordenado, pode-se definir o parâmetro de ordem de longo alcance como $s = 2p - 1$, onde p é a probabilidade de ocupação de átomos de mesmo tipo na sub-rede. Por outro lado, o parâmetro de ordem de curto alcance é definido como $u = 2q - 1$, o qual descreve a configuração no entorno de cada átomo. O termo q é referente à probabilidade de haver pares de átomos diferentes entre os pares ordenados de átomos próximos. O parâmetro de longo alcance da estrutura perovskita, quando os íons estão ordenados, será $s = 1$. Já quando a estrutura estiver desordenada, ou seja, quando os íons estiverem dispostos de forma totalmente aleatória, o parâmetro de longo alcance será $s = 0$. Para representar tais ordenamento e como ocorre a desordem, pode ser considerada uma estrutura perovskita, a qual será separada em 3 sub-redes diferentes, sendo cada sub-rede formada pelos átomos que compõem o mesmo plano, como mostra a figura 14.

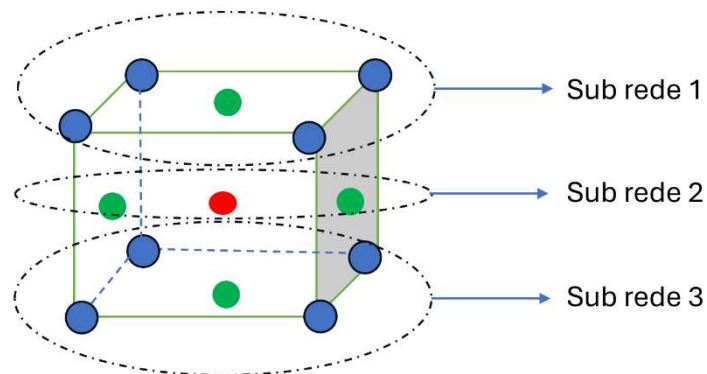


Figura 14: Esquema da célula unitária da estrutura perovskita divididas em suas sub-redes. Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Por outro lado, para representar um ordenamento de longo e curto alcance, pode ser considerada uma rede cristalina conforme mostrado na figura 15.

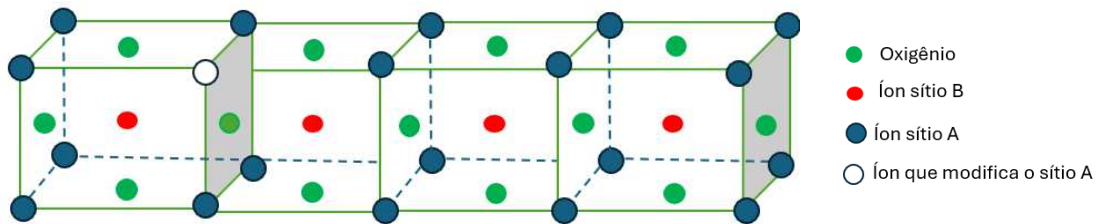


Figura 15: Representação da desordem de longo alcance e curto alcance em uma estrutura perovskita. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Observa-se na figura 15 que os átomos da sub-rede 2 possuem certo padrão de ordenamento até a segunda célula unitária (da esquerda para a direita), quando o íon modificante se encontra no sítio A. Dessa forma, os ordenamentos de curto e longo alcance são quebrados, pois a configuração do entorno de cada átomo é modificada. O íon modificante do sítio A será incorporado ao longo da sub-rede 2 de forma aleatória. Como tais íons podem possuir raio atômico e valência diferentes, contribuem para a formação das flutuações composicionais, fazendo com que surjam diferentes, e interessantes, novas propriedades e fenômenos no material como o caso da TFD.

Considerando as flutuações composicionais, à medida que a temperatura do sistema diminui, considerando um processo de resfriamento, formam-se as NRP's ainda a uma temperatura maior que T_m , alterando a fase do material. Uma forma que a literatura busca para explicar o fenômeno da TFD, é a existência das NRP's, as quais contribuem para a difusividade da curva de permissividade dielétrica em função da temperatura [54].

2.5.2. Nano-regiões polares (NRP's)

As flutuações composicionais na estrutura perovskita ocasionam um surgimento de nano-regiões polares no material, conforme proposto por Smonlesky e Isupov [54]. Em seu modelo, Smonlenky e Isupov, consideram que tais regiões polares formam o núcleo de fase ferroelétrica, estando o material ainda na fase paraelétrica, ou seja, a matriz paraelétrica do material possui nano-regiões ferroelétricas de no máximo 10 nm de comprimento, conforme preveem algumas medidas experimentais indiretas [54, 56]. A figura 16 mostra uma representação da formação de NRP's para um sistema ferroelétrico,

tomando como exemplo uma estrutura cristalina bidimensional (2D), onde as bolinhas claras e escuras localizadas nos vértices representam os íons situados no sítio A, enquanto a bolinha vermelha representa os íons do sítio B da estrutura parovskita.

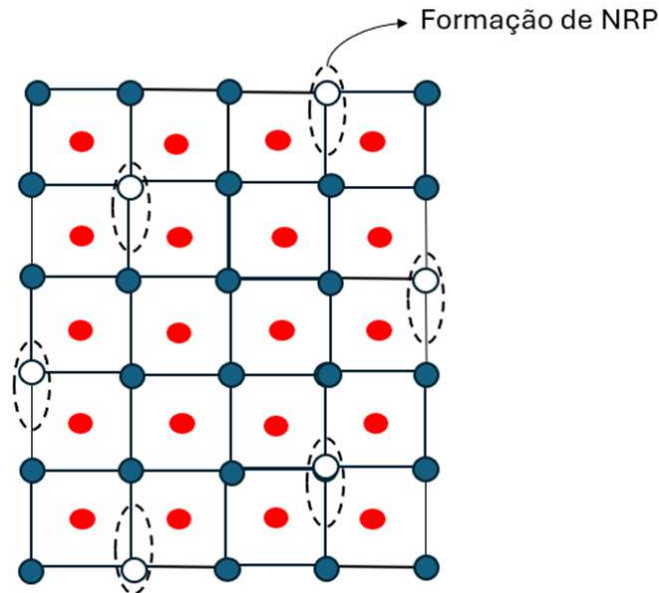


Figura 16: Representação da formação de NRP's para um sistema ferroelétrico, mostrando uma estrutura 2D de um olhar superior da rede. Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Acrescentando íons de diferentes raios iônicos, assim como diferente valência, há a formação de dipolos permanentes na estrutura do sistema. Para o caso do sistema PLZT, ao modificar o sítio A trocando o chumbo (Pb^{2+}) por lantânio (La^{3+}), apesar de apresentarem raio iônico (R_i) muito próximos ($R_{i\text{Pb}} = 1,49 \text{ \AA}$ e $R_{i\text{La}} = 1,36 \text{ \AA}$) [57], há a formação de dipolos permanentes devido a valência diferente do lantânio, conforme ilustra a figura 16. Tais dipolos permanentes, segundo o modelo de Smonlesky, atuam como sendo núcleos ferroelétricos em uma matriz paraelétrica. O vetor de polarização das NRP's, na fase paraelétrica, está desordenado (em direção), se encontrando assim a estrutura em uma fase de maior simetria, quando comparado com a fase ordenada. Quando o material se encontra na fase ferroelétrica, os vetores de polarização das NRP's se alinham com o campo elétrico externo.

A proposta de Smonlesky e Isupov de que existem nano-regiões polares em sistemas relaxores ainda na fase paraelétrica, recebe uma confirmação no trabalho reportado posteriormente por Burns [23]. Em seu trabalho, Burns faz uma medida do

índice de refração em função da temperatura para diferentes composições de PLZT e observa que, para determinadas regiões ao longo da rede cristalina, o índice de refração do material começa a variar muito antes de temperatura do material atingir a T_C . Para explicar este efeito, Burns considera uma célula unitária de referência na qual um íon de Pb está no sítio A (em oposição a um íon de La), havendo um agrupamento particular no qual a célula unitária de referência está rodeada por células vizinhas mais próximas (seis vizinhos mais próximos) cada uma contendo um íon de Pb. Este agrupamento particular de células unitárias de referência terá uma tendência a ter um deslocamento local e uma polarização local a uma temperatura mais alta do que um agrupamento de células unitárias de referência que contenha um íon de La. Dessa forma, Burns consegue calcular a temperatura na qual ocorre tal anomalia e denominou de T_d . Por outro lado, Burns mostrou que para essas regiões a polarização começa antes de T_C , a uma temperatura que hoje é conhecida na literatura como a temperatura de Burns (T_B). Assim, Burns conclui que há existência de nano-regiões polares ainda na fase paraelétrica. Além disso, ele mostrou que a transição de fases, no processo de resfriamento do material, se inicia a vários graus acima da T_C .

2.5.3. Mecanismos de formação das NRP's

Bokov em seu artigo [21], argumenta que ainda não há um consenso de como se dá a formação das NRP's. Dentre tantos modelos e explicações que são feitas no intuito de compreender, ele sintetizou em duas categorias. A primeira categoria (figura 17), segundo Bokov, considera que a formação das nano-regiões polares se dá pela transição de fases local no material. Tais transições de fases locais geram as chamadas ilhas polares que estão espalhadas pela matriz não polar do material, ainda na fase paraelétrica, de maneira similar à explicação de Smonlesky. Já a segunda categoria (figura 17) defende que a transição de fases se dá completamente no material. No entanto, assim como para o caso dos ferroelétricos normais, há a formação de domínios, mas domínios nanométricos. Tais domínios são separados pelas paredes de domínios formando regiões de baixa simetria. Na figura 17 estão esquematizadas as duas categorias. A primeira categoria parte do princípio de que as regiões polares estão sempre presentes no material, tanto na fase ferroelétrica quanto na paraelétrica. Ao passo que a segunda categoria já defende que há primeiro a transição de fases em todo material e as regiões formadas são nano-domínios,

de forma que o material muda de uma fase de alta simetria para uma fase de baixa simetria, estando de acordo com a fenomenologia de Landau. Ainda hoje, no entanto, não há uma compreensão definitiva sobre as causas e origem das NRP's.

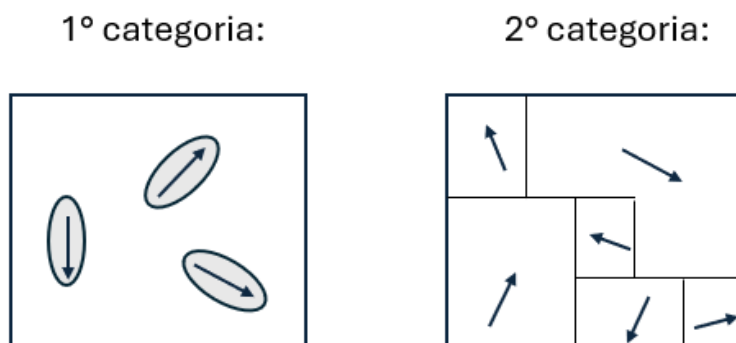


Figura 17: Representação das duas diferentes categorias sobre a formação de nano-regiões polares. Fonte: Adaptado de Bokov [21].

2.6. Modelos de transição de fase difusa

Nesta seção serão abordados os modelos encontrados na literatura que buscam descrever a transição de fase difusa, seguindo a ordem cronológica em que foram publicados, com o fim de fazer uma comparação entre eles e apontar as suas devidas limitações. Será dado um foco especial ao modelo de Liu, já que um dos objetivos deste trabalho é aplicar tal modelo para o sistema PLZT 8/70/30. Além de apresentar os modelos existentes, esta seção também apresentará uma abordagem diferente, proposta para descrever a TFD em sistemas ferroelétricos com estrutura perovskita.

