Universidade de São Paulo

Instituto de Física

SBI-IFUSP

305M810T3374

Método da Análise Espectral para a
determinação da polarização dielétrica
espontânea, aplicado a cristais líquidos
ferroelétricos.

Odair Gimenes Martins

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Banca examinadora:

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (USP),

Prof. Dr. Alberto Passos Guimaraes Filho (CBPF),

Prof. Dr. José Alberto Giacometti (IFSC/USP),

Prof. Dr. Mário José de Oliveira (USP),

Prof. Dr. Oscar Nassif de Mesquita (UFMG).

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em Ciências.

São Paulo, 2000

UFSCN 25/09

Armando Corbani Feijaz
Membro da Comissão de Pós Graduação

5307429

M386m

D

2000

Ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Martins, Odair Gimenes

Método da Análise Espectral para a Determinação da
Polarização Dielétrica Espontânea, Aplicado a Cristais
Líquidos Ferroelétricos. São Paulo, 2000.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física Experimental

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins F. Neto
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Cristais Líquidos;
2. Transição de Fase, 3. Ferroelétrico.

USP/IF/SBI-045/2000

Resumo

Um novo método de medida (*SAM — Spectral Analysis Method*) mostra que, devido a um erro sistemático tradicionalmente desprezado, os valores medidos de polarização espontânea do cristal líquido ZLI-3654 (Merck) não seguem o que é previsto pela teoria de Landau das transições contínuas. Porém, a variação da susceptibilidade elétrica relativa com a temperatura — proporcional à $(T - T_c)^{-1}$, onde T_c é a temperatura onde ocorre o máximo da susceptibilidade — está de acordo com o modelo de Landau.

A resposta em frequência da constante dielétrica mostra que, a fim de minimizar a corrente iônica, as medidas de polarização elétrica devem ser realizadas em frequências acima de 20 Hz. Por sua vez, os valores dos ângulos de fase dos harmônicos da polarização, obtidos pelo novo método, indicam que a intensidade do campo elétrico aplicado deve ser inferior a $1,1 \times 10^6$ V_{rms}/m (em 23Hz) para que não ocorram instabilidades eletrohidrodinâmicas.

Finalmente, o ajuste das amplitudes dos harmônicos da polarização elétrica obtidos pelo SAM aos parâmetros da equação de Landau-Khalatnikov mostra um bom acordo dos valores medidos com o modelo, em contraste com os valores de polarização espontânea. A solução da equação de equilíbrio, levando em consideração os parâmetros ajustados, mostra como seriam os valores da polarização espontânea sem os erros sistemáticos.

Abstract

A new proposed measurement method (SAM — Spectral Analysis Method) shows that, due a traditionally neglected systematic error, the values of the measured spontaneous polarization of the ferroelectric liquid crystal ZLI-3654 (Merck) doesn't follow what is predicted by the Landau theory of continuous transition. In contrast, the decay of the relative electric susceptibility with the temperature (T) — proportional to $(T - T_c)^{-1}$, where T_c is at the maximum of the susceptibility — is in good agreement with the Landau model.

The frequency response of the dielectric constant shows that the measurements of the electric polarization of the sample must be done at frequencies higher than 20Hz to avoid the actions of the ionic currents. The phase values of the electric polarization harmonics obtained by the SAM indicates that the electric field must be lower than $1,1 \times 10^6 V_{rms}/m$ (at 23Hz) to avoid electrohydrodynamic instabilities.

Finally, the fitting of the amplitudes of the electric polarization harmonics obtained by the SAM to the parameters of the Landau-Khalatnikov equation shows a good agreement with the model, in contrast with the spontaneous polarization measurements. The solution of the Landau model, considering the fitted parameters, predicts how should be the spontaneous polarization values without the systematic errors.

Conteúdo

1	Introdução	5
1.1	Ação dos íons em medidas da polarização elétrica	6
1.2	Ação do campo em medidas da polarização elétrica	8
2	Cristais líquidos ferroelétricos	16
2.1	Ferroeletricidade em cristais líquidos	16
2.2	Modelo termodinâmico da fase SmC*	20
2.3	Susceptibilidade dielétrica	23
3	Método de medida da densidade de polarização elétrica	26
3.1	O método da análise espectral (<i>Spectral Analysis Method</i> – SAM)	26
3.2	Medida da polarização elétrica e o modelo de Landau	30
4	Arranjo Experimental	44
4.1	Amostra e porta-amostra	44
4.2	Controle e medida da temperatura	46
4.3	Arranjo elétrico	50
5	Resultados	55
5.1	Temperatura de transição	55
5.2	Polarização elétrica	57
5.2.1	Novo método de medida da polarização elétrica — SAM	57
5.2.2	Polarização elétrica e o modelo de Landau	69

6 Conclusões	79
6.1 Ação dos íons em medidas da polarização elétrica	79
6.2 Ação do campo em medidas da polarização elétrica	81
6.3 Novos problemas	82
Apêndice	85
A Programas	85
A.1 Cálculo da polarização	85
A.2 Ajuste ao modelo termodinâmico	85
A.3 Ajuste — campo elétrico fixo	88
A.4 Solução da equação de Landau-Khalatnikov	90
A.5 Cálculo do campo coercivo	91
B Artigos publicados	92
B.1 <i>Spectral analysis: A new method to measure the spontaneous polarization of ferroelectric liquid crystals</i>	92

Capítulo 1

Introdução

Os cristais líquidos ferroelétricos apresentam, em comum com os ferroelétricos cristalinos convencionais, o mesmo tipo de variação da polarização elétrica e da permissividade com a temperatura[4], o efeito piroelétrico[5], e do efeito piezoelétrico[6], que recebeu o nome de efeito eletroclínico devido à natureza líquida que não permite a aplicação de uma tensão mecânica constante[6].

A polarização elétrica espontânea é a grandeza característica dos materiais ferroelétricos. Desde o aparecimento do primeiro cristal líquido ferroelétrico[1] até hoje ainda não foi sintetizado um cristal líquido verdadeiramente ferroelétrico, embora estudos teóricos[2, 3] indiquem tal possibilidade. Os cristais líquidos atuais apresentam ferroeletricidade não devido à interação dipolo-dipolo, mas como efeito secundário do ordenamento molecular. Neste caso o parâmetro de ordem é alguma grandeza que descreve a orientação da molécula, enquanto a polarização elétrica é considerada um parâmetro de ordem secundário.

O estudo das transições das fases ferroelétricas necessitam que os valores obtidos de polarização espontânea estejam livres de artefatos e correspondam à grandeza física presente nas equações dos vários modelos existentes. As técnicas de medida da polarização espontânea mais utilizadas, porém,

necessitam da aplicação de um campo elétrico para alinhar os domínios ferroelétricos. A presença do campo elétrico coloca dois problemas na medida: um é a corrente iônica, outro é a polarização induzida.

1.1 Ação dos íons em medidas da polarização elétrica

A polarização elétrica espontânea dos cristais líquidos ferroelétricos pode ser medida com as seguintes técnicas:

1. Medida da voltagem gerada pelo efeito piezoelétrico (eletroclínico) quando a amostra é submetida à uma tensão de cisalhamento alternada[17].
2. Análise da luz espalhada por um filme suspenso[18, 19].
3. Integração do coeficiente piroelétrico obtido pelo aquecimento (0,02-0,05 °C) da amostra com pulsos de luz de laser[20].
4. Integração da corrente elétrica pela amostra. A corrente de polarização (dP/dt) é observada ou pela figura de histerese[21, 22] ou pelo pulso de corrente com a amostra submetida a uma onda quadrada[23] ou triangular[24]. Recentemente foi desenvolvida uma técnica na qual a corrente pela amostra é mantida constante e a figura de histerese é calculada a partir diferença de potencial aplicada na amostra[25, 26].

Os métodos da histerese [21, 22] e da onda triangular[24] são os mais utilizados atualmente, embora apresentem as seguintes deficiências:

1. O campo elétrico utilizado deve ser forte o suficiente para desenrolar completamente a estrutura helicoidal do cristal líquido ferroelétrico. O valor medido não inclui a contribuição flexo-elétrica.
2. Uma não-linearidade, aliada a um atraso (viscosidade), pode gerar uma figura de histerese ou um falso pulso de polarização. Todo material ferroelétrico deve apresentar uma figura de histerese da polarização em

função do campo aplicado, mas nem toda figura de histerese indica a existência de ferroeletricidade. A fase nernática do p-azoxianizol foi prematuramente[27] considerada ferroelétrica (30nC/cm^2) por apresentar figura de histerese e pulso de corrente gerados pelos íons presentes[28].

3. O campo elétrico aplicado produz uma polarização adicional responsável pelo erro sistemático citado anteriormente. Os valores do expoente crítico do parâmetro de ordem β medidos[4, 29, 30, 31] — menores do que 0,5 — ficaram comprometidos.

Mesmo com todas as deficiências apontadas acima, distante ($>1^\circ\text{C}$) da temperatura de transição a polarização induzida pode ser desprezada e os métodos da histerese e pulso de corrente são de primeira escolha na verificação da polarização elétrica espontânea; a ferroeletricidade das novas classes[32, 33] de cristais líquido ferroelétricos foi estabelecida ou pelo método da histerese ou pelo método da onda triangular. A figura de histerese também é útil para ilustrar o comportamento triestável e tetraestável dos cristais líquidos antiferroelétricos[34].

A corrente iônica é a principal responsável pelo aparecimento de figura de histerese e pulso de corrente que enganam o pesquisador quanto à existência de ferroeletricidade em um cristal líquido. Os líquidos com baixa condutividade apresentam três regimes de condução em função do campo elétrico aplicado[35]:

1. A corrente ôhmica domina quando o campo elétrico é baixo. A corrente elétrica é proporcional ao campo aplicado. A concentração de íons permanece inalterada pela aplicação do baixo campo. A queda de potencial nos eletrodos é desprezável. A intensidade do campo elétrico é insuficiente para alinhar todos os domínios ferroelétricos.
2. Em campos mais altos a corrente iônica satura e fica praticamente constante com o campo. O campo elétrico aplicado é suficiente para alinhar os domínios ferroelétricos.

3. Em campos muito mais altos ($>1 \text{ V}/\mu\text{m}$) a corrente varia rapidamente com o campo aplicado. Os íons são injetados pelos eletrodos e a sua densidade cresce. A presença de instabilidades hidrodinâmicas modifica a textura da amostra. A injeção de íons pode criar impurezas capazes de induzir a ruptura dielétrica da amostra.

A medida da polarização espontânea é realizada no segundo regime de condução descrito acima, que não deve ser ultrapassado para não ocorrer a degradação das características da amostra. Neste trabalho mostraremos que os harmônicos da polarização total, fornecidos por um novo método de medida da polarização espontânea (SAM — *Spectral Analysis Method*), podem ser utilizados para verificar se o campo aplicado está levando ao terceiro regime de condução. O novo procedimento experimental apresentado poderá ser útil no teste de modelos da instabilidade eletrohidrodinâmica em cristais líquidos ferroelétricos, principalmente na verificação experimental de modelos de convecção em fluidos anisotrópicos[36].

1.2 Ação do campo em medidas da polarização elétrica

O comportamento da fase esmética ferroelétrica dos cristais líquidos formados de moléculas calamíticas — com simetria cilíndrica — até hoje é adequadamente descrito pela teoria fenomenológica de Landau[7], estendida com um termo de sexta ordem no ângulo de inclinação da molécula[8] e pelo acoplamento biquadrático entre a inclinação da molécula e a polarização elétrica[9, 10]. Teoricamente, porém, a transição para a fase não-ferroelétrica pertenceria a classe de universalidade do modelo XY tridimensional[12], cujo caráter estaria presente em um intervalo de temperatura extremamente estreito, segundo o critério de Ginsburg[11, 13], a ponto de não ser observado experimentalmente. Ultimamente, porém, medidas de calorimetria de alta resolução indicam comportamentos Gaussiano[14] e XY[15], atribuídos ao alargamento da região crítica em alguns compostos[16].

As limitações na medida da polarização elétrica espontânea dificultam não apenas o estabelecimento da natureza da transição — XY tridimensional, Gaussiano e campo médio — mas também a precisa relação entre a inclinação da molécula e a polarização. A ferroeletricidade nos cristais líquidos ($< 500\text{nC/cm}^2$) é mais débil do que nos sólidos cristalinos. Em princípio é possível refinar os vários métodos existentes até as medidas atingirem uma resolução da ordem de centésimos de nC/cm^2 e uma boa precisão ($< 5\%$). Os valores medidos, porém, podem variar consideravelmente ($> 100\%$) com a geometria do porta-amostra e com a presença de impurezas e, em geral, a dispersão dos valores medidos, em torno de uma média tomada em uma série de amostras do mesmo material, é maior do que a precisão do método utilizado. Além da dificuldade na produção de amostras que forneçam valores reprodutíveis de seus parâmetros, dentro da possibilidade oferecida pelos equipamentos atuais, a limitação principal dos métodos mais utilizados na medida da polarização espontânea é o erro sistemático introduzido pelo campo elétrico necessário ao alinhamento dos domínios ferroelétricos. Embora desde a década de trinta[21] até hoje os materiais ferroelétricos tenham sido exaustivamente estudados, o erro sistemático introduzido pelo campo elétrico na medida da polarização espontânea apenas recentemente[37, 38] recebeu atenção.

O erro sistemático na região distante da temperatura de transição é desprezável face ao objetivo de caracterizar o material para o seu uso tecnológico. Mas o interesse na determinação do expoente crítico β ($P \sim (T - T_c)^\beta$ onde P é a polarização e T_c é a temperatura de transição) coloca o pesquisador diante do fato de que o estudo da natureza crítica da variação da polarização espontânea com a temperatura exige a determinação do erro sistemático introduzido pelo campo elétrico alternado aplicado. Essa tarefa, em nosso conhecimento, ainda não foi realizada de forma satisfatória até hoje. O estudo que apresentamos pretende ajudar a preencher esse vazio e também ser útil em uma futura revisão de conclusões — intensidade do efeito quadrupo-

lar na polarização[9], extensão da região onde o termo de sexta ordem[8] é relevante e a razão polarização/inclinação[8] — possivelmente assentadas em medidas comprometidas pelo entendimento precário das limitações existentes nos valores medidos.

