

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Roney Carlos da Silva

MECANISMOS DE CONDUÇÃO E RELAXAÇÃO ELÉTRICA EM
CERÂMICAS MULTIFERRÓICAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ E
 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$

SÃO CARLOS

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MECANISMOS DE CONDUÇÃO E RELAXAÇÃO ELÉTRICA EM
CERÂMICAS MULTIFERRÓICAS DE $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ E
 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$

Roney Carlos da Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Dr. José Antônio Eiras

SÃO CARLOS

2013

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

S586mc Silva, Roney Carlos da.
Mecanismos de condução e relaxação elétrica em
cerâmicas multiferróicas de $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ e
 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ / Roney Carlos da Silva. -- São Carlos :
UFSCar, 2014.
160 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2013.

1. Física da matéria condensada. 2. Cerâmicas
multiferróicas. 3. Condutividade elétrica. 4. Relaxação
dielétrica. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)

RONEY CARLOS DA SILVA

Tese de doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de doutor em
ciências.

Aprovado em: 19 de dezembro de 2013

BANCA EXAMINADORA



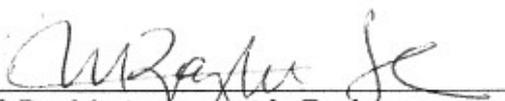
Prof. Dr. José Antônio Eiras (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Claudio Antonio Cardoso
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Adenilson José Chiquito
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Maria Aparecida Zaghete
Universidade Estadual Paulista - IQ



Prof. Dr. Eudes Borges Araújo
Universidade Estadual Paulista - DFQ

Dedico este trabalho à minha amada esposa Angela e aos meus adoráveis filhos, Luiz Henrique e Maria Elisa, sem os quais nada disso teria sentido.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida.

A minha esposa Angela e aos meus filhos Luiz Henrique e Maria Elisa, que sempre me apoiaram em minhas decisões, e nos momentos mais difíceis me deram forças para continuar. Muito Obrigado, amo vocês.

Ao Prof. Dr. José Antônio Eiras, pela oportunidade, orientação e profissionalismo com o qual conduziu este trabalho.

A Profa. Dra. Ducinei Garcia e ao Prof. Dr. Michel Venet Zambrano pela contribuição incondicional dada a este trabalho.

Aos técnicos Francisco José Picon e Natália Aparecida Zanardi pela amizade e enorme contribuição dada a este trabalho.

Ao grupo de cristalografia da USP, em especial ao técnico José Augusto Lopes da Rocha pelas medidas de difração de raios-X.

Aos amigos do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas - GCFerr, e também do departamento de física - UFSCar que fizeram com que estes quatro anos se torna-se menos difíceis, Willian, Fernando, Thiago, Whashington, Flávio, Bárbara, Ériton, Fabio, Wagner, Ricardo, Flávia, André, Diego, Rafael, Matheus, Vitor, Carol, Lauro.

Aos meus pais Silvio e Cleonice pela educação, amor e carinho que sempre demonstraram, e por você mãe ter me dado o maior exemplo de luta e dignidade, fazendo com que eu me tornasse o homem que sou hoje. Muito Obrigado.

Ao meu sogro Sr. Scalone e minha sogra D. Angélica, que sempre me ajudaram, de todas maneiras possíveis, espero um dia poder retribuir.

Aos meus irmãos, Gessé, Cristiane, Luiz, Silvana e Wender, pela ajuda e incentivo.

Gostaria de fazer um agradecimento especial ao Eng. Osamu Okada, o primeiro e grande incentivador no meu ingresso ao curso de Física, e dizer que os seus ensinamentos me acompanharam por toda a minha vida, Muito Obrigado por tudo.

Ao grande amigo Delfin, que pela vontade de Deus não pode concluir seu doutorado, mas sua amizade levarei para sempre comigo. Descanse em paz.

A todos que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À agência de fomento CAPES pelo apoio financeiro.

Melhor do que a criatura,
fez o criador a criação.
A criatura é limitada.
O tempo, o espaço,
normas e costumes.
Erros e acertos.
A criação é ilimitada.
Excede o tempo e o meio.
Projeta-se no Cosmos

Cora Coralina

RESUMO

Multiferróicos são materiais que têm pelo menos duas das três ordens ferróicas: ferromagnetismo, ferroeletricidade e/ou ferroelasticidade. O acoplamento entre essas propriedades, faz com que os materiais multiferróicos despertem um grande interesse científico e tecnológico, principalmente na concepção de novos dispositivos, como sensores e dispositivos de spintrônica. O tungstanato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW) é um multiferróico relaxor com transição ferroelétrica $T_C \sim 180\text{K}$ e antiferromagnética $T_N \sim 340\text{K}$, ele é membro da família dos ferroelétricos relaxores com uma estrutura perovskita, em que os dois tipos de cátions (Fe^{3+} e W^{6+}) são aleatoriamente distribuídos no sítio B, fazendo com que em escala microscópica existam nanoregiões polares (ou clusters) de ordem/desordem neste sítio, que seriam a origem do comportamento relaxor. O niobato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) é um ferroelétrico com transição de fase difusa (TFD) ao redor de $T_C \sim 380\text{K}$, e antiferromagnético, com ordenamento do tipo-G abaixo da temperatura de Néel reportada em $T_N \sim 143\text{K}$. Ele ainda apresenta uma alta constante dielétrica, além de excelentes propriedades ferroelétricas. Neste material o Pb^{2+} , no sítio A, e Nb^{5+} , no sítio B são responsáveis pelo ordenamento ferroelétrico, enquanto o Fe^{3+} no sítio B é responsável em fornecer o momento magnético necessário para o ordenamento magnético. Neste trabalho, os mecanismos de condução e relaxação elétrica das cerâmicas multiferróicas de PFW e PFN foram investigados. As amostras de PFW e PFN foram preparadas por reação de estado sólido através do método de dois estágios, que se mostrou eficaz na obtenção de amostras com fase perovskita majoritária (95,6% e 95,7%), respectivamente. De modo geral, essas amostras ao passar pelo processo de densificação através dos métodos de sinterização utilizados nesse trabalho (sinterização convencional, sinterização por prensagem uniaxial a quente e sinterização por spark plasma), tiveram suas fases perovskitas majoritárias aumentadas, chegando à praticamente 100%. As amostras de PFW e PFN, obtidas pelas diferentes técnicas de densificação, mostraram-se densas e praticamente livres de poros. Para análise da resposta dielétrica apresentada por essas amostras, foi proposto neste trabalho um protocolo de análise, que se mostrou eficaz em descrever o comportamento da resposta dielétrica apresentado pelas mesmas. Foram identificados dois processos de relaxação para cada amostra em estudo, os quais foram identificados por: PR-1, PR-2 ou PR*. Esses processos podem ser atribuídos à polarização interfacial e à polarização por salto, os quais ocorrem pela presença de defeitos na rede, tais como, as vacâncias de oxigênio e as vacâncias de chumbo. Através da dependência da condutividade elétrica DC em função da temperatura, foi possível identificar regiões com diferentes mecanismos de condução para as amostras de PFW e PFN. Dentre eles estão, ativação térmica em altas temperaturas, hopping de pequenos polarons em temperaturas intermediárias e hopping de alcance variável em baixas temperaturas.

Palavras-chave: Materiais multiferróicos. Tungstanato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW). Niobato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN). Mecanismos de condução elétrica. Relaxação elétrica.

ABSTRACT

Multiferroic are materials which have at least two of the three ferroics orders: ferromagnetism, ferroelectricity and/or ferroelasticity. The coupling between these properties, make multiferroic materials of great technological and scientific interest, mainly in the design of new devices such as sensors and spintronic devices. The lead iron tungstate $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW) is a relaxor multiferroic with ferroelectric transition $T_C \sim 180\text{K}$ and antiferromagnetic $T_N \sim 340\text{K}$, it is a member of the relaxor ferroelectrics family with perovskite structure, in which the two types of cations (Fe^{3+} e W^{6+}) are randomly distributed in the B site, causing the formation of polar nanoregions (or clusters) of order/disorder at microscopic scale, which would be the origin of the relaxor behavior. Lead iron niobate $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) is a ferroelectric with diffuse phase transition (DPT) around $T_C \sim 380\text{K}$ and antiferromagnetic, with the G-type ordering below the Néel temperature, reported in $T_N \sim 143\text{K}$. This material has a high dielectric constant, and excellent ferroelectric properties. The Pb^{2+} , at site A, and Nb^{5+} , at site B are responsible for the ferroelectric order, as the Fe^{3+} at site B is responsible to provide the necessary magnetic moment for the magnetic ordering. In this work, the electrical conduction and relaxation mechanism of multiferroics PFW and PFN ceramics were investigated. The PFW and PFN samples were prepared by solid state reaction method through two stages. This method was effective to obtain samples with majoritary perovskite phase (95,6% and 95,7%), respectively. After the densification process through sintering methods used in this work (conventional sintering, hot pressing and spark plasma), the perovskite phase was increased, being almost 100%. The samples of PFW and PFN obtained by the different densification techniques, were dense and practically free of pores. For the analysis of the dielectric response of the samples, it was proposed in this work, an analysis protocol, which was effective to find the responsible mechanisms for the dielectric response of the studied materials. Two relaxation processes were identified for each studied sample, which were labeled as: PR-1, PR-2 or PR *. These processes can be attributed to the interfacial polarization and polarization by hopping, occurring due to the presence of defects in the lattice, such as the oxygen vacancies and lead vacancies. From the dependence of the DC electrical conductivity versus temperature, it was possible to identify regions with different mechanisms of electrical conduction for the samples of PFW and PFN. These mechanisms are, thermally activated at high temperatures, hopping of small polarons at intermediate temperatures and variable range hopping at low temperatures.

Keywords: Multiferroics materials. Lead iron tungstate $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW). Lead iron niobate $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN). Electrical conduction mechanisms. Electric relaxation.

Lista de Figuras

1	Multiferróicos combinando as propriedades ferroelétricas e magnéticas. No caso ideal, a magnetização de um ferromagneto num campo magnético apresenta a histerese usual (azul), e um ferroelétrico têm uma resposta similar a um campo elétrico (amarelo). Se conseguirmos criar um multiferróico que é simultaneamente ferroelétrico e ferromagnético (verde), então existe uma resposta magnética de um campo elétrico, ou uma modificação de polarização através do campo magnético. Adaptado de (9).	23
2	Representação esquemática de uma cela unitária da estrutura perovskita do tipo ABO_3 (a), e a mesma representação visualizada a partir dos octaedros BO_6	26
3	Eletronegatividade média $\bar{\chi}$ versus fator de tolerância (t) para os diversos compostos listados. de $BT=BaTiO_3$, $KN=KNbO_3$, $BZN=Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; $BZ=BaZrO_3$, $ST=SrTiO_3$, $CT=CaTiO_3$, $PT=PbTiO_3$, $PT=PbTiO_3$, $PMN=Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $PSN=Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $PZ=PbZrO_3$, $PFN=Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $PNN=Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $PZN=Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $PIN = Pb (In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $PCN=Pb(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Adaptado de (25).	27
4	Interrelação da ferroeletricidade com os elementos de simetria, com destaque à estrutura perovskita, que possui algumas cerâmicas com significativo interesse econômico: $BaTiO_3$, PZT, PLZT, PT, PMN e $(N,K)NbO_3$. Adaptado de (28, 29).	28
5	Curva de histerese típica de um material ferroelétrico, que mostra a polarização (P) em função do campo elétrico (E), e indica os valores de polarização de saturação (P_s), polarização remanescente (P_r) e do campo coercitivo (E_c). Adaptado de (30).	29
6	Representação esquemática da permissividade elétrica (ϵ), e da polarização espontânea (P_s), em função da temperatura. Para uma transição de fase de primeira ordem (a), uma transição de segunda ordem (b) e uma transição de um ferroelétrico relaxor (c). Adaptado de (31).	30
7	Classificação das perovskitas complexas a base de chumbo. Adaptado de (25).	32

8	Histerese Ferroelástica e comutação atômica em $Pb_3(PO_4)_2$. O mecanismo estrutural para a ferroelasticidade se origina a partir do deslocamento do átomo de Pb para longe do centro dos oxigênios circundantes e em direção a apenas um par de oxigênios. Isto conduz a uma distorção monoclínica da estrutura cristalina que pode ser girado ou invertido (na direção das setas) sob uma tensão externa. Adaptado de (37).	33
9	Representação da transição de fase entre o estado paramagnético $T > T_C$ (a), e para o estado ferromagnético $T < T_C$ (b). Nesta situação, a temperatura crítica é chamada a temperatura de Curie. Adaptado de (39).	34
10	Ilustração esquemática das densidades de estado $D(E)$ das bandas de energia 3d e 4s, de alguns metais de transição. As linhas horizontais indicam as posições dos níveis de Fermi em Zn, Cu, Ni, Co, Fe e Mn. Adaptado de (40).	36
11	A rede de um antiferromagneto pode ser composta de duas subredes, sendo cada uma ferromagneticamente ordenadas.	36
12	A curva de Bethe-Slater descreve a relação da constante de troca com a razão da distância interplanar (r_{ab}) e o raio da camada d (r_d). Adaptado de (39).	37
13	Controle de fase em materiais ferríticos e multiferríticos. O campo elétrico E , o campo magnético H , e a tensão mecânica σ controlam a polarização P , a magnetização M e a deformação elástica ε , respectivamente. Em um material ferrítico, P , M ou ε são formados espontaneamente para produzir ferromagnetismo, ferroeletricidade, ou ferroelasticidade, respectivamente. Em um material multiferrítico, a coexistência de pelo menos duas formas de ordenamento ferrítico leva a interações adicionais. Em um multiferrítico magnetoelétrico, um campo magnético pode controlar a polarização P ou um campo elétrico pode controlar a magnetização M . Adaptado de (1).	38
14	(a) Comportamento da permissividade elétrica (ε'), em função da temperatura para várias frequências. Inserido em (a), uma área selecionada do padrão de difração de elétrons da amostra cerâmica de PFW, que mostra a distribuição aleatória dos cátions de Fe^{3+} e W^{6+} . (b) Curva de histerese P-E de uma amostra cerâmica de PFW, à 153 K. (c) Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética (χ), de um monocristal de PFW, medido por um magnetômetro SQUID em $H = 10$ kOe ($// < 100 >_{cub}$) em processo "field cooling". (d) A dependência de T_N em função da concentração de cátions Fe^{3+}	40

15	(a) Dependência da parte real da constante dielétrica em função da temperatura para a amostra cerâmica de PFN. Inserido em (a), uma área selecionada do padrão de difração de elétrons da amostra cerâmica de PFN, que mostra a distribuição aleatória dos cátions de Fe^{3+} e Nb^{5+} . (b) Curva de histerese P-E de um filme fino epitaxial de PFN para diferentes campos elétricos. (c) Medida de magnetização em função da temperatura, realizada em um monocristal. (d) Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura do pó de PFN medida por um magnetômetro SQUID a 200 G. A redução abaixo de 140 K é característica para o aparecimento de antiferromagnetismo. A inserção mostra a dependência da temperatura da susceptibilidade magnética em torno da temperatura de transição ferroelétrica.	42
16	Variação da permissividade elétrica em função da frequência do campo elétrico. <i>Radio</i> : ondas de rádio; <i>MW</i> : Microondas; <i>IR</i> : Infravermelho; <i>Vis</i> : Visível; <i>UV</i> : Ultravioleta. Adaptado de (51, 52)	48
17	Função de relaxação de Debye. A linha cheia (azul) representa a parte real (ϵ'), e a linha tracejada (vermelha), representa a parte imaginária. Com os seguintes parâmetros: $\epsilon_\infty = 1$, $\epsilon_s = 10$ e $\tau = 2\text{E}-5\text{s}$	51
18	Função de relaxação de Cole-Cole. A linha cheia (azul) representa a parte real (ϵ'), e a linha tracejada (vermelha), representa a parte imaginária. Com os seguintes parâmetros: $\epsilon_\infty = 1$, $\epsilon_s = 10$ e $\tau = 2\text{E}-5\text{s}$, com $\beta = 1$, $\beta = 0,8$, $\beta = 0,6$ e $\beta = 0,4$	53
19	Permissividade imaginária (ϵ'') em função da frequência, representando o modelo de relaxação de Debye, incluindo o efeito da condutividade DC. Com os seguintes parâmetros: $\epsilon_\infty = 1$, $\epsilon_s = 10$, $\tau = 2\text{E}-5\text{s}$ e $\sigma_{dc} = 7\text{E}-9(\Omega\text{cm})^{-1}$	55
20	Processo de relaxação de Debye em função da temperatura para várias frequências. Com os seguintes parâmetros: $\epsilon_\infty = 1$, $\epsilon_s = 1000$, $\tau_0 = 1\text{E}-9\text{s}$ e $E_a = 0,35\text{eV}$	56
21	(a) Constante dielétrica relativa da cerâmica ferroelétrica com estrutura perovskita de $\text{Pb}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_3$ dopado- MnO_2 para várias frequências. (b) Comportamento do processo de relaxação de Debye da constante dielétrica relativa, para a intensidade de relaxação $\Delta\epsilon = \text{constante}$, $\Delta\epsilon \propto T^{-1}$ e $\Delta\epsilon \propto \epsilon_\Delta \exp(E_\epsilon/k_B T)$. Adaptado de 70.	57
22	Processos de condução via hopping: (1) ativação térmica, (2) hopping de primeiros vizinhos NNH e (3) hopping de alcance variável VRH. Adaptado de (76).	59
23	A construção de uma faixa contendo estados cujas energias são separados a partir do nível de Fermi em pelo menos E_0 . A densidade de estados mostrado no diagrama à direita, a gama de estado ocupado é sombreada. Adaptado de (77).	61