2.6.1. Modelo de Kirillov e Isupov

O trabalho de Kirillov [17] reporta o primeiro modelo teórico que buscou descrever a curva experimental da permissividade dielétrica (ϵ') em função da temperatura (T). Analisando o comportamento de ϵ' vs. T, Kirillov argumenta que para materiais ferroelétricos na fase paraelétrica, a lei de Curie-Weiss é válida, onde a permissividade dielétrica é descrita pela lei $\epsilon' \sim \frac{1}{T}$. Já para o caso de uma transição de fases difusa (TFD), os autores propõem que a curva da permissividade dielétrica, obedece a uma relação quadrática do tipo:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = A + B(T - T_0)^2, \quad (23)$$

onde A e B são constantes ajustáveis, as quais assumirão o valor do parâmetro de máxima permissividade real (ε'_m) e a largura da curva, respectivamente. Os autores partem da ideia de que as flutuações composicionais formam os dipolos permanentes, que por sua vez, formam as regiões polares. Portanto, um determinado volume de células unitárias possui um número muito grande de íons modificantes, os quais geram tais regiões. Logo, essas regiões terão diferentes temperaturas de transição de fases. Ou seja, segundo Kirillov, isso implica em uma distribuição de temperaturas de Curie, inferindo que cada região polar terá uma temperatura característica de transição de fases independente, formando assim o intervalo de temperatura de transição de fases, característico do fenômeno de TFD. O intervalo de temperatura é descrito pela seguinte distribuição Gaussiana:

$$\phi = (2\pi\delta)^2 e^{\left(-\frac{(\theta-T_0)^2}{2\delta^2}\right)}, \quad (24)$$

onde θ é temperatura de Curie local de cada região polar. Para Kirillov, o parâmetro T_0 é a média do intervalo da transição de fases do material, ou seja, a média da temperatura de Curie do material. Já o parâmetro δ descreve o grau de difusividade da transição de fases, sendo a meia largura à meia altura da curva.

Calculando, portanto, o número total de regiões polares, e a média de seu volume, contribuinte para a permissividade dielétrica do material, Kirillov assume que cada região possui transição de fases de primeira ordem. Dessa forma, a permissividade dielétrica, considerando a equação 24, será:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon'_m} e^{\left(-\frac{(T-T_0)^2}{2\delta^2}\right)}. \quad (25)$$

Em que ε'_m representa a máxima permissividade dielétrica. O parâmetro θ na equação 24 foi substituído por T, pois na equação 25 já não se considera apenas o intervalo de temperatura de transição de fases, mas todo o domínio de temperaturas. Fazendo uma expansão em série de potência na equação 25 obtém-se a equação definitiva que descreve o modelo de Kirillov (equação 26), que mostra a dependência da permissividade dielétrica em função da temperatura.

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon'_m} + \frac{(T - T_0)^2}{2\varepsilon'_m \delta^2}. \quad (26)$$

O parâmetro δ na equação 26, que representa a meia largura à meia altura, é uma medida do grau de difusividade da transição de fases no modelo de Kirillov, enquanto T_0 é a média do intervalo de transição de fases, ou a média da temperatura de Curie, referente a cada região polar.

Como já mencionado, o modelo de Kirillov foi o primeiro a propor um ajuste teórico com o experimento. O modelo obteve êxito ao conseguir ajustar alguns pontos no entorno de T_0 . Por outro lado, a curva perde o ajuste para temperaturas acima de T_0 e não ajusta os pontos abaixo da T_0 . Contudo, o modelo possui algumas limitações, como pontuam os próprios autores, dentre as quais podem ser citadas as seguintes:

- Regiões polares com temperatura de Curie muito diferentes da temperatura de Curie média não foram levadas em conta na descrição
- A interação entre as regiões polares também não é considerada
- A contribuição para a resposta dielétrica das paredes de domínios também não foi considerada

2.6.2. Modelo de Clarke

O modelo de Clarke é o segundo modelo proposto para descrever a curva da permissividade dielétrica com a temperatura para uma TFD [18]. Clarke propõe um modelo empírico partindo das flutuações composicionais, em que os íons modificantes se encontram apenas nos sítios catiônicos (sítio A ou B na estrutura perovskita). Assim sendo, os micros volumes polares surgem espontaneamente tendo cada um deles polarização espontânea a uma temperatura de Curie diferente. O modelo empírico de Clarke é descrito pela equação 27, onde T_m é a temperatura de máxima permissividade, ε_m é a máxima permissividade, C' é uma constante característica do material, e o parâmetro n é dependente da composição do material.

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_m} = C'(T - T_m)^n \quad (27)$$

Neste modelo, o expoente n refere-se ao grau da composição do sistema. Dessa forma, quando mais o valor de n se aproxima de 1, mais próximo da sua estequiometria original o material se encontra, retomando assim a lei de Curie-Weiss. Caso o expoente se aproxime de 2, significa que o material se afasta da sua estequiometria original, se tornando um composto não estequiométrico (se afasta da sua composição química original). Todavia, quando o material tiver $n = 2$ apresenta máxima difusividade.

Clarke conseguiu generalizar o modelo de Kirillov quando considera o expoente como um parâmetro dependente da composição do material. Dessa forma para o valor de $n = 2$, tem-se que seu modelo se aproxima do modelo de Kirillov (equação 26). Assim, Clarke estabelece um intervalo de validade para o expoente n , sendo $1 \leq n \leq 2$. Todavia, o ajuste da equação 27 ainda se mostra incompleto com os dados experimentais, ajustando apenas alguns pontos na fase ferroelétrica ($T < T_m$) e não ajustando para pontos na fase paraelétrica ($T > T_m$). Vale observar que o expoente pode assumir os valores $n = 1$, ou $n = 2$, conforme discute em seu artigo [18].

2.6.3. Modelo de Uchino

O modelo de Uchino foi proposto em 1982 [19], sendo este muito semelhante ao modelo de Clarke, sendo a diferença apenas na constante. Assim como nos modelos de Kirillov e Clarke, Uchino também considera a desordem composicional dos íons modificantes, considerando as flutuações composicionais e as regiões polares emergentes. Assim, Uchino propõe a seguinte expressão:

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_m} = C^{(-1)}(T - T_m)^\gamma \quad (28)$$

No entanto, vale ressaltar que este é o primeiro modelo a mencionar o expoente crítico, traçando um paralelo com a teoria de fenômenos críticos. Diferente de Clarke, que em seu modelo assume que o expoente n é referente à composição do material, Uchino define que o expoente do modelo é o expoente crítico da transição de fases. Em seu artigo, o autor analisa diversos sistemas com composições diferentes, incluindo o titanato de bário (BaTiO_3), que não possuem TFD, e sistemas com evidente alargamento no pico de permissividade dielétrica com temperatura, como o $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN). A partir dessa variedade de sistemas com diferentes composições e íons modificantes, o

autor mostra que o expoente crítico guarda relação com o alargamento da curva e a difusividade da transição de fases. A tabela 2 mostra alguns dos resultados obtidos por Uchino para o expoente γ .

| Sistema | γ |
|---|----------|
| BaTiO ₃ | 1,08 |
| K(Ta _{0,55} Nb _{0,45})O ₃ | 1,17 |
| 0,88Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ – 0,12TiBaO ₃ | 1,58 |
| Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ | 1,64 |
| Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ | 1,76 |

Tabela 2: Valores obtidos por Uchino dos expoentes críticos para sistemas com diferentes composições de íons modificantes. Fonte: adaptado de Uchino [19].

Para todos os sistemas analisados, Uchino utilizou apenas um valor de frequência do campo elétrico aplicado (1kHz). O autor discute a relação entre o expoente crítico (γ) e a transição de fase difusa. Quanto mais difusa for a transição de fases, maior será o valor de γ . Dessa forma, Uchino argumenta que o expoente crítico deve ter um intervalo de validade, sendo este $1 \leq \gamma \leq 2$, de forma que quando $\gamma = 1$ retoma-se a lei de Curie-Weiss, ao passo que quando $\gamma = 2$, retoma-se à equação de Kirillov, sendo a transição completamente difusa. Apesar da demonstração da relação entre o expoente crítico e o grau da difusividade da transição de fases, o modelo de Uchino possui uma grande limitação. Seu modelo é válido apenas quando o expoente crítico assumir o valor quadrático. Basta uma simples análise dimensional para notar a limitação.

2.6.4. Modelo de Santos

Em 2001, Santos propôs um novo modelo para descrever a permissividade dielétrica em função da temperatura [20], dado pela seguinte relação:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_m}{1 + ((T - T_m)/\Delta)^{(\xi)}} \quad (29)$$

Sendo que ϵ'_m também representa a máxima permissividade dielétrica real, T_m é a temperatura de máxima permissividade, e o expoente ξ , segundo o próprio autor em seu artigo [20], indica o caráter da transição de fases. Ou seja, semelhante ao discutido para os modelos de Clarke e Uchino, quando $\xi = 1$ a transição de fases indica o comportamento de um ferroelétrico normal, a mesma descrita pela aproximação, tanto de primeira quando de segunda ordem, feita por Landau-Devonshire. Quando $\xi = 2$ a transição tem um caráter totalmente difuso, retomando o modelo de Kirillov. Por outro lado, o expoente pode estar no intervalo entre $1 \leq \xi \leq 2$, caso este em que a transição de fase difusa é dita incompleta. Por fim, o parâmetro Δ , na equação 29, segundo os autores, é um parâmetro de difusividade empírico, que indica o grau de difusividade da transição, e guarda uma relação com a largura do pico da curva. O autor parte da descrição de Smonlesky para a TFD, e considera os núcleos ferroelétricos na matriz paraelétrica. Partindo desta premissa, Santos argumenta que, quando o expoente se encontra no intervalo $1 \leq \xi \leq 2$, a interação entre as NRP's (as quais o autor denominou de clusters ferroelétricos) são consideradas, diminuindo assim o valor de ξ e, conseqüentemente, influenciando no caráter da transição de fases.

Considerações importantes são feitas na apresentação do modelo de Santos, relacionando os parâmetros da equação 29 e a formação das NRP's. Quando a transição de fase difusa é considerada completa, ou seja $\xi = 2$, a formação das NRP's começa para um valor de temperatura muito acima da T_m , negligenciando a interação entre as nano-regiões. Em contrapartida, quando a transição de fases assume um caráter de Curie-Weiss, ou seja $\xi = 1$, as regiões polares têm sua formação em $T = T_C$, possuindo uma forte interação entre as regiões polares. Já para o caso em que $1 < \xi < 2$, tem que as regiões são formadas para valores acima da T_m , na temperatura de Burns (T_B), sendo também o início da interação entre elas. As conseqüentes interações entre as NRP's, por sua vez, induzem a polarização de outras microrregiões, acarretando um aumento de formação de nano-regiões polares e suas respectivas interações, sendo este o cenário mais próximo da realidade física, segundo Santos.

Apesar do modelo de Santos conseguir generalizar ainda mais os modelos de Uchino e Clarke, e retomar os modelos de Curie-Weiss e Kirillov para os devidos limites do expoente, possui a limitação de não conseguir ajustar para vários valores abaixo da T_m . No entanto já consegue ajustar para alguns poucos valores menores que T_m .