Os valores de polarização elétrica medidos com os métodos da onda triangular e da histerese decrescem mais rapidamente com a temperatura do que a teoria de campo médio prevê[37]. O aparente desacordo foi explicado[38], no caso de método da onda triangular, como resultado do cancelamento da componente linear no processo de compensação da corrente de base. Tal explicação não dá ênfase ao fato de que os métodos de medida pretendem determinar o parâmetro de ordem a campo nulo, que é a polarização espontânea, e não esclarecem com pormenores a diferença entre o valor de equilíbrio a campo alternado no tempo e o valor espontâneo.

Até hoje considera-se a linearidade da polarização induzida (P_i) com o campo, e esta hipótese está bem colocada no trabalho de Diamant e colaboradores[22], que é a referência de refinamento de um clássico: o método de histerese de Sawyer-Tower[21]. O resíduo não-linear seria muito pequeno e a eliminação da componente linear seria suficiente para uma boa medida da polarização espontânea P_s . O mesmo tipo de aproximação está na base do método da onda triangular[24], o mais presente nos trabalhos atuais a respeito de ferroeletricidade em cristais líquidos. O modelo de Landau de transições contínuas será utilizado para indicar que é necessário o abandono da tradição se o objetivo é a medida da polarização espontânea nas vizinhanças da temperatura de transição. Com o objetivo de compreender melhor o problema, desenvolvemos o novo método SAM (*Spectral Analysis Method*)[39], que decompõe a integral da corrente pela amostra em série de Fourier e avalia a polarização espontânea tomando como premissa que ela segue uma forma trapezoidal. O novo método mede diretamente os harmônicos da polarização total, o que o torna útil para mostrar experimentalmente aquilo que é indicado pelo modelo de Landau: a não-linearidade da polarização induzida

não é insignificante nas temperaturas próximas da transição. Será utilizada a solução em série da equação de Landau-Khalatnikov[40] no estudo do comportamento da polarização na região de transição.

Após uma breve introdução à ferroeletricidade em cristais líquidos, o capítulo 2 introduz um modelo termodinâmico da fase SmC* e finaliza com o modelo de campo médio da susceptibilidade, em função da temperatura, da fase SmA, que será utilizado posteriormente na determinação da temperatura de transição T_c . O capítulo 3 apresenta tanto o novo método, também apresentado no Apêndice em um artigo já publicado, quanto a relação existente entre a grandeza presente no modelo de Landau e os valores medidos de polarização espontânea obtidos pelos métodos usuais. Os resultados, tais como a temperatura de transição T_c , o comportamento da susceptibilidade relativa, a presença de íons na amostra, a comparação de métodos e a verificação se os valores medidos não são descritos de maneira conveniente com o modelo de Landau, estão comentados e apresentados no capítulo 5, que devem dar suporte para as conclusões apresentadas no capítulo 6.

Bibliografia

- [1] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller,
J. Phys. Lett (Paris) **36**, L69 (1975).
- [2] P. Tolédano, A. M. Figueiredo Neto,
Phys. Rev. Lett. **79**, 4405 (1997).
- [3] A. Roy, N. V. Madhusudana, P. Tolédano, A. M. Figueiredo Neto,
Phys. Rev. Lett. **82**, 1466 (1999).
- [4] B. I. Ostrovskii, A. Z. Rabinovitch, A. S. Sonin, B. A. Strukov, N. I. Chernova,
JETP Lett. **25**, 80 (1977).
- [5] L. J. Yu, H. Lee, C. S. Bak, M. M. Labes,
Phys. Rev. Lett. **36**, 388 (1976).
- [6] S. Garoff, R. B. Meyer,
Phys. Rev. Lett. **38**, 848 (1977).
- [7] S. A. Pikin, V. L. Indenbom,
Sov. Phys. Crystallography **21**, 632 (1976).
- [8] C. C. Huang, J. M. Viner,
Phys. Rev. A **25**, 3385 (1982).
- [9] B. Zeks,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **114**, 259 (1984).

- [10] M. Lutar, V. Rutar, Z. Zeliger, R. Blinc,
Ferroelectrics **58**, 115 (1984).
- [11] V. L. Ginsburg,
Sov. Phys. Solid State **2**, 1824 (1960).
- [12] P. G. de Gennes,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **21**, 49 (1973).
- [13] C. R. Safinya, M. Kaplan, J. Als-Nielsen R. J. Birgeneau, D. Davidov,
J. D. Lister, D. L. Jonhson, N. E. Neubert,
Phys. Rev. B **21**, 4149 (1980).
- [14] L. Reed, T. Stoebe, C. C. Huang,
Phys. Rev. E **52**, R2157 (1995).
- [15] K. Ema, J. Watanabe, A. Takagi, H. Hao,
Phys. Rev. E **52**, 1216 (1995).
- [16] L. Benguigui, P. Martinoty,
J. Phys. II (Paris) **7**, 225 (1997).
- [17] P. Pieranski, E. Guyon, P. Keller,
J. Phys. (Paris) **36**, 1005 (1975).
- [18] L. Petit, P. Pieranski, E. Guyon,
C. R. Acad. Sci. Paris **B284**, 535 (1977).
- [19] C. R. Rosenblat, R. Pindak, N. A. Clark, R. B. Meyer,
Phys. Rev. Lett. **12**, 1220 (1979).
- [20] L. A. Beresnev, L. M. Blinov, Z. M. Elashivili,
JETP Lett. **4**, 225 (1978).
- [21] C. B. Sawyer, C. H. Tower,
Phys. Rev. **35**, 269 (1930).

- [22] H. Diamant, K. Drenck and R. Pepinsky,
Rev. Sci. Instrum. **28**, 30 (1957).
- [23] Ph. Martinot Lagarde,
J. Phys. Lett. (Paris) **38**, L17 (1977).
- [24] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe and A. Fukuda,
Jap. J. Appl. Phys. **22**, L 661 (1983).
- [25] N. Alves, J. A. Giacometi, O. N. Oliveira Jr,
Rev. Sci. Instrum. **62**, 1840 (1991).
- [26] J. A. Giacometi, C. Wisniewski, W. A. Moura, P. A. Ribeiro,
Rev. Sci. Instrum. **70**, 2699 (1999).
- [27] A. P. Kapustin, L. K. Vistin,
Sov. Phys. Crystallography **10**, 118 (1965).
- [28] R. Williams, G. Helmeier,
J. Chem. Phys. **44**, 638 (1966).
- [29] J. Hoffman, W. Kuczynski, Y. Malecki,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **44**, 287 (1978).
- [30] W. Kuszynski, H. Stegemeyer,
Chem. Phys. Lett. **70**, 123 (1980).
- [31] S. Dumrongrattana, C. C. Huang, G. Nouesis, S. C. Lien, J. M. Viner,
Phys. Rev. A **34**, 5010 (1986).
- [32] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa H. Takezoe,
J. Mater. Chem. **6**, 1231 (1996).
- [33] N. Hiji, A. D. L. Chandani, S. Nishiyama, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda
Ferroelectrics **85**, 99 (1988).

- [34] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa,
J. Mater. Chem. **4**, 997 (1994).
- [35] J. Vaxiviere, B. Labrod, Ph. Matinot-Lagarde,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **173**, 61 (1989).
- [36] S. Ried, H. Pleiner, W. Zimmermann, H. R. Brand,
Phys. Rev. E **53**, 6101 (1996).
- [37] J. Ruth, J. Naciri, R. Shashidhar,
Liq. Cryst. **22**, 883 (1994).
- [38] J. Ruth, J. V. Selinger, R. Shashidhar,
Appl. Phys. Lett. **65**, 1590 (1994).
- [39] O. Gimenes Martins, A. M. Figueiredo Neto,
Rev. Sci. Instr. **71**, 2161 (2000)
- [40] D. R. Tilley, B. Zeks,
Solid State Commun. **49**, 823 (1984).

Capítulo 2

Cristais líquidos ferroelétricos

2.1 Ferroelectricidade em cristais líquidos

A polarização elétrica dependente da temperatura, *piezoelectricidade*, é conhecida desde tempos antigos pela observação da capacidade de atração de outros objetos que certos corpos possuem depois de aquecidos[1]. O estudo dos materiais piezoelétricos por Jacques e Pierre Curie[2] levou à descoberta da *piezoelectricidade* – polarização elétrica pela aplicação de tensão mecânica – em 1880. Debye[3] em 1912 formulou a hipótese de que certas moléculas possuem momento de dipolo permanente, em analogia com as substâncias paramagnéticas do modelo de Langevin. Mas apenas o trabalho de Joseph Valasek[4] em 1920 com o sal de Rochelle mostra experimentalmente a existência de polarização elétrica espontânea – *ferroelectricidade* – em um material. Até 1935 o cristal de Rochelle, $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, era o único material ferroelétrico conhecido[1]. Entre 1935 e 1938 é produzida em Zurich[5] a primeira série de cristais ferroelétricos – KDP e ADP. O estudo de materiais cristalinos indicou que:

- Onze classes cristalinas possuem centro de simetria e *não são polares*. Sofrem deformação que não se altera com a inversão do campo elétrico aplicado – *eletrostrição*.

- De 21 classes cristalinas sem centro de simetria, 20 apresentam polarização elétrica espontânea quando sujeitas a tensão mecânica - *piezoeletricidade*.
- De 20 classes piezoelétricas, 10 possuem um único eixo polar e apresentam polarização elétrica espontânea - *ferroeletricidade* - que em geral não é observada por ser cancelada pelas cargas livres. O fluxo de cargas com a mudança de temperatura - *efeito piroelétrico* - é observado.
- Um cristal é ferroelétrico quando possui duas orientações de polarização espontânea que podem ser chaveadas uma pela outra com a aplicação de um campo elétrico externo. Os dois estados apresentam a mesma estrutura cristalina e são diferentes apenas pelo sentido do vetor polarização.
- Existe uma temperatura, a *temperatura de Curie*, na qual o material sofre uma transição de fase de um estado não ferroelétrico para um estado ferroelétrico. A transição pode ser de primeira ou de segunda ordem.
- O cristal é denominado *antiferroelétrico* quando possui sub-redes com polarizações iguais mas de sentidos opostos - polarização macroscópica nula - e é denominado *ferrielétrico* quando as polarizações antiparalelas não se cancelam.

A descoberta dos cristais líquidos em 1888 é creditada ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer ao estudar a função do colesterol em plantas[6]. O nome *cristal líquido* foi dado por Otto Lehman ao estudar amostras fornecidas por Reinitzer, cujas estruturas químicas ficaram conhecidas apenas em 1936[7]. Nas décadas de 20 e 30 os estudos com raios X mostraram que os cristais líquidos são mais ordenados do que os líquidos isotrópicos, porém menos ordenados do que os sólidos cristalinos.

Em 1965 Kapustin e Vistin[8] reivindicam a primeira observação de ferroeletricidade em cristais líquidos. Foi demonstrado[9] porém que eles observaram uma figura de histerese associada à instabilidade eletrohidrodinâmica e não à ferroeletricidade.

Em 1974 os químicos L. Liébert, L. Strzelecki e P. Keller sintetizaram o primeiro cristal líquido ferroelétrico – DOBAMBC – tendo por base um modelo de R. B. Meyer[10]. A fase ferroelétrica do cristal líquido utilizado no presente trabalho – ZLI3654 – possui estrutura semelhante ao DOBAMBC, recebendo o nome de *esmética C quiral*, SmC*.

Em 1996[15] foi sintetizado o primeiro cristal líquido ferroelétrico formado por moléculas não quirais; moléculas, com formato de banana, capazes de desenvolver coletivamente uma estrutura quiral[14].

Na fase esmética C as moléculas estão arranjadas em camadas, com os diretores paralelos entre si e inclinados de um ângulo θ em relação à normal aos planos imaginários que separam as camadas. Cada camada é um líquido bidimensional. A fase esmética C possui simetria monoclinica – C_{2h} . Há um eixo de simetria perpendicular ao eixo maior da molécula, um plano de reflexão normal ao eixo de simetria e um centro de inversão. Pelo princípio de Curie – *qualquer propriedade física de um meio deve incluir os elementos de simetria de ponto do meio* – a fase esmética C, SmC, não pode ser ferroelétrica. Se a molécula é quiral o plano de simetria e o centro de inversão são eliminados, e a fase – agora denominada esmética C quiral – adquire simetria C_2 e a polarização elétrica espontânea passa a ser permitida pelas operações de simetria. Na fase SmA as moléculas estão organizadas em camadas mas a inclinação do diretor da molécula em relação aos planos imaginários que separam as camadas é nula – simetria D_∞ . As fases esméticas possuem características mecânicas de um creme. A estrutura esmética C quiral (figura 2.1) é a estrutura líquido-cristalina mais simples que permite a existência de ferroeletricidade. Pode estar presente tanto em cristais líquidos termotrópicos formados por moléculas quirais alongadas como por moléculas com formato

Figura 2.1: Estrutura esméctica C quiral – SmC^* . (A) O diretor $\vec{n}$ da molécula em cada camada. (B) Projeção do diretor $\vec{n}$ no plano da camada. (C) Vetor de polarização elétrica $\vec{p}$ em cada camada. (D) Vetor perpendicular aos planos das camadas. A polarização elétrica é perpendicular aos vetores mostrados em (B) e (D), e paralela aos planos. Os centros de massa das moléculas estão distribuídos como em um líquido isotrópico em cada camada. Um campo elétrico aplicado pode desenrolar a estrutura em hélice.

Figura 2.2: Definição das coordenadas e grandezas utilizadas no modelo termodinâmico da fase SmC*: $\vec{n}$ é o diretor da molécula e $\vec{\xi}$ sua projeção no plano das camadas, $\vec{z}$ é perpendicular às camadas, e $\vec{P}$ é a polarização elétrica.

de banana[14].