24	Comportamento geral da condutividade AC em função da frequência, representado por $\log \sigma_{ac}$ vs $\log \omega$. Adaptado de (82).	63
25	Dependência da condutividade elétrica AC, via hopping para diferentes perfis de energia potencial, em função da frequência: (a) poços de potenciais idênticos, (b) uma única partícula saltando para a frente e para trás numa cavidade dupla com barreiras infinitas de cada lado, e (c) o caso de um perfil de potencial com várias alturas de barreiras. Adaptado de (85).	64
26	Secção transversal de um moinho de bolas que mostra o movimento dos meios de comunicação, como o moinho de roda em torno do seu eixo. Adaptado de (78).	66
27	Forno do tipo mufla marca Lindberg/Blue modelo 51333, e seu controlador adjacente modelo CC58125. Representação esquemática da montagem experimental com controle de atmosfera de PbO, para evitar perdas de PbO, utilizada para a sinterização convencional dos corpos cerâmicos. Adaptado de (23).	67
28	Equipamento de prensagem uniaxial a quente da marca Thermal Inc, modelo HP 22-0614-SC, e esquema básico da câmara interna, onde ocorre o processo de sinterização das amostras.	68
29	Equipamento SPS Syntex (modelo SPS-1020), e o diagrama básico do aparelho, que consiste em um gerador de pulsos de corrente DC, um câmara de vácuo, que através de uma bomba de baixo vácuo permite chegar a valores em torno de 10 Pa, um dispositivo de pressão uniaxial, que também serve de eletrodos para a passagem dos pulsos de correntes DC, um sistema de controle de temperatura, que pode ser utilizado um termopar ou um pirômetro, além do molde de grafite onde é colocado o material para a sinterização.	69
30	Reflexão de um feixe de raios-X de comprimento de onda λ a partir de um determinado conjunto de planos atômicos separados por distâncias iguais d . Onde θ é o complemento do ângulo de incidência. Adaptado de (71).	70
31	Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização elétrica em função da frequência (10^2 a 10^7 Hz) e da temperatura (15 a 700 K) dos corpos cerâmicos.	74
32	Perfis de difração de raios X do tungstanato de ferro (Fe_2WO_6) e seus precursores, o óxido de ferro (Fe_2O_3) e o óxido de tungstênio (WO_3) a temperatura ambiente.	77
33	Perfis de difração de raios X do tungstanato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ e de seus precursores, o tungstanato de ferro (Fe_2WO_6) e o óxido de chumbo (PbO) a temperatura ambiente. O símbolo (\odot) marca os picos de difração referentes à fase secundária.	78
34	Retração linear (dL/L_0) e taxa de retração linear [$d(dL/L_0)/dT$] em função da temperatura para a amostra de PFW.	79

35	Representação esquemática dos processos de densificação das amostras de PFW, através dos métodos de sinterização convencional (PFWSCV), prensagem uniaxial a quente (PFWSPQ) e sinterização por spark plasma (PFWSPS).	80
36	Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente do pó cerâmico de PFW (PO-PFW), e das cerâmicas de PFW, densificadas por sinterização convencional (PFWSCV), sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFWSPQ), e sinterização por spark plasma (PFWSPS). O símbolo (o) marca os picos de difração referentes a fase secundária.	82
37	Micrografias (a) do pó de PFW obtido por reação de estado sólido através do método de dois estágios (PÓ PFW); da superfície de fratura das amostras de PFW obtidas por: (b) sinterização convencional (PFWSCV); (c) sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFWSPQ) e (d) sinterização por spark plasma (PFWSPS).	83
38	Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras de PFW obtidas por: (a) sinterização convencional (PFWSCV); (c) sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFWSPQ) e (e) sinterização por spark plasma (PFWSPS) e suas respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão (b), (d) e (f), ajustadas segundo a equação 97.	84
39	Permissividade elétrica relativa real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura para diferentes frequência para a amostra de PFW obtida por sinterização convencional (PFWSCV) (a); sinterização por prensagem a quente (PFWSPQ) (b) e sinterização por spark plasma (PFWSPS) (c).	86
40	Permissividade elétrica relativa real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para as temperaturas de 300 e 400 K, para a amostra PFWSCV. (\square) ϵ' experimental; (—) ajuste de ϵ' segundo a equação (109); (----) contribuição do PR-1 para ϵ' ; (- - -) contribuição do PR-2 para ϵ' ; (O) ϵ'' experimental; (—) ajuste de ϵ'' segundo a equação (109); (----) contribuição do PR-1 para ϵ'' ; (- - -) contribuição do PR-2 para ϵ'' ; (- -) contribuição da σ_{dc} para ϵ''	89
41	Permissividade elétrica relativa real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para as temperaturas de 300 e 400 K, para a amostra PFWSPQ. (\square) ϵ' experimental; (—) ajuste de ϵ' segundo a equação (109); (----) contribuição do PR-1 para ϵ' ; (- - -) contribuição do PR-2 para ϵ' ; (O) ϵ'' experimental; (—) ajuste de ϵ'' segundo a equação (109); (----) contribuição do PR-1 para ϵ'' ; (- - -) contribuição do PR-2 para ϵ'' ; (- -) contribuição da σ_{dc} para ϵ''	90

42	Permissividade elétrica relativa real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para as temperaturas de 250 e 500 K, para a amostra PFWSPS. (\square) ϵ' experimental; (—) ajuste de ϵ' segundo a equação (109); (-----) contribuição do PR-1 para ϵ' ; (- - -) contribuição do PR* para ϵ' ; (O) ϵ'' experimental; (—) ajuste de ϵ'' segundo a equação (109); (-----) contribuição do PR-1 para ϵ'' ; (- - -) contribuição do PR* para ϵ'' ; (- -) contribuição da σ_{dc} para ϵ''	90
43	Tempos de relaxação τ_1 , τ_2 e τ^* em função do recíproco da temperatura ($1000/T$), para as amostras de PFWSCV, PFWSPQ e PFWSPS.	92
44	Permissividade elétrica relativa real (ϵ'), e ajustes dos picos referentes à contribuição ferroelétrica utilizando a equação (5) (a); permissividade elétrica relativa imaginária (ϵ''), e ajustes do processo de relaxação utilizando a equação (60), com τ dado pela equação (69) (c); processos de relaxação observados em altas temperaturas, e ajustes segundo a equação (110) (b), componente imaginária sem a contribuição ferroelétrica, e ajustes segundo a equação (110) (d), para a amostra de PFWSCV.	94
45	Permissividade elétrica relativa real (ϵ'), e ajustes dos picos referentes à contribuição ferroelétrica utilizando a equação (5) (a); permissividade elétrica relativa imaginária (ϵ''), e ajustes do processo de relaxação utilizando a equação (60), com τ dado pela equação (69) (c); processos de relaxação observados em altas temperaturas, e ajustes segundo a equação (110) (b), componente imaginária sem a contribuição ferroelétrica, e ajustes segundo a equação (110) (d), para a amostra de PFWSPQ.	94
46	Permissividade elétrica relativa real (ϵ'), e ajustes dos picos referentes à contribuição ferroelétrica utilizando a equação (5) (a); permissividade elétrica relativa imaginária (ϵ''), e ajustes do processo de relaxação utilizando a equação (60), com τ dado pela equação (69) (c); processos de relaxação observados em altas temperaturas, e ajustes segundo a equação (110) (b), componente imaginária sem a contribuição ferroelétrica, e ajustes segundo a equação (110) (d), para a amostra de PFWSPS.	95
47	Processos de relaxação observados em altas temperaturas para amostra de PFWSCV, e o ajuste obtido utilizando a equação (110), além das contribuições do PR-1 e PR-2, para frequência de 1 kHz (a); e 100 kHz (b); componentes imaginárias, com o ajuste obtido utilizando a equação (110), e as contribuições do PR-1 e PR-2, além da contribuição da condutividade elétrica DC, para frequência de 1 kHz (c) e 100 kHz (d).	96

48	Processos de relaxação observados em altas temperaturas para amostra de PFWSPQ, e o ajuste obtido utilizando a equação (110), além das contribuições do PR-1 e PR-2, para frequência de 1 kHz (a); e 100 kHz (b); componentes imaginárias, com o ajuste obtido utilizando a equação (110), e as contribuições do PR-1 e PR-2, além da contribuição da condutividade elétrica DC, para frequência de 1 kHz (c) e 100 kHz (d).	96
49	Processos de relaxação observados para amostra de PFWSPS, e o ajuste obtido utilizando a equação (110), além das contribuições do PR-1 e PR*, para frequência de 1 kHz (a); e 100 kHz (b); componentes imaginárias, com o ajuste obtido utilizando a equação (110), e as contribuições do PR-1 e PR*, além da contribuição da condutividade elétrica DC, para frequência de 1 kHz (c) e 100 kHz (d).	97
50	Permissividade elétrica relativa real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura para diferentes frequências para a amostra de PFW-1%MnO ₂	99
51	Permissividade elétrica relativa real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para as temperaturas de 400 e 500 K, para a amostra PFW-1%MnO ₂	100
52	Tempos de relaxação τ_1 e τ_2 em função do recíproco da temperatura ($1000/T$), para a amostra de PFW-1%MnO ₂	101
53	Permissividade elétrica relativa real (ϵ'), e ajustes dos picos referentes à contribuição ferroelétrica utilizando a equação (5) (a); permissividade elétrica relativa imaginária (ϵ''), e ajustes do processo de relaxação utilizando a equação (60), com τ dado pela equação (69) (c); processos de relaxação observados em altas temperaturas, e ajustes segundo a equação (110) (b), componente imaginária sem a contribuição ferroelétrica, e ajustes segundo a equação (110) (d), para a amostra de PFW-1%MnO ₂	102
54	Processos de relaxação observados em altas temperaturas para amostra de PFW-1%MnO ₂ , e o ajuste obtido utilizando a equação (110), além das contribuições do PR-1 e PR-2, para frequência de 1 kHz (a); e 100 kHz (b); componentes imaginárias, com o ajuste obtido utilizando a equação (110), e as contribuições do PR-1 e PR-2, além da contribuição da condutividade elétrica DC, para frequência de 1 kHz (c) e 100 kHz (d).	103
55	Curvas (J-E) medidas no intervalo de ± 50 V, para a amostra de PFWSCV (a), PFWSPQ (b) e PFWSPS (c).	107
56	Dependência da condutividade elétrica DC das amostras de PFWSCV (a), PFWSPQ (b) e PFWSPS (c) em função do recíproco ($1000/T$) da temperatura.	110

57	Dependência da condutividade elétrica DC das amostras de PFWSCV (a), PFWSPQ (b) e PFWSPS (c) em função do recíproco ($100/T^{1/4}$) da temperatura.	112
58	Dependência da condutividade elétrica AC das amostras de PFWSCV (a), PFWSPQ (b) e PFWSPS (c) em função do recíproco ($1000/T$) da temperatura.	114
59	Dependência da condutividade elétrica AC das amostras de PFWSCV (a), PFWSPQ (b) e PFWSPS (c) em função da frequência.	116
60	Perfis de difração de raios X do niobato de ferro (FeNbO_4) e seus precursores, o óxido de ferro (Fe_2O_3) e o óxido de nióbio (Nb_2O_5) à temperatura ambiente.	118
61	Perfis de difração de raios X do niobato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ e seus precursores, o niobato de ferro (FeNbO_4) e o óxido de chumbo (PbO) à temperatura ambiente. O símbolo (○) marca os picos de difração referentes à fase secundária.	119
62	Retração linear (dL/L_0) e taxa de retração linear [$d(dL/L_0)/dT$] em função da temperatura para a amostra de PFN.	120
63	Representação esquemática dos processos de densificação das amostras de PFN, através dos métodos de sinterização convencional (PFNSCV), prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ) e sinterização por spark plasma (PFNSPS).	121
64	Perfis de difração de raios X, à temperatura ambiente do pó cerâmico de PFN (PO-PFN), e das cerâmicas multiferróicas de PFN, densificadas por sinterização convencional (PFNSCV), sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ), e sinterização por spark plasma (PFNSPS). O símbolo (○) marca os picos de difração referentes a fase secundária.	122
65	Micrografias (a) do pó de PFN obtido por reação de estado sólido através do método de dois estágios (PÓ-PFN); da superfície de fratura das amostras de PFN obtidas por: (b) sinterização convencional (PFNSCV); (c) sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ) e (d) sinterização por spark plasma (PFNSPS).	123
66	Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras de PFN obtidas por: (a) sinterização convencional (PFNSCV); (c) sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ) e (e) sinterização por spark plasma (PFNSPS) e suas respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão (b), (d) e (f), ajustadas segundo a equação (97).	124
67	Permissividade elétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura para diferentes frequência para a amostra de PFN obtida por sinterização convencional (PFNSCV) (a); sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ) (b) e sinterização por spark plasma (PFNSPS) (c).	126

68	Permissividade elétrica relativa real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para as temperaturas de 50 à 700 K, para a amostra PFNSCV.	127
69	Componente imaginária do módulo elétrico (M'') em função da frequência para as temperaturas de 300 K (a) e 500 K (b) para a amostra PFNSCV; 500 K (c) e 600 K (d) para a amostra PFNSPQ e 100 K (e) e 600 K (f) para a amostra PFNSPS.	130
70	\ln dos tempos de relaxação τ_1 , τ_2 e τ^* , em função do recíproco da temperatura ($1000/T$), para as amostras de PFNSCV, PFNSPQ e PFNSPS.	131
71	Permissividade elétrica relativa real (ϵ') e o ajuste dos picos da transição de fase utilizando a equação (5) (a); permissividade elétrica relativa imaginária (ϵ'') e o ajuste do processo de relaxação referente a transição de fase realizada através da equação (60) sendo τ dado pela equação (69) (c); processos de relaxação observados em altas temperaturas e seus respectivos ajustes (b), componente imaginária sem a contribuição ferroelétrica e seus respectivos ajustes (d). 133	133
72	Permissividade elétrica relativa real (ϵ') e o ajuste dos picos da transição de fase utilizando a equação (5) (a); permissividade elétrica relativa imaginária (ϵ'') e o ajuste do processo de relaxação referente a transição de fase realizada através da equação (60) sendo τ dado pela equação (69) (c); processos de relaxação observados em altas temperaturas e seus respectivos ajustes (b), componente imaginária sem a contribuição ferroelétrica e seus respectivos ajustes (d). 133	133
73	Permissividade elétrica relativa real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura para frequências acima de 1 MHz para a amostra de PFNSPS.	134
74	Processos de relaxação observados em altas temperaturas para amostra de PFNSCV, e o ajuste obtido utilizando a equação (110), além das contribuições do PR-1 e PR-2, para frequência de 1 kHz (a); e 100 kHz (b); componentes imaginárias, com o ajuste obtido utilizando a equação (110), e as contribuições do PR-1 e PR-2, além da contribuição da condutividade elétrica DC, para frequência de 1 kHz (c) e 100 kHz (d).	135
75	Processos de relaxação observados em altas temperaturas para amostra de PFNSPQ, e o ajuste obtido utilizando a equação (110), além das contribuições do PR-1 e PR-2, para frequência de 1 kHz (a); e 100 kHz (b); componentes imaginárias, com o ajuste obtido utilizando a equação (110), e as contribuições do PR-1 e PR-2, além da contribuição da condutividade elétrica DC, para frequência de 1 kHz (c) e 100 kHz (d).	135
76	Curvas (J-E) medidas no intervalo de ± 50 V, para a amostra de PFNSCV (a), PFNSPQ (b) e PFNSPS (c).	138

77	Dependência da condutividade elétrica DC das amostras de PFNSCV (a), PFNSPQ (b) e PFNSPS (c) em função do recíproco ($1000/T$) da temperatura.	140
78	Dependência da condutividade elétrica DC das amostras de PFNSCV (a), PFNSPQ (b) e PFNSPS (c) em função do recíproco ($100/T^{1/4}$) da temperatura.	141
79	Dependência da condutividade elétrica AC das amostras de PFNSCV (a), PFNSPQ (b) e PFNSPS (c) em função do recíproco ($1000/T$) da temperatura.	143
80	Dependência da condutividade elétrica AC das amostras de PFNSCV (a), PFNSPQ (b) e PFNSPS (c) em função da frequência.	145
81	Forma simplificada do protocolo de análise proposto nesse trabalho.	151