2.6.5. Modelo de Liu

Neste modelo, Liu já propõe uma abordagem estatística, dando um caráter de maior fundamentação física ao modelo, usando a distribuição de Maxwell-Boltzmann para modelar a quantidade de dipolos que contribuem para a permissividade dielétrica [22]. Em seu artigo, Liu denomina o seu modelo como “*modelo de dipolos livres*”. Com o objetivo de apresentar um esquema para representar o modelo de Liu, considere a figura 18, que mostra um diagrama representativo dos dipolos livres.

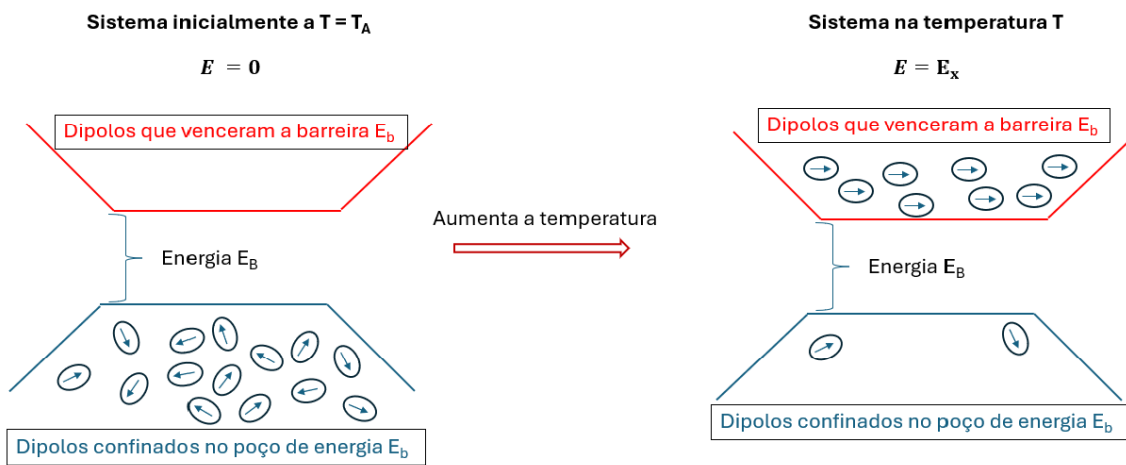


Figura 18: Ilustração do modelo de dipolos livres de Liu. Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O modelo de Liu consiste em considerar dipolos inicialmente confinados em um poço, semelhante a um poço potencial, de energia E_B . O sistema se encontra em uma temperatura inicial (T_A) próxima à temperatura ambiente onde $T_A < T_m$. Nesta temperatura todos os dipolos estão com energia menor que a energia do poço potencial, e o campo elétrico inicialmente é nulo. Em um dado momento, a temperatura do sistema começa a aumentar, análogo ao processo de aquecimento do material. No mesmo instante, liga-se o campo elétrico em uma direção específica, de forma que os N dipolos presentes no sistema passam a experimentar um aumento na sua energia devido à agitação térmica. Em um dado instante, sua energia será maior que a energia E_B , sendo assim capaz de vencer a barreira de potencial. Esses dipolos possuirão, portanto, energia suficiente para oscilar na mesma frequência do campo elétrico externo, contribuindo para a permissividade dielétrica. Ao longo desse processo, nem todos os dipolos possuem energia suficiente para superar a energia do poço potencial, restando alguns ainda

confinados. Baseado neste processo, e tendo em vista a distribuição de Maxwell-Boltzmann, ou distribuição das velocidades como alguns livros denominam, dada pela equação, a função de distribuição pode ser expressa por:

$$f(x, y, z) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{(3/2)} e^{\left(-\frac{\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}\right)}. \quad (30)$$

Sendo $\beta = 1/k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann, T representa a temperatura, m a massa da partícula e v_x , v_y e v_z são as velocidades nas diferentes direções. Para o caso do modelo de Liu, a distribuição será escrita em termos da energia cinética. Dessa forma, tem-se:

$$f(E_c) = 2N \left(\frac{E_c}{\pi}\right)^{(1/2)} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{(3/2)} e^{\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right)}, \quad (31)$$

onde E_c é a energia cinética, N é o número total de partículas e T é a temperatura. A partir da equação 31, será calculado o número de dipolos que conseguem energia suficiente para superar a energia do poço de potencial (E_B). Portanto, obtém-se:

$$N_1 = \int_{E_B}^{\infty} f(E_c) dE_c, \quad (32)$$

onde N_1 é o número de dipolos capazes de superar a energia do poço potencial. Para encontrar N_1 , calcula-se a integral da equação 32, cujo intervalo de integração será $\{E_B, \infty\}$, uma vez que apenas os dipolos com energia maior, ou igual E_B , conseguem sair do poço de potencial. Portanto, obtém-se que:

$$N_1 = N \sqrt{\frac{4}{\pi}} \sqrt{\frac{E_b}{k_B T}} e^{-\frac{E_b}{k_B T}} + \text{Nerfc} \left(\sqrt{\frac{E_b}{k_B T}} \right), \quad (33)$$

em que erfc é a função erro de Gauss. Uma vez obtido o número de dipolos que contribuem com a permissividade dielétrica, pode-se obter o número de dipolos que permaneceram ainda confinados no poço de potencial, da seguinte forma:

$$N_2 = N - N_1, \quad (34)$$

onde N_2 representa a quantidade de dipolos confinados após o processo de aquecimento. Tendo calculado o N_1 e N_2 , é possível agora obter a probabilidade de dipolos saírem do poço e a probabilidade de dipolos permanecerem no mesmo, fazendo:

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{N_1}{N}, \\ P_2 &= \frac{N_2}{N}, \end{aligned} \quad (35)$$

onde P_1 e P_2 são, respectivamente, a probabilidade de dipolos saírem do poço e a probabilidade de permanecerem confinados. Agora já é possível calcular a permissividade dielétrica do sistema, que será a soma das probabilidades da equação 35. Para considerar o alargamento do pico na curva de ϵ' vs. T , Liu utiliza uma função, denominada por ele como $w(T) = \frac{1}{1 + \left| \frac{T - T_0}{\theta} \right|^\gamma}$, multiplicando P_1 , como um peso estatístico.

Assim, tem que:

$$\epsilon' = \epsilon_1 w(T) P_1 + \epsilon_2 P_2 = \epsilon_1 \frac{1}{1 + \left| \frac{T - T_0}{\theta} \right|^\gamma} P_1 + \epsilon_2 P_2 \quad (36)$$

Sendo que ϵ_1 , ϵ_2 , θ , T_0 , γ e E_B são parâmetros de ajuste. Ao comparar a função $w(T)$ com o modelo de Santos, percebe-se certa semelhança entre as equações. No entanto, $w(T)$ parte de uma distribuição Lorentziana [22, 60] modificada. Sendo assim, o parâmetro T_0 não assume a função de temperatura de máxima permissividade ($T_0 < T_M$), assim como $\epsilon_1 > \epsilon_m$, quando comparado com os modelos anteriores apresentados. Os parâmetros θ e γ são respectivamente, a largura da curva e o expoente crítico.

Liu atribui o valor da energia do poço de potencial (E_B) à média do “tamanho” das NRP’s. Isso resulta do agrupamento de íons do mesmo tipo, além do campo elétrico aleatório que surge de íons heterovalentes na estrutura. Fazendo isso, ele está resumindo todas as interações entre os dipolos no poço de potencial.

Apesar de boa concordância com os dados experimentais, o modelo de Liu ainda carece de um estudo mais detalhado dos parâmetros de ajustes dependentes da frequência.

3. Resultados e discussões

Serão mostrados, neste capítulo, os resultados decorrentes das análises da curva experimental da permissividade dielétrica em função da temperatura do sistema PLZT 8/70/30, para diferentes modelos fenomenológicos abordados no capítulo anterior. Será analisado individualmente o resultado de cada modelo e, em seguida, será feita a comparação entre cada um. Logo mais será abordado as curvas teóricas do sistema canônico proposto, assim como seu ajuste para o sistema PLZT. É importante destacar que, sendo este trabalho puramente de caráter teórico, não será apresentada a descrição experimental para a síntese do sistema estudado, cujas informações detalhadas foram previamente reportadas por Silva [10]. Para a obtenção da curva experimental da permissividade dielétrica em função da temperatura, foi utilizado um Analisador de impedâncias HP4194A, que opera em uma ampla faixa de frequências (100 Hz–1 MHz). Para coletar as medidas em função da temperatura, o analisador é acoplado a um forno tubular controlado por um controle de temperatura Flyever FE50RP, operando em uma faixa de temperaturas de 25–500 °C. Maiores informações relacionadas com esta caracterização podem também ser encontradas no trabalho reportado por Silva [40].

3.1. Resultado experimental

Para iniciar a discussão, a figura 21 mostra o comportamento da permissividade dielétrica em função da temperatura do material PLZT 8/70/30, experimental, para diferentes frequências.

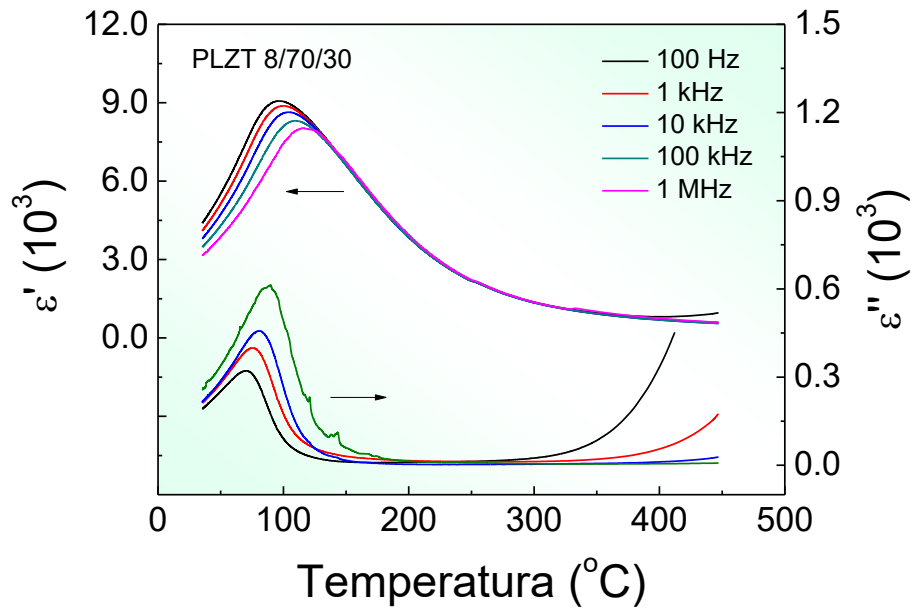


Figura 21: Dependência com a temperatura da componente real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica, para o sistema PLZT 8/70/30. Fonte: elaborada pelo autor.

A tabela 3 mostra os valores característicos que descrevem a curva de ϵ vs T para o sistema PLZT, da figura 21, onde ϵ'_m representa a permissividade dielétrica máxima enquanto T_m é sua correspondente temperatura.

| Frequência (Hz) | ϵ'_m | T_m (°C) |
|-----------------|---------------|------------|
| 100 | 9064,6 | 97 |
| 1000 | 8878,6 | 100,1 |
| 10000 | 8637,3 | 103,9 |
| 100000 | 8305,6 | 109,4 |
| 1000000 | 8034,9 | 116,2 |

Tabela 3: Valores obtidos experimentalmente dos parâmetros dielétricos, extraídos da figura 21.