2.2 Modelo termodinâmico da fase SmC*

A densidade de energia de Landau que será utilizada foi introduzida por Pikin e Indenbom[11] com acréscimo de termos de sexta ordem por Huang e Viner[12]:

$$\begin{aligned}
 g = & \frac{a}{2}(\xi_1^2 + \xi_2^2) + \frac{b}{4}(\xi_1^2 + \xi_2^2)^2 + \frac{c}{6}(\xi_1^2 + \xi_2^2)^3 - \Lambda(\xi_1 \frac{d\xi_2}{dz} - \xi_2 \frac{d\xi_1}{dz}) \\
 & + \frac{1}{2}K_3 \left[\left(\frac{d\xi_1}{dz} \right)^2 + \left(\frac{d\xi_2}{dz} \right)^2 \right] - d(\xi_1^2 + \xi_2^2) \left(\xi_1 \frac{d\xi_2}{dz} - \xi_2 \frac{d\xi_1}{dz} \right) \\
 & + \frac{1}{2\epsilon}(P_x^2 + P_y^2) + \frac{1}{4}\eta(P_x^2 + P_y^2)^2 - \mu \left(P_x \frac{d\xi_1}{dz} + P_y \frac{d\xi_2}{dz} \right) \\
 & + C(P_x \xi_2 - P_y \xi_1) - \frac{1}{2}\Omega(P_x \xi_2 - P_y \xi_1)^2. \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

O único coeficiente dependente da temperatura é $a = \alpha(T - T_0)$. A constante T_0 corresponde à temperatura de transição se não houvesse quiralidade - Λ , C e d nulos. Os dois primeiros termos são os usuais nas densidades de

energia de Landau que descrevem transições contínuas. O termo de sexta ordem foi introduzido para descrever melhor a região distante da temperatura da transição. K_3 é uma constante elástica, Λ é o coeficiente associado à modulação em hélice do diretor da molécula, μ é o coeficiente flexoeletrico, C é o coeficiente piezoeletrico, ϵ é a constante dielétrica no limite de alta temperatura da fase SmA, Ω é o coeficiente de acoplamento biquadrático (efeito de quadrupolo) d descreve o aumento do passo da hélice com a temperatura e o termo η foi acrescentado para estabilizar o sistema. Com a introdução de

$$q = \frac{2\pi}{p} \text{ (módulo do vetor de onda da hélice de passo } p\text{),}$$

$$\xi_1 = \theta \cos(qz),$$

$$\xi_2 = \theta \sin(qz),$$

$$P_x = -P \sin(qz),$$

$$P_y = P \cos(qz),$$

a densidade de energia g adquire a forma:

$$g = \frac{a}{2}\theta^2 + \frac{b}{4}\theta^4 + \frac{c}{6}\theta^6 - \Lambda q\theta^2 + \frac{1}{2}K_3q^2\theta^2 - dq\theta^4 + \frac{1}{2\epsilon}P^2 + \frac{1}{4}\eta P^4 - \mu qP\theta + CP\theta - \frac{1}{2}\Omega P^2\theta^2. \quad (2.2)$$

Minimizando 2.2 com respeito a q :

$$q = \frac{\Lambda}{K_3} + \frac{\mu P}{K_3\theta} + \frac{d\theta}{K_3}, \quad (2.3)$$

com respeito a θ :

$$a\theta + b\theta^3 + c\theta^5 - 2\Lambda\theta q + K_3q^2\theta - \mu qP - CP - \Omega P^2\theta - 4dq\theta^3 = 0, \quad (2.4)$$

com respeito a P :

$$\frac{1}{\epsilon}P - \mu q\theta - C\theta - \Omega P\theta^2 + \eta P^3 = 0, \quad (2.5)$$

e eliminando de 2.4 e 2.5 o q obtido em 2.3, obtém-se o par de equações acopladas:

$$\left(a - \frac{\Lambda^2}{K_3}\right)\theta + \left(b - \frac{4\Lambda d}{K_3}\right)\theta^3 + \left(c - \frac{3d^2}{K_3}\right)\theta^5 - \left(C + \frac{\mu\Lambda}{K_3} + \frac{3\mu d}{K_3}\theta^2\right)P - \Omega\theta P^2 = 0, \quad (2.6)$$

$$\left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{\mu^2}{K_3} - \Lambda\theta^2\right)P + \eta P^3 - \left(C + \frac{\mu\Lambda}{K_3}\right)\theta - \frac{\mu d}{K_3}\theta^3 = 0. \quad (2.7)$$

A aplicação de um campo elétrico pode tornar o passo da hélice infinitamente grande. Neste caso, as equações acopladas acima adquirem a forma:

$$a\theta + b\theta^3 + c\theta^5 - CP - \Omega\theta P^2 = 0, \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{\epsilon}P + \eta P^3 - C\theta - \Omega\theta^2 P - E = 0, \quad (2.9)$$

onde E é o campo elétrico aplicado. O efeito devido à supressão da hélice nos valores calculados de P , temperatura de transição e inclinação θ é menor do que meio por cento[13]. Se η e Ω forem desprezados, P pode ser tomado como proporcional a θ e a equação de equilíbrio simplificada,

$$aP + bP^3 + cP^5 = 0, \quad (2.10)$$

é utilizada. Os valores de P e θ obtidos pela minimização da densidade de energia de Landau são valores de equilíbrio e para simplificar a notação apenas o contexto distinguirá se o P considerado é a polarização de equilíbrio ou a polarização elétrica espontânea. O objetivo dos métodos de medida da polarização elétrica é conseguir o valor da polarização *espontânea*, de equilíbrio a campo nulo, dos materiais ferroelétricos. Em geral tais métodos de medida aplicam no material um campo elétrico variável no tempo t ; para levar em conta a variação temporal da densidade de energia de Landau g , será utilizada a equação de Landau-Khalatnikov[16]:

$$\gamma \frac{dP}{dt} = -\frac{\partial g}{\partial P}, \quad (2.11)$$

onde γ é um coeficiente de viscosidade, que em primeira aproximação varia com a temperatura T seguindo:

$$\gamma = \gamma_0 e^{\frac{B}{T}}, \quad (2.12)$$

onde B é uma constante.

2.3 Susceptibilidade dielétrica

A determinação da temperatura de transição da fase SmC*-SmA é importante no presente trabalho, pois o objetivo é verificar o comportamento da polarização elétrica nas vizinhanças da temperatura de transição T_c . A susceptibilidade elétrica apresenta singularidade na transição, que é útil como indicadora da temperatura de mudança de fase. A direção da polarização espontânea na fase SmC* precessa helicoidalmente, paralelamente às camadas esméticas, de tal maneira que o material apresenta polarização espontânea total nula. Porém, uma polarização média é desenvolvida com a aplicação de um campo elétrico paralelo às camadas esméticas. A medida da susceptibilidade elétrica é realizada com a aplicação de um campo elétrico de pequena intensidade, de tal maneira que:

$$\chi = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{P}{E}. \quad (2.13)$$

Na fase SmA a susceptibilidade elétrica χ_A é [13]:

$$\chi_A = \epsilon + \frac{\epsilon^2 C^2}{\alpha(T - T_c)}, \quad (2.14)$$

onde ϵ , C e α foram definidos na equação 2.1.

A equação 2.14 indica a existência de uma singularidade no valor de χ_A em $T = T_c$. A temperatura de transição T_c será determinada experimentalmente pela medida da susceptibilidade elétrica relativa em função da temperatura. A temperatura de transição T_c está relacionada com a temperatura T_0 da equação 2.1 por:

$$T_c = T_0 + \frac{\epsilon C^2}{\alpha}. \quad (2.15)$$

Bibliografia

- [1] G. Busch,
Cond. Matt. News **2**, 20 (1991).
- [2] J. Curie, P. Curie,
Comp. Rend. **91**, 294 (1880).
- [3] P. Debye,
Physik. Zeitschr. **13**, 97 (1912).
- [4] J. Valasek,
Phys. Rev. **15**, 17 (1920).
- [5] G. Busch, P. Sherrer,
Naturwiss. **23**, 737 (1935).
- [6] H. Kelker,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **165**, 1 (1988).
- [7] D. Demus,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **165**, 45 (1988).
- [8] A. P. Kapustin, L. K. Vistin,
Kristallografiya **10**, 118 (1965).
- [9] R. Williams, G. Heilmeyer,
J. Chem. Phys. **44**, 639 (1966).

- [10] R. B. Meier, L. Liébert, L. Strzelecki, P. Keller,
J. Phys. (Paris) **36**, L-69 (1975)
- [11] V. L. Indenbon, S. A. Pikin, E. B. Loginov,
Sov. Phys. Crystallogr. **21**, 632 (1976).
- [12] C. C. Huang, J. M. Viner,
Phys. Rev A **25**, 3385 (1982).
- [13] T. Carlsson, B. Zeks, C. Filipic, A. Levstick, R. Blinc,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **163**, 11 (1988).
- [14] A. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clarck, E.
Korblova, D. M. Walba,
Science **278**, 1924 (1997).
- [15] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe,
J. Mater. Chem. **6**, 347 (1996).
- [16] D. R. Tilley, B. Zeks,
Solid State Commun. **49**, 823 (1984).

Capítulo 3

Método de medida da densidade de polarização elétrica

3.1 O método da análise espectral (*Spectral Analysis Method – SAM*)

A polarização elétrica espontânea P é um parâmetro de ordem secundário da fase SmC* dada pela equação 2.2. Em particular P assume valores pequenos nas vizinhanças de T_c e o método utilizado para medi-lo deve apresentar valores sem artefatos, representativos da grandeza física presente nas equações que descrevem a transição.

Os métodos experimentais usuais[1, 2, 3, 4] empregados para a obtenção do valor de P medem a diferença de potencial V em um capacitor (ou resistor) em série com um capacitor que possui o cristal líquido como seu dielétrico. A corrente elétrica i pelo capacitor porta-amostra — com distância d_0 entre condutores paralelos de área S — submetido a uma diferença de potencial aplicada $v_a(t)$ é:

$$i(t) = \epsilon \frac{S}{d_0} \frac{dv_a}{dt} + S \frac{dP(t)}{dt} + \sigma \frac{S}{d_0} v_a, \quad (3.1)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica do material sem o efeito da polarização

Figura 3.1: Circuito integrador: $v(t) = \frac{1}{C} \int i(t) dt$.

espontânea, $P(t)$ é a polarização ferroelétrica e σ é a condutividade. A diferença de potencial em um capacitor de capacitância C que integra a corrente $i(t)$ é:

$$v(t) = \frac{S}{C} \left[\frac{\epsilon v_a(t)}{d_o} + P(t) + \sigma \frac{1}{d_o} \int v_a(t) dt \right]. \quad (3.2)$$

No método de Sawyer e Tower[1], $v(t)$ é aplicado no canal vertical enquanto v_a é aplicado no canal horizontal de um osciloscópio. Uma figura de histerese é observada se o material apresenta polarização elétrica espontânea. Diamant e colaboradores[2] introduziram um circuito de compensação que remove de 3.2 os efeitos da condutividade σ e da permissividade ϵ . O circuito de compensação assume que ϵ e σ não variam com o campo aplicado. Está implícito no método que a polarização espontânea é a única componente não linear:

$$v(t) = \frac{S}{C} P(t). \quad (3.3)$$

No método de Martinot-Lagard[3], a voltagem aplicada é um degrau ou uma função quadrada e a corrente $i(t)$ é monitorada por um resistor R colo-

cado em série:

$$v(t) = R i(t) = R S \left[\frac{\varepsilon}{d_o} \frac{dv_a}{dt} + \frac{dP(t)}{dt} + \sigma \frac{v_a}{d_o} \right]. \quad (3.4)$$

Sem $P(t)$, a solução da equação 3.4 representa um decaimento exponencial simples. A polarização espontânea é obtida pela integração de $v(t)$, dada por 3.4, com a remoção da linha de base exponencial. Recentemente Giacometti e colaboradores[5] propuseram um método no qual a corrente pela amostra é mantida constante e a polarização espontânea é obtida pela correção numérica da diferença de potencial no porta-amostra.

Os métodos citados[1, 2, 3, 4, 5] assumem que a polarização espontânea é a única não-linearidade presente. Na prática, outras não-linearidades são possíveis:

1. Em campos pequenos a corrente iônica é proporcional ao campo, mas em campos suficientes para alinhar os domínios ferroelétricos a corrente iônica se estabiliza. Em campos mais altos ela cresce rapidamente.
2. A polarização induzida não é linear com o campo aplicado.

O novo método desenvolvido aqui (SAM), considera o desenvolvimento em série de Fourier senoidal do sinal $v(t)$ dado por 3.2. Os harmônicos da integral da corrente pela amostra deve refletir todas as não-linearidades existentes. Aquelas que respondem apenas ao módulo do campo aplicado devem gerar harmônicos pares, enquanto as que são sensíveis à direção do campo geram harmônicos ímpares.

Seja um material ferroelétrico, em um capacitor de placas paralelas, submetido a uma diferença de potencial $v_a(t) = V_a \sin(\omega t)$, onde $\omega = 2\pi f$ e f é a frequência do sinal aplicado. O capacitor com a amostra é colocado em um circuito integrador esquematizado na figura 3.1. Graças ao campo elétrico aplicado, a polarização espontânea assume dois sentidos de polarização, correspondentes aos dois sentidos do campo. As moléculas mudam de orientação, dissipando energia em um tempo finito. Com a aplicação de um

Figura 3.2: Parâmetros de uma onda trapezoidal.

campo elétrico suficientemente forte e de período $1/f$, menor do que o tempo de reorientação das moléculas, $P(t)$ assume aproximadamente um perfil trapezoidal (figura 3.2) com as componentes senoidais dadas por:

$$P(t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_{(2n-1)} \sin[(2n-1) (\omega t - \alpha)], \quad (3.5)$$

onde n é um inteiro, α é o atraso entre $v_a(t)$ e $P(t)$, e

$$a_{(2n-1)} = \frac{4 P_S}{(2n-1) \pi} \frac{\sin[(2n-1) \varphi]}{(2n-1) \varphi}. \quad (3.6)$$

O parâmetro φ pode ser obtido se uma razão entre as amplitudes de dois harmônicos é conhecida:

$$\frac{a_{(2n+1)}}{a_{(2n-1)}} = \left(\frac{2n-1}{2n+1} \right)^2 \frac{\sin[(2n+1) \varphi]}{\sin[(2n-1) \varphi]}. \quad (3.7)$$

A diferença de potencial $v(t)$ na saída do integrador (figura 3.1) é:

$$v(t) = -\epsilon \frac{S}{C d_o} V_a \sin(\omega t) - \frac{S}{C} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} a_{(2n-1)} \sin[(2n-1) (\omega t - \alpha)] \right\} + \sigma \frac{S V_a}{C w d_o} \cos(\omega t). \quad (3.8)$$

$v(t)$ pode ser desenvolvida em uma série senoidal de Fourier e ser comparada

com sua expressão em 3.8:

$$\begin{aligned}
 v(t) &= \sum_{n=1}^{\infty} V_n \sin(n\omega t + \theta_n) \\
 V_1 \sin(\omega t + \theta_1) &= -\varepsilon \frac{S}{C d_o} V_a \sin(\omega t) - \frac{a_1 S}{C} \sin(\omega t - \alpha) + \sigma \frac{S V_a}{C \omega d_o} \cos(\omega t) \\
 V_{2n} &= 0 \\
 V_{(2n+1)} &= \frac{S}{C} a_{(2n+1)} \\
 \theta_{(2n+1)} &= \alpha
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

A amplitude da polarização $P(t)$ é obtida, então:

$$P = \frac{C}{S} \frac{V_{(2n+1)} \pi (2n+1)^2 \varphi}{4 \sin[(2n+1) \varphi]}, \tag{3.10}$$

enquanto a razão entre os harmônicos – equação 3.7 – adquire a forma:

$$\frac{V_{(2n+3)}}{V_{(2n+1)}} = \left(\frac{2n+1}{2n+3} \right)^2 \frac{\sin[(2n+3) \varphi]}{\sin[(2n+1) \varphi]}. \tag{3.11}$$

No presente trabalho, um amplificador *lock-in* mede as amplitudes $V_n/\sqrt{2}$ e as fases θ_n dos harmônicos de $v(t)$. A amplitude de $P(t)$ é obtida pela solução das equações 3.10 e 3.11. Uma estimativa mais grosseira pode ser obtida com:

$$P \approx \frac{15\pi}{64} (5V_3 - 3V_5) \tag{3.12}$$

ou

$$P \approx \frac{35\pi}{96} (7V_5 - 5V_7), \tag{3.13}$$

obtidas do desenvolvimento em séries de Taylor das equações 3.10 e 3.11.