Lista de Tabelas

1	Características dos óxidos precursores utilizados para a síntese do pó cerâmico de PFW. . . .	76
2	Características microestruturais das amostras de PFW obtidas por sinterização convencional (PFWSCV); sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFWSPQ) e sinterização por spark plasma (PFWSPS).	85
3	Parâmetros de ajustes dos processos de relaxação dielétrica em função da frequência para as amostras de PFWSCV, PFWSPQ e PFWSPS. Conforme a equação (109).	91
4	Parâmetros de ajustes dos processos de relaxação dielétrica em função da temperatura para as amostras de PFWSCV, PFWSPQ e PFWSPS. Conforme a equação (110).	98
5	Parâmetros de ajustes dos processos de relaxação dielétrica em função da frequência para a amostra de PFW-1%MnO ₂ . Conforme a equação (109).	101
6	Parâmetros de ajustes dos processos de relaxação dielétrica em função da temperatura para a amostra de PFW-1%MnO ₂ . Conforme a equação (110).	104
7	Valores de T ₀ obtidos através de ajuste, segundo a lei de Mott, equação (85). A energia de hopping <i>W</i> para as temperaturas de 70 e 120 K, obtidas pela equação (116).	111
8	Características dos óxidos precursores utilizados para a síntese do pó cerâmico de PFN.	117
9	Características microestruturais das amostras de PFN obtidas por sinterização convencional (PFNSCV); sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ) e sinterização por spark plasma (PFNSPS).	123
10	Parâmetros de ajustes dos processos de relaxação através do módulo elétrico em função da frequência para as amostras de PFNSCV, PFNSPQ e PFNSPS.	129
11	Parâmetros de ajustes dos processos de relaxação dielétrica em função da temperatura para as amostras de PFNSCV e PFNSPQ.	136
12	Valores de T ₀ obtidos através de ajuste, segundo a lei de Mott, equação (85). A energia de hopping <i>W</i> para as temperaturas de 80 e 215 K, obtidas pela equação (116).	142

Sumário

1	Introdução	22
2	Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica	25
2.1	A estrutura perovskita	25
2.2	Propriedades ferróicas	27
2.2.1	Ferroeletricidade	27
2.2.2	Ferroelasticidade	32
2.2.3	Ferromagnetismo e antiferromagnetismo	33
2.3	Materiais multiferróicos	37
2.3.1	Tungstanato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW)	39
2.3.2	Niobato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN)	41
2.4	Propriedades dielétricas	42
2.4.1	Polarização devido a um campo elétrico DC	42
2.4.1.1	Descrição macroscópica	42
2.4.1.2	Descrição microscópica	45
2.4.2	Resposta dielétrica devido a um campo elétrico AC	47
2.4.3	Processo de relaxação dielétrica e a equação de Debye	49
2.4.4	A equação de Cole-Cole, e outras equações empíricas para o processo de relaxação	52
2.4.5	O efeito da condutividade DC nas propriedades dielétricas	53
2.4.6	O efeito da temperatura nas propriedades dielétricas	55
2.5	Mecanismos de condução elétrica	57

2.5.1	Condução termicamente ativada	59
2.5.2	Hopping de primeiros vizinhos	60
2.5.3	Hopping de alcance variável	60
2.5.4	Hopping de pequenos polarons	62
2.6	Comportamento da condutividade elétrica AC	63
2.6.1	Condutividade elétrica AC em função da frequência	63
2.6.2	Condutividade elétrica AC em função da temperatura	64
3	Métodos Experimentais	65
3.1	Síntese por reação de estado sólido	65
3.2	Sinterização Convencional	66
3.3	Sinterização por prensagem uniaxial a quente	67
3.4	Sinterização por spark plasma	68
3.5	Caracterização estrutural	70
3.6	Caracterização microestrutural e física	71
3.7	Caracterização elétrica	72
4	Resultados e Discussões	76
4.1	Tungstanato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW)	76
4.1.1	Síntese do PFW	76
4.1.2	Sinterização do PFW	79
4.1.3	Caracterização estrutural	81
4.1.4	Caracterização microestrutural	82
4.1.5	Caracterização elétrica	84
4.1.5.1	Caracterização dielétrica	84
4.1.5.2	Condutividade elétrica DC	106
4.1.5.3	Condutividade elétrica AC	111

4.2	Niobato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN)	117
4.2.1	Síntese do PFN	117
4.2.2	Sinterização do PFN	119
4.2.3	Caracterização estrutural	121
4.2.4	Caracterização microestrutural	121
4.2.5	Caracterização elétrica	124
4.2.5.1	Caracterização dielétrica	124
4.2.5.2	Condutividade elétrica DC	137
4.2.5.3	Condutividade elétrica AC	142
5	Conclusões	146
6	Propostas para Trabalhos Futuros	150
	Apêndice A – Protocolo de análise	151
	Referências Bibliográficas	152

1 Introdução

O grande avanço científico e tecnológico ocorrido na miniaturização de dispositivos eletrônicos e de alta capacidade para armazenamento de dados, tem impulsionado a busca por materiais que permitam a combinação das propriedades elétricas e magnéticas simultaneamente, de modo que um único dispositivo possa executar mais de uma tarefa (1). Nesse contexto, os materiais multiferróicos tem recebido considerável interesse, isso porque esses materiais apresentam simultaneamente mais de uma ordem ferróica: ferromagnetismo, ferroeletricidade e/ou ferroelasticidade, e o acoplamento entre essas propriedades. Em particular o acoplamento magnetoelétrico (ME), que trata-se do acoplamento entre os campos magnético e elétrico na matéria, nos leva a uma nova perspectiva para a construção de novas formas de dispositivos multifuncionais (2–5).

Desde sua descoberta, tanto o magnetismo quanto a ferroeletricidade tem sido foco da física de matéria condensada e ciência dos materiais, no entanto um grande número de desafios surgiram ao lidar com a multiferroicidade, seja no âmbito da física fundamental ou de aplicações tecnológicas. Neste contexto, no que diz respeito a física fundamental, um desses desafios trata-se em explicar a coexistência da ferroeletricidade e magnetismo em um sistema, uma vez que essas propriedades são praticamente incompatíveis, fazendo com que seja extremamente difícil que essas duas ordens coexistam em um único material (6). Já quanto à aplicações tecnológicas, dois fatores são limitadores para que isso ocorra. O primeiro é que a grande maioria dos multiferróicos só apresentam esta propriedade em baixas temperaturas, onde se localiza sua transição de fase magnética. O segundo fator trata-se da alta condutividade elétrica apresentadas por esses materiais, o que dificulta a orientação dos momentos de dipolos para um campo elétrico aplicado, limitando assim sua aplicação (7).

A incompatibilidade na coexistência da ferroeletricidade e magnetismo se deve primeiramente ao fato de que os materiais ferroelétricos para sustentar uma polarização devem ser bons isolantes, pois caso contrário, um campo elétrico aplicado na amostra iria induzir uma corrente elétrica em vez de uma polarização, enquanto que a maioria dos materiais magnéticos são metais, conseqüentemente bons condutores elétricos. Outra incompatibilidade entre essas

propriedades se deve às suas origens, uma vez que, a grande maioria dos materiais ferroelétricos possuem uma estrutura perovskita do tipo ABO_3 , contendo metais de transição com o orbital d vazio (d^0) ocupando o sítio B. Nesse caso, a hibridização desses íons com os íons oxigênio circundantes é, muitas vezes, considerada responsável pela ferroeletricidade. Enquanto que nos materiais magnéticos com estrutura perovskita, os íons de metais de transição no sítio B possuem o orbital d parcialmente preenchido (d^n), como é o caso dos íons de cromo Cr^{3+} , manganês Mn^{3+} e ferro Fe^{3+} , esta condição é necessária porque os elétrons que ocupam os orbitais completamente preenchidos não participam do ordenamento magnético. Assim as propriedades ferroelétricas e magnéticas parecem ser mutuamente exclusivas (6, 8). Em um caso ideal, um multiferrítico que apresente esta combinação, pode ser ilustrado como na Figura 1.

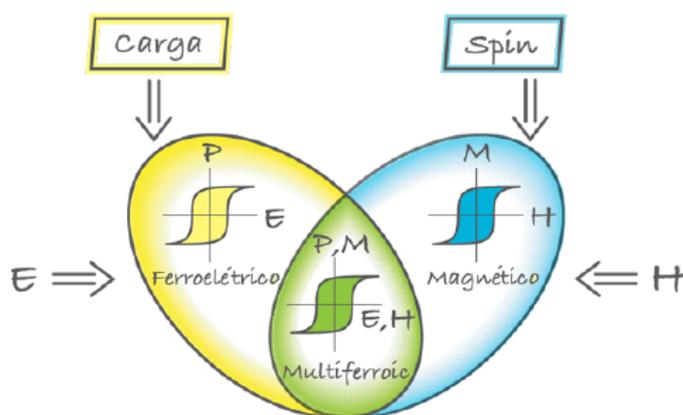


Figura 1: Multiferríticos combinando as propriedades ferroelétricas e magnéticas. No caso ideal, a magnetização de um ferromagneto num campo magnético apresenta a histerese usual (azul), e um ferroelétrico têm uma resposta similar a um campo elétrico (amarelo). Se conseguirmos criar um multiferrítico que é simultaneamente ferroelétrico e ferromagnético (verde), então existe uma resposta magnética de um campo elétrico, ou uma modificação de polarização através do campo magnético. Adaptado de (9).

As primeiras tentativas de se combinar em um único sistema ambas propriedades ferroelétricas e magnéticas, começou em 1960 predominantemente por dois grupos na Rússia, antiga União Soviética. O grupo de Smolenskii em São Petersburgo e o grupo de Venevtsev em Moscou (9). Eles partiram de materiais óxidos com estrutura perovskita, pois naquela época já eram conhecidos um grande número de óxidos ferroelétricos e óxidos magnéticos com essa estrutura, mas ainda não havia sobreposição dessas propriedades entre eles. Smolenskii propôs em fazer sistemas mistos, substituindo alguns cátions d^0 ferroelétricos por cátions d^n magnéticos em óxidos ferroelétricos com estrutura perovskita, mantendo a estrutura estabilizada (10).

Os primeiros ferroelétricos com estrutura perovskita em que se observou o ordenamento magnético foram o tungstanato de ferro e chumbo $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ (PFW) e o niobato de ferro e chumbo $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN). A partir de então muitas dessas combinações $A(B_{1-x}B'_x)O_3$ vem sendo encontradas (10).

O PFW é um multiferróico relaxor com transição ferroelétrica $T_C \sim 180K$ e antiferromagnética $T_N \sim 340K$, ele é membro da família dos ferroelétricos relaxores com uma estrutura perovskita, em que os dois tipos de cátions (Fe^{3+} e W^{6+}) são aleatoriamente distribuídos no sítio B, fazendo com que em escala microscópica existam nanoregiões polares (ou clusters) de ordem/desordem neste sítio, que seriam a origem do comportamento relaxor. Embora o PFW tenha uma baixa temperatura de transição ferroelétrica, ele assim como o PFN é conhecido como um importante candidato para aplicação em capacitores cerâmicos multicamadas e possíveis aplicações piezoelétricas. Neste contexto, o PFW tem sido utilizada na obtenção de soluções sólidas com outros compostos relaxores para ajustar os parâmetros dielétricos necessários para atender as diferentes especificações exigidas para os diferentes tipos de capacitores multicamadas. Por possuir temperaturas de transição ferroelétricas e magnéticas relativamente próximas, ele também é considerado um excelente protótipo para a compreensão científica fundamental das interações magnetoelétricas (11–14).

O PFN é um ferroelétrico com transição de fase difusa (TFD) ao redor de $T_C \sim 380K$, e antiferromagnético, com ordenamento do tipo-G abaixo da temperatura de Néel reportada em $T_N \sim 143K$, ele ainda apresenta uma alta constante dielétrica, além de excelentes propriedades ferroelétricas. Neste material o Pb^{2+} , no sítio A, e Nb^{5+} , no sítio B são responsáveis pelo ordenamento ferroelétrico, enquanto o Fe^{3+} no sítio B é responsável em fornecer o momento magnético necessário para o ordenamento magnético. Estas propriedades acopladas com o fato de que a PFN tem uma baixa temperatura de sinterização, o torna um excelente candidato para aplicações em capacitores cerâmicos multicamadas e outros dispositivos eletrônicos, além disso, devido sua simplicidade estrutural e seu comprovado acoplamento magnetoelétrico entre as ordens ferroelétrica e antiferromagnética, o PFN é considerado um excelente protótipo para os estudos das interações fundamentais de um material multiferróico (15–18).

No entanto, como mencionado anteriormente, a elevada condutividade elétrica presente nas amostras multiferróicas, assim como nas amostras de PFW e PFN, limita as possibilidades de aplicação desses materiais. Os altos valores de condutividade encontrados nesses materiais são muitas vezes associados a defeitos e a não estequiometria da amostra, e estes por sua vez associados ao processo de preparação da mesma. Nesse contexto o objetivo deste trabalho consiste em estabelecer um estudo sistemático do processo de condução elétrica presente nas amostras multiferróicas de PFW e PFN. Com o intuito de investigar o efeito do processo de preparação das amostras nas propriedades elétricas e dielétricas destes sistemas, serão preparadas amostras por meio da técnica de sinterização convencional, sinterização por prensagem uniaxial a quente e sinterização por spark plasma.

2 Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

2.1 A estrutura perovskita

Existe um grande número de materiais que apresentam diferentes tipos de fases ferróicas, incluindo: ferroelétricos (FE), antiferroelétricos (AFE), ferromagnéticos (FM) e ferroelásticos (FEL), além de formas acopladas entre elas, que possuem estrutura cristalina do tipo perovskita. O maior grupo desses materiais baseiam-se na estrutura perovskita simples, do tipo ABO_3 , onde A e B representam um elemento catiônico, ou a mistura de dois ou mais desses elementos, ou ainda uma vacância (19).

Uma perovskita ideal, a qual pode ser considerada uma estrutura de referência por possuir um alto grau de simetria, é a estrutura da fase paraelétrica, observada em altas temperaturas em muitos óxidos ferroelétricos, esta possui um grupo espacial de tipo $Pm\bar{3}m$, com uma rede cúbica simples. Nesta estrutura, os cátions A, os quais normalmente possuem valência entre +1 e +3 e número de coordenação 12, ocupam os vértices do cubo; o cátion B, que possui normalmente menor raio iônico, com valência entre +3 e +5 e número de coordenação 6, estará no seu centro e haverá um átomo de oxigênio no centro de cada uma de suas faces, como é ilustrado na Figura 2 (a), alternativamente, se os cátions B passam a ocupar os vértices do cubo, conseqüentemente o cátion A passará a ocupar o seu centro e os oxigênios estarão localizados no ponto médio de cada aresta, conforme ilustrado na Figura 2 (b) (20, 21).

Em baixas temperaturas, este tipo de simetria é alterada em função de deslocamentos do cátion B em relação ao eixo do octaedro de oxigênio. Esta redução de simetria na cela unitária é extremamente importante para a propriedade ferroelétrica uma vez que esta redução de simetria é responsável pelo fenômeno físico da ferroeletricidade. Com isso esses materiais podem apresentar estrutura tetragonal, romboédrica, ortorrômbica ou monoclínica nesta região de temperatura, ou melhor dizendo, na fase ferroelétrica (22, 23).

Um critério empírico para a estabilidade da estrutura perovskita do tipo ideal foi apresen-

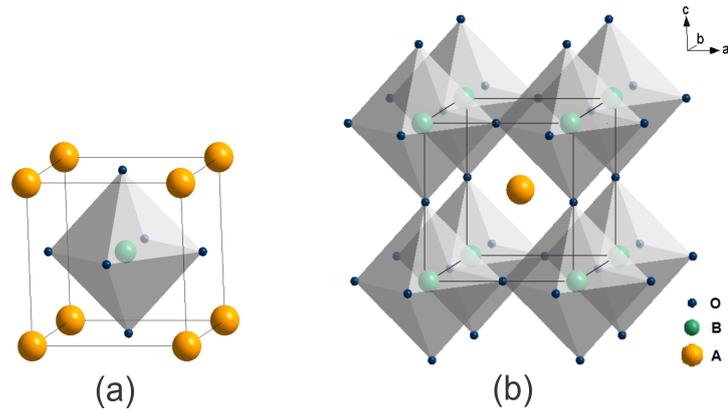


Figura 2: Representação esquemática de uma cela unitária da estrutura perovskita do tipo ABO_3 (a), e a mesma representação visualizada a partir dos octaedros BO_6 .

tada por Goldschmidt (1926), o qual introduziu o fator de tolerância (t), como critério para a formação dessa estrutura, que é dado da seguinte forma:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

onde, R_A e R_B são os raios iônicos dos cátions A e B, respectivamente, e R_O é o raio do ânion, neste caso o ânion oxigênio.