Para melhor visualizar o efeito da frequência nos parâmetros dielétricos, a figura 22 mostra a dependência com a frequência da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) e permissividade dielétrica máxima (ϵ'_m).

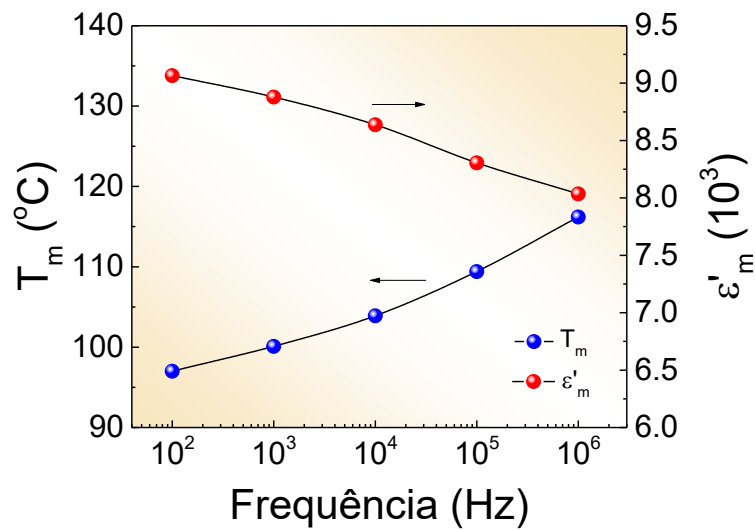


Figura 22: Dependência com a frequência da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) e permissividade dielétrica máxima (ϵ'_m). Fonte: elaborado pelo autor.

A fenomenologia de um sistema relaxor é observada para o material PLZT 8/70/30. A largura da curva na permissividade real, analisando a figura 21, compreende uma faixa de temperatura de vários graus Celsius, o que indica a existência de TFD. Tem-se, portanto, que T_m não coincide com a T_C . Ainda na figura 21, é possível observar os picos da curva da permissividade real deslocando-se para valores maiores de temperatura, denominada de temperatura de máxima permissividade T_m , à medida que se aumenta frequência de campo elétrico externo aplicado, ao passo que, o ponto de máxima permissividade dielétrica (ϵ'_m) diminui conforme aumenta a frequência do campo AC. A figura 22 evidencia o comportamento dos parâmetros T_m e ϵ'_m em função da frequência. Perceba como a T_m aumenta conforme aumenta a ordem da frequência de campo elétrico aplicado, enquanto ϵ'_m diminui, corroborando com o comportamento relaxor.

O que tange à parte imaginária da permissividade dielétrica (ϵ''), nota-se que os valores de máxima permissividade imaginária (ϵ''_m) aumentam conforme aumenta a frequência do campo elétrico, deslocando para valores maiores de temperatura. Sendo assim, a parte imaginária da permissividade possui um comportamento inverso da parte real. Quanto maior o pico na permissividade dielétrica imaginária, menor será o pico na permissividade dielétrica real, e vice e versa.

Os valores apresentados na tabela 3, para a frequência de 1 kHz, serão os valores padrão de referência e serão, portanto, utilizados para comparação com o ajuste dos demais modelos.

3.2. Ajustes para os diferentes modelos teóricos empíricos

A análise da figura 23 possibilitará uma melhor compreensão do fenômeno da TFD, além de permitir comparar qual o melhor modelo empírico e qual permite obter mais informações acerca da transição de fases do sistema.

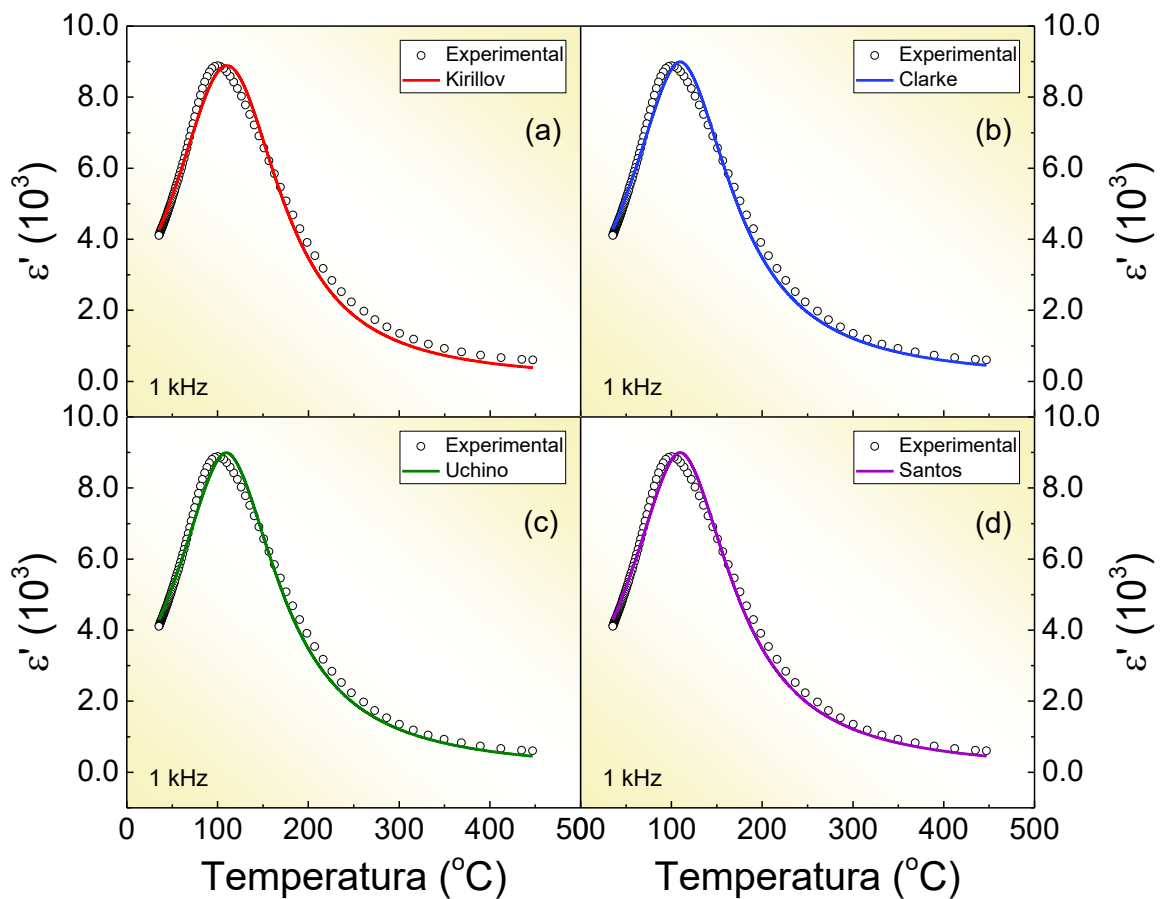


Figura 23: Ajustes da curva experimental utilizando os modelos de Kirillov, Clarke, Uchino e Santos (a, b, c e d, respectivamente). Fonte: elaborado pelo autor.

A tabela 4 mostra os valores dos parâmetros obtidos através dos ajustes para os diferentes modelos empíricos, para a frequência de 1kHz:

| | Experimental | Kirillov | Clarke | Uchino | Santos |
|---------------|--------------|----------|--------|---------|--------|
| T_m (°C) | 100,1 | 110,2 | 109,64 | 109,65 | 109,62 |
| ϵ'_m | 8878,6 | 8886,39 | 8994,6 | 8995,95 | 9000,7 |
| δ (°C) | 46,7 | 50,79 | - | - | 70,67 |
| γ | - | 2 | 1,88 | 1,87 | 1,87 |

Tabela 4: Valores obtidos dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais para os modelos analisados. Fonte: elaborado pelo autor.

A tabela 4 mostra os seguintes valores para o ajuste do modelo de Kirillov: para a média da temperatura de Curie, segundo o modelo de Kirillov, $T_0 = 110,20$ °C, enquanto o valor da permissividade dielétrica é $\epsilon'_m = 8886,39$. Ao passo que a largura à meia altura é $\delta = 50,79$ °C. O modelo de Kirillov, também conhecido como modelo quadrático, possui um expoente crítico fixo, sendo ele $\gamma = 2$.

Ao analisar a curva da figura 22.a, observa-se um leve deslocamento do pico da curva do modelo teórico em relação ao experimental. O desvio do pico se deve ao fato de $T_0 > T_m$ experimental. Pode-se atribuir este desvio ao fato de T_0 no modelo de Kirillov considerar a média das temperaturas do intervalo em que ocorre a transição de fases [17]. Sendo assim, o autor não leva em conta a temperatura de polarização de cada região polar, de forma que transições de fases, em determinadas regiões, que ocorram muito distantes de T_0 , não são contabilizadas. Por outro lado, este modelo também não considera os efeitos de interação, como por exemplo campos elétricos aleatórios e/ou interação entre as NRP's.

Para o caso da permissividade dielétrica, o modelo de Kirillov ajusta para um valor muito próximo do experimental, para o sistema PLZT 8/70/30. Compreende-se que apesar do modelo desconsiderar algumas temperaturas de transição de fases de algumas regiões polares, são consideradas todas as regiões que participam da contribuição da permissividade dielétrica. O que reforça o argumento de considerar todas as regiões polares participantes da transição de fase, é o fato de o modelo descrever transição de

fases completamente difusa, uma vez que considera apenas a forma quadrática, fixando o expoente crítico $\gamma = 2$ [17, 18].

O parâmetro experimental que se compara com o grau de difusividade δ do modelo de Kirillov, ou intensidade da transição de fases, é a meia largura a meia altura (δ). Ao comparar com a meia largura a meia altura do experimento, tabela 4, percebe-se um desvio, mesmo que pequeno, do valor relativo ao ajuste. Sendo assim, este parâmetro não consegue descrever perfeitamente o grau de difusividade da curva, tendo um desvio no entorno de 4°C. No entanto, ao analisar a curva dada pela figura 22a, não se observa a discrepância entre o valor real e o do ajuste. Pode -se argumentar que, devido ao fato do modelo de Kirillov descrever apenas transições de fases completamente difusas, este, por sua vez, consegue mascarar o valor da largura da curva, fazendo com que outros parâmetros acabem excedendo o seu valor, como o caso de T_0 e do expoente crítico.

O ajuste para o modelo de Clarke é apresentado na figura 23b. A temperatura de máxima permissividade dielétrica obtida é $T_m = 109,64$ °C. Em relação ao valor experimental, há uma certa discrepância. Já para o valor de máxima permissividade dielétrica $\epsilon'_m = 8994,6$, o que não está tão distante do valor de experimental. O modelo de Clarke [15] não especifica um parâmetro para descrever a largura do pico, como o caso do modelo de Kirillov, pois seu modelo não parte de uma abordagem estatística. O valor do expoente crítico obtido é de $\gamma = 1,88$.

O valor do expoente crítico para o caso do sistema PLZT 8/70/30, indica que o sistema possui uma composição não estequiométrica, segundo o modelo de Clarke. Como já mencionado, o modelo considera microrregiões polares no interior do material. O parâmetro γ busca computar tais regiões, a fim de levar em conta a contribuição destas para a permissividade dielétrica. Para o sistema PLZT, o valor do parâmetro γ ser próximo de 2, indica que o material possui uma grande quantidade de microrregiões, as quais são formadas pela presença de La^{3+} em sua composição.