3.2 Medida da polarização elétrica e o modelo de Landau

O modelo termodinâmico mais simples da fase SmC* apresentado no capítulo 2 é representado pela equação de equilíbrio 2.10. O termo em P^5

Figura 3.3: Densidade de energia g , em função da polarização — equação 3.14 — em três temperaturas diferentes, sem e com aplicação de um campo elétrico constante. T_c é a temperatura de transição, P_e é a polarização de equilíbrio, P_s é a polarização espontânea e P_i a polarização adicional induzida pelo campo aplicado.

pode ser desprezado na região próxima de T_c ; portanto o modelo termodinâmico mais simples da fase SmC^* corresponde à densidade de energia de Landau que descreve transições contínuas em um material ferroelétrico:

$$g = \frac{a}{2}P^2 + \frac{b}{4}P^4 - EP, \quad (3.14)$$

onde P é a densidade de polarização elétrica; e $a = \alpha(T - T_c)$, sendo T a temperatura e T_c a temperatura de transição, b é independente da temperatura e E é o campo elétrico aplicado.

A figura 3.3 apresenta a densidade de energia g dada pela equação 3.14. Os valores $\alpha = 2.5 \times 10^5$ e $b = 1.5 \times 10^4$ utilizados são representativos de casos reais. Figuras semelhantes podem ser encontradas em alguns livros introdutórios, mas aqui o importante é utilizá-las para clarificar os seguintes pontos relacionados com a medida da polarização elétrica:

1. Na região de temperatura $T < T_c$ e campo nulo, os dois mínimos globais na densidade de energia g correspondem aos valores de *equilíbrio* da polarização elétrica P_e que definem o valor da *polarização elétrica espontânea* P_s , característica da ferroeletricidade. A aplicação de um campo elétrico quebra a simetria e faz aparecer apenas um mínimo global de energia em g , correspondente à soma da *polarização espontânea* mais uma *polarização induzida* P_i pelo campo.
2. Na região de temperatura $T \geq T_c$ o único mínimo global de g corresponde ao valor de equilíbrio $P_e = 0$ e portanto não existe mais ferroeletricidade — polarização espontânea. Para $T \geq T_c$ a polarização espontânea é nula *qualquer que seja o campo elétrico aplicado*. Com a aplicação de um campo, a polarização de equilíbrio assume um valor diferente de zero; é a polarização induzida pelo campo na fase acima da temperatura de transição T_c .
3. Os métodos de medida pretendem avaliar o valor da polarização espontânea. Para quebrar a simetria dos mínimos globais da fase ferroelétrica é aplicado um campo elétrico, em geral variável no tempo. É evidente que

na fase ferroelétrica a polarização não é linear com o campo elétrico aplicado pois ocorre um salto de $2(P_s + P_i)$ com a mudança de sentido do campo aplicado. Os métodos de medida pretendem avaliar o salto de $2P_s$ eliminando $2P_i$. Os métodos da histerese[1, 2], da onda triangular[4] e o método SAM[6] tentam eliminar $2P_i$ assumindo que P_i é proporcional ao campo aplicado. Em $T = T_c$ o salto desaparece; porém, continua existindo uma não-linearidade em P_i pois $g \sim P^4$ é um potencial de um oscilador não-linear com harmônicos ímpares. A não-linearidade desprezada em P_i é responsável pelo erro sistemático na medida de P_s realizada nas vizinhanças da temperatura de transição. Na região onde $T \gg T_c$ o termo em P^2 supera o termo em P^4 , a densidade de energia $g \sim P^2$ corresponde a um potencial de um oscilador harmônico, e desaparece a condição para o desenvolvimento de uma histerese ou um pulso de corrente gerados por uma não-linearidade mais um atraso devido à viscosidade; o método SAM deve apresentar valor nulo pois resta apenas a harmônica principal.

4. A composição espectral do oscilador não-linear ($g \sim P^4$) em $T \geq T_c$, semelhante à de uma onda trapezoidal, gera a ilusão da existência de um salto no valor da polarização semelhante ao salto existente na fase ferroelétrica. Os métodos de medida da polarização espontânea pretendem avaliar o salto correspondente a $2P_s$, e portanto indicam a existência de uma falsa polarização *espontânea* logo acima de T_c . Ela não é uma polarização *espontânea* induzida, mas apenas uma polarização *induzida* com comportamento semelhante ao da polarização espontânea, com maior sensibilidade à viscosidade e à frequência, e origem do erro sistemático que é intrínseco a *todos*[1, 2, 3, 4, 6] os métodos existentes que integram a corrente alternada pela amostra. É tradição os pesquisadores assumirem a linearidade da polarização induzida P_i .

O uso da equação de Landau-Khalatnikov 2.11 no caso de um campo elétrico senoidal no tempo poderá deixar mais claro os pontos acima. Se-

Figura 3.4: Polarização elétrica (solução da equação diferencial 3.15, com $\gamma = 1$) nas temperaturas $T = T_c - 1$, $T = T_c$ e $T = T_c + 2$.

ja $E \sin(\omega t)$ o campo elétrico aplicado, onde ω é a sua frequência angular. A equação 2.11 (modelo de Landau-Khalatnikov), com a introdução de 3.14, fornece:

$$\gamma \frac{dP}{dt} = -\alpha(T - T_c)P - bP^3 + E \sin(\omega t), \quad (3.15)$$

onde a viscosidade γ , seguindo a forma da lei de Arrhenius em primeira aproximação (equação 2.12), será tomada como independente da temperatura no intervalo considerado.

O valor E_c do campo elétrico no qual a corrente elétrica dP/dt é máxima receberá o nome de campo coercivo de Landau, facilmente calculado a partir

Figura 3.5: Polarização elétrica (solução da equação diferencial 3.15 com $\gamma = 1$), sem a variação linear, em função do campo $E \sin(\omega t)$.

da equação 3.15:

$$E_c = \frac{-2\alpha(T - T_c)}{3} \sqrt{\frac{-\alpha(T - T_c)}{3b}}. \quad (3.16)$$

Na medida da polarização espontânea é necessário um campo elétrico que ultrapasse o campo coercivo E_c .

A solução da equação diferencial 3.15 para os mesmos valores de α e b utilizados no cálculo de g da figura 3.3, $E = 1,07 \times 10^6 \text{ V/m}$, $\omega = 2\pi 25 \text{ rad/s}$, fornece as curvas das figuras 3.4 até 3.11 que merecem os comentários:

figura 3.4 Na fase ferroelétrica, em $T = T_c - 1$, a polarização elétrica calcu-

Figura 3.6: Polarização elétrica (soluções da equação diferencial 3.15 com $\gamma = 10$, $\gamma = 100$ e $T = T_c$), sem a variação linear, em função do campo $E \sin(\omega t)$.

lada, descontada a variação linear com o campo, é uma onda trapezoidal de amplitude aproximadamente igual à metade do salto da polarização espontânea. O erro da medida do valor da *polarização espontânea* em $T = T_c - 1$ mostra que o erro dos métodos usuais é menor quanto mais próximo do campo coercivo é a amplitude do campo aplicado. Em $T = T_c$ a não-linearidade do oscilador com potencial $\sim P^4$ é capaz de gerar uma onda trapezoidal de amplitude suficiente para os métodos usuais de medida da polarização espontânea apresentarem valores não

Figura 3.7: Amplitudes dos harmônicos da polarização elétrica, obtidos da solução da equação diferencial 3.15 (com $\gamma = 1$), em função da temperatura. As curvas A, B, C, e D são os primeiro, terceiro, quinto e sétimo harmônicos respectivamente.

nulos significativos. Na região onde $T > T_c + 2$ os métodos devem apresentar polarização nula - desaparece a onda trapezoidal.

figuras 3.5 e 3.6 Na temperatura $T = T_c - 1$ o modelo de Landau indica que o método da histerese oferece um valor mais próximo da polarização espontânea se a leitura for tomada quando o valor do campo é nulo, o que ainda não esclarece os resultados obtidos pelo método da

Figura 3.8: Amplitudes dos harmônicos da polarização elétrica, obtidos da solução da equação diferencial 3.15 (com $\gamma = 1$), em função da temperatura. As curvas A, B, C, e D são os primeiro, terceiro, quinto e sétimo harmônicos respectivamente.

histerese em algumas publicações[7], pois a prática corrente é extrapolar as extremidades da histerese até campo nulo[2]. Nas vizinhanças da temperatura de transição, o valor obtido quando o campo é campo nulo é mais sensível à viscosidade — ou à frequência do campo — como a figura 3.6 indica. O método de histerese, realizado no limite de frequência nula, é sensível apenas à biestabilidade ferroelétrica se não existir uma dinâmica de domínios que anula a polarização total da amostra, e se o aumento da corrente de ionização na frequência menor

Figura 3.9: Ângulos de fases (dos harmônicos da polarização) obtidos da equação diferencial 3.15 (com $\gamma = 1$).

não prejudicar a medida, situação rara na prática.

figuras 3.7 e 3.8 A solução em série de Fourier mostra que a amplitude da primeira harmônica (curva A) é maior do que a necessária para compor uma onda trapezoidal com as demais harmônicas ímpares. O modelo de Landau indica que *além* do salto de $2Ps$ a polarização total segue quase que linearmente o campo aplicado. Na região acima de T_c a velocidade de queda das amplitudes das harmônicas com a temperatura é maior do que $(T - T_c)^{-1}$.

figura 3.9 O modelo de Landau mostra que o ângulo de fase das harmônicas

Figura 3.10: Ângulos de fases (dos harmônicos da polarização) obtidos da equação diferencial 3.15, em função da intensidade do campo elétrico E . E_c é o campo coercivo de Landau

pode ser utilizado como indicador do ponto da temperatura de transição. Em temperaturas acima de T_c (com $\gamma = 1$ e $f = 25\text{Hz}$), o ângulo de fase é nulo, consistente com o fato de que o tempo de relaxação da polarização induzida (*soft mode*) é muito menor do que o da polarização ferroelétrica (*Goldstone mode*). Em geral a degradação da amostra se manifesta na mudança da temperatura de transição; as fases dos harmônicos fornecidos pelo método SAM oferecem a possibilidade de monitorar a degradação da amostra ao mesmo tempo que a medida da polarização é realizada.

Figura 3.11: (A) Primeiro harmônico da solução da equação diferencial 3.15 (com $\gamma = 1$), (B) solução para campo constante, (C) polarização espontânea calculada com o SAM e (D) solução para campo nulo.

figura 3.10 O modelo de Landau indica que o ângulo de fase das harmônicas pode ser utilizado para verificar se o campo elétrico aplicado é superior ao campo coercivo de Landau (E_c). Valores altos do campo pode ocasionar instabilidade eletrohidrodinâmica e (ou) aumentar o erro na medida de polarização. A observação do ângulo de fase no método SAM pode ser considerado como equivalente à observação das extremidades da figura de histerese.

figura 3.11 A amplitude do primeiro harmônico (curva A) acompanha a solução para campo constante (curva B) apenas onde $T > T_c + 2$; os ajustes dos valores da polarização elétrica ao modelo de Landau com campo constante são inconsistentes nesta região pois os métodos de medida (curva C) cancelam completamente a componente linear. Se o campo aplicado não for muitas vezes maior do que o campo coercivo de Landau, o método SAM (curva C) é capaz de reproduzir com precisão a polarização espontânea, ou polarização a campo nulo (curva D), na região onde $T < T_c - 1$.

As tentativas de ajuste de medidas de polarização ao modelo de Landau com o campo constante no tempo são inconsistentes. O método SAM permite testar o modelo de Landau na região próxima de T_c pela comparação das amplitudes dos harmônicos com a solução em série de Fourier da forma dinâmica da equação de equilíbrio (figuras 3.7 e 3.8). O problema de interpretação de que polarização deve ser considerada – espontânea ou total – é contornado.

Bibliografia

- [1] C. B. Sawyer, C. H. Tower,
Phys. Rev. **35**, 269 (1930).
- [2] H. Diamant, K. Drenck, R. Pepinsky ,
Rev. Sci. Instrum. **28**, 30 (1957).
- [3] Ph. Martinot-Lagarde,
J. Phys. (France) Lett. **38**, L-37 (1977).
- [4] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe and A. Fukuda,
Jap. J. Appl. Phys. **22**, L 661 (1983).
- [5] J. A. Giacometti, C. Wisniewski, W. A. Moura and P. A. Ribeiro,
Rev. Sci. Instrum. **70**, 2699 (1999).
- [6] O. Gímenes Martins, A. M. Figueiredo Neto,
Rev. Sci. Instr. **71**, 2161 (2000)
- [7] D. Hermann, L. Komitov, S. T. Lgerwall, G. Andersson, R. Shashidhar,
J. V. Selinger, F. Giebelmann,
Ferroelectrics **181**, 371 (1996).