Neste contexto a estrutura cúbica ideal possui $t = 1$. Assim, o fator de tolerância mede o quanto uma estrutura desvia-se da estrutura cúbica ideal. Na prática, as estruturas que possuem um fator de tolerância entre $0,95 \leq t \leq 1,00$ são consideradas cúbicas (24). Com esse critério Ven'skev e Zhdanov determinaram que os AFE são formados dentro de uma distribuição limitada de $0,78 \leq t \leq 1,00$ enquanto os FE envolvem toda a gama das estruturas perovskitas, ou seja com $0,78 \leq t \leq 1,05$. Além de utilizar o fator de tolerância para classificar o comportamento ferrítico das perovskitas, Halliyal e Shroul descobriram que traçando t versus a eletronegatividade média ($\bar{\chi}$), que é dada por

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{AO} + \chi_{BO}}{2} \quad (2)$$

onde, χ_{AO} é a diferença de eletronegatividade entre o cátion A e o oxigênio, da mesma forma χ_{BO} é a diferença de eletronegatividade entre o cátion B e o oxigênio, obtinham informações sobre a estabilidade da fase perovskita. Quando as perovskitas apresentam baixos valores de t e $\bar{\chi}$ tendem a formar fases pirocloro. Neste contexto, embora o PFW e o PFN possuam valores de t próximos a 1, eles possuem baixos valores de $\bar{\chi}$, conforme mostrado na Figura 3, fazendo com que estes compostos complexos sejam considerados "instáveis", ou seja, de difícil processamento, devido a formação de fases indesejadas, provocadas pela instabilidade da estrutura perovskitas destes materiais (25).

11 grupos são centrossimétricos (não piezoelétricos). Dos 21 grupos não-centrossimétricos, 20 são piezoelétricos (possuem polarização espontânea). Uma classe, apesar de não ter um centro de simetria, não é piezoelétrico, devido a outros elementos de simetria combinados (27).

Dos 20 grupos pontuais que apresentam o efeito piezoelétrico, 10 grupos pontuais são classificados como materiais piroelétricos (possuem polarização espontânea). A polarização espontânea é dada pelo valor de momento de dipolo por unidade de volume ou pelo valor da carga por unidade de área da superfície perpendicular ao eixo de polarização espontânea, na ausência de campo elétrico externo. Os materiais que apresentam polarização espontânea, cuja magnitude e direção pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo, são conhecidos como ferroelétricos (27–29). Esta inter-relação da ferroeletricidade com os elementos de simetria é apresentada na Figura 4.

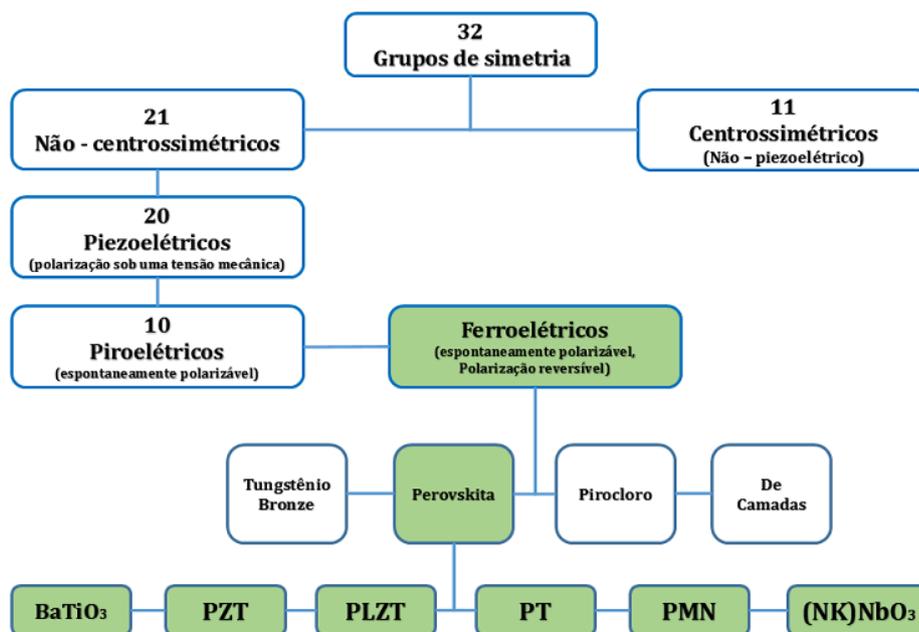


Figura 4: Interrelação da ferroeletricidade com os elementos de simetria, com destaque à estrutura perovskita, que possui algumas cerâmicas com significativo interesse econômico: BaTiO₃, PZT, PLZT, PT, PMN e (N,K)NbO₃. Adaptado de (28, 29).

O fenômeno físico da ferroeletricidade é uma propriedade descoberta por Joseph Valasek em 1921 estudando as propriedades dielétricas do sal de Rochelle. O termo ferroeletricidade foi adotado a partir de 1940 pelo fato de que esses materiais possuem um ciclo de histerese similar ao ciclo de histerese ferromagnética. Os materiais que possuem propriedades ferroelétricas são também dielétricos, ou seja não devem conduzir corrente elétrica. O que caracteriza os materiais ferroelétricos é que eles possuem polarização espontânea em determinada faixa de temperatura e sua polarização pode ser invertida com a aplicação de um campo elétrico externo (28).

A partir da Figura 5, a qual ilustra um ciclo de histerese característico de um material fer-

roelétrico, a curva virgem (parte da origem) representa a relação entre a polarização e o campo elétrico, quando um pequeno campo elétrico é aplicado. À medida que o campo elétrico seja suficientemente elevado, todos os domínios ferroelétricos são alinhados na direção do campo e a polarização é saturada. A extrapolação da porção linear da curva presente em altos valores de campo, em direção à menores campos, intersecciona o eixo de polarização, e este representa o valor da polarização espontânea P_s . Quando o campo elétrico é removido, a maior parte dos domínios permanecem alinhados e o cristal ainda exibe uma polarização. A polarização a campo zero após a saturação é chamada polarização remanescente P_r . A polarização remanescente pode ser removida quando um campo na direção oposta é aplicado e atinge um valor crítico. A intensidade do campo elétrico necessário para reduzir a polarização à zero é chamado de campo coercitivo E_c (30).

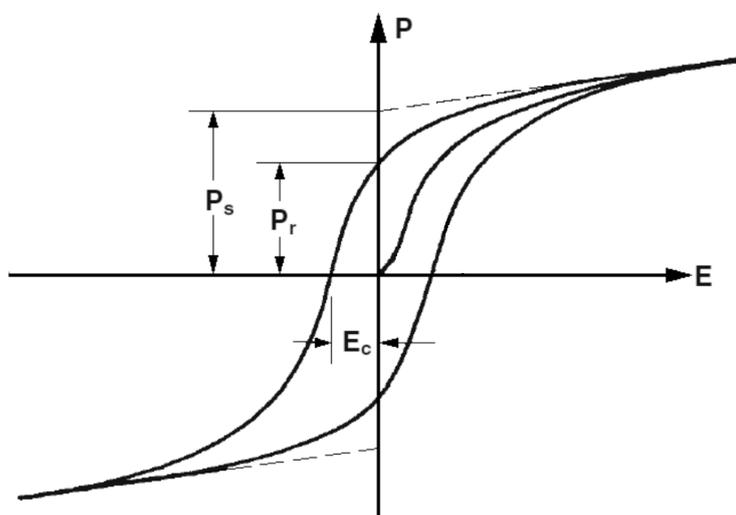


Figura 5: Curva de histerese típica de um material ferroelétrico, que mostra a polarização (P) em função do campo elétrico (E), e indica os valores de polarização de saturação (P_s), polarização remanescente (P_r) e do campo coercitivo (E_c). Adaptado de (30).

Normalmente, a polarização espontânea diminui quando a temperatura aumenta, e cai à zero em uma temperatura característica, que trata-se da temperatura de transição de fase, que é conhecida como temperatura de Curie ou ponto de Curie (T_C). Em temperaturas acima de T_C o cristal não apresenta ferroeletricidade, e está numa fase não polar, chamada de fase paraelétrica. A estrutura ferroelétrica de um cristal é criada por uma pequena distorção da estrutura paraelétrica, ou seja, a simetria da estrutura na fase ferroelétrica é sempre menor do que na fase paraelétrica.

Além disso, as propriedades físicas que dependem da temperatura, (como é o caso das propriedades dielétricas, elásticas, ópticas, e é claro as propriedades térmicas) nesses materiais apresentam variações significativas ao passar por T_C . Um exemplo típico é dado pela permissividade elétrica, a qual mostra um pico acentuado em T_C , conforme mostrado Figura 6.

Na maioria dos ferroelétricos, a dependência com a temperatura da permissividade elétrica em temperaturas acima de T_C segue a lei de Curie-Weiss (10, 31):

$$\varepsilon \cong \frac{C}{T - T_0} \quad (3)$$

onde C é a constante de Curie, e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss. Quando a temperatura de transição $T_C > T_0$ é configurada uma transição de fase de primeira ordem, conforme mostrado na Figura 6 (a), e quando a temperatura de transição $T_C = T_0$, trata-se de uma transição de fase de segunda ordem, conforme Figura 6 (b).

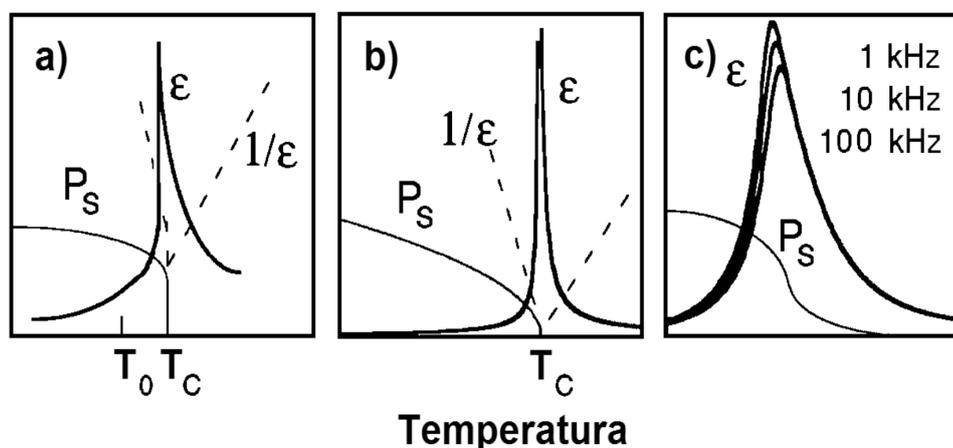


Figura 6: Representação esquemática da permissividade elétrica (ε), e da polarização espontânea (P_s), em função da temperatura. Para uma transição de fase de primeira ordem (a), uma transição de segunda ordem (b) e uma transição de um ferroelétrico relaxor (c). Adaptado de (31).

Para os ferroelétricos relaxores, que são uma classe de cristais desordenados e que possuem estrutura e propriedades peculiares, essa transição não ocorre em uma temperatura definida T_C , mas em uma faixa de temperatura, e é fortemente dependente com a frequência, conforme mostrado na Figura 6 (c). O que se observa na permissividade elétrica é um ponto de máximo, e a temperatura em que isso ocorre é chamada de (T_m), este tipo de transição é conhecida como transição de fase difusa (TFD). Nesse caso, a permissividade elétrica acima de T_m pode ser descrita pela equação de Curie-Weiss modificada (22):

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad (4)$$

onde, ε_m é o valor máximo da permissividade elétrica, C' é a constante de Curie para os relaxores, e γ com valores de ($1 \leq \gamma \leq 2$) determinam o grau de difusividade da transição. Para γ igual a 1, o material apresenta uma transição ferroelétrica normal, para γ igual a 2, a transição de fase é completamente difusa, e quando γ apresenta valores entre 1 e 2 o sistema exibe um grau intermediário de difusividade.

O comportamento relaxor, foi observado pela primeira vez em perovskitas com desor-

dem de íons não-isovalentes, incluindo soluções não estequiométricas, como por exemplo, $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLZT), e compostos estequiométricos com estrutura perovskita complexa, como por exemplo, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) e o $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST), os quais possuem íons Mg^{2+} , Sc^{3+} , Ta^{5+} e Nb^{5+} , totalmente ou parcialmente desordenados na subrede B, fazendo com que em escala microscópica existam nanoregiões polares ou nanoclusters polares (NP) de ordem/desordem nestes sítios, que seriam a origem do comportamento relaxor (32–34). Baseados na distribuição e interação desses NP, foi sugerido que a parte real da permissividade elétrica, tanto entorno da transição de fase, quanto em temperaturas acima de T_m e independentemente da frequência de medida, pode ser escrita como:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_m}{1 + \left(\frac{T-T_m}{\Delta}\right)^\xi} \quad (5)$$

onde ξ indica o caráter de transição de fase, ou seja, para $\xi = 1$ a transição de fase é normal, para $\xi = 2$ a transição de fase é completamente difusa, e para ξ com valores entre 1 e 2 a transição é parcialmente difusa, o parâmetro Δ nos fornece informações a respeito da difusividade da transição de fase, já que ele está diretamente ligado a largura da curva de ε' vs T (35, 36).

A distribuição desordenada de diferentes íons nos sítios da rede, é conhecida como desordem composicional, e é uma característica essencial dos relaxores. O estado fundamental das perovskitas complexas devem ser de composição ordenada, como é o caso do composto $\text{A}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$, em que cada tipo de cátion, B' ou B'' , deve estar localizado em sua própria subrede, criando uma superestrutura com simetria de translação completa. Isto se deve as energias eletrostática e elástica da estrutura, que são minimizadas no estado ordenado, devido tanto à diferença de cargas, como do tamanho dos íons B' e B'' .

Em perovskitas complexas a base de chumbo com estrutura do tipo $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$, o ordenamento dos íons no sítio B converte a desordem composicional da estrutura $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ da fase paraelétrica em uma estrutura ordenada $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, com os íons B' se alternando com os íons B'' ao longo de uma mesma direção $\langle 100 \rangle$. Já o tipo de ordenamento em composto similar porém com estrutura do tipo $\text{Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$, tem sido assunto de muitos debates (32–34). Neste contexto, a escala de ordenamento dos cátions do sítio B, em perovskitas complexas a base de chumbo, tem sido usada para classificar e correlacionar o comportamento relaxor ou FE e AFE normal, nesse tipo de material. Como mostrado na Figura 7, as perovskitas complexas são divididas em três colunas: (I - ferroelétricos normais) nenhuma ordem detectável ou ordem $< 2\text{nm}$, (II - ferroelétricos normais) ordem com coerência longa, ou ordem $\geq 100\text{nm}$ e (III - ferroelétricos relaxores) ordem com coerência curta, com escala de 2 à 50nm.

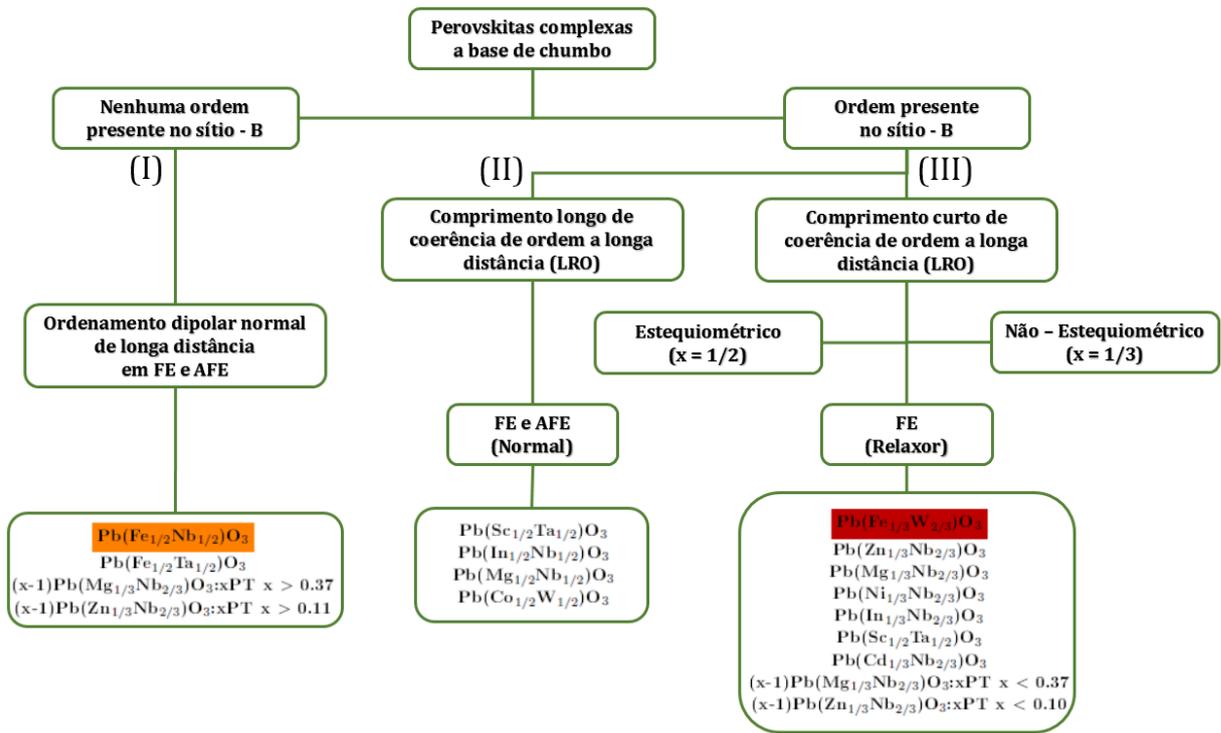


Figura 7: Classificação das perovskitas complexas a base de chumbo. Adaptado de (25).