Apesar dos valores de T_m e ϵ'_m serem próximos do valor experimental, o fato do modelo de Clarke não considerar o grau de difusividade, não o torna um bom modelo para prever a TFD, ou para obter o valor do intervalo de transição de fases, no caso de materiais que possuam TFD. No entanto, o modelo de Clarke contribuiu muito para a compreensão de como abordar as regiões polares presentes nos sistemas com TFD.

O ajuste realizado com o modelo de Uchino (figura 23c) traz os valores de $T_m = 109,65$ °C e $\varepsilon'_m = 8995,95$. O expoente crítico neste modelo assume o valor $\gamma = 1,87$, como mostra a tabela 3.

É interessante notar, baseado na tabela 3, a semelhança entre o modelo de Uchino com o modelo de Clarke previamente discutido. Os valores dos parâmetros são muito próximos. As constantes assumem a função de suavizar a curva empírica com a experimental, buscando uma melhor conformação entre ambas. O parâmetro γ no modelo de Uchino, conforme discute em seu trabalho [18], representa o grau de difusividade da transição de fases. Baseado nesta definição, quando o expoente crítico se aproxima do valor unitário, diz-se que o material assume um comportamento semelhante ao de Curie-Weiss, ao passo que, quanto mais próximo de dois, retoma o modelo de Kirillov. Dessa forma, o modelo estabelece um limite de validade para o expoente crítico $1 \leq \gamma \leq 2$, como já mencionado. Este modelo descreve, portanto, o grau de difusividade da transição de fases, sem a necessidade de um parâmetro que descreva a largura da curva explicitamente. Assim, para o PLZT 8/70/30, o valor de γ se aproxima de dois, mostrando uma grande difusividade do material.

O grau de difusividade do sistema PLZT é grande, pois é próximo do valor 2, conforme indica o parâmetro γ . Este valor se deve ao fato de grandes quantidades de regiões polares presentes no material. Tais regiões, devido à interações entre si, possuem maior ou menor grau de facilidade para orientação com o campo elétrico externo, implicando em sua difusividade. O modelo de Uchino redefiniu o significado físico do expoente crítico, estabelecendo limites de validade, em comparação ao modelo de Clarke. No entanto, uma simples análise dimensional, mostra que, para o modelo ser válido, é necessário que $\gamma = 2$, limitando, e muito, o modelo. Há de se ressaltar que, assim como o modelo de Clarke, Uchino também parte de uma abordagem empírica.

A tabela 4 também mostra os parâmetros ajustados para o modelo empírico de Santos, para o PLZT 8/70/30. O valor de T_m para o modelo não difere muito dos modelos de Clarke e Uchino. No entanto, o valor de ε'_m desvia um pouco mais em relação aos modelos anteriores aqui apresentados, distanciando do valor experimental. O valor de δ busca descrever a largura da curva, a qual se aproxima um pouco mais em relação ao modelo de Kirillov. O expoente crítico $\gamma = 1,87$, novamente coincide com os valores de Clarke e Uchino.

A grande diferença do modelo de Santos em relação aos modelos anteriores (Clarke e Uchino) é o parâmetro explícito da largura da curva $\Delta = 70,67^{\circ}\text{C}$, o qual ele considera como sendo o grau de difusividade empírico da transição de fases [19]. Já, comparando com o modelo quadrático, o modelo de Santos torna o expoente crítico livre para assumir os valores no intervalo de validade $1 \leq \gamma \leq 2$ [20], além de relacionar a largura da curva com o expoente crítico (γ), como pode-se observar na equação 29. Dessa forma, o modelo se torna mais completo podendo fornecer as informações que melhor descrevem a curva.

Interessante notar que o grau de difusividade é o mesmo que o obtido para o modelo de Uchino, reforçando a concordância de ambos os modelos. O grau de difusividade indica a existência de NRP's no interior do material [18, 54]. Relacionando com o expoente crítico, Santos capta a informação acerca do intervalo de temperatura em que essas regiões se polarizam individualmente, obtendo assim a largura da curva.

3.3. Ajuste para o modelo estatístico de Liu

Com o objetivo de analisar o modelo de Liu para o sistema PLZT 8/70/30, a figura 24 mostra o ajuste teórico ao dado experimental.

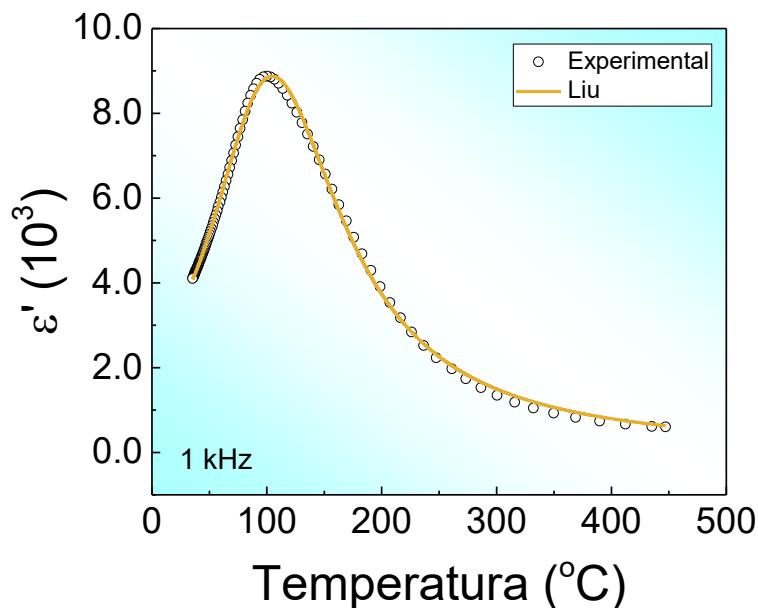


Figura 24: Ajuste da curva experimental da medida dielétrica em função da temperatura para o modelo de Liu. Fonte: elaborado pelo autor.

A figura 24 ajusta a curva estatística de Liu aos dados experimentais do sistema PLZT, de forma a extrair as informações contidas na tabela 5:

| Parâmetro | Valor |
|------------------|---------|
| T_m (°C) | 104,6 |
| ε'_m | 8876,02 |
| θ (°C) | 72,54 |
| γ | 1,97 |

Tabela 5: Valores ajustados dos parâmetros referentes ao modelo de Liu. Fonte: elaborado pelo autor.

A figura 24 revela uma melhor concordância entre a curva proposta pelo modelo de Liu e os dados experimentais do sistema PLZT 8/70/30. O ajuste mostra valores de T_m e ε'_m muito próximos dos valores experimentais (tabela 4). O parâmetro relativo à largura da curva é de $\theta = 72,54$ °C, ao passo que $\gamma = 1,97$.

O parâmetro θ no modelo de Liu não indica diretamente a meia largura a meia altura. No entanto, ao observar a equação 36, tem-se que a relação $\theta = (2\delta_\gamma^2)^{\frac{1}{\gamma}}$ [22]. Desta forma, é possível calcular o parâmetro de meia largura à meia altura, obtendo $\delta = 48,07$ °C. Vê-se uma concordância com a meia largura a meia altura do experimento, indicando que o valor obtido para o parâmetro θ do modelo é condizente com os dados experimentais.

O parâmetro γ tem um valor de 1,97, indicando um caráter de transição de fase difusa incompleta (porém, quase completa) [20]. O expoente está dentro de uma faixa aceitável de valores possíveis: $1 \leq \gamma \leq 2$. Para $\gamma = 1$, a transição de fase típica dos ferroelétricos normais é recuperada, enquanto para $\gamma = 2$, ocorre uma transição de fases completamente difusa [18]. Portanto, o valor obtido para o expoente crítico do modelo teórico de Liu analisado está dentro da faixa aceitável, indicando que o sistema PLZT contém uma quantidade significativa de íons modificadores (La^{3+}), formando muitas regiões polares em escala nanométrica. Isso interfere na interação entre essas regiões, refletindo no valor do expoente crítico [19].

Devido ao fato do modelo de Liu partir de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann e fazer uma descrição probabilística do contexto físico real, tem-se a necessidade de muitos parâmetros de ajuste. Dessa forma, alguns parâmetros do modelo não descrevem quantidades físicas reais, tais como: T_0 , ε_1 , ε_2 e E_B .

O modelo de dipolos livres possui uma grande quantidade de parâmetros a serem ajustados e, portanto, ao observar o gráfico da figura 26, vê-se boa concordância com a curva experimental.

3.4. Comparação entre os modelos

Para o sistema PLZT 8/70/30, observa-se que os valores dos parâmetros T_m , ε_1 e γ para os modelos de Kirillov, Clarke, Uchino e Santos são próximos. Com relação ao parâmetro que descreve a largura da curva, tem-se que os modelos de Clarke e Uchino não o consideram explicitamente. Por outro lado, no caso de Santos o valor de δ (em seu modelo representado como Δ), desvia do valor experimental, ao passo que o modelo de Kirillov e Liu ajustam próximo ao experimental.

Interessante notar que o expoente crítico do modelo de Liu, para o sistema PLZT, está muito próximo de uma transição de fases completamente difusa ($\gamma = 1,97$). Este resultado reflete que, apesar de alto, no caso dos demais modelos, com exceção de Kirillov, ainda se trata de uma TFD incompleta [20]. O modelo de Kirillov sempre descreverá transições de fases completamente difusas [17]. Apesar do modelo de Liu não possuir um parâmetro que descreve a temperatura de máxima permissividade dielétrica, analisando a curva da figura 24, é possível observar que a T_m , em comparação aos demais modelos, foi o que mais próximo se ajustou em relação aos dados experimentais. O parâmetro de máxima permissividade dielétrica para os modelos empíricos são encontrados próximos ao valor experimental. No entanto, para o modelo estatístico de Liu, o valor da máxima permissividade dielétrica ajusta melhor (tabela 5), quase coincidindo com o experimental.

Já para o parâmetro de largura da curva, os modelos de Liu e Kirillov se aproximaram mais do experimental em relação aos demais modelos. Os modelos de Clarke e Uchino não consideram explicitamente tal parâmetro e, portanto, não devem ser

considerados para a análise de tal informação. Já o parâmetro Δ do modelo de Santos ajustou muito próximo ao parâmetro θ de Liu. Interessante observar que, no caso do modelo de Kirillov, tem-se que o parâmetro δ descreve o grau de difusividade, uma vez que o expoente crítico, em seu modelo, é fixo. Somente a partir dos modelos de Clarke e Uchino o termo que descreve o grau de difusividade passou a ser o expoente crítico.

É interessante observar a evolução na descrição do fenômeno da TFD de cada modelo. Kirillov parte do cálculo da média dos micro-volumes que possuem regiões polares, sem considerar a interação entre elas, fazendo uma distribuição gaussiana em torno do intervalo em que ocorre a transição de fases. No caso de Clarke e Uchino, já consideram um expoente crítico, deixando de lado a descrição puramente gaussiana, considerando a heterogeneidade dos íons que compõem o sistema, formando dipolos permanentes e regiões polares, afetando o expoente. Já o modelo de Santos busca relacionar a largura da curva ao expoente crítico também, demonstrando que o intervalo de transição de fases está relacionado com o grau de difusividade do sistema, acrescentando assim a ideia de TFD incompleta, a qual considera a interação das NRP's ao longo da mudança de fase do material. Por outro lado, Liu parte de um modelo de dipolos livres, de forma que consegue considerar explicitamente um parâmetro que descreva as interações entre os dipolos e NRP's. Dessa forma, parte de uma nova distribuição, quando comparado com os modelos anteriores, que é a de Maxwell-Boltzmann, de forma que consegue atribuir peso à quantidade de dipolos que contribuem para a permissividade dielétrica, levando em conta a interação.