Capítulo 4

Arranjo Experimental

4.1 Amostra e porta-amostra

Uma porção da mistura esméctica ZLI-3654 (E. Merck) preenche por capilaridade o espaço $S \times d_0$, de área $S = (1,36 \pm 0,04) \times 10^{-4} \text{ m}^2$ e de espessura $d_0 = (52 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ m}$, entre duas lâminas de vidros recobertas com películas condutoras de ITO (figura 4.1). A área foi medida com a utilização de papel milimetrado semitransparente. Foi utilizado o adesivo 3M 1105 para fixar o conjunto. A distância d_0 foi determinada com a observação das franjas de interferência produzidas por um feixe de luz branca passando pelas lâminas paralelas (método de Winer[2]).

A amostra não foi alinhada pois em amostras espessas não há dependência do valor da polarização com o alinhamento[1]. Em geral, os polímeros de tratamento de superfícies aprisionam cargas superficiais que blindam eletricamente a amostra.

O ZLI-3654 é uma mistura de moléculas (figura 4.2) com a sequência de fases:

Cristal | -30°C | SmC^* | 62°C | SmA | 76°C | N^* | 86°C | Isotrópico.

O seu componente ferroelétrico é uma molécula que segue o paradigma do primeiro cristal líquido ferroelétrico sintetizado — DOBAMBC. O corpo da

Figura 4.1: Vista lateral do porta-amostra. O cristal líquido preenche, por capilaridade, o espaço entre as duas lâminas de vidros separadas por fitas de Mylar. As extremidades condutoras laterais são ligadas ao circuito.

molécula é formado por dois anéis benzênicos e a quiralidade vem de um carbono quiral (figura 4.2) presente em uma cadeia linear.

O material utilizado como espaçador deve possuir pequena variação de suas características com a temperatura. Embora o melhor espaçador seja o próprio vidro, recomendamos um dos seguintes plásticos:

Polietileno tereftalato. É um filme de poliéster comercializado com os nomes registrados de *Mylar*, *Hostaphan*, *Scotchpar* e *Celanar*. A sua constante dielétrica (~ 3) varia menos que 1,5 % na faixa de $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Até 10 kHz a variação da constante dielétrica é menor do que 1 %. É transparente, flexível, e fornecido em folhas com espessura de 3 até 400 μm .

Polycarbonato. É comercializado com o nome registrado de *Makrofol*. Possui estabilidade mecânica e dielétrica com a temperatura maior que o polietileno tereftalato. Na faixa de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, a sua constante dielétrica ($\sim 3,1$) varia menos que 0,5 %. É fornecido em filme cristalizado, e orientado, para a fabricação de capacitores. Possui menor resistência ao ataque químico do que o polietileno tereftalato, embora possa ser utilizado até $270\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 4.2: Moléculas que compõem a mistura ZLI-3654.

Politetrafluoroetileno. É comercializado com o nome registrado de *Teflon*. Sua constante dielétrica ($\sim 2,1$) varia menos do que 0,05 % na faixa de $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. É fornecido em folhas com até $13\mu\text{m}$ de espessura. É um material mole que não suporta muita tensão mecânica.

Em um microscópio de luz polarizada a fase SmC^* da amostra apresenta muitos domínios. Estrias escuras estão presentes em cada domínio. A distância entre estrias é proporcional ao passo da hélice (esquemmatizada na figura 2.1). A aplicação de uma voltagem alternada de até 40V_{rms} ($f = 25\text{Hz}$) de amplitude não altera a disposição dos domínios, mas é capaz de fazer desaparecer as estrias (desenrolar a hélice). Não foi observado nenhum movimento de convecção característico de intensa instabilidade hidrodinâmica.

4.2 Controle e medida da temperatura

A amostra foi colocada no interior de uma base termostática de microscópio Instec modelo HS1. A base foi fixada verticalmente em um trilho em mesa ótica. A precisão do sensor de temperatura do controlador é de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ e a estabilidade do controle é de $\pm 0,003^{\circ}\text{C}$. Para contornar o problema do gradiente de temperatura entre a posição do sensor do controlador

de temperatura e a amostra, um sensor de platina classe A de $100\ \Omega$ @ 0°C e estabilidade de $0,05^\circ\text{C}/\text{ano}$ foi colocado solidário ao porta-amostra com o uso de pasta térmica. A resistência do sensor foi medida, com tensão alternada, por um medidor Neocera modelo LTC21 com interface padrão GPIB. A medida de temperatura, portanto, não foi realizada pelo mesmo sensor utilizado pelo controlador Instec. A escolha do sensor de temperatura obedeceu à resolução ($< 0,01^\circ\text{C}$), à estabilidade ($< 0,1^\circ\text{C}$) e baixa histerese desejadas. Os sensores de temperatura disponíveis no mercado são:

Termopar. O tipo de termopar mais recomendado no estudo de cristais líquidos é o cobre-constantan (símbolo T) pois é calibrado em temperaturas negativas e não é magnético. Apresenta erro[3] de $\pm 1,0^\circ\text{C}$, ou $\pm 0,75\%$ (tomar o maior valor), na faixa de 0°C até 350°C e com erro de $1,0^\circ\text{C}$, ou $\pm 1,5\%$ (tomar o maior valor), na faixa de -200°C até 0°C . É fornecido[4] em vários formatos, como fio ou com com isolamento mineral no interior de um tubo metálico de proteção. O menor tempo de resposta é conseguido ou com junta quente exposta, ou com junta quente soldada na extremidade do tubo protetor, e sempre com o menor diâmetro possível. A desvantagem do termopar é a baixa sensibilidade ($> 0,1^\circ\text{C}$), a sua descalibração quando submetido à fadiga mecânica e térmica, e histerese que pode ultrapassar 1°C .

Resistência de platina É o sensor de temperatura mais estável (até $0,002^\circ\text{C}/\text{ano}$) na faixa de temperatura de -250°C até 850°C . O tipo mais comum no mercado possui resistência de $100\ \Omega$ @ 0°C , protegido ou em vidro ou em cerâmica, seguindo a curva de calibração DIN 43 760. Atualmente é comum no mercado[4] o filme de platina em substrato cerâmico, com estabilidade em torno de $0,2^\circ\text{C}/\text{ano}$; é mais barato, de dimensões menores (tempo de resposta menor), mas útil em uma faixa menor (-50 até 600°C). A corrente necessária na medida da resistência deve ser a mínima possível para ser evitado o erro gerado pelo seu aquecimento. Para ser possível a resolução de $0,001^\circ\text{C}$, o ruído $1/f$ deve ser atenua-

do com a utilização de corrente alternada e técnica *lock-in*. O erro, na temperatura de 0 °C do sensor de resistência de platina é de $\pm 0,15$ °C (classe A) e $\pm 0,3$ °C (classe B). A histerese é de 0,01 °C. Apresenta um erro muito pequeno ($< 0,01\%$) com a presença de campo magnético (< 19 T), nas temperaturas acima da ambiente[9].

Termistor. É o sensor de temperatura que apresenta a maior sensibilidade e a maior não-linearidade. Geralmente é fabricado com material semicondutor, apresentando coeficiente de temperatura negativo. O mercado[7, 6, 5] já oferece termistores com estabilidade até 0,02 °C/ano, encapsulados em vidro, com precisão até $\pm 0,05$ °C e histerese menor do que 0,01 °C. O termistor pode ser fabricado com dimensões pequenas, com até 0,28 mm de diâmetro. A corrente necessária na medida da resistência do termistor deve ser a mínima possível para ser evitado o erro gerado pelo seu aquecimento. As medidas de alta resolução com termistores ($< 0,001$ °C) também necessitam a atenuação do ruído $1/f$ originado principalmente pela variação do potencial de contato nas conexões do medidor ao sensor. A desvantagem do termistor é a dificuldade de encontrá-lo no mercado brasileiro e o custo que deve ser incluído em sua calibração, que cresce conforme a faixa de medida. Os termistores são usados na faixa de temperatura de -100 °C até 250 °C, mas é raro um único sensor cobrir completamente essa faixa; o usual é um termistor de precisão ser calibrado em uma faixa de 80 °C.

A Escala Internacional de Temperatura de 1990[8] (ITS-90) define tanto a Temperatura Internacional Kelvin (símbolo T_{90}) quanto a Temperatura Internacional Celsius (símbolo t_{90}). A unidade da grandeza física T_{90} é o kelvin (K) e a unidade da grandeza física t_{90} é o grau Celsius (°C). A relação entre elas é:

$$t_{90}/^{\circ}\text{C} = T_{90}/\text{K} - 273,15. \quad (4.1)$$

Os sensores de temperatura utilizados no presente trabalho foram calibrados para a grandeza física t_{90} . A diferença entre a ITS-90 e a IPTS-68 (Escala

Figura 4.3: Diferença entre as escalas de temperatura de 1968 (IPTS-68) e de 1990 (ITS-90) em função da temperatura Celsius t_{90} [8].

Internacional de Temperatura de 1968), na faixa de temperatura mais presente nos trabalhos com cristais líquidos, está indicada na figura 4.3. Como as incertezas nos valores de temperatura apresentados na maioria dos trabalhos (talvez em todos) na área de cristais líquidos são maiores do que $0,03^{\circ}\text{C}$, a mudança de escala não afeta a comparação com a maioria dos trabalhos realizados após os anos setenta.

A temperatura presente no modelo de Landau é a grandeza física fundamental *temperatura termodinâmica* (símbolo T), cuja unidade é o kelvin (K), definida como uma fração de $1/273,16$ do ponto triplo da água[8]. A escala ITS-90 foi construída de tal maneira que o valor numérico de T_{90} fique bem

Figura 4.4: Circuito utilizado. Os elementos envolvidos por linha pontilhada não são necessários no método SAM. Os valores dos resistores estão em Ω .

próximo de T . Portanto, os valores obtidos pelos sensores serão considerados adequados para serem utilizados como temperaturas termodinâmicas do modelo de Landau, dentro das limitações da escala ITS-90.

4.3 Arranjo elétrico

A saída do gerador senoidal interno do amplificador *lock-in* Stanford SR-830 passa pelo amplificador de alta tensão New Focus 3211 e é aplicado ao porta-amostra (figura 4.4). O método SAM deve utilizar um gerador com baixa distorção harmônica. A distorção harmônica total do gerador interno do *lock-in* SR-830 é de -80 dB (< 10 kHz). A distorção harmônica do amplificador New Focus 3211 é maior. Em um circuito RC paralelo simulando a amostra (64°C), a distorção harmônica total apresentada pelo arranjo foi

de 0,0003 % (−70 dB) na frequência de 25 Hz.

O capacitor de polycarbonato de $0.516\mu\text{F}$ que realimenta o amplificador operacional A_1 integra a corrente $i(t)$ pela amostra. O dielétrico de polycarbonato foi escolhido por apresentar boa estabilidade com a temperatura, boa linearidade e baixa corrente de fuga. A corrente de fuga deve ser baixa para diminuir o erro na integração de sinais de baixa frequência.

O *lock-in* SR830 mede as amplitudes e fases dos harmônicos do sinal $v(t)$, que é proporcional à corrente $i(t)$ integrada. Antes da realização das medidas, o erro na medida do ângulo de fase deve ser observado com a substituição do posta-amostra por um resistor ou por um capacitor. O ângulo de fase com um capacitor puro deve ser de 0 grau, enquanto com um resistor deve ser −90 graus, descontados os 180 graus devido ao amplificador A_1 . Capacitor puro, na prática, é um capacitor com baixo fator de dissipação; capacitores de mica ou de prolipropileno por exemplo[10].

O osciloscópio mostra a figura de histerese. Os resistores variáveis P1 e P2 compensam a condutividade e a capacitância da amostra. A histerese está compensada quando as suas extremidades apresentam derivada nula. Existindo uma corrente contínua de fuga, o capacitor de integração gera uma rampa que desloca o valor médio da histerese. A corrente de fuga é proporcional à condutividade da amostra; em amostras muito condutivas é necessária uma chave para descarregar o capacitor de integração e anular o valor médio da histerese.

O amplificador A_1 deve possuir baixa corrente quiescente, baixa distorção harmônica, baixa tensão de *offset* e baixa deriva térmica. O circuito integrado OPA627 da Burr-Brown[12] possui corrente quiescente de 5 pA, distorção harmônica total menor do que 0.00003% (BW 80kHz, G=1), tensão de *offset* de 100 μV (máximo) e deriva térmica de 0,8 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$.

Em 25 Hz, a corrente quiescente de 5 pA corresponde à uma polarização elétrica espontânea de aproximadamente 30 fC/cm² (/cm²), que é muito menor do que valor de polarização na temperatura de transição do ZLI-3654.

O terra virtual do circuito integrador se aproxima de um terra ideal quanto menor a tensão de *offset* e menor a corrente quiescente. Trabalhar com um terra virtual facilita o cálculo da polarização; no lugar de uma equação diferencial ordinária, o circuito apresenta uma integração simples (figura 3.1). Em amostras com alta condutividade, porém, um capacitor com dezenas de microfaradays de capacidade pode substituir o circuito integrador ativo da figura 3.1.

Bibliografia

- [1] T. Yata, H. Uehara, S. Saito, H. Saito, E. Okabe, Y. Galerne,
Ferroelectrics **212**, 91 (1998).
- [2] O. S. Heavens,
Optical properties of thin solid films, pag. 111, Dover, 1991.
- [3] ANSI MC 96.1 (1975)
- [4] Salvi Casagrande Medição e Automatização Ltda,
Rua Florêncio de Abreu, 605, São Paulo, SP,
Catálogo temperatura, 1999
- [5] Omega Engineering, Inc (www.omega.com),
The Omega Instrumentation and Reference Yearbook vol. 27 Supplement, 1991.
- [6] YSI Incorporated (www.YSI.com),
YSI Thermistors & Probes Catalog, 1996.
- [7] Thermometrics, Inc (www.thermometrics.com),
NTC,PTC thermistors Catalog, 1993.
- [8] H. Preston-Thomas,
Metrologia, **27**, 3 (1990).
- [9] B. L. Brandt, L. G. Rubin, H. H. Sample,
Rev. Sci. Instrum. **59**, 642 (1988).