Com essa classificação, o PFW é um ferroelétrico relaxor, e o PFN é um ferroelétrico normal com transição de fase difusa (TFD). Apesar do PFN apresentar uma TFD, que é uma característica dos ferroelétricos relaxores, ele é classificado como ferroelétrico normal, devido a outras propriedades físicas, tal como a birrefringência espontânea (25).

2.2.2 Ferroelasticidade

A ferroelasticidade é definida pela sua curva de histerese, assim como a ferroeletricidade e o ferromagnetismo. Uma histerese elástica representa o efeito de comutação mecânica entre pelo menos dois estados de orientação de um cristal, através da aplicação de uma tensão mecânica externa. Este comportamento histerético da (deformação x tensão mecânica) ocorre devido à grande não-linearidade elástica presentes nesses materiais.

Um dos primeiros ciclos de histerese completo foi observada em 1976 para o composto a base de chumbo $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, que é mostrado na Figura 8. Essa histerese macroscópica diz respeito a mudança de posição atômica, que geralmente ocorre em regiões de fronteiras. Para o $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ isto ocorre devido ao deslocamento do Pb. O átomo de Pb estabelece ligações químicas com dois átomos oxigênios que estão à uma distância menor em relação aos quatro oxigênios restantes. Esta ligação anisotrópica corta a rede estrutural e diminui a simetria da estrutura do cristal de trigonal para monoclínico. As diferentes orientações das ligação de curtas

distâncias correspondem aos diferentes estados de tensões orientacionais e comutação mecânica que ocorre entre esses estados. O tamanho da histerese ferroelástica depende dos parâmetros termodinâmicos, como a temperatura (T), e pressão (P). A maioria dos materiais ferroelásticos mostram uma transições de fase, entre uma fase ferroelástica e uma fase paraelástica (37).

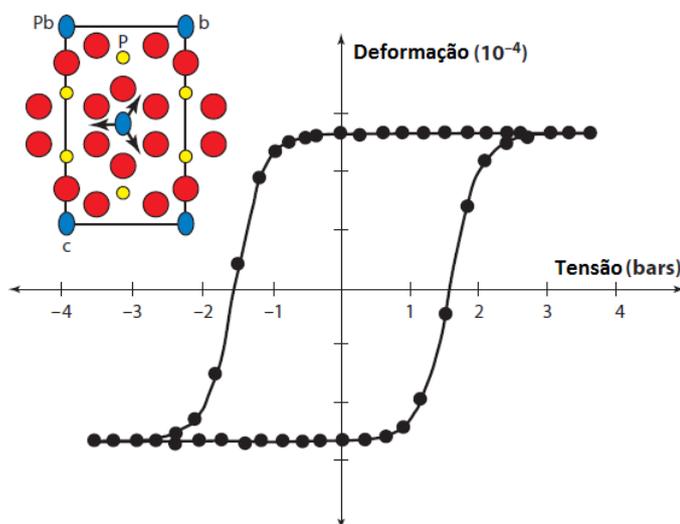


Figura 8: Histerese Ferroelástica e comutação atômica em $Pb_3(PO_4)_2$. O mecanismo estrutural para a ferroelasticidade se origina a partir do deslocamento do átomo de Pb para longe do centro dos oxigênios circundantes e em direção a apenas um par de oxigênios. Isto conduz a uma distorção monoclinica da estrutura cristalina que pode ser girado ou invertido (na direção das setas) sob uma tensão externa. Adaptado de (37).

Os materiais ferroelásticos compreendem a maior classe de materiais com propriedades ferróicas, com um número significativo de aplicações, tais como sensores piezoelétricos e interruptores mecânicos. Muitos materiais utilizados em dispositivos ferroelétricos e ferromagnéticos são também ferroelásticos. No entanto, as propriedades dos dispositivos multiferróicos desejados estão relacionados principalmente à comutação ferroelétrica e ferromagnética. Assim, pode-se pensar que a ferroelasticidade desempenha apenas um papel secundário na busca por materiais multiferróicos. Mas esse não é o caso, pois a ferroelasticidade através da deformação parece mediar a maior parte do acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas (37).

2.2.3 Ferromagnetismo e antiferromagnetismo

O ferromagnetismo é caracterizado por uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético aplicado (38). Essa magnetização espontânea faz com que os materiais ferromagnéticos tendem a concentrar a densidade do fluxo magnético, e esta propriedade é intensamente explorada nas aplicações em que grandes campos magnéticos são necessários, tais como, núcleos de transformadores, ímãs permanentes e eletroímãs (39).

Os materiais ferromagnéticos sofrem uma transição de fase em uma certa temperatura crítica, chamada temperatura de Curie (T_C), acima desta temperatura os momentos magnéticos estão alinhados de forma aleatória, e esse estado é conhecido como paramagnético, conforme mostrado na Figura 9 (a), abaixo de T_C os momentos magnéticos tendem a alinhar-se em uma mesma direção, como mostrado na Figura 9 (b), formando assim um momento magnético macroscópico. Este alinhamento espontâneo é caracterizado principalmente pela interação de troca ou "exchange", esta, por sua vez, pode ser representada matematicamente pela hamiltoniana de Heisenberg:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (6)$$

onde $\langle i, j \rangle$, representa o somatório sobre todos os pares de spins i e j , J_{ij} é a constante de troca entre os momentos magnéticos, \vec{S}_i e \vec{S}_j indica os operadores de spins (40, 41).

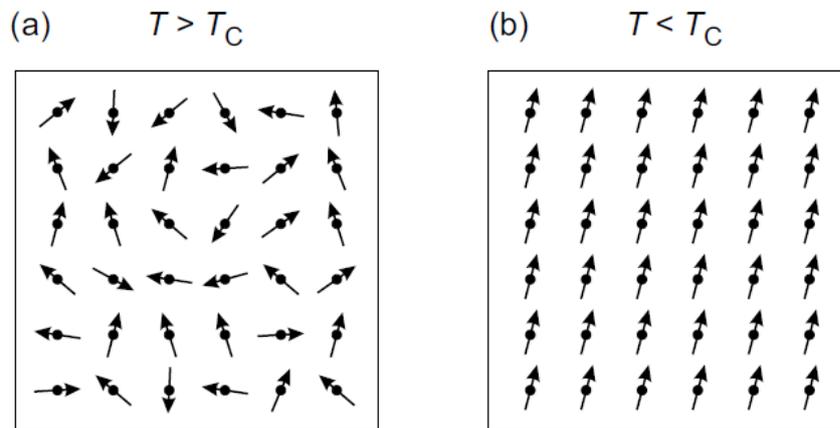


Figura 9: Representação da transição de fase entre o estado paramagnético $T > T_C$ (a), e para o estado ferromagnético $T < T_C$ (b). Nesta situação, a temperatura crítica é chamada a temperatura de Curie. Adaptado de (39).

Existem duas teorias fenomenológicas do ferromagnetismo que foram bem sucedidas em explicar muitas das propriedades dos materiais ferromagnéticos: a teoria do momento magnético localizado de Curie-Weiss, e a teoria de bandas de energia de Stoner para o ferromagnetismo, ambas fundamentadas na energia de troca (39).

Em 1907 Weiss postulou que um campo molecular interno atua em materiais ferromagnéticos alinhando os momentos magnéticos paralelos uns aos outros. Abaixo de T_C , o campo molecular é tão forte que magnetiza o material, mesmo na ausência de um campo magnético externo. Em temperaturas suficientemente elevadas, a energia térmica, kT , é maior do que a energia do campo molecular, resultando na orientação aleatória dos momentos magnéticos, e consequentemente, em um comportamento paramagnético.

A teoria de Weiss do momento magnético localizado explica o comportamento da lei de Curie–Weiss observado experimentalmente para a susceptibilidade magnética, χ , de muitos materiais magnéticos.

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (7)$$

Quando $T = T_C$ existe uma divergência na susceptibilidade magnética, que corresponde à uma transição de fase, passando para uma fase espontaneamente ordenada (39, 42).

Embora a teoria de Weiss seja bem sucedida, ela é incapaz de explicar os valores medidos do momento magnético por átomo, em alguns materiais ferromagnéticos, particularmente em metais ferromagnéticos. Existem duas divergências significativas. Em primeiro lugar, de acordo com a teoria de Weiss, o momento de dipolo magnético em cada átomo ou íon deve ser o mesmo para ambas as fases ferromagnética e paramagnética, o que não pode ser verificado experimentalmente. Em segundo lugar, na teoria do momento magnético localizado, o momento de dipolo magnético em cada átomo ou íon deve corresponder a um número inteiro de elétrons. Novamente, isto não é observado experimentalmente. Uma alternativa para explicar esses dados experimentais, trata-se da teoria de bandas (40).

A teoria de bandas começou a ser aplicada em sistemas magnéticos em torno de 1935, por Mott, Slater e Stoner. Neste contexto, Stoner propôs um modelo simples de bandas para explicar o comportamento de materiais ferromagnéticos metálicos (41).

No modelo de Stoner a energia de troca que dá origem a regra de Hund em átomos e o campo molecular de Weiss é minimizada se todos os elétrons possuem o mesmo spin "up" ou "down". No entanto, a diferença de energia envolvida na transferência de elétrons dos estados de menor para os estados de maior energia na banda, se opõem ao alinhamento desses spins. A necessidade deste gasto de energia impede que metais simples sejam ferromagnéticos.

Nos metais de transição, que são ferromagnéticos elementares tais como o Fe, Ni e Co, a energia de Fermi situa-se numa região de sobreposição das bandas de energia 3d e 4s, como mostrado esquematicamente na Figura 10. Como resultado desta sobreposição, os elétrons de valência ocupam parcialmente ambas as bandas 3d e 4s. O Ni por exemplo possui em média 10 elétrons de valência por átomo, com média de 9,46 elétrons na banda 3d e 0,54 elétrons na banda 4s. Esta diferença na distribuição dos elétrons nas bandas ocorre pois a banda 4s é larga, e com baixa densidade de estados no nível de Fermi. Em contraste, a banda 3d é estreita e tem uma densidade de estados no nível de Fermi muito maior, esse grande número de elétrons próximos ao nível de Fermi reduz a energia necessária para inverter a orientação dos spins, e o efeito de troca domina (39).

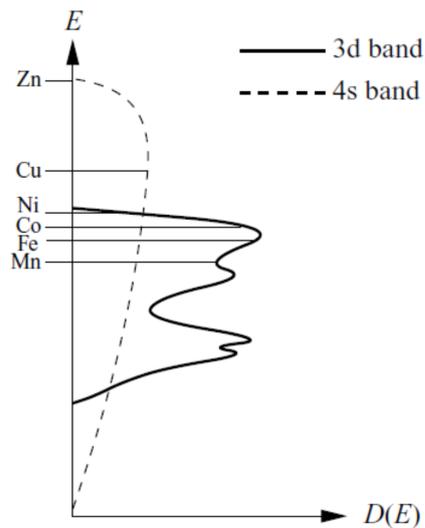


Figura 10: Ilustração esquemática das densidades de estado $D(E)$ das bandas de energia 3d e 4s, de alguns metais de transição. As linhas horizontais indicam as posições dos níveis de Fermi em Zn, Cu, Ni, Co, Fe e Mn. Adaptado de (40).

Em materiais antiferromagnéticos, a interação entre os momentos magnéticos, tende a alinhar os momentos adjacentes antiparalelamente. Nesse sentido, temos duas possibilidades diferentes para descrever esta situação dentro do modelo de Weiss. A primeira seria que a interação de troca é considerada negativa entre os vizinhos mais próximos. A segunda considera que a rede é dividida em duas subredes, cada uma apresentando um arranjo ferromagnético, com orientação antiparalela da magnetização entre elas (38). Esta última situação é mostrada esquematicamente na Figura 11.

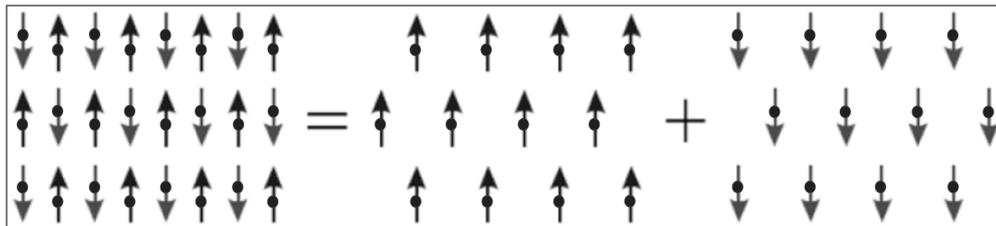


Figura 11: A rede de um antiferromagneto pode ser composta de duas subredes, sendo cada uma ferromagneticamente ordenadas.

A interação de troca, descrita pela Hamiltoniana de Heisenberg entre momentos magnéticos vizinhos, pode conduzir a um alinhamento paralelo ou antiparalelo, ou seja, para um arranjo ferromagnético ou antiferromagnético. O ferromagnetismo ocorre quando a constante de troca $J > 0$, enquanto o antiferromagnetismo ocorre quando $J < 0$. Nesse sentido, existe uma correlação entre o sinal da constante de troca e a razão r_{ab}/r_d , com r_{ab} sendo a distância interplanar e r_d o raio da camada d . Este comportamento é conhecido graficamente como a curva de Bethe-Slater. Conforme apresentado na Figura 12, esta curva permite distinguir entre os elementos

3d, ferromagnéticos como Fe, Co, Ni que exibem um alinhamento dos momentos magnéticos paralelos, e portanto, uma constante de troca positiva e elementos antiferromagnéticos como Mn e Cr com uma orientação antiparalela dos momentos magnéticos e, por conseguinte, uma constante de troca negativa (38).

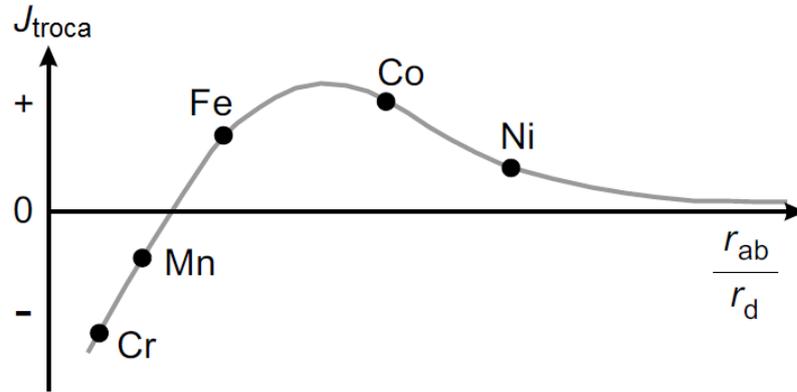


Figura 12: A curva de Bethe-Slater descreve a relação da constante de troca com a razão da distância interplanar (r_{ab}) e o raio da camada d (r_d). Adaptado de (39).

2.3 Materiais multiferróicos

Os multiferróicos são materiais que apresentam simultaneamente mais de uma ordem ferromagnética: ferromagnetismo, ferroeletricidade e/ou ferroelasticidade (2–5), conseqüentemente esses materiais podem apresentar várias interações entre os diversos parâmetros de ordem ferrítica, como ilustrado na Figura 13. Dentre esse grupo de materiais destacam-se os multiferróicos magnetoelétricos, que são ferroelétricos e magnéticos, mas não necessariamente ferromagnéticos (43). Nesses materiais, além das propriedades ferroelétricas e magnéticas serem particularmente atraentes, o acoplamento entre essas propriedades (acoplamento magnetoelétrico, ou efeito magnetoelétrico) cria uma nova perspectiva na concepção de novos dispositivos multifuncionais, como sensores e dispositivos de spintrônica (1, 44).