Analisando a tabela 5, vê-se que o modelo que melhor descreve a curva da permissividade dielétrica em função da temperatura para o material PLZT 8/70/30 é o modelo de Liu. Há de se ressaltar a quantidade de parâmetros de ajuste que utiliza, o que facilita na conformidade com a curva experimental. Interessante observar que nenhum dos modelos analisados permite obter uma informação microscópica do sistema PLZT. Não há parâmetros explícitos nos modelos que descreva, por exemplo, a polarização das NRP's. Outra observação interessante é quanto ao modelo de Liu que, como dito, possui uma melhor concordância com a curva experimental. No modelo, a quantidade de parâmetros necessários para ajuste é grande, o que leva a parâmetros não condizentes com a situação física real do sistema.

3.5. Nova abordagem: Modelo canônico

Nesta seção será analisado o modelo baseado em uma abordagem estatística utilizando o ensemble canônico. Inicialmente, será apresentado o modelo, em seguida analisadas as curvas teóricas, e depois será feita a análise do ajuste aos dados experimentais do sistema PLZT, como o modelo proposto.

3.5.1. Modelo canônico

Utilizando o ensemble canônico, é proposto neste trabalho uma nova abordagem para o fenômeno de TFD. A motivação para tal abordagem se deve ao fato que o ensemble canônico permite obter informações microscópicas do sistema, ao passo que os modelos, até aqui discutidos, não possuem parâmetros microscópicos [59]. Para isso, considere a representação de um modelo canônico, conforme apresentado na figura 19.

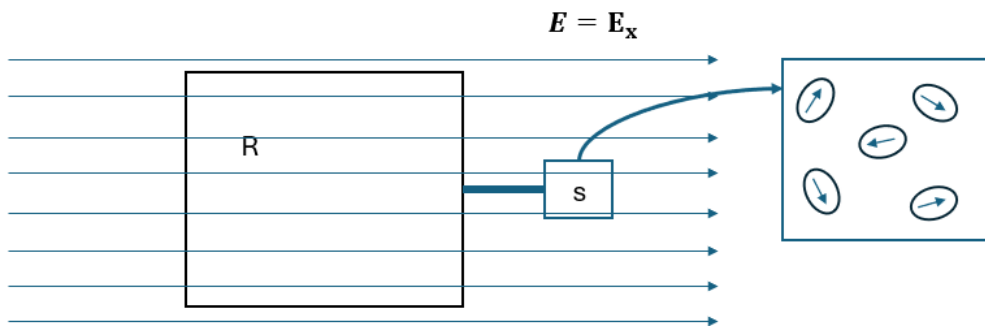


Figura 19: Representação do ensemble canônico para a descrição da TFD. Fonte: adaptado de Salinas [55].

Neste modelo, o sistema S, inicialmente na temperatura ambiente, estará em contato com um reservatório térmico (R), que será levado a uma temperatura T na presença de um campo elétrico $\vec{E} = \vec{E}_x$ com frequência de 1 kHz. O sistema completo (R+S) entrará em equilíbrio termodinâmico e, em seguida, será resfriado em um processo quase estático. Dessa forma, os dipolos serão agitados termicamente até atingir a frequência do campo elétrico externo, alinhando seu vetor de polarização na mesma direção de E_x . Fazendo uma analogia com o experimento, este modelo pode ser descrito de forma que o material é levado ao forno e aquecido até uma temperatura de algumas centenas de graus Celsius.

Em seguida, o forno é desligado e inicia-se o processo de resfriamento do material até atingir a temperatura ambiente novamente.

O ensemble canônico permite calcular a média dos vetores de polarização dos dipolos presentes no material que se alinham na direção do campo elétrico E_x . Dessa forma, se utiliza a seguinte relação para calcular a média da polarização:

$$\overline{P_x} = \frac{\int P_x \exp\left[-\frac{P_x E_x}{k_B T}\right] dx}{Z} \quad (37)$$

em que P_x é a componente x da polarização, E_x é o campo elétrico na direção x, k_B é a constante de Boltzmann e T representa a temperatura. O parâmetro Z na equação 37 é a função partição típica do ensemble canônico, e representa o total das possibilidades e graus de liberdade que o sistema possui. A função partição é dada por

$$Z = \int \exp\left[-\frac{P_x E_x}{k_B T}\right] dx \quad (38)$$

Considera-se inicialmente o vetor polarização dos dipolos que estão totalmente desalinhados, conforme ilustra a figura 20:

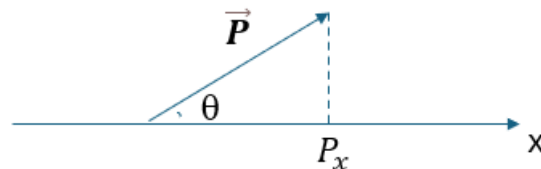


Figura 20: Representação da direção inicial dos vetores de polarização dos dipolos.

Apenas a componente x do vetor polarização irá contribuir para a permissividade.

Fonte: elaborado pelo autor.

Como o vetor \vec{P} pode assumir qualquer direção, a integral na equação 37 possuirá o intervalo de $\{0, 2\pi\}$, assim como a função partição. Tomando a componente de \vec{P} como sendo $P_x = |\vec{P}|\cos(\theta)$, e substituindo na equação 37, tem-se:

$$\bar{P}_x = \frac{\int_0^{2\pi} P \cos(\theta) e^{\frac{-PE \cos(\theta)}{k_B T}} d_x}{\int_0^{2\pi} e^{\frac{-PE \cos(\theta)}{k_B T}} d_x} \quad (39)$$

Considerando as funções de Bessel e sua recorrência, a solução da equação 39 terá a forma:

$$\bar{P}_x = \frac{PT \sum_{s=0}^{\infty} \frac{2s}{s! \Gamma(s+1)} \left(\frac{\theta}{2T}\right)^{(2s)}}{\theta \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s! \Gamma(s+1)} \left(\frac{\theta}{2T}\right)^{(2s)}} \quad (40)$$

O parâmetro θ é relacionado com o intervalo em que ocorre a transição de fases, sendo $\theta = PE/k_b$. O parâmetro P na equação 40 é um parâmetro microscópico que está relacionado com a média da polarização das NRP's e o termo $\Gamma(s+1)$ é a função Gama.

A partir da equação 40, agora é possível obter a permissividade dielétrica em função da temperatura. Para tanto, utiliza-se a seguinte relação:

$$\varepsilon = \frac{d\bar{P}_x}{dE}, \quad (41)$$

fazendo uma mudança de variável, tem-se:

$$\varepsilon = \frac{P}{k_B} \frac{d\bar{P}_x}{d\theta}. \quad (42)$$

Derivando a equação 42 em relação a θ , a solução terá a forma:

$$\varepsilon = \frac{P^2 T}{k_B} f(\theta) = \alpha T f(\theta) \quad (43)$$

Onde a função $f(\theta)$ é dada por:

$$f(\theta) = T \left(2 \frac{C}{B} - \frac{A}{B} \left(1 + 2 \frac{A}{B} \right) \right) \frac{1}{\theta^2} \quad (44)$$

e A, B e C são dados por:

$$A = \sum_{s=0}^{\infty} s b_s \theta^{(2s)}$$

$$B = \sum_{s=0}^{\infty} b_s \theta^{(2s)} \quad (45)$$

$$C = \sum_{s=0}^{\infty} s^2 b_s \theta^{(2s)}$$

de forma que o parâmetro b_s é :

$$b_s = \frac{1}{S!} \left(\frac{1}{2T} \right)^{(2s)}. \quad (46)$$

Tem-se portanto a permissividade dielétrica em função da temperatura utilizando a abordagem do ensemble canônico.

O modelo apresentado pela equação 43 depende explicitamente de um parâmetro microscópico. A média da polarização das NRP's é contabilizada pela parâmetro P, e a difusividade, ou seja, o quanto o pico se alarga, é dada pelo parâmetro θ , o qual está relacionado à largura da curva.

É importante notar que neste modelo proposto não foi considerado um termo de interação entre as nano-regiões polares, pois parte-se da premissa de que a interação destas com o campo elétrico externo é muito maior que a interação entre elas. Assim, se reduzem todas as diferentes regiões polares à média de uma única nano-região e a probabilidade do seu vetor polarização se alinhar com o campo elétrico externo, sendo esta uma aproximação de campo médio.

3.5.2. Modelo canônico: curva da polarização com temperatura

A figura 25 mostra a curva da polarização em função da temperatura, segundo a equação 40. Posteriormente, será mostrada a curva da polarização em função da temperatura para o sistema PLZT com frequência fixa de 1kHz.

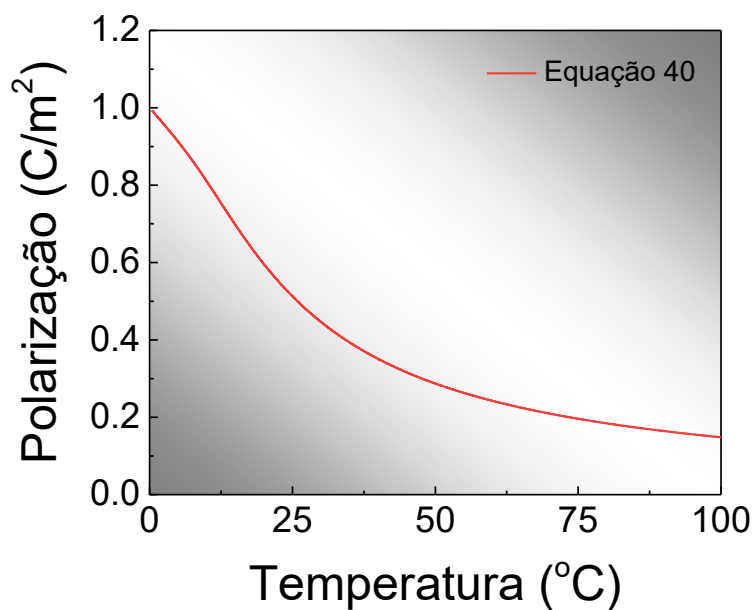


Figura 25: Curva teórica da polarização em função da temperatura obtida da equação 40. Fonte: elaborado pelo autor.

Para obter a curva, foram utilizados alguns valores para as constantes θ e P . Para o parâmetro $\theta = 30$ °C, enquanto para $P = 1$ C/m². O intuito da análise é observar o comportamento da equação 40, e ver se o comportamento é o esperado.

Conforme observado na figura 25, na medida em que a temperatura é aumentada, tem-se que a polarização do material vai diminuindo. Esperava-se que para uma dada temperatura crítica (T_C) a polarização se anulasse, como acontece para transições de primeira (ou segunda) ordem para materiais ferroelétricos, como mostrado na fenomenologia de Landau (figura 7 e 10). No entanto, apesar de não ter sido utilizado nenhum dado experimental para a curva, ela descreve o comportamento de um típico

ferroelétrico relaxor [18, 54]. Observa-se que a polarização será nula apenas no infinito. Este comportamento indica que, em sistemas relaxores, mesmo acima da temperatura de máxima permissividade, ainda possuem regiões polarizadas. Isso pode indicar que a abordagem canônica para o problema pode descrever bem sistemas relaxores, carregando implicitamente a informação de NRP's.