- [10] Siemens AG (www.siemens.com),
Components: Technical Descriptions and Characteristics. 1986.
- [11] C. A. Harper,
Handbook of Components for Electronics, McGraw-Hill, 1977.
- [12] Burr-Brown Corporation (www.burr-brown.com),
IC Data Book — Linear products, 1995.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Temperatura de transição

A singularidade na curva da susceptibilidade elétrica ocorre na temperatura de transição T_c — equação 2.14. A susceptibilidade relativa medida é:

$$\chi_r = \frac{X}{V_a} \frac{C}{C_0} - 1. \quad (5.1)$$

Onde:

X é o módulo do valor indicado pelo canal X do amplificador *lock-in*,

V_a é o valor rms da diferença de potencial elétrico aplicado na amostra,

C é o valor da capacitância (0,516 μF) do circuito integrador (figura 4.4) e

C_0 é a capacitância do porta amostra vazio (23 pF).

Na medida da susceptibilidade relativa, os resistores variáveis (P_1 e P_2 na figura 4.4) devem permanecer na posição nula.

O valor da temperatura de transição T_c , obtido do ajuste da susceptibilidade na fase SmA ao modelo de campo médio (figura 5.1), é:

$$T_c = (62,05 \pm 0,15)^\circ\text{C}. \quad (5.2)$$

Figura 5.1: Variação da susceptibilidade elétrica relativa χ_r com a temperatura. Há singularidade na temperatura de transição T_c . A linha cheia representa o ajuste ao modelo de campo médio (equação 2.14) da fase SmA.

O expoente -1 da variação da susceptibilidade elétrica relativa com a temperatura (figura 5.1) mostra que, para a amostra e temperaturas utilizadas, é pertinente a utilização do modelo de campo médio. O expoente crítico da susceptibilidade é da ordem de $4/3$ em sistemas tridimensionais onde as flutuações críticas são importantes.

Figura 5.2: Gráficos de $P(t)$, capturados pelo osciloscópio, com a amostra sob diversas amplitudes do campo elétrico senoidal aplicado. De A a E o potencial aplicado é 5, 10, 20, 30 e 40 V_{rms} , respectivamente. Temperatura da amostra: $(T_c - 5,5)^\circ\text{C}$.

5.2 Polarização elétrica

5.2.1 Novo método de medida da polarização elétrica — SAM

A consideração de que a componente de $P(t)$ correspondente à polarização espontânea segue aproximadamente o perfil trapezoidal descrito pela figura 3.2, composto de série de senos indicada na equação 3.5, é a base do novo método. Os valores da polarização $P(t)$, sem a variação linear, cap-

Figura 5.3: Comparação entre as amplitudes dos harmônicos de uma onda trapezoidal ($\square$) com os valores obtidos pela decomposição da curva C da figura 5.2 ($\circ$). As amplitudes dos componentes pares foram consideradas nulas por estarem abaixo do limite mínimo detetável pelo amplificador *lock-in*.

turados pelo osciloscópio em diversos valores de amplitude do campo elétrico aplicado (figura 5.2), mostram que tal aproximação é boa. Os valores de $P(t)$ da figura 5.2, colocados em função do campo elétrico aplicado, geram figuras de histerese; a derivada dos gráficos da figura 5.2 geram pulsos de correntes iguais aos pulsos de corrente do método da onda triangular; enfim, a consideração de que a variação da polarização espontânea com o tempo é trapezoidal coloca o método SAM como equivalente aos métodos da histerese

e da onda triangular.

A figura 5.3 mostra que até o décimo-terceiro componente ocorre uma boa superposição ($\sim 1\%$) entre as amplitudes dos harmônicos da curva C (figura 5.2) e as amplitudes dos harmônicos de uma onda trapezoidal. No *espaço de frequência*, podemos dizer que a aproximação trapezoidal, no caso aqui considerado, é boa até o décimo-terceiro harmônico.

Escolha da amplitude do campo elétrico

A aproximação trapezoidal tem origem na saturação da polarização espontânea com o aumento da intensidade do campo elétrico. As amplitudes dos primeiros harmônicos de $P(t)$ também saturam. Com a utilização ou da razão entre as suas amplitudes (figura 5.4), ou do valor do ângulo de fase dos harmônicos (figura 5.5), é possível monitorar se o campo elétrico aplicado é suficiente para alinhar os domínios ferroelétricos sem provocar instabilidade eletrohidrodinâmica.

No método da histerese, a instabilidade eletrohidrodinâmica é percebida pela deformação das extremidades da figura; no método da onda triangular, ela tem sido negligenciada. A deformação das extremidades da figura de histerese é de difícil caracterização, fornecendo parâmetros sem significado físico aparente[4]. No método SAM, a instabilidade eletrohidrodinâmica pode ser caracterizada pelos ângulos de fases e pelas amplitudes dos harmônicos, os quais fornecem valores que poderão ser utilizados de maneira consistente em modelos teóricos.

O *potencial coercivo* aqui é redefinido como o potencial elétrico quando $P(t)$ é nulo. O potencial coercivo do terceiro harmônico é o potencial quando a amplitude do terceiro harmônico é nulo e assim por diante. Se α_n é o ângulo de fase entre o potencial senoidal aplicado e o primeiro ciclo do n -ésimo harmônico que compõe a onda trapezoidal, o potencial coercivo V_{cn} do n -ésimo harmônico é:

$$V_{cn} = V_n \sin(\alpha_n), \quad (5.3)$$

Figura 5.4: Variação da razão entre as amplitudes do quinto e terceiro ($\circ$) e da sétimo e quinto ($\square$) harmônicos com a diferença de potencial elétrico aplicado. Temperatura da amostra: $(T_c - 5,5)$ °C. Frequência de 23 Hz.

onde V_a é a amplitude do potencial senoidal aplicado.

A curva do quadrado do potencial coercivo, em função da amplitude do potencial senoidal aplicado (figura 5.6), mostra que o terceiro harmônico, na região com instabilidades eletrohidrodinâmicas, deixa de ser proporcional à intensidade do campo aplicado. As medidas serão realizadas com diferença de potencial senoidal de até $35V_{rms}$ (campo elétrico até $0,67V_{rms}/\mu m$) de amplitude.

Figura 5.5: Variação dos ângulos de fase do terceiro ($\circ$), quinto ($\bullet$) e do sétimo ($\square$) harmônico com a diferença de potencial elétrico aplicado. Na região do quadrado pontilhado ocorre instabilidade eletrohidrodinâmica. Temperatura da amostra: $(T_c - 5, 5)^\circ\text{C}$. Frequência de 23 Hz.

Escolha da frequência do campo elétrico

A instabilidade eletrohidrodinâmica também é função da frequência utilizada. Nas frequências menores a amplitude do movimento dos íons é maior. Por outro lado, quanto menor a frequência do campo elétrico aplicado, frente ao inverso do tempo de relaxação da hélice, melhor seria a aproximação de $P(t)$ por uma onda trapezoidal. O compromisso entre a instabilidade eletrohidrodinâmica e a saturação dos domínios ferroelétricos determina a região

Figura 5.6: Variação do quadrado do potencial coercivo do terceiro (○), quinto (●) e do sétimo (□) harmônico com a diferença de potencial elétrico aplicado. Na região onde ocorrem instabilidades eletrohidrodinâmicas, o quadrado do potencial coercivo do terceiro harmônico deixa de ser proporcional à amplitude do potencial senoidal aplicado. Temperatura da amostra: $(T_c - 5,5) ^\circ\text{C}$. Frequência de 23 Hz.

de frequência do campo elétrico aplicado que pode ser considerada adequada para a medida da polarização espontânea.

Se a amostra fosse simplesmente equivalente a uma capacitância C em paralelo a uma resistência R , *circuito RC paralelo*, a amplitude do primeiro

Figura 5.7: Amplitude do primeiro harmônico $|V_1|$ nas temperaturas $T_c - 1,0$ °C ($\circ$), $T_c + 0,8$ °C ($\bullet$) e $T_c + 2,2$ °C ($\square$) em função da frequência do potencial elétrico ($36 V_{rms}$). A linha cheia representa a equação 5.5.

e único harmônico V_1 na saída do circuito integrador da figura 4.4 seria:

$$V_1 = V_a \frac{C}{0,516} + V_a \frac{1}{i\omega RC} \quad (5.4)$$

onde V_a é a amplitude do potencial senoidal aplicado, ω é 2π vezes a sua frequência f e $0,516 \mu\text{F}$ é a capacitância do capacitor de integração.

A figura 5.7 mostra o comportamento do primeiro harmônico, na faixa de frequência de 4 a 4 kHz, para um potencial senoidal aplicado de $36V_{rms}$ de amplitude. Na temperatura de $2,2$ °C acima da temperatura de transição T_c , a polarização espontânea é desprezável e a amostra tem aproximadamente

Figura 5.8: Parte real da amplitude V_1 do primeiro harmônico nas temperaturas $T_c - 1,0$ °C (○), $T_c + 0,8$ °C (●) e $T_c + 2,2$ °C (□) em função da frequência do potencial elétrico aplicado ($36 V_{rms}$). A linha cheia representa a equação 5.5. O ponto A indica a frequência de corte do termo $f^{-3/2}$.

o comportamento (linha cheia da figura 5.7) de um circuito RC paralelo, seguindo aproximadamente a equação:

$$V_1 = 0,005788 + \frac{0,307}{if} + \frac{0,038}{f^{\frac{3}{2}}}. \quad (5.5)$$

O elemento em **negrito** na equação 5.5, o termo em $f^{-\frac{3}{2}}$, é o efeito da presença de íons[1] na amostra que se soma, nas frequências baixas, ao comportamento puramente RC dado pelos dois primeiros termos da equação 5.5. O movimento de tais íons é responsável por instabilidades eletrohidrodinâmicas.

A medida da parte real da amplitude V_1 do primeiro harmônico, figura 5.8, evidencia a ação dos íons na região de baixas frequências. A curva de um circuito puramente RC deveria seguir uma reta paralela ao eixo horizontal (primeiro termo da equação 5.5); a presença de íons é responsável pela inflexão na frequência de corte $\sim 15\text{Hz}$ (ponto A da figura 5.8).

A polarização espontânea possui tempo de relaxação menor do que a ação dos íons e será escolhida a faixa de frequências entre 20 Hz e 80 Hz para a realização das medidas da polarização elétrica espontânea que virão a seguir. A faixa de frequências escolhida é suficiente para diminuir o efeito dos íons sem ultrapassar a frequência de relaxação da polarização espontânea (figura 5.8) que é da ordem de 200Hz ($T = T_c - 1$).

Comparação entre o SAM e o método da histerese

A figura 5.9 mostra as amplitudes do terceiro, quinto e sétimo harmônicos. Na região de temperatura $T \gg T_c$, as amplitudes do terceiro e quinto harmônicos se estabilizam em valores praticamente constantes e o aumento da razão entre eles (diferença na escala logarítmica da figura 5.9) indica a presença de processo não-linear de composição espectral diferente da ferroeletricidade.

A figura 5.10 mostra que a não-linearidade presente na região de temperatura $T \gg T_c$ segue outra dinâmica; enquanto na fase SmC* o ângulo de fase assume valores negativos, em $T \gg T_c$ assume valores positivos. As fases dos harmônicos da polarização associadas à ferroeletricidade deveriam ser negativos ou nulos (figura 3.9), e suas amplitudes decrescentes com a temperatura (figura 3.8). O pequeno crescimento das amplitudes dos harmônicos com a temperatura indica a possibilidade de uma não-linearidade gerada pela corrente iônica, dependente da viscosidade do meio e da concentração de íons (que variam com a temperatura de maneira semelhante à lei de Arrhenius).

O cálculo da amplitude P da polarização $P(t)$, a partir das equações 3.10 e 3.11, considera que os ângulos de fase dos harmônicos são iguais. A figu-

Figura 5.9: Variação das amplitudes do terceiro ($\circ$), quinto ($\square$) e sétimo ($+$) harmônicos com a temperatura. Voltagem aplicada $30 V_{rms}$, 23 Hz.

ra 5.10 mostra que o ângulo de fase do terceiro harmônico, devido à presença de outro processo não-linear, deixa de acompanhar os ângulos de fase do quinto e do sétimo harmônicos. No cálculo de P , apresentado a seguir, serão utilizados apenas o quinto e sétimo harmônicos na faixa de temperatura na qual seus ângulos de fase são praticamente iguais entre si; assim a contribuição da não-linearidade extra é atenuada. A igualdade entre as fases dos harmônicos é um critério de aplicabilidade das equações 3.11 e 3.10.

A presença de um ombro na curva dos ângulos de fase em função da temperatura pode ser a manifestação do comportamento previsto pelo modelo de Landau, ilustrado na figura 3.9. A solução estacionária da equação de

Figura 5.10: Variação das fases do terceiro ($\circ$), quinto ($\square$) e sétimo ($+$) harmônicos com a temperatura. Voltagem aplicada $30 V_{rms}$, 23 Hz.

Landau-Khalatnikov 3.15 fornece, se for considerado apenas o termo em P , o ângulo de fase ϕ :

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{-\gamma\omega}{\alpha(T - T_c)} \right). \quad (5.6)$$

Em $T = T_c$ ocorreria um salto na fase, que é atenuado pelos demais termos da equação 3.15. A estabilidade da temperatura de transição, em geral associada à estabilidade química da amostra, pode ser acompanhada, no SAM, pela verificação das fases dos harmônicos.

A figura 5.11 apresenta os valores da amplitude P de $P(t)$ obtidos com a utilização das amplitudes do quinto e do sétimo harmônicos nas equações 3.10

Figura 5.11: Comparação entre valores de polarização obtidos com o método de histerese (•) e com o SAM (○). O cálculo de P utilizou o quinto e o sétimo harmônicos. Voltagem aplicada de $30 V_{rms}$, 23 Hz.

e 3.11, e valores obtidos com a utilização da figura de histerese, após compensação da condutividade e da capacitância da amostra. Dentro das incertezas indicadas, os valores de polarização espontânea apresentados pelo SAM são iguais aos apresentados pelo método da histerese. A maior incerteza presente no método da histerese tem origem na dificuldade do observador julgar o ponto ótimo de compensação da figura de histerese, deformada pelo terceiro harmônico adicional. Nas temperaturas acima de T_c , ambos os métodos apresentam valores não nulos de *polarização espontânea*, o que não é esperado.