O efeito magnetoelétrico (ME), em sua definição mais geral denomina o acoplamento entre os campos elétricos e magnéticos na matéria. Este efeito é geralmente descrito usando a teoria de Landau, escrevendo a expansão da energia livre F do sistema:

$$\begin{aligned}
 F(\vec{E}, \vec{H}) = & F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i \\
 & - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j \\
 & - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots
 \end{aligned} \tag{8}$$

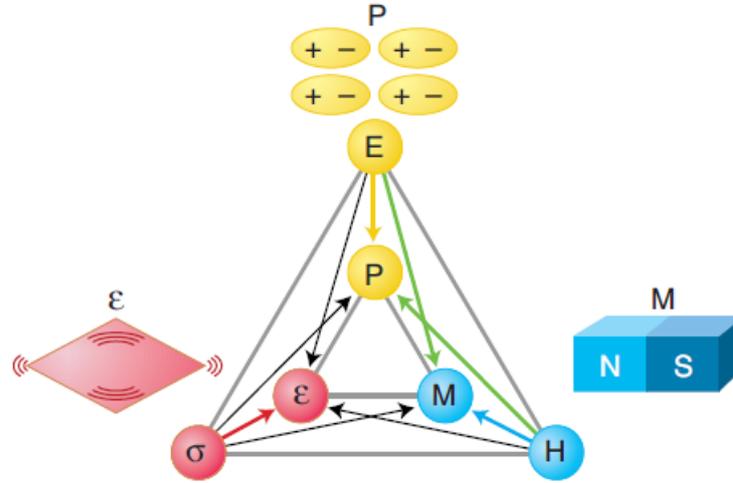


Figura 13: **Controle de fase em materiais ferróicos e multiferróicos.** O campo elétrico E , o campo magnético H , e a tensão mecânica σ controlam a polarização P , a magnetização M e a deformação elástica ϵ , respectivamente. Em um material ferróico, P , M ou ϵ são formados espontaneamente para produzir ferromagnetismo, ferroeletricidade, ou ferroelasticidade, respectivamente. Em um material multiferróico, a coexistência de pelo menos duas formas de ordenamento ferróico leva a interações adicionais. Em um multiferróico magnetoelétrico, um campo magnético pode controlar a polarização P ou um campo elétrico pode controlar a magnetização M . Adaptado de (1).

onde E e H são os campos elétricos e magnéticos respectivamente, F_0 é a energia independente do campo, P^S e M^S são a polarização e magnetização espontânea, ϵ e μ são a permissividade elétrica e permeabilidade magnética. O tensor α descreve o acoplamento magnetoelétrico linear, enquanto os tensores β e γ representam o efeito magnetoelétrico de alta ordem ou ordem quadrática. Diferenciando a equação (8) em relação a E_i , obtemos a polarização do sistema:

$$\begin{aligned} P_i(\vec{E}, \vec{H}) &= -\frac{\partial F}{\partial E_i} \\ &= P_i^S + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j \\ &\quad + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \end{aligned} \quad (9)$$

Enquanto diferenciando a equação (8) em relação a H_i , obtemos a magnetização:

$$\begin{aligned} M_i(\vec{E}, \vec{H}) &= -\frac{\partial F}{\partial H_i} \\ &= M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i \\ &\quad + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \end{aligned} \quad (10)$$

Fazendo $E_j = 0$ na equação (9) e $H_j = 0$ na equação (10), se obtém a dependência da polarização elétrica com o campo magnético e da magnetização com o campo elétrico, que caracteriza o efeito magnetoelétrico, ou seja, é o aparecimento de uma magnetização (M) com a aplicação de um campo elétrico (E), e/ou uma polarização (P) com a aplicação de um campo magnético (H).

Dentre os multiferróicos, aqueles que possuem estrutura do tipo perovskita se destacam como sendo os mais promissores. Esses materiais foram obtidos a partir da proposta de Smolenskii em fazer sistemas mistos, substituindo alguns cátions d^0 ferroelétricos por cátions d^n magnéticos em óxidos ferroelétricos com estrutura perovskita, mantendo a estrutura estabilizada (10). Os primeiros ferroelétricos com ordenamento magnético a serem descobertos, foram o tungstanato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW) e o niobato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN).

2.3.1 Tungstanato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW)

O PFW é um multiferróico relaxor com transição ferroelétrica reportada entre 150 e 200 K (11), como pode ser observado na Figura 14 (a), que mostra o comportamento da permissividade elétrica (ϵ'), em função da temperatura para várias frequências, obtido neste trabalho. A temperatura exata da transição depende da frequência de medição e da natureza das amostras, principalmente se elas estão sob a forma de monocristais ou policristais (45). O PFW é membro da família dos ferroelétricos relaxores com estrutura perovskita, em que os dois tipos de cátions (Fe^{3+} e W^{6+}) são aleatoriamente distribuídos no sítio B, conforme mostra o insert do padrão de difração de elétrons (46), na Figura 14 (a). Em escala microscópica, é esperado a existência de nanoregiões polares (ou clusters), devido às flutuações de composição e parcial ordem/desordem, a qual se acredita ser a origem do comportamento ferroelétrico relaxor (47, 48).

O PFW apresenta propriedades ferroelétricas como mostrado pelo ciclo de histerese à 153 K da Figura 14 (b) (49). Seu ciclo de histerese do tipo *slim*, é uma característica dos ferroelétricos relaxores.

Além de suas propriedades ferroelétricas, o PFW também apresenta um ordenamento antiferromagnético abaixo de sua temperatura de transição $T_N \sim 350\text{K}$, isto devido aos íons de Fe^{3+} situados no sítio B da estrutura, que são responsáveis em fornecer o momento magnético necessário para este ordenamento. No entanto, em estudos realizados por Ye *et al.* em monocristais de PFW, foi observado que além desta transição havia uma outra em torno de $T_N \sim 20\text{K}$, como mostrado na Figura 14 (c) (50). A partir desse resultado experimental Ye *et al.*, propuseram que estes ordenamentos antiferromagnéticos surgem devido a dois tipos diferentes de interação. Um devido a interação de supertroca $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$, na região de desordem do Fe / W, e o outro devido a interação de supertroca $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{W} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$ em nanodomínios ordenados na região do Fe / W. O primeiro com uma distância menor entre Fe – Fe, cerca de 4 Å, este trata-se da interação mais forte e que seria responsável pelo ordenamento magnético em $T_N \sim 350\text{K}$,

enquanto o último com uma distância maior entre Fe – Fe, com cerca de 8 Å, provoca uma interação mais fraca e daria origem ao ordenamento magnético em $T_N \sim 20K$.

A variação na distância entre os Fe – Fe, que é equivalente à variação do parâmetro de rede em estruturas perovskitas cúbicas, altera a temperatura de Néel (T_N) desse tipo de material. Assim, quando diminui a distância entre os Fe – Fe, pode resultar no aumento de T_N . Outro fator que pode influenciar a temperatura de Néel é a concentração relativa dos cátions magnéticos. Com a diminuição da concentração de Fe^{3+} , na subrede B da perovskita, haverá uma redução gradual em T_N , como pode ser observado na Figura 14 (d), que mostra T_N em função da concentração de Fe^{3+} , em compostos com estrutura perovskita a base de chumbo (Pb), como é o caso do PFW e do PFN, reportado por Ivanov *et al.* (11).

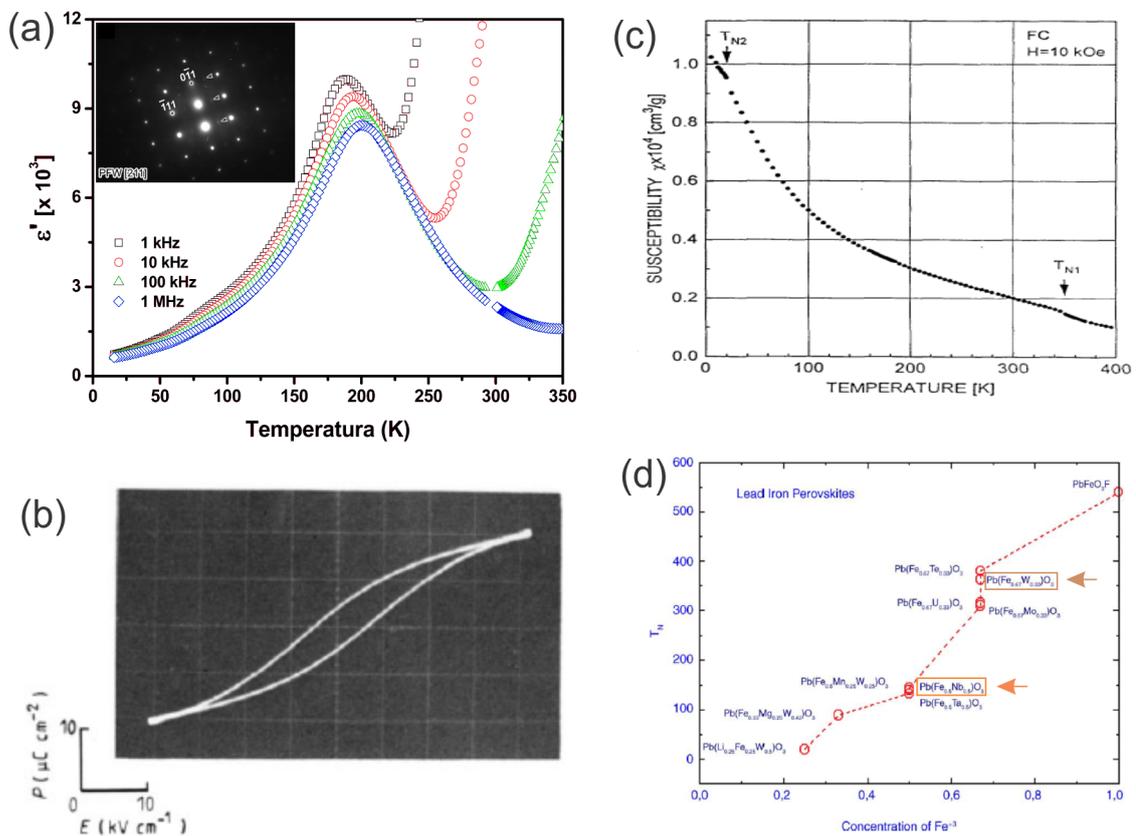


Figura 14: (a) Comportamento da permissividade elétrica (ϵ'), em função da temperatura para várias frequências. Inserido em (a), uma área selecionada do padrão de difração de elétrons da amostra cerâmica de PFW, que mostra a distribuição aleatória dos cátions de Fe^{3+} e W^{6+} . (b) Curva de histerese P-E de uma amostra cerâmica de PFW, à 153 K. (c) Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética (χ), de um monocristal de PFW, medido por um magnetômetro SQUID em $H = 10$ kOe ($// < 100 >_{cub}$) em processo "field cooling". (d) A dependência de T_N em função da concentração de cátions Fe^{3+} .

2.3.2 Niobato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN)

O PFN é um ferroelétrico com alto valor de constante dielétrica $\epsilon \sim 4000$, em temperatura ambiente, e uma transição de fase difusa (TFD) em cerca de $T_C \sim 380\text{K}$, como pode ser observado na Figura 15 (a), que mostra o comportamento da constante dielétrica, em função da temperatura para várias frequências, obtido por Gao *et al.* (16). Nesse contexto, dois modelos de TFD, são frequentemente usados para descrever este comportamento no PFN. O modelo de inomogeneidade composicional proposto por Smolenskii (51), e o modelo de distorção octaédrica proposto por Bokov (52).

Ambos os modelos baseiam-se na distribuição aleatória dos cátions no sítio B, que no caso do PFN, pode ser comprovado pelo padrão de difração de elétrons inserido na Figura 15 (a), também obtida por Gao *et al.* (16). A área selecionada do padrão de difração de elétrons, corresponde ao plano $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, e a distribuição aleatória dos cátions de Fe^{3+} e Nb^{5+} , é comprovada pois íons de diferentes tamanhos e diferentes intensidades ocupam posições equivalentes da rede. Nesses modelos supõe-se que as flutuações composicionais locais causam a TFD (53). O modelo de Smolenskii baseia-se na hipótese de que a distribuição desordenada dos cátions no sítio B, resulta em microregiões quimicamente inomogêneas, com diferentes temperaturas de transição T_C , o que levaria a uma TFD. No modelo de Bokov, quando a diferença dos raios iônicos dos cátions que ocupam o sítio B é grande $\Delta r = r_{B'} - r_{B''}$, os octaedros ficam distorcidos. Devidos a distribuição aleatória dos cátions no sítio B, a distorção dos octaedros também é aleatória. Isto levaria a distribuição local de T_C , resultando em uma TFD.

Neste material o Pb^{2+} no sítio A e Nb^{5+} no sítio B são responsáveis pelo ordenamento ferroelétrico, e proporcionam ao PFN excelentes propriedades ferroelétricas, como pode ser observado na curva de histerese P-E de um filme fino epitaxial de PFN, apresentado na Figura 15 (b) (54). Enquanto o Fe^{3+} no sítio B é responsável em fornecer o momento magnético necessário para o ordenamento magnético. Com isso o PFN também é antiferromagnético, com ordenamento do tipo-G abaixo da temperatura de Néel reportada em $T_N \sim 143\text{K}$, como mostra o resultado da medida de magnetização em função da temperatura, realizada em um monocristal, e reportada por Yang *et al.* (55), apresentado na Figura 15 (c).

Estas propriedades, acopladas ao fato de que o PFN tem baixa temperatura de sinterização, o torna um excelente candidato para aplicações em capacitores cerâmicos multicamadas e outros dispositivos eletrônicos. Além disso, o PFN é considerado um excelente protótipo para os estudos das interações fundamentais de um material multiferróico (15–18), devido a sua simplicidade estrutural e seu comprovado acoplamento magnetoelétrico entre as ordens ferroelétrica e antiferromagnética, como pode ser verificado através das anomalias apresentadas nas medidas

de susceptibilidade magnética reportadas por Blinc *et al.* (56), e mostradas na Figura 15 (d).

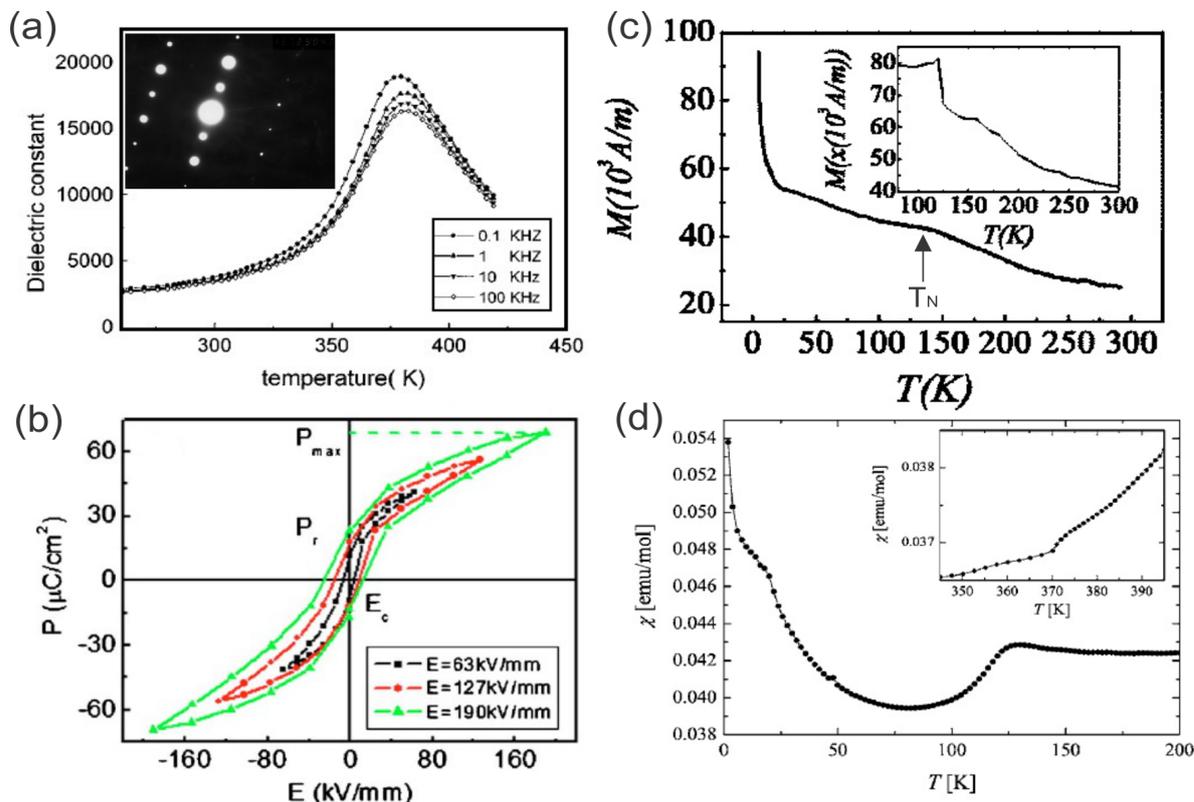


Figura 15: (a) Dependência da parte real da constante dielétrica em função da temperatura para a amostra cerâmica de PFN. Inserido em (a), uma área selecionada do padrão de difração de elétrons da amostra cerâmica de PFN, que mostra a distribuição aleatória dos cátions de Fe³⁺ e Nb⁵⁺. (b) Curva de histerese P-E de um filme fino epitaxial de PFN para diferentes campos elétricos. (c) Medida de magnetização em função da temperatura, realizada em um monocristal. (d) Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura do pó de PFN medida por um magnetômetro SQUID a 200 G. A redução abaixo de 140 K é característica para o aparecimento de antiferromagnetismo. A inserção mostra a dependência da temperatura da susceptibilidade magnética em torno da temperatura de transição ferroelétrica.

2.4 Propriedades dielétricas

2.4.1 Polarização devido a um campo elétrico DC

2.4.1.1 Descrição macroscópica

Quando um campo elétrico é aplicado a um dielétrico, ocorre um fenômeno que chamamos de polarização. A polarização refere-se ao deslocamento relativo de cargas positivas e negativas de átomos ou moléculas, e é definida como o momento de dipolo por unidade de volume.

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V} \quad (11)$$

onde $\Sigma\vec{\mu}$ é o somatório de todos os momentos de dipolos encontrados em um volume V do dielétrico. Macroscopicamente isso pode ser visto com o aumento da capacitância de um capacitor com a inserção de um dielétrico entre suas placas.