3.5.3. Modelo canônico: permissividade dielétrica com temperatura

A figura 26 mostra a curva teórica da permissividade dielétrica pela temperatura, obtida do modelo proposto.

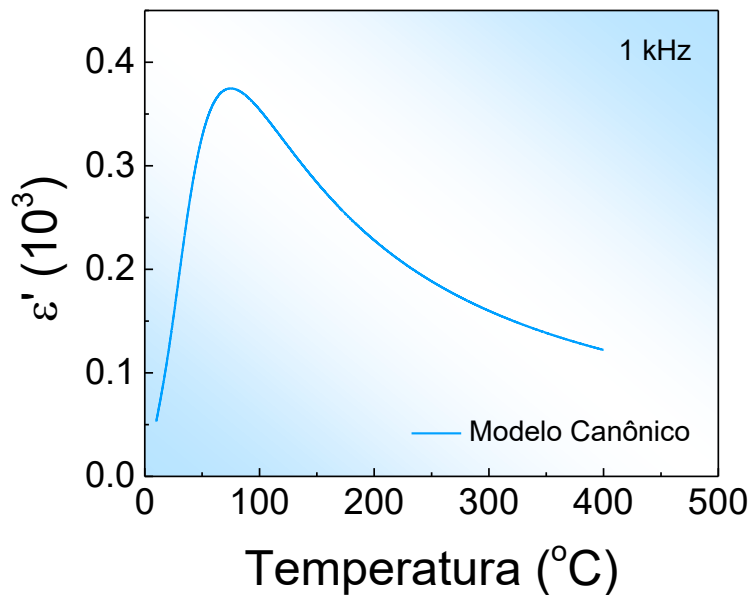


Figura 26: Curva teórica da permissividade dielétrica em função da temperatura para o modelo canônico. Fonte: elaborado pelo autor.

Os parâmetros utilizados para obter a curva teórica, a partir da equação 43, da figura 26, foram: $\theta = 100^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 10^5 \frac{(\text{C/m})^{2^{\circ}\text{C}}}{\text{J}}$. Ao analisar a curva teórica observa-se que a largura da curva se estende por um intervalo de temperatura grande, típico de uma transição de fases difusa. Este resultado indica uma boa opção para analisar o sistema relaxor com TFD. Interessante observar que o modelo necessita apenas de dois parâmetros para realizar o ajuste. Sendo que o parâmetro $\alpha = P^2/k_b$ (equação 43),

permite obter a informação de média da polarização das NRP's, sendo esta uma informação microscópica do modelo.

3.5.4. Modelo canônico: Ajuste do sistema PLZT 8/70/30

A figura 27 mostra a dependência da permissividade dielétrica com a temperatura, obtida do modelo proposto, comparada com a curva experimental do sistema PLZT. O ajuste permite obter os seguintes parâmetros: $\theta = 100,38 \text{ }^\circ\text{C}$, de forma que a constante $\alpha = 4776253,5 \frac{(\text{C m})^{2^\circ\text{C}}}{\text{J}}$, sendo que a polarização média das NRP's é dada por $P = 8,06 \text{ C/m}^2$.

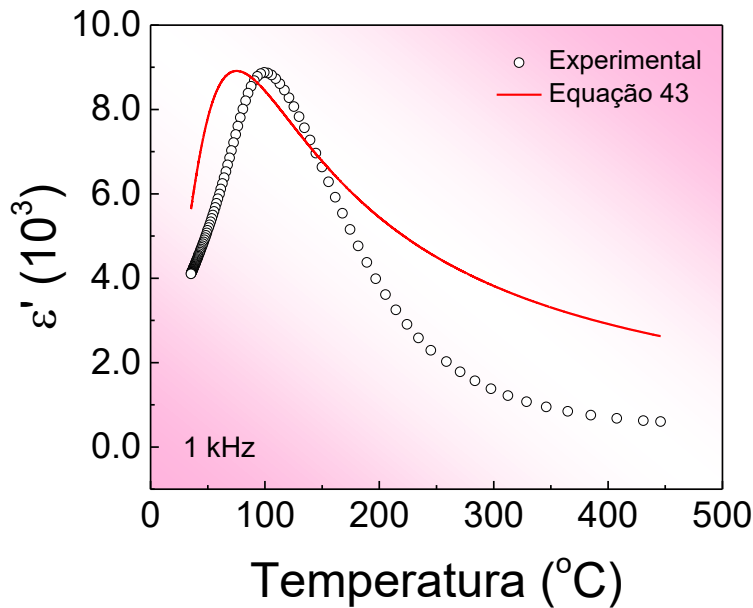


Figura 27: Curva ajustada da equação 43 para o sistema PLZT. Fonte: elaborado pelo autor.

Observa-se que o valor de θ foi próximo ao valor da T_m reportado na tabela 3. No entanto, ao analisar a figura 27, percebe-se que a temperatura do pico da curva de ajuste não coincide com a T_m da curva experimental. Isso se deve ao fato de θ , do modelo canônico, não ser relacionada à T_m , mas sim à largura da curva. Como o fenômeno TFD está relacionado à largura do pico, e considerando $\theta = PE/k_b$, o resultado obtido leva a entender, a partir do modelo canônico, que a polarização média das NRP pelo campo pode

afetar a largura da curva, ficando evidente que a intensidade de E afeta a TFD, guardando alguma relação com campo de saturação.

Uma vez que o parâmetro θ está relacionado com a largura total da curva, e considerando a meia largura à meia altura experimental $\delta = 46,7^\circ C$, percebe-se a concordância do ajuste com o experimento. Pode-se atribuir este melhor ajuste ao fato de θ canônico estar relacionado ao parâmetro microscópico P e à intensidade de campo elétrico E. Enquanto os demais modelos não atribuem a largura da curva a um parâmetro microscópico, como no caso do modelo de Liu. A largura da curva de Liu está relacionada ao parâmetro de grau de difusividade da TFD, não sendo este um parâmetro microscópico.

Nota-se que apesar do modelo não possuir um parâmetro de máxima permissividade dielétrica, ao analisar a curva de ajuste (figura 27) o ponto de máxima permissividade está relativamente próximo ao experimental. Pode-se atribuir isso ao parâmetro microscópico que contabiliza a média da polarização das NRPs que contribuem para a permissividade dielétrica.

O fato da curva teórica não ter ajustado bem com a experimental (figura 27), pode ser explicado por não ter sido considerado as interações entre as diferentes NRP's na abordagem do problema. Tendo considerado a média das NRP's, dado pelo parâmetro P, perde-se a informação da interação entre as ilhas polares de diferentes energias, o que pode acabar afetando no ajuste da curva com os dados experimentais. Outro ponto que pode ter contribuído para a falha na exatidão do ajuste no modelo proposto, pode estar relacionado à falta de um parâmetro que descreva a temperatura de máxima permissividade dielétrica da curva. Em relação aos demais modelos, é interessante observar que não há uma abordagem de fenômenos críticos, não havendo a necessidade um expoente crítico. O grau de difusividade obtido pelos demais modelos, pode ser substituído pelo parâmetro P do modelo canônico. O expoente crítico busca relacionar a difusividade da transição de fases à existência de NRP's no interior do material [17–19]. Já o modelo canônico proposto permite calcular diretamente a média da polarização destas mesmas NRP's, o que pode ajudar na compreensão microscópica da TFD. Outrossim, este modelo nos fornece um parâmetro microscópico, não sendo encontrado nos demais modelos.

Cabe ressaltar que o modelo canônico aqui proposto não foi ainda reportado na literatura, sendo esta a primeira abordagem nessa temática na área de sistemas fortemente

correlacionados, e ainda se encontra em maiores análises para extrapolar sua validade e buscar uma melhor concordância com a curva experimental ao considerar as interações entre as NRP's. Pode-se realizar também análises da permissividade dielétrica em relação ao campo elétrico, utilizando a equação 43. Fazer, por exemplo, uma possível relação entre o parâmetro P com a temperatura, observando o comportamento da média da polarização das NRP's, buscando informações sobre a dinâmica dos nano-domínios [21, 55]. Neste trabalho foi obtido apenas o primeiro ajuste, sendo este feito para o sistema PLZT e, portanto, carece ainda de ajustes para testes em outros sistemas.

4. Conclusões

- Os resultados experimentais da medida dielétrica do sistema PLZT 8/70/30, em 1 kHz, foram ajustados para os diferentes modelos que buscam descrever transição de fase difusa em sistemas ferroelétricos.
- Todos os parâmetros dos ajustes foram obtidos e analisados. Notou-se certa semelhança entre os modelos de Clarke, Uchino e Santos, sendo que os modelos de Clarke e Uchino diferem apenas pelo inverso da constante C. Conseguiu-se observar o limite de intervalo de validade do expoente crítico nos diferentes modelos, evidenciando o caráter de transição de fase completamente difusa do modelo de Kirillov, indicando que para o sistema PLZT, a TFD é incompleta.
- No que tange o modelo estatístico de Liu, observou-se que este é o modelo que melhor ajusta com a curva experimental. Enfatiza-se que a concordância com o resultado experimental se deve ao fato de um número grande de parâmetros necessários para o ajuste. O expoente crítico está dentro do intervalo de validade determinado pela literatura, apesar de ser muito próximo de uma transição de fases completamente difusa. A largura da curva está relativamente próxima do valor experimental, acentuando assim sua validade. Portanto, em relação aos demais modelos, o modelo de Liu é o que melhor ajusta a curva da permissividade dielétrica em função da temperatura para análise do sistema PLZT.
- Foi proposta uma nova abordagem para a descrição da curva da permissividade dielétrica em função da temperatura, não reportada ainda na literatura. Este modelo tem como objetivo obter um parâmetro microscópico do sistema que descreve o

fenômeno TFD. Obteve-se então o parâmetro $P = 8,06 \text{ C/m}^2$. Foi obtido o parâmetro que descreve largura da curva, sendo essa próxima a meia largura à meia altura do pico experimental. O modelo difere dos demais existentes na literatura, sendo este o primeiro a propor uma abordagem canônica e ter êxito em obter o parâmetro microscópico relativo às NRP's. O modelo está sendo investigado e aprimorado para considerar um termo de potencial de interação entre as diferentes NRP's, trazendo assim uma melhor compreensão da dinâmica entre as NRP's existentes no material. Além de ser aplicado em diferentes sistemas, o que será abordado em trabalhos futuros.

5. Referências bibliográficas

1. Y. Xu, *Ferroelectric Materials and their Applications*, Elsevier Science Publisher, The Netherlands (1991).
2. Uchino, Kenji, *Ferroelectric Devices (Materials Engineering)*. CRC Press; 1 edition (January 3, 2000)
3. Valasek J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. *Phys. Rev.* 1921 Apr; 17 (4): 475-481. doi: 10.1103/PhysRev.17.475.
4. Acosta M, Novak N, Rojas V, Patel S, Vaish R, et al. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. *Appl. Phys. Rev.* 2017 Dec; 4(4): 041305. doi: 10.1063/1.4990046.
5. Demirors AF, Imhof A. BaTiO₃, SrTiO₃, CaTiO₃, and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ particles: A general approach for monodisperse colloidal perovskites. *Chem. Mater.* 2009 May; 21(13): 3002-3007. doi: 10.1021/cm900693r.
6. Hasan Z, Rahman MA, Das K, Rouf HK. Influence of Ca doping in structural, electronic, optical and mechanical properties of Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ perovskite from first-principles investigation. *Sci Rep.* 2023 Jun; 13(1): 10487. doi: 10.1038/s41598-023-36719-8.