Porém, o SAM possui a vantagem de não medir diretamente a polarização espontânea, mas as amplitudes dos harmônicos da polarização total (induzida + espontânea); a polarização espontânea é avaliada indiretamente pela solução das equações 3.11 e 3.10. As amplitudes dos harmônicos obtidos no SAM, eliminadas as não-linearidades extras, são medidas diretas do espectro da *polarização total*; no modelo de campo médio elas são as soluções em série da equação de Landau-Khalatnikov. Os demais métodos também permitem uma comparação semelhante, mas o método SAM coloca o investigador diante de um procedimento para atenuar a ação de outras não-linearidades presentes na amostra.

O SAM mostra que os valores de polarização espontânea (figura 5.11), acima da temperatura de transição, apresentados por todos os métodos que integram a corrente pela amostra[5, 6, 8, 7, 9, 10], são originados pela composição dos harmônicos da polarização induzida (figura 5.9). Tal composição não confere sentido físico definido aos valores obtidos; portanto, o SAM mostra que a polarização elétrica medida pelos métodos citados, em temperaturas vizinhas da transição, não representam a grandeza física presente nas equações que modelam a fase ferroelétrica. Porém, na literatura[2, 3] é comum o ajuste de parâmetros de modelos da fase SmC^* aos valores de polarização elétrica semelhantes aos da figura 5.11. A seguir será apresentado como, embora fisicamente inconsistentes, tais ajustes apresentam uma qualidade que leva o investigador a desprezar o desajuste conceitual.

5.2.2 Polarização elétrica e o modelo de Landau

Os parâmetros do modelo termodinâmico na fase SmC^* — sistema de equações 2.6 e 2.7 — foram ajustados aos valores medidos (figura 5.11). A curva obtida com os valores ajustados é a curva cheia da figura 5.12; os valores dos parâmetros estão na tabela 5.1. O ângulo de inclinação:

$$\theta_c = \sqrt{\frac{b}{c}} \simeq 17 \text{ graus}, \quad (5.7)$$

Figura 5.12: Resultado do ajuste dos parâmetros do sistema de equações 2.6 e 2.7 (linha cheia) aos valores de polarização elétrica obtidos com o SAM (○). Voltagem aplicada de 30 V_{rms} , 23 Hz.

que é o ângulo no qual a densidade de energia do termo em θ^5 é igual à densidade de energia do termo em θ^3 (temperatura de aproximadamente 50 °C), indica que o termo de sexta ordem do desenvolvimento de Landau não deve ser desprezado na descrição da fase SmC* do ZLI-3654. O termo de sexta ordem indica a possibilidade de existência de um ponto tricrítico. A temperatura T_c está relacionada com T_0 pela igualdade 2.15; a diferença calculada (0,37°C) pode refletir mais as inconsistências dos parâmetros do que as incertezas das medidas. Os parâmetros foram ajustados para o valor

Parâmetro

α	$2,3 \times 10^5$	N/(m ² K)
b	$3,4 \times 10^7$	N/m ²
c	$3,7 \times 10^8$	N/m ²
ϵ	$2,6 \times 10^{-12}$	C/(Vm)
η	$1,1 \times 10^{19}$	Nm ⁶ /C ⁴
C	$1,8 \times 10^8$	V/m
Ω	$1,9 \times 10^9$	Nm ² /C ²
T_0	61,96 °C	
E	$8,16 \times 10^5$ V/m	

Tabela 5.1: Parâmetros do sistema de equações 2.6 e 2.7 obtidos com os valores de polarização da figura 5.11.

máximo do campo elétrico, mas poderiam ser ajustados com qualquer outro valor não nulo de E . Nas temperaturas $T > T_c + 0,5^\circ\text{C}$, o erro do ajuste aumenta, mas o ajuste em toda a região ferroelétrica apresenta erro tão pequeno que leva o pesquisador a ficar satisfeito com o modelo estático dado pelas equações 2.6 e 2.7 e com os valores de densidade de polarização elétrica medidos, embora o campo aplicado seja variável no tempo. A utilização de um modelo mais simples mostrará algumas inconsistências existentes nos parâmetros ajustados, quando o modelo termodinâmico estático é utilizado no lugar do modelo dinâmico.

Tomando a polarização como proporcional à inclinação da molécula, é possível descrever a polarização de equilíbrio com a equação:

$$aP + bP^3 + cP^5 - E = 0, \quad (5.8)$$

correspondente ao desenvolvimento de Landau do ferroelétrico convencional:

$$f = \frac{a}{2}P^2 + \frac{b}{4}P^4 + \frac{c}{6}P^6 - PE, \quad (5.9)$$

onde P é o parâmetro de ordem, E o campo elétrico aplicado, $a = \alpha(T - T_c)$, enquanto b e c são parâmetros independentes da temperatura. A curva em

Figura 5.13: Resultado do ajuste dos parâmetros da equação 5.8 (linha cheia) aos valores de polarização elétrica obtidos com o SAM ($\circ$). Voltagem aplicada de $30 V_{rms}$, 23 Hz.

linha cheia da figura 5.13 representa este modelo termodinâmico simplificado. Os parâmetros ajustados estão na tabela 5.2. O erro do ajuste é pequeno em temperaturas menores do que $T_c + 0,5^{\circ}\text{C}$, mas ocorre uma inconsistência grave: em temperaturas menores do que 62°C , o campo coercitivo de Landau calculado é maior do que o campo elétrico aplicado; se os parâmetros calculados fossem realmente fiéis ao estado da amostra, o campo aplicado seria insuficiente para chavear os estados ferroelétricos. Outra inconsistência: em temperaturas maiores do que $62,8^{\circ}\text{C}$, a polarização medida decresce mais rapidamente do que a polarização ajustada. A primeira inconsistência, não se

Parâmetro

α	$3,36 \times 10^{11} \text{ Nm}^2/(\text{C}^2\text{K})$
b	$1,68 \times 10^{20} \text{ Nm}^6/\text{C}^4$
c	$3,28 \times 10^{28} \text{ Nm}^{10}/\text{C}^6$
T_c	$62,26 \text{ }^\circ\text{C}$
E	$8,16 \times 10^5 \text{ V/m}$

Tabela 5.2: Parâmetros da equação 5.8 obtidos com os valores de polarização da figura 5.11.

Parâmetro

α	$2,37 \times 10^{10} \text{ Nm}^2/(\text{C}^2\text{K})$
b	$1,19 \times 10^{19} \text{ Nm}^6/\text{C}^4$
c	$1,11 \times 10^{27} \text{ Nm}^{10}/\text{C}^6$
T_c	$62,1 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabela 5.3: Parâmetros da equação 5.10 obtidos com os valores de polarização da figura 5.11.

manifestando no erro do ajuste, pode passar fora da atenção do investigador; a segunda inconsistência, presente apenas em temperaturas acima da transição, também pode ficar fora da atenção do investigador interessado apenas em caracterizar o material na fase ferroelétrica.

A figura 5.14 mostra o ajuste realizado com a solução em série de Fourier da equação de equilíbrio,

$$\gamma \frac{dP}{dt} = -\alpha(T - T_c)P - bP^3 - cP^5 + E \sin(\omega t), \quad (5.10)$$

com $\gamma = 1$, $E = 8,16 \times 10^5 \text{ V/m}$ e $\omega = 2\pi \times 23 \text{ rads/s}$. A viscosidade γ poderia ser um parâmetro ajustável. Na frequência de 23 Hz, porém, uma variação de até dez vezes no valor da viscosidade não altera significativamente os resultados que serão apresentados. O ajuste do terceiro e do quinto harmônicos, na região onde $T > T_c$, é precário em parte devido à presença de outro processo não-linear. Já o ajuste do sétimo harmônico apresenta uma

Figura 5.14: Amplitudes do terceiro ($\circ$, $h=3$), quinto ($\bullet$, $h=5$) e sétimo ($\square$, $h=7$) harmônicos P_h da polarização $P(t)$. As linhas cheias são soluções da equação 5.10. Potencial aplicado de $30 V_{rms}$, 23 Hz.

melhor qualidade em uma faixa maior de temperatura.

O campo coercivo de Landau, calculado com os novos parâmetros (tabela 5.3), agora é menor do que o campo aplicado, na faixa de temperatura mostrada na figura 5.14. A segunda incoerência não se manifesta no sétimo harmônico. No terceiro e no quinto harmônicos, os íons presentes não dão margem à uma conclusão segura quanto a taxa de queda da amplitude com a temperatura. Teoricamente porém, todos os métodos de medida da polarização espontânea que integram a corrente elétrica pela amostra devem apresentar, acima da transição, uma taxa maior de queda da amplitude com a temperatura do que

Figura 5.15: Polarização espontânea estimada pelo SAM (○) e calculada (linha cheia) com os parâmetros da equação 5.10 ajustados aos harmônicos da polarização total, também medidos pelo SAM.

a apresentada pelo modelo estático.

Os novos parâmetros (tabela 5.3) revelam que a densidade de energia do termo de sexta ordem é igual ao termo de quarta ordem quando a polarização espontânea vale cerca de 10 nC/cm^2 , enquanto os parâmetros do ajuste anterior (tabela 5.2) forneciam 7 nC/cm^2 . Embora não seja considerável no caso do ZLI-3654, a diferença mostra que o ajuste ao modelo dinâmico pode fornecer uma faixa diferente na qual o termo de sexta ordem é significativo, o que é importante do ponto de vista teórico pois a existência do termo de

sexta ordem indica a proximidade de um ponto tricrítico.

A figura-5.14 não mostra nenhum máximo, picos locais nas amplitudes dos harmônicos, na temperatura de transição. Em contraste, o primeiro harmônico, que tomado em campos muito baixos é proporcional à susceptibilidade relativa, apresenta um pico em T_c (figura 5.1). Portanto, a aplicação de um campo elétrico acima do campo coercivo faz desaparecer as singularidades nas amplitudes dos harmônicos, dificultando a observação de alguma diferença, na região de transição, entre a não-linearidade originada pela componente espontânea da ferroeletricidade e a não-linearidade da componente induzida. Apenas na medida do ângulo de fase (figura 5.10), uma forma atenuada da singularidade existente na temperatura de transição foi observada. Enfim, é segura a afirmação de que o ZLI não apresenta *polarização espontânea* acima da temperatura de transição, com a presença do campo elétrico, mas apenas a não-linearidade da polarização induzida (figura 5.14), responsável pelos valores de polarização espontânea fornecidos pelos métodos de medida. A polarização espontânea, porém, pode ser estimada com a solução do desenvolvimento de Landau, sem o campo, utilizando-se os parâmetros da tabela 5.3 obtidos a partir do ajuste apresentado na figura 5.14. A diferença entre os valores assim estimados e o medidos pelo SAM (equivalentes aos obtidos com os demais métodos usuais) estão ilustrados na figura 5.15, que também pode ser considerada como o erro sistemático tradicionalmente desprezado.

Bibliografia

- [1] S. Uemura,
J. Polym. Sci. **10**, 2155 (1972).
- [2] C. C. Huang, S. Dumrongrattana,
Phys. Rev. A **34**, 5020 (1986).
- [3] S. Lee, J. S. Patel, J. W. Goodby, M. A. Waugh
Phys. Lett. A **139**, 71 (1989).
- [4] S. Kai, T. Hashimoto, K. Ose, M. Imasaki,
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **130**, 143 (1985).
- [5] C. B. Sawyer, C. H. Tower,
Phys. Rev. **35**, 269 (1930).
- [6] H. Diamant, K. Drenck, R. Pepinsky ,
Rev. Sci. Instrum. **28**, 30 (1957).
- [7] Ph. Martinot-Lagarde,
J. Phys. Lett. Paris **38**, L-37 (1977).
- [8] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe and A. Fukuda,
Jap. J. Appl. Phys. **22**, L 661 (1983).
- [9] J. A. Giacometi, C. Wisniewski, W. A. Moura and P. A. Ribeiro,
Rev. Sci. Instrum. **70**, 2699 (1999).

- [10] O. Gimenes Martins, A. M. Figueiredo Neto,
Rev. Sci. Instr. 71, 2161 (2000)

Capítulo 6

Conclusões

O estudo das limitações existentes nos métodos de medida da polarização elétrica espontânea nos levou a propor um novo método de medida (*SAM* — *Spectral Analysis Method*). Embora ele não supere o erro introduzido pelo campo elétrico aplicado, erro que os métodos anteriores apresentam na região da temperatura de transição, foi possível encontrar resultados interessantes a respeito da relação entre os valores medidos e a grandeza presente nas equações que descrevem a fase ferroelétrica, e a respeito da ação dos íons presentes na amostra.

6.1 Ação dos íons em medidas da polarização elétrica

Em geral a condutividade dos cristais líquidos termotrópicos é baixa. Os cristais líquidos ferroelétricos existentes no mercado[2] apresentam resistividade específica da ordem de $1 \times 10^{10} \Omega/\text{cm}$ (20°C). Mas alguns laboratórios não industriais não conseguem, a baixo custo, a pureza apresentada pelos materiais existentes no mercado, oferecidos por empresas com tradição em técnicas de química fina. Porém, é importante saber como os íons interferem na medida da polarização elétrica pois algumas sínteses, realizadas em ambiente acadêmico, fornecem amostras que, por limitações práticas, pos-

suem resistividades específicas muito menores do que as apresentadas pelos materiais puros. Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que:

- A presença de íons faz com que a componente real do primeiro harmônico apresente um termo que varia com $f^{-3/2}$, onde f é a frequência do campo elétrico aplicado. A frequência utilizada em medidas de polarização espontânea, com a utilização de qualquer método que integra a corrente elétrica pela amostra, deve ser maior do que a frequência de corte do termo em $f^{-3/2}$.
- A corrente iônica não é linear com o campo elétrico aplicado, o que introduz a dispersão nos valores dos ângulos de fase dos harmônicos da polarização elétrica. No SAM, devem ser utilizados os harmônicos que apresentam o mesmo ângulo de fase.
- A corrente iônica introduz a dispersão nas curvas dos valores de campo elétrico coercivo dos harmônicos (equação 5.3) em função da amplitude do campo aplicado. O campo elétrico aplicado deve ser suficiente para alinhar os domínios ferroelétricos, mas provocando a mínima dispersão.
- A simetria da não-linearidade da ferroeletricidade é responsável pelo aparecimento de apenas harmônicos ímpares. Impurezas e artefatos podem introduzir harmônicos pares. Os harmônicos pares, em geral, são gerados por fenômenos que respondem apenas à intensidade do campo elétrico e não ao seu sentido.
- Se não for possível minimizar a ação dos íons, o SAM apresenta a possibilidade de subtração de não-linearidades extras, introduzidas pela corrente iônica, pois elas possuem dinâmica distinta da ferroeletricidade.