Nesse sentido, considerando um capacitor de placas planas e paralelas, ambas com área A e separadas por uma distância d uma da outra, a princípio no vácuo. Quando uma diferença de potencial v é aplicada ao capacitor, suas placas são carregadas instantaneamente com cargas positivas $+q$ e negativas $-q$ por unidade de área ($q = \frac{Q}{A}$). O campo elétrico estabelecido é perpendicular às placas, com uma intensidade ($E = \frac{v}{d}$) em qualquer ponto entre elas, negligenciando os efeitos de borda. A capacitância C_0 deste capacitor é então definida por:

$$C_0 = \frac{Aq}{v} \quad (12)$$

Usando algumas relações básicas da eletrostática podemos reescrever C_0 como:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (13)$$

onde $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ (F/m) é a permissividade elétrica do vácuo. Podemos notar que a equação (13) descreve a igualdade da capacitância do capacitor de placas paralelas em termos de sua geometria, e que C_0 não depende da carga ou do campo elétrico.

Quando um dielétrico homogêneo é introduzido entre as placas do capacitor, ocorre um deslocamento das cargas do dielétrico, sendo as cargas negativas $-q$ atraídas em direção a placa carregada positivamente, e as cargas positivas $+q$ atraídas em direção a placa carregada negativamente. Este efeito faz com que surjam cargas ligadas nas superfícies adjacentes às placas, e portanto, serem injetadas mais cargas nas placas do dielétrico para manter a diferença de potencial constante. Dessa forma, a carga em cada uma das placas do capacitor será aumentada num valor de P . Então a capacitância do capacitor com o dielétrico é dada por:

$$C = \frac{A(q+P)}{v} \quad (14)$$

Em alguns casos a magnitude da polarização é diretamente proporcional a intensidade do campo elétrico, nesses casos, os dielétricos são conhecidos como dielétricos lineares. O fator de proporcionalidade entre estas grandezas é igual ao produto do parâmetro dielétrico adimensional, conhecido como susceptibilidade elétrica (χ), e a permissividade elétrica do vácuo ϵ_0 .

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} \quad (15)$$

A unidade de polarização no sistema internacional de unidades (SI) é dada por (C/m^2), enquanto

do produto $(\chi\epsilon_0)$, que é conhecido como susceptibilidade dielétrica absoluta, é dado por (F/m).

Em casos de dielétricos não lineares, como é o caso dos ferroelétricos, não ocorre a proporcionalidade linear entre a polarização \vec{P} e o campo elétrico \vec{E} . Em dielétricos isotrópicos a direção dos vetores \vec{P} e \vec{E} coincide em cada ponto e o fator de proporcionalidade entre eles, assim como foi assumido em (12) é uma grandeza escalar. Para dielétricos anisotrópicos a relação entre \vec{P} e \vec{E} é tensorial, e (12) pode ser escrita como:

$$P_i = \chi_{ik}\epsilon_0 E_k \quad (16)$$

De acordo com a abordagem macroscópica de Maxwell, a matéria é tratada como um meio contínuo, e o campo na matéria, neste caso, é consequência direta do vetor deslocamento elétrico \vec{D} , que é o campo elétrico corrigido pela polarização:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (17)$$

Por outro lado, existe uma relação simples entre o deslocamento e a intensidade do campo elétrico.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (18)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica relativa ao vácuo ($\epsilon = \epsilon'/\epsilon_0$). Comparando (17) e (18), e levando (15) em consideração, obtemos a relação entre a permissividade relativa e a susceptibilidade dielétrica:

$$\epsilon = 1 + \chi \quad (19)$$

A equação (19) mostra claramente que a permissividade elétrica relativa de qualquer material é maior que um, pois $\chi \geq 0$, sendo $\chi = 0$ apenas no vácuo. A partir de (19), substituindo $\chi = (\epsilon - 1)$ em (15), a polarização pode ser escrita da seguinte forma:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} (\epsilon - 1) \quad (20)$$

O valor de deslocamento elétrico introduzido nos cálculos anteriores é extremamente útil, porque, neste caso, o teorema de Gauss, que determina o fluxo do vetor de indução elétrica através de uma superfície fechada em torno de um determinado volume é igual à soma algébrica das cargas livres Σq presentes no interior deste volume, e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\oint_S \vec{D} d\vec{S} = \Sigma q \quad (21)$$

onde $d\vec{S}$ é um elemento de superfície.

2.4.1.2 Descrição microscópica

Na descrição microscópica, \vec{P} é expresso em termos das propriedades dos átomos ou moléculas do dielétrico. Se o material é considerado como um conjunto de cargas pontuais q_i , o momento de dipolo elétrico $\vec{\mu}$ é definido como a soma vetorial dos produtos das cargas pela posição de cada carga, dado por:

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (22)$$

Se $\mu \neq 0$ na ausência de um campo elétrico a substância é conhecida como uma substância polar, com um momento de dipolo permanente. Por outro lado, se $\mu = 0$ a substância é não polar. Na presença de um campo elétrico aplicado, dielétricos não polares possuem apenas um momento de dipolo, o induzido, que desaparece quando o campo é retirado. O momento de dipolo induzido é dado por:

$$\mu_i = qr \quad (23)$$

onde, r é o deslocamento induzido pelo campo. O momento de dipolo induzido μ_i é proporcional ao campo aplicado \vec{E} . Assim

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E} \quad (24)$$

α é chamado de polarizabilidade. A polarização é definida como o momento de dipolo por unidade de volume do dielétrico e é dado por:

$$\vec{P} = \frac{\alpha \vec{E}}{V} = N \alpha \vec{E}_{loc} \quad (25)$$

onde, N é o número de átomos ou moléculas por unidade de volume, e \vec{E}_{loc} é o campo elétrico local. Em um caso geral, a polarização é a soma de três contribuições, α_e , α_a e α_d , onde, α_e , α_a e α_d são as polarizabilidades eletrônica, atômica ou iônica e dipolar ou orientacional, respectivamente. No entanto em dielétricos reais, que são geralmente policristalinos ou amorfos, existe a presença de defeitos, e estes podem atuar como armadilhas iônicas ou eletrônicas. Além disso, eles não são isolantes perfeitos, por isso possuem sempre portadores de cargas eletrônica (elétrons, buracos, ou ambos). Portanto, neste caso, a polarização total deve incluir α_s , podendo ser escrita da seguinte forma:

$$\vec{P} = N(\alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_s) \vec{E}_{loc} \quad (26)$$

onde α_s representa a polarizabilidade de cargas espaciais, sendo a combinação da polarizabilidade por hopping α_h e interfacial α_i , ou seja $\alpha_s = \alpha_h + \alpha_i$.

O campo elétrico local \vec{E}_{loc} , trata-se do campo efetivo na polarização de um átomo em um

determinado sítio da rede, este campo é diferente do campo elétrico aplicado. Isto é devido aos campos produzidos pelos dipolos em torno do átomo. O campo local, é dado pela soma das seguintes contribuições:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad (27)$$

onde, \vec{E}_0 é o campo elétrico aplicado, que pode ser determinado por:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E}_0 \quad (28)$$

$$\vec{E}_0 = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (29)$$

\vec{E}_1 é o campo de despolarização, resultado da polarização de cargas na superfície do dielétrico, e é dado por:

$$\vec{E}_1 = -\frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (30)$$

\vec{E}_2 é o campo de Lorentz, produzido por cargas de polarização na superfície interna de uma cavidade esférica no dielétrico:

$$\vec{E}_2 = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} = \frac{(\epsilon - 1)}{3} \vec{E} \quad (31)$$

\vec{E}_3 é o campo produzido pelos átomos situados no interior da cavidade esférica, assumindo que a cavidade possui forma ideal, temos:

$$\vec{E}_3 = 0 \quad (32)$$

Logo, o campo elétrico local pode ser escrito como:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (33)$$

Substituindo (20) em (33), temos:

$$\vec{E}_{loc} = \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E} \quad (34)$$

Pode ser visto a partir de (34) que o campo local é sempre maior do que o campo elétrico aplicado. A partir de (25), temos que:

$$\frac{\vec{P}}{\vec{E}_{loc}} = N\alpha \quad (35)$$

Substituindo (34) em (35), e levando em consideração que a partir de (20) temos que $\vec{P}/\vec{E} = \epsilon_0(\epsilon - 1)$, obtemos:

$$\underbrace{\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)}}_{\text{Macroscópico}} = \underbrace{\frac{N\alpha}{3\epsilon_0}}_{\text{Microscópico}} \quad (36)$$

A equação (36), é conhecida como relação de Clausius-Mosotti. Esta relação é de extrema importância, pois mostra a ligação entre o parâmetro macroscópico ϵ o parâmetro microscópico α do dielétrico.

2.4.2 Resposta dielétrica devido a um campo elétrico AC

Em um dielétrico, sob a influência de um campo elétrico estático, a polarização \vec{P} é definida instantaneamente com a aplicação do campo. Por outro lado, se o dielétrico é submetido a um campo elétrico variável no tempo, o deslocamento elétrico \vec{D} e a polarização \vec{P} não acompanham este campo instantaneamente. Isto é devido aos efeitos inerciais e as perdas associadas com as entidades polarizáveis do dielétrico. Isso introduz um atraso de fase entre o campo aplicado e o deslocamento elétrico. Desta forma a dependência temporal do campo elétrico é dado por:

$$E(t) = E_0 \cos \omega t \quad (37)$$

onde, E_0 é a amplitude e ω a frequência angular do campo. Enquanto o deslocamento elétrico pode ser escrito da seguinte forma:

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (38)$$

nesse caso verifica-se que o deslocamento elétrico possui a mesma dependência com a frequência ω , mas apresenta uma diferença de fase δ , em relação ao campo. Com isso, o deslocamento elétrico dependente do tempo pode ser expresso por:

$$D(t) = D_0 \cos \delta \cos \omega t + D_0 \text{sen} \delta \text{sen} \omega t \quad (39)$$

Levando em consideração a relação entre a frequência e o atraso de fase do deslocamento elétrico, determinamos que a constante dielétrica é uma grandeza complexa (ϵ^*) dependente da frequência, dada pela seguinte expressão:

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (40)$$

onde $\epsilon'(\omega)$ é a parte real, que trata-se da permissividade relativa, enquanto $\epsilon''(\omega)$ é a parte imaginária, denominada de fator de perdas dielétricas. Substituindo (39) e (40) em (18), obtemos:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \cos \delta \quad (41)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \text{sen} \delta \quad (42)$$

A partir da relação entre (42) e (41), podemos determinar o ângulo δ , como:

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \tan \delta \quad (43)$$

onde $\tan \delta$ é chamado de tangente de perdas dielétricas.

Isolando $D_0 \cos \delta$ em (41) e $D_0 \sin \delta$ em (42), e substituindo ambas em (39), podemos reescreve-la da seguinte forma:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) E_0 \cos \omega t + \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) E_0 \sin \omega t \quad (44)$$

Para um campo elétrico estático, onde a frequência é zero, a equação (44), se reduz a:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon'(0) E_0 \quad (45)$$

Comparando a equação (45) com a equação (18), temos que $\varepsilon'(0) = \varepsilon$, que trata-se da constante dielétrica relativa no caso estático. Portanto, $\varepsilon'(\omega)$ pode ser considerado como a generalização da constante dielétrica para o campo variável, chamada de constante dielétrica dependente da frequência, que juntamente com o fator de perdas dielétricas $\varepsilon''(\omega)$ podem ser medidas experimentalmente, e o seu comportamento típico em função da frequência, é apresentado na Figura 16 (57, 58).

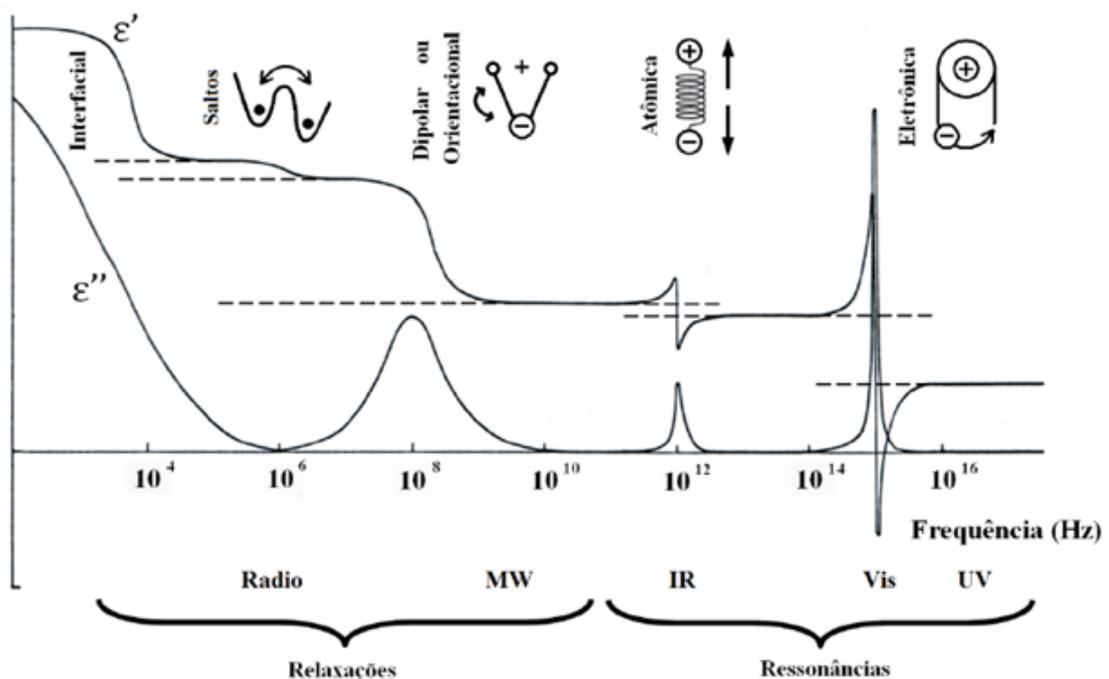


Figura 16: Variação da permissividade elétrica em função da frequência do campo elétrico. *Radio*: ondas de rádio; *MW*: Microondas; *IR*: Infravermelho; *Vis*: Visível; *UV*: Ultravioleta. Adaptado de (51, 52)

Em qualquer material existem vários tipos de cargas e associações entre elas, sendo assim, quando um campo elétrico com frequência ω é aplicado em um dado material, um ou mais tipos de cargas ou associações entre elas entram em oscilação. Cada configuração ou sistema possui uma frequência crítica de oscilação, que trata-se da frequência natural do sistema, quando o campo aplicado oscila a uma frequência próxima desta frequência ocorre o processo conhecido como ressonância. Os elétrons das camadas internas do átomo, possuem uma frequência crítica da ordem de $\sim 10^{19}$ Hz, estando na região de frequência de raios-X, enquanto os elétrons das camadas externas ou elétrons de valência possuem uma frequência crítica próxima a 10^{15} Hz e corresponde a frequência do ultravioleta aproximadamente. O mesmo tipo de processo ocorre em frequências de vibrações atômicas, que está na faixa de 10^{12} a 10^{14} Hz, que corresponde a região de frequência do infravermelho, como pode ser visto na Figura 16. É claro que a frequência crítica de uma dada configuração depende de sua massa, sua restauração elástica, além de sua força de atrito. Sempre que as forças elásticas existam no interior do material, as interações terão o caráter de uma ressonância.

Se a frequência do campo aplicado é menor do que a frequência de vibração atômica, novos tipos de interação podem surgir, no qual as forças de restauração não são mais elásticas como no caso das interações diretas entre as cargas, mas de caráter viscoso, como o resultado de um processo termodinâmico irreversível. A orientação lenta de caráter coletivo dos dipolos ou a acumulação de cargas espaciais iônicas próximas aos eletrodos, quando um campo é aplicado ou retirado são exemplos desse processo, que é conhecido como relaxação.

2.4.3 Processo de relaxação dielétrica e a equação de Debye

A teoria básica do comportamento da relaxação dielétrica foi inicialmente desenvolvida por Debye, através de um modelo para a permissividade complexa $\epsilon^*(\omega)$ de uma molécula esférica polar em um meio viscoso, assumindo a existência de um único tempo de relaxação para todos os dipolos da molécula.