7. Huang C-C, Cann DP. Phase transitions and dielectric properties in Bi (Zn_{1/2}Ti_{1/2}) O₃- BaTiO₃ perovskite solid solutions. *J. Appl. Phys.* Jul 2008; 104(2):024117. doi:10.1063/1.2960469
8. Kallaev SN, Omarov ZM, Mitarov RG, Bilalov AR, Bormanis K, Sadykov SA. Thermophysical properties of PLZT ferroelectric ceramics with a nanopolar structure. *J. Exp. Theor. Phys.* Nov 2010; 111:421–426. doi:10.1134/S1063776110090116.
9. Dutta S, Choudhary R. Effect of trivalent iron substitution on structure and properties of PLZT ceramics. *Appl. Phys. A.* Sept 2008; 90(2): 323–328. doi:10.1007/s00339-007-4276-2.
10. Silva AC. Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PLZT–análise composicional e mecanismos de vacâncias. Dissertação [Mestrado em Ciência dos Materiais] – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. 2013; 109-f.
11. Gonzalo JA. Effective Field Approach to Phase Transitions and Some Applications to Ferroelectrics. Second edition. World Scientific Lectures Notes in Physics. 2nd ed. Aug 2006; vol.76.
12. Lente MH, Zanin AL, Andreeta ERM, Santos IA, Garcia, D, Eiras JA. Investigation of dielectric anomalies at cryogenic temperatures in (1-x)[Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-xPbTiO₃ system. *Appl. Phys. Lett.* Aug 2004; 85(6): 982-984. doi: 10.1063/1.1771807.
13. Topolov VY, Bowen CR. Electromechanical Properties in Composites Based on Ferroelectrics. Springer London, 1st ed. 2009; 11-41. doi: 10.1007/978-1-84882-000-5.
14. Smolensky G. Ferroelectrics with diffuse phase transition. *Ferroelectrics.* 1984; 53(1):129-135. doi: 10.1080/00150198408245041
15. Pytel K, Suchanicz J, Livinsh M, Sternberg A. Dielectric properties of PLZT-x/65/35 (2≤x≤13) under mechanical stress, electric field and temperature loading. *Condens. Matter Phys.* 2013; 16(3):31706. doi: 10.5488/CMP.16.31706.

16. Shcheglova AI, Kislova IL, Ilina TS. Dielectric and Piezoelectric Properties of PLZT $x/40/60$ ($x= 5; 12$) Ceramics. *Russ Microelectron.* Jan 2021; 50: 673–678. doi: 10.1134/S1063739721080114.
17. Kirillov VV, Isupov VA. Relaxation polarization of PbMg $1/3$ Nb $2/3$ O 3 (PMN) -A ferroelectric with a diffused phase transition. *Ferroelectrics.* 1973; 5(1):3–9. doi: 10.1080/00150197308235773.
18. Clarke R, Burfoot JC. The diffuse phase transition in potassium strontium niobate. *Ferroelectrics.* 1974; 8(1): 505–506. doi:10.1080/00150197408234141.
19. Uchino K, Nomura S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics.* 1982; 44(1): 55–61. doi: 10.1080/00150198208260644.
20. Santos IA, Eiras JA. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. *J. Physics.: Condens. Matter.* 2001; 13(50): 11733. doi:10.1088/0953-8984/13/50/333.
21. Bokov AA, Ye ZG. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *J Mater Sci.* 2006; 41: 31–52. doi:10.1007/s10853-005-5915-7.
22. Liu J, Li F, Zeng Y, Jiang Z, Liu L, Wang D, et al. Insights into the dielectric response of ferroelectric relaxors from statistical modeling. *Phys. Rev. B.* 2017; 96(5):054115. doi:10.1103/PhysRevB.96.054115.
23. Burns G. Crystalline ferroelectrics with a glassy polarization phase. *Phase Transit.* 1985; 5(4): 261–275. doi: 10.1080/01411598508219883.
24. Zhang D, Wu H, Bowen CR, Yang Y. Recent Advances in Pyroelectric Materials and Applications. *Small.* Dec 2021; 17(51):e2103960. doi: 10.1002/sml.202103960.
25. He H, Lu X, Hanc E, Chen C, Zhang H, Lu L. (). Advances in Lead-free Pyroelectric Materials: A Comprehensive Review. *J. Mater. Chem. C.* 2020; 8: 1494-1516. doi:10.1039/c9tc05222d.
26. Hossain A, Rashid MH. Pyroelectric detectors and their applications. *IEEE T IND APPL Journal.* Sept.-Oct. 1991; 27(5):824-829. doi: 10.1109/28.90335.

27. Anton SR, Sodano HA. A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006). *Smart Mater Struct.* May 2007; 16(3): R1-R21. doi:10.1088/0964-1726/16/3/R01.
28. Sodano HA, Inman DJ, Park G. A review of power harvesting from vibration using piezoelectric materials. *Shock Vib. DIGEST.* May 2004; 36(3): 197-206. doi:10.1177/0583102404043275.
29. Safari A, Pandas RK, Janas VF. Ferroelectric ceramic: processing, Properties and application Department of Ceramic Science and Engineering, Rutgers University, Piscataway,NJ, 1995.
30. Safari A, Pandas RK, Janas VF. Ferroelectricity: materials, characteristics and application. *Key Eng. Mater.* 1996; 122-1:35-69. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.122-124.35.
31. Rashkovich LN. KDP-family single crystals (1st ed.). *CRC Press.* [ebook] Boca Raton, Dec 2021. doi: 10.1201/9781003062844.
32. Smolensky GA, Isupov VA. *Sov. Phys. Tech. Phys.* Russia, 1954; 24, 1375.
33. Kumar M, Garg A, Kumar R, Bhatnagar MC. Structural, dielectric and ferroelectric study of Ba_{0.9}Sr_{0.1}Zr_xTi_{1-x}O₃ ceramics prepared by the sol–gel method. *Phys. Rev. B Condens.* Jan 2008; 403(10): 1819-1823. doi: 10.1016/j.physb.2007.10.144.
34. Tidrow SC. Linking Curie constant and phase transition temperature with fundamental ion properties. *Integr. Ferroelectr.* 2016; 174(1): 15–25. doi: 10.1080/10584587.2016.1189764.
35. Bhalla A, Guo R, Roy R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Mat Res Innovat.* Nov 2000; 4:3–26. doi:10.1007/s100190000062.
36. Athayde DD, Souza DF, Silva AMA, Vaconcelos D, Nunes EHM, Costa JCD, et al. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. *Ceram. Intl.* 2016; 42: 6555-6571. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.01.130.

37. Resta R, Vanderbilt D. Theory of Polarization: A Modern Approach. In: Physics of Ferroelectrics. *Top. Appl. Phys.* Springer, Berlin, Heidelberg, 2007; 105:31-68. doi: 10.1007/978-3-540-34591-6_2.
38. Cohen RE. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*. Jul 1992; 358: 136-138. doi: 10.1038/358136a0.
39. Glinchuk MD, Kirichenko EV, Stephanovich VA, Zaulychny BY. Nature of ferroelectricity in nonperovskite semiconductors like ZnO: Li. *J. Appl. Phys.* May 2009; 105(10):104101. doi: 10.1063/1.3126507.
40. Silva AC. Influência do excesso de chumbo na estabilidade da fase ferroelétrica em cerâmicas e filmes finos. Tese [doutorado em Física da Matéria Condensada] – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. 2017.
41. Cheong SW, Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Mater.* Jan 2007; 6:13–20. doi:10.1038/nmat1804.
42. Ahn CW, Hong CH, Choi BY, Kim HP, Han HS, Hwang Y, et al. A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors. *J Korean Phys Soc.* 2016; 68:1481-1494. doi: 10.3938/jkps.68.1481.
43. Samara GA. The relaxational properties of compositionally disordered ABO₃ perovskites. *J. Phys.: Condens. Matter.* Bristol, 2003; 15(9):367-411. doi: 10.1088/0953-8984/15/9/202.
44. Guerra, JS. Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos. Tese [doutorado] – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2004.
45. Stanley HE. Phase transitions and critical phenomena. Vol. 7. *CRC Press*, Oxford, 1971.
46. Goldenfeld N. Lectures on phase transitions and the renormalization group. *CRC Press*, Oxford 2018.
47. Zadorosny R, Presotto A, Duarte ECS, Sardella E. Fenomenologia da Supercondutividade e Supercondutores Mesoscópicos Phenomenology of the superconductivity and mesoscopic superconductors. *arXiv: physics.hist-ph.* 2015. doi: 10.48550/arXiv.1505.01150.

48. Devonshire AF. Theory of ferroelectrics. *Adv. Phys.* 1954; 3(10):85–130. doi: 10.1080/00018735400101173.
49. Lines ME, Glass AM. Principles and applications on ferroelectric and related materials. Clarendon Press. 1977, Oxford.
50. Paruch P, Giamarchi T, Triscone JM, in *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*, editado por Rabe KM, Ahn CH, Triscone JM, Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2007; 105.
51. Devonshire AF. XCVI. Theory of barium titanate: Part I. *Lond.Edinb.Dubl.Phil.Mag.* 1949; 40: 1040-1063.
52. Devonshire AF. CIX. Theory of barium titanate—Part II. *The Devonshire AF. XCVI. Theory of barium titanate: Part I. Lond.Edinb.Dubl.Phil.Mag.* 1951; 42:1065-1079.
53. Smolensky G. Ferroelectrics with diffuse phase transition. *Ferroelectrics.* 1984; 53(1):129-135. doi:10.1080/00150198408245041.
54. Bokov AA. Recent advances in diffuse ferroelectric phase transitions. *Ferroelectrics.* 1992; 131(1):49-55. doi: 10.1080/00150199208223391.
55. Bokov AA, Rayevsky IP. Compositional ordering in ferroelectrics with diffuse phase transition. *Ferroelectrics.* Feb 1989; 90(1): 125-133. doi: 10.1080/00150198908211280.
56. Cross LE. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics.* 1987; 76(1): 241-267. doi: 10.1080/00150198708016945.
57. Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic **distances** in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976; A32: 751-767. **Doi: 10.1107/S0567739476001551**
58. Salinas SRA. *Introdução à física estatística*. Edusp, 1999.
59. Bokov A, Ye ZG. Phenomenological Description of Dielectric Permittivity Peak in Relaxor Ferroelectrics. *Solid State Commun.* 2000; 116:105-108. doi:10.1016/S0038-1098(00)00295-7.

60. Isupov VA. Some problems of diffuse ferroelectric phase transitions. *Ferroelectrics*. 1989; 90(1): 113–118. doi:10.1080/00150198908211278.
61. Levy M.R. *Crystal structure and defect property predictions in ceramic materials*. University of London, London, 2005.
62. Jullian C. Investigations of polarization switching over broad time and field domains in various ferroelectrics. Compiègne: University of Technology of Compiègne, 2003.