6.2 Ação do campo em medidas da polarização elétrica

Até alguns anos atrás[3, 4], os trabalhos publicados na área de cristais líquidos ferroelétricos consideravam a linearidade da polarização induzida com o campo elétrico aplicado. O chaveamento da polarização espontânea seria o único, ou o principal, processo não-linear presente. Porém, o SAM, ao medir diretamente as amplitudes e fases dos harmônicos da polarização total e não tentar medir diretamente a polarização espontânea como os demais métodos, apresentou o seguinte:

1. As amplitudes dos harmônicos da polarização induzida ultrapassam as amplitudes dos harmônicos do chaveamento da polarização espontânea, nas temperaturas próximas da transição, região onde o campo aplicado é muito superior ao campo coercivo de Landau. O SAM indica que os harmônicos da polarização induzida devem diminuir com a diminuição da intensidade do campo aplicado. A polarização espontânea seria melhor avaliada se a intensidade do campo fosse decrescente com a temperatura, mantendo-se sempre apenas um pouco superior ao campo coercivo. Embora o presente trabalho não tenha realizado uma medida seguindo tal sugestão, é uma recomendação que pode ser deduzida naturalmente dos dados apresentados.
2. A polarização induzida gera uma figura de histerese, ou uma onda trapezoidal, ou um pulso de corrente, que se confundem com aquelas geradas pela polarização espontânea. Portanto, os métodos que utilizam a corrente pela amostra não medem diretamente a polarização espontânea como se propõem, mas as não-linearidades da polarização total.
3. O valor medido de P em torno da temperatura de transição não corresponde à polarização de equilíbrio, presente nas equações que tentam descrever a fase ferroelétrica, mas à uma composição das amplitudes dos harmônicos da polarização total, sem correspondência com uma

grandeza física definida. É possível a realização de um ajuste de boa qualidade de modelos da fase ferroelétrica com os valores medidos pois os parâmetros ajustados podem acomodar a inconsistência da grandeza medida. Os parâmetros ajustados podem indicar um campo elétrico coercivo de Landau muito maior que o campo aplicado.

4. A taxa de queda do valor medido de P com a temperatura é maior do que a prevista pelo modelo de campo médio. Tal desajuste se manifesta acima da temperatura de transição, em medidas que apresentam boa precisão. Portanto, os valores medidos podem ser ajustados ao modelo de campo médio em uma faixa muito larga de temperatura, fazendo o pesquisador não observar o erro existente nos valores próximos da transição de fase.
5. O problema da indefinição quanto à grandeza física dos valores medidos próximos da transição pode ser contornado com o ajuste das amplitudes dos harmônicos ao modelo de Landau-Khalatnikov. O modelo de Landau-Khalatnikov das transições contínuas pode ser testado diretamente pelo SAM. O presente trabalho não investigou o comportamento das amplitudes dos harmônicos em transições com comportamento diferente da prevista pelos modelos de campo médio.
6. Os parâmetros presentes no modelo de Landau-Khalatnikov, obtidos pelo ajuste ao valores das amplitudes dos harmônicos medidos pelo SAM, permitem avaliar a polarização espontânea.

6.3 Novos problemas

Um novo método muitas vezes é criado para sanar velhas dificuldades, mas pode apontar para novos problemas e apresentar outras maneiras de observar velhas questões. Abaixo estão listados alguns problemas colocados pelo SAM que não foram resolvidos no presente trabalho:

1. Ainda não existe um método de medida *direta* de polarização espontânea em cristais líquidos, de fácil implementação; sem necessidade de um campo elétrico auxiliar.
2. Falta uma equação, ou uma investigação, que coloque as amplitudes dos harmônicos da polarização induzida em função da diferença entre o campo coercivo e o campo aplicado.
3. O mesmo arranjo utilizado no SAM pode ser utilizado para observar a ação dos íons em cristais líquidos. Após um levantamento criterioso, não encontramos nenhuma modelagem da instabilidade eletro-hidrodinâmica em termos dos harmônicos originadas pela não-linearidade da corrente iônica. Acreditamos que este é um trabalho teórico ainda inexplorado.
4. Falta investigar como a presença do campo elétrico pode alterar o comportamento crítico da transição e como este, por sua vez, se manifesta nos harmônicos da polarização total. A solução em série de um modelo de campo médio de transições contínuas de fase foi aqui apresentada, mas faltam as soluções em série dos demais modelos. Não é do nosso conhecimento a existência de trabalhos teóricos em tais problemas.

Bibliografia

- [1] C. B. Sawyer and C. H. Tower,
Phys. Rev. **35**, 269 (1930).
- [2] E. Merck AG,
Ferroelectric Smectic Mixtures, Darmstadt, RFA, 1990.
- [3] J. Ruth, J. V. Selinger, R. Shashidhar,
Appl. Phys. Lett. **65**, 1590 (1994).
- [4] D. Hermann, L. Komitov, S. T. Lagerwall, G. Andersson, R. Shashidhar,
J. V. Selinger, F. Giebelmann,
Ferroelectrics **181**, 371 (1996).

Apêndice A

Programas

A.1 Cálculo da polarização

Rotina executável no programa Octave, linguagem interativa de alto nível para cálculo numérico semelhante ao MatLab, disponível em <ftp://ftp.cba.wisc.edu/pub/octave>.

```
#entrada: r5 e r7 - amplitudes dos harmonicos
#saída: angulo phi=tt, info checa consistencia
clear a b;
global a b;
clear tt;
c=rows(r5);
for i=1:c
    a=r5(i); b=r7(i);
    [x,info]=fsolve("g",0.4);
    tt(i)=x;
    chk(i)=info;
endfor
clear c;
*****
function y=g(x)
global a b;
y(1)=-25 *a*sin(7*x(1)) + 49*b*sin(5*x(1));
endfunction
```

A.2 Ajuste ao modelo termodinâmico

```
#entrada P=medida polarizacao
#saídas tetaa=teta ajustado, Paj=P ajustado
clear Paj tetaaj;
global param dt;
```

```
iteracao=100;
precisao=0.0000000001;
passo=1.00001;

#P=medida da polarizacao
fim=rows(P);
erro=0;
for i=1:fim;
    dt=T(i)-param(1); [x,info]=fsolve("f",[tetap(i);P(i)]);
    erro=erro+1e10*((P(i)-x(2)))^2;
endfor
ant=erro;

for j=1:iteracao
    for n=2:8

        cond=1;
        while(cond > precisao)
            param(n)=passo*param(n);
            erro=0;
            for i=1:fim;
                dt=T(i)-param(1); [x,info]=fsolve("f",[tetap(i);P(i)]);
                erro=erro+1e10*((P(i)-x(2)))^2;
            endfor
            cond=ant-erro;
            ant=erro;
        endwhile;

        param(n)=param(n)/passo;
        erro=0;
        for i=1:fim;
            dt=T(i)-param(1); [x,info]=fsolve("f",[tetap(i);P(i)]);
            erro=erro+1e10*((P(i)-x(2)))^2;
        endfor
        ant=erro;

        cond=1;
        while(cond > precisao)
            param(n)=param(n)/passo;
            erro=0;
            for i=1:fim;
                dt=T(i)-param(1); [x,info]=fsolve("f",[tetap(i);P(i)]);
                erro=erro+1e10*((P(i)-x(2)))^2;
            endfor
            cond=ant-erro;
            ant=erro;
        endwhile;

        param(n)=param(n)*passo;
        erro=0;
```



```

for i=1:fim;
    dt=T(i)-param(1); [x,info]=fsolve("f",[tetap(i);P(i)]);
    erro=erro+1e10*((P(i)-x(2)))^2;
    Paj(i)=x(2);
    tetaaj=x(1);
endfor
ant=erro;

endfor
j=j+1;
endfor

plot(T-param(1),Paj,T-param(1),P,'o')
erro

save param param
save Paj Paj
save tetaaj tetaaj

*****
function y=f(x)
global param dt;
#entrada param=valores dos parametros
alfa=param(2);
b=param(3);
c=param(4);
epsilon=param(5);
eta=param(6);
C=param(7);
Omega=param(8);
E=param(9);

y(1)=dt*alfa*x(1)+b*x(1)^3+c*x(1)^5-C*x(2)-Omega*x(1)*x(2)^2;
y(2)=1/epsilon*x(2)+eta*x(2)^3-C*x(1)-Omega*x(1)^2*x(2)-E;
endfunction

*****

function y=tetas(T,P,param)

tc=param(1);
alfa=param(2);
b=param(3);
c=param(4);
epsilon=param(5);
eta=param(6);
C=param(7);
Omega=param(8);
E=param(9);

erro=0;

```

```

fim=rows(P);

for i=1:fim
    pol=P(i);
    v=[-Omega*pol,-C,(pol/epsilon+eta*pol^3-E)];
    raiz=roots(v);
    teta1(i)=max(real(raiz));
    o=teta1(i);
    dt=T(i)-tc;
    v=[c,0,b,0,alfa*dt-Omega*pol*pol,-C*pol];
    raiz=roots(v);
    teta2(i)=max(real(raiz));
    erro=erro+1000*(teta1(i)-teta2(i))^2;
endfor
for i=1:fim
    q(i)=erro;
endfor

y=[teta1,teta2,q];

```

A.3 Ajuste — campo elétrico fixo

```

clear Paj ;

tc=param(1);
alfa=param(2);
b=param(3);
c=param(4);
E=param(5);
zero=param(6);

iteracao=200;
precisao=0.000000000000001;
passo=1.0001;

fim=rows(P);
erro=0;

for i=1:fim;
    dt=T(i)-param(1);
    v=[param(4),0,param(3),0,dt*param(2),-param(5)];
    raiz=roots(v);
    Paj(i)=max(real(raiz))-param(6);
    erro=erro+1*(Paj(i)-P(i))^2;
endfor
ant=erro;

for j=1:iteracao
    for n=1:6

```

```
cond=1;
while(cond > precisao)
erro=0;
param(n)=param(n)*passo;
for i=1:fim;
dt=T(i)-param(1);
v=[param(4),0,param(3),0,dt*param(2),-param(5)];
raiz=roots(v);
Paj(i)=max(real(raiz))-param(6);
erro=erro+1*(Paj(i)-P(i))^2;
endfor
cond=ant-erro;
ant=erro;
endwhile;
```

```
param(n)=param(n)/passo;
erro=0;
for i=1:fim;
dt=T(i)-param(1);
v=[param(4),0,param(3),0,dt*param(2),-param(5)];
raiz=roots(v);
Paj(i)=max(real(raiz))-param(6);
erro=erro+1*(Paj(i)-P(i))^2;
endfor
ant=erro;
```

```
cond=1;
while(cond > precisao)
param(n)=param(n)/passo;
erro=0;
for i=1:fim;
dt=T(i)-param(1);
v=[param(4),0,param(3),0,dt*param(2),-param(5)];
raiz=roots(v);
Paj(i)=max(real(raiz))-param(6);
erro=erro+1*(Paj(i)-P(i))^2;
endfor
cond=ant-erro;
ant=erro;
endwhile;
```

```
param(n)=param(n)*passo;
erro=0;
for i=1:fim;
dt=T(i)-param(1);
v=[param(4),0,param(3),0,dt*param(2),-param(5)];
raiz=roots(v);
Paj(i)=max(real(raiz))-param(6);
erro=erro+1*(Paj(i)-P(i))^2;
endfor
```

```

endfor
j=j+1;
endfor

plot(T,Pa_j,T,P,'o')
erro

save param param
save Pa_j Pa_j

```

A.4 Solução da equação de Landau-Khalatnikov

```

clear T a b c r y s s3 s5 s7 c c3 c5 c7;
global dt w;
Tc=62.1;
x0=-4;
freq=23;
w=2*pi*freq;

t=linspace(0,0+10/freq,5000);
t2=linspace(0,0+1/freq,500);

T=[61:0.02:65]';
fim=rows(T);
s=sin(w*t2); c=cos(w*t2);
s3=sin(3*w*t2); c3=cos(3*w*t2);
s5=sin(5*w*t2); c5=cos(5*w*t2);
s7=sin(7*w*t2); c7=cos(7*w*t2);

for i=1:fim
dt=T(i)-Tc;
y=lsode("f",x0,t,50);
y(1)=y(2); y=y';
media=mean(y);
y=y-media;
yy=y(4501:5000);
a(i,1)=2*sum(yy.*s)/500; b(i,1)=2*sum(yy.*c)/500;
a(i,2)=2*sum(yy.*s3)/500; b(i,2)=2*sum(yy.*c3)/500;
a(i,3)=2*sum(yy.*s5)/500; b(i,3)=2*sum(yy.*c5)/500;
a(i,4)=2*sum(yy.*s7)/500; b(i,4)=2*sum(yy.*c7)/500;

endfor

r=sqrt(a.*a+b.*b);
plot(T,r(:,2:4),t3,r3,'o',t5,r5,'o',t7,r7,'o')

```

```
function xdot=f(x,t)
global dt w;
xdot=0;
xdot=(-dt*3.36e5*x-1.68e5*x^3/5-6.28e2*x^5+8.08e5*sin(w*t))/1;
endfunction
```

A.5 Cálculo do campo coercivo

```
clear Ec;
tc=param(1);
alfa=param(2);
b=param(3);
c=param(4);

T=[57:0.1:63]';
fim=rows(T);

for i=1:fim
dt=T(i)-tc;
v=[5*c,0,3*b,0,dt*alfa];
raiz=max(real(roots(v)));
Ec(i)=-(dt*alfa*raiz+b*raiz*raiz*raiz+c*raiz^5);
endfor

plot(T,Ec)
```

Apêndice B

Artigos publicados

- B.1** *Spectral analysis: A new method to measure the spontaneous polarization of ferroelectric liquid crystals*