Nesse sentido, considerando um campo elétrico dependente do tempo $E(t)$, e o campo $E(u)$ que é aplicado durante um intervalo de tempo entre u e $u + du$. O deslocamento elétrico resultante em função do tempo $D(t)$ será dado por:

$$D(t) = \epsilon_{\infty}E(t) + \int_{-\infty}^t E(u)f(t-u)du \quad (46)$$

o primeiro termo representa a resposta instantânea do material ao campo, onde ϵ_{∞} é a permissividade infinita ou permissividade elétrica medida à altas frequências. O segundo termo, representa a contribuição lenta da polarização ou polarização dipolar, e a obtenção do equilíbrio

ocorre de forma exponencial com o tempo, com uma função de decaimento:

$$f(t) \propto e^{-t/\tau} \quad (47)$$

onde τ é a constante de tempo característico, usualmente chamado de tempo de relaxação dielétrica, que é independente do tempo, mas depende da temperatura. Escrevendo (47) na forma diferencial, a função de decaimento, é dada por:

$$\frac{df(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}f(t) \quad (48)$$

Diferenciando e multiplicando (46) por τ , obtemos:

$$\tau \frac{dD(t)}{dt} = \epsilon_{\infty} \tau \frac{dE(t)}{dt} + \tau f(0)E(t) - \int_{-\infty}^t E(u)f(t-u)du \quad (49)$$

Isolando o segundo termo de (46), e substituindo em (49), obtemos uma forma simplificada desta equação:

$$\tau \frac{d}{dt}(D - \epsilon_{\infty}E) + (D - \epsilon_{\infty}E) = \tau f(0)E \quad (50)$$

Quando o campo elétrico é constante, o valor da função de decaimento $f(0)$ também é uma constante, logo:

$$\frac{d}{dt}(D - \epsilon_{\infty}E) = 0 \quad \text{e} \quad D = \epsilon_s E \quad (51)$$

onde, ϵ_s é a permissividade estática, ou permissividade elétrica medida à baixas frequências. Sendo assim, substituindo as relações apresentadas em (51) na equação (50), obtemos:

$$\tau f(0) = \epsilon_s - \epsilon_{\infty} \quad (52)$$

Logo, podemos reescrever a equação (50) da seguinte forma:

$$\tau \frac{d}{dt}(D - \epsilon_{\infty}E) + (D - \epsilon_{\infty}E) = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})E \quad (53)$$

Para um campo elétrico periódico dado por $E = E_0 e^{i\omega t}$, o deslocamento elétrico pode ser expresso por $D = \epsilon^* E$, e suas diferenciais em relação ao tempo, são dadas por:

$$\frac{dE}{dt} = i\omega E \quad \text{e} \quad \frac{dD}{dt} = \epsilon^* \frac{dE}{dt} = i\omega \epsilon^* E \quad (54)$$

Substituindo essas relações na equação (53) e fazendo o devido tratamento, temos que:

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (55)$$

Separando as partes real e imaginária, obtemos:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (56)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (57)$$

Essas equações, assim como a equação (55) são geralmente conhecidas como as equações de Debye.

As curvas obtidas a partir dessas equações são apresentadas na Figura 17. Na parte real, conforme descrito pela equação (56), observa-se um comportamento do tipo degrau, com ε' diminuindo a partir de ε_s para ε_{∞} conforme o aumento da frequência, com a localização de sua meia altura sendo dada pela relação entre a frequência e o tempo de relaxação $\omega\tau = 1$. Na parte imaginária, que é descrita pela equação (57), observa-se um pico, com a localização do seu ponto de máximo sendo dado, assim com a meia altura na parte real, pela relação $\omega\tau = 1$, o que torna a determinação do tempo de relaxação a partir dos resultados experimentais mais fácil.

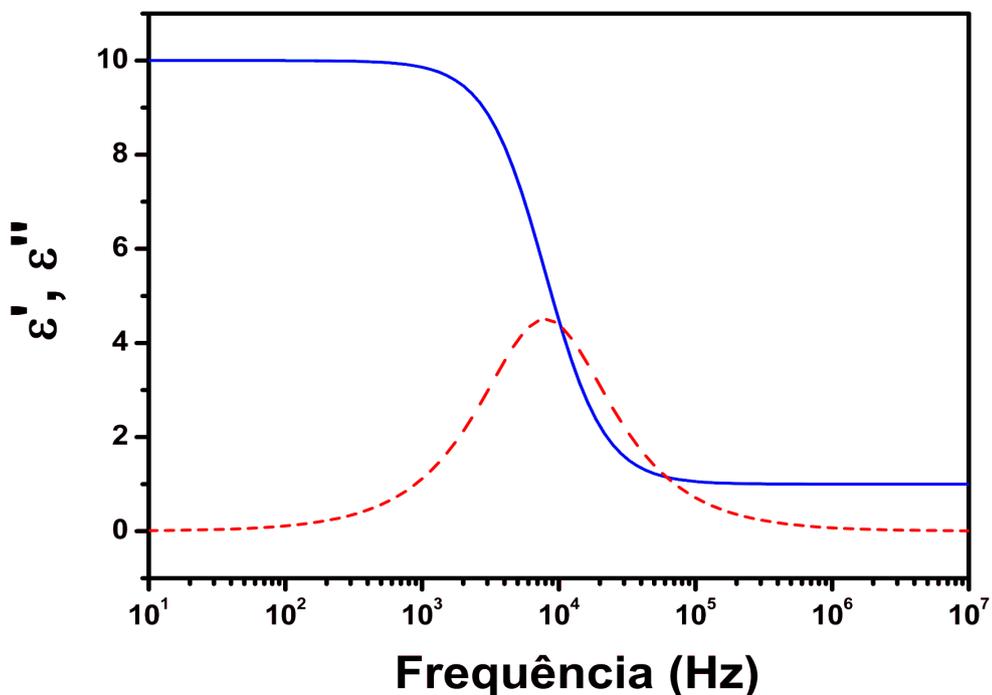


Figura 17: Função de relaxação de Debye. A linha cheia (azul) representa a parte real (ε'), e a linha tracejada (vermelha), representa a parte imaginária. Com os seguintes parâmetros: $\varepsilon_{\infty} = 1$, $\varepsilon_s = 10$ e $\tau = 2E-5s$.

2.4.4 A equação de Cole-Cole, e outras equações empíricas para o processo de relaxação

O modelo de relaxação de Debye apresentado nas equações (55) à (57) baseia-se em um único tempo de relaxação, ou seja, todos os dipolos num sistema tem o mesmo tempo de relaxação. No entanto, este sistema só pode ser encontrado em um material dielétrico ideal, o que geralmente não ocorre na prática. Então este modelo não é suficiente para descrever os fenômenos de relaxação dielétrica de materiais dielétricos reais, tais como cerâmicas e vidros. Nestes materiais, a distribuição de tempos de relaxação é importante para interpretar os resultados experimentais. Nesse sentido, K. S. Cole e R. H. Cole (59) adaptaram o modelo de Debye com o intuito de obter um modelo adequado que descrevesse o comportamento da relaxação dos materiais dielétricos reais. O modelo de relaxação de Cole-Cole é dado pela relação empírica:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (58)$$

onde β é uma constante empírica, chamada de parâmetro de distribuição, e possui valores entre 0 e 1. A variação deste parâmetro leva a um alargamento simétrico das funções de relaxação em relação à função de Debye, mas quando $\beta = 1$ o modelo de Cole-Cole equivale ao modelo de relaxação de Debye. Separando as partes real e imaginária, obtemos:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{1 + (\omega\tau)^\beta \cos(\beta\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^\beta \cos(\beta\pi/2) + (\omega\tau)^{2\beta}} \quad (59)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{(\omega\tau)^\beta \sin(\beta\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^\beta \cos(\beta\pi/2) + (\omega\tau)^{2\beta}} \quad (60)$$

As curvas obtidas a partir dessas equações, para vários valores de β são apresentadas na Figura 18.

No entanto, o resultado de muitos experimentos, especialmente em líquidos e materiais de baixo peso molecular formadores de vidro, mostram que a função dielétrica pode ter uma assimetria em seu alargamento, o que impossibilita sua representação através da função de Cole-Cole, sendo assim D. W. Davidson e R. H. Cole (60, 61), propuseram modifica-la, com o objetivo de representar esse comportamento assimétrico. A função empírica de Davidson-Cole é dada por:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\gamma} \quad (61)$$

onde γ possui valores entre 0 e 1, e descreve o alargamento assimétrico da função. Quando $\gamma = 1$ o modelo de relaxação de Davidson-Cole equivale a função de relaxação de Debye.

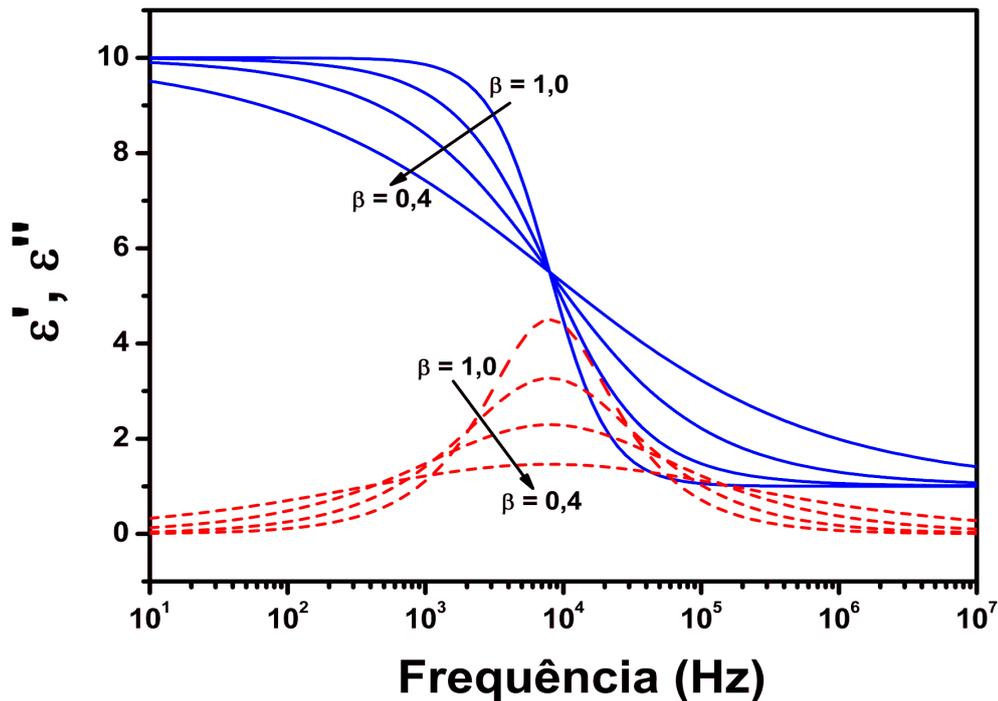


Figura 18: Função de relaxação de Cole-Cole. A linha cheia (azul) representa a parte real (ϵ'), e a linha tracejada (vermelha), representa a parte imaginária. Com os seguintes parâmetros: $\epsilon_\infty = 1$, $\epsilon_s = 10$ e $\tau = 2E-5s$, com $\beta = 1$, $\beta = 0,8$, $\beta = 0,6$ e $\beta = 0,4$.

Uma função mais geral foi introduzido por Havriliak e Negami (62, 63), que de fato, trata-se de uma combinação das funções de Cole-Cole e de Davidson-Cole.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\beta]^\gamma} \quad (62)$$

os parâmetros β e γ possuem valores entre 0 e 1, e descrevem a forma do alargamento da função dielétrica, se simétrica ou assimétrica. Na prática, o fato da equação de Havriliak-Negami possuir dois parâmetros, faz com que os resultados experimentais seja melhor ajustados. No entanto, fisicamente não traz nenhum argumento novo que ajude a explicar os processos de relaxação (64).

2.4.5 O efeito da condutividade DC nas propriedades dielétricas

Segundo a lei de Ohm, a densidade de corrente num metal a temperatura constante, é linearmente proporcional ao campo elétrico (65). Assim:

$$J = \sigma E \quad (63)$$

onde, (σ) é a constante de proporcionalidade denominada de condutividade. A equação (63) tem validade aproximada para um grande número de materiais condutores.

Aplicando um campo elétrico em um dielétrico, que está entre as placas paralelas de um capacitor, a densidade de corrente total será dada por:

$$J_T = J + \frac{dD}{dt} = J + \epsilon^* \frac{dE}{dt} \quad (64)$$

Se o campo elétrico possui a forma $E = E_0 e^{i\omega t}$, a equação (64) pode ser expressa como:

$$J_T = \sigma_{dc} E + i\omega \epsilon_0 (\epsilon' - i\epsilon'') E = (\sigma_{dc} + \omega \epsilon_0 \epsilon'') E + i\omega \epsilon_0 \epsilon' E \quad (65)$$

onde σ_{dc} é a condutividade elétrica DC do material dielétrico inserido entre as placas do capacitor. O primeiro termo do lado direito representa uma componente de perda devido ao espalhamento inelástico dos portadores de carga que apresentam dispersão durante seu processo de migração, e está presente em todas as frequências. O segundo termo representa a componente de perda devido ao atrito nos processos de polarização, que aumenta com o aumento da frequência e desaparece quando $\omega = 0$. O terceiro componente é um termo sem perda, que é a corrente de deslocamento (64).

Em alguns materiais dielétricos, em determinada faixa de temperatura, a condutividade elétrica DC (σ_{dc}) não é pequena, e portanto não pode ser negligenciada, como resultado σ_{dc} irá contribuir para as perdas dielétricas do material. Com isso, a permissividade elétrica, pode ser escrita como:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \left(\epsilon'' + \frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0} \right) \quad (66)$$

Logo, os modelos de relaxação dielétrica apresentados anteriormente podem ser escritos levando σ_{dc} em consideração, sendo assim, o modelo de relaxação de Debye pode ser expresso como:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0} \quad (67)$$

A componente imaginária da permissividade elétrica, incluindo σ_{dc} , é dada por:

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0} \quad (68)$$

A representação gráfica de ϵ'' em função da frequência apresentada na Figura 19, permite que a condutividade AC relacionada ao processo de relaxação dos dipolos seja facilmente distinguida da condutividade DC, devido ao movimento das cargas livres (66).

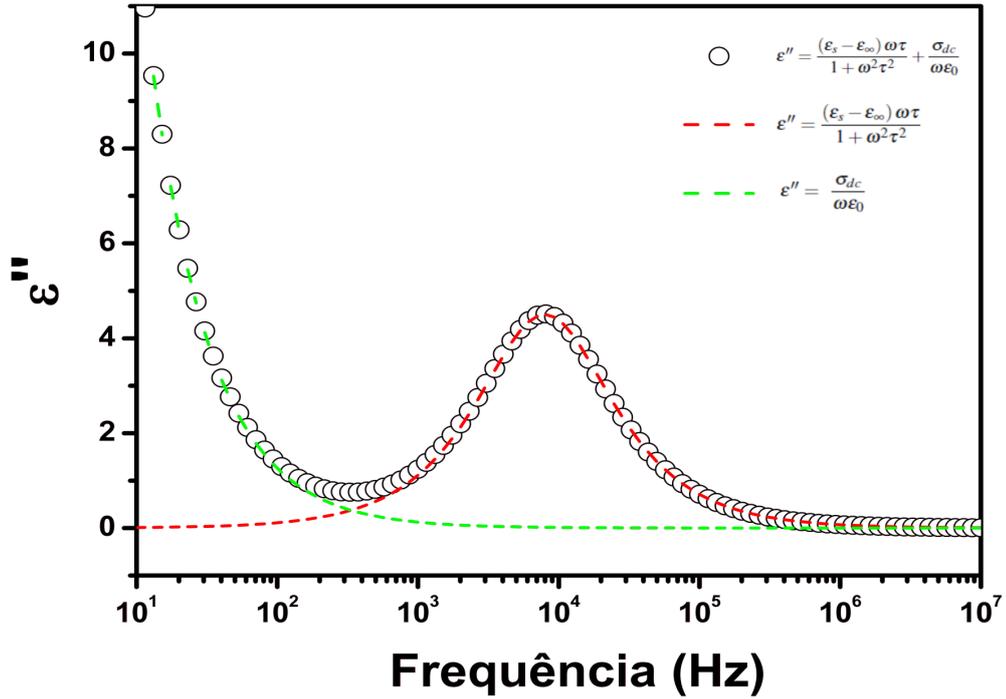


Figura 19: Permissividade imaginária (ϵ'') em função da frequência, representando o modelo de relaxação de Debye, incluindo o efeito da condutividade DC. Com os seguintes parâmetros: $\epsilon_\infty = 1$, $\epsilon_s = 10$, $\tau = 2E-5$ s e $\sigma_{dc} = 7E-9(\Omega\text{cm})^{-1}$.

2.4.6 O efeito da temperatura nas propriedades dielétricas

A permissividade elétrica ($\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$) é uma grandeza complexa, função tanto da frequência (ω) quanto da temperatura (T), além de apresentar dependência com outros fatores, tais com o tempo e a pressão. A dependência de ϵ' e ϵ'' com a temperatura, deve-se principalmente ao tempo de relaxação, uma vez que esse parâmetro possui uma dependência com a temperatura, que é descrita pela equação de Arrhenius, que geralmente é escrita como:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_\tau}{k_B T}\right) \quad (69)$$

onde τ_0 é o fator pré-exponencial, E_τ é a energia de ativação da relaxação. Ao substituir τ dependente da temperatura dado pela equação (69), nas equações de Debye (56) e (57), obtemos:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp(2E_\tau/k_B T)} \quad (70)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\omega \tau_0 \exp(E_\tau/k_B T)}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp(2E_\tau/k_B T)} \quad (71)$$

As curvas obtidas a partir dessas equações são apresentadas na Figura 20. O mesmo conceito da dependência com a temperatura de ϵ' e ϵ'' pode ser aplicado para as outras equações empíricas,

tais como, a equação de Cole-Cole, a equação de Davidson-Cole e a equação de Havriliak-Negami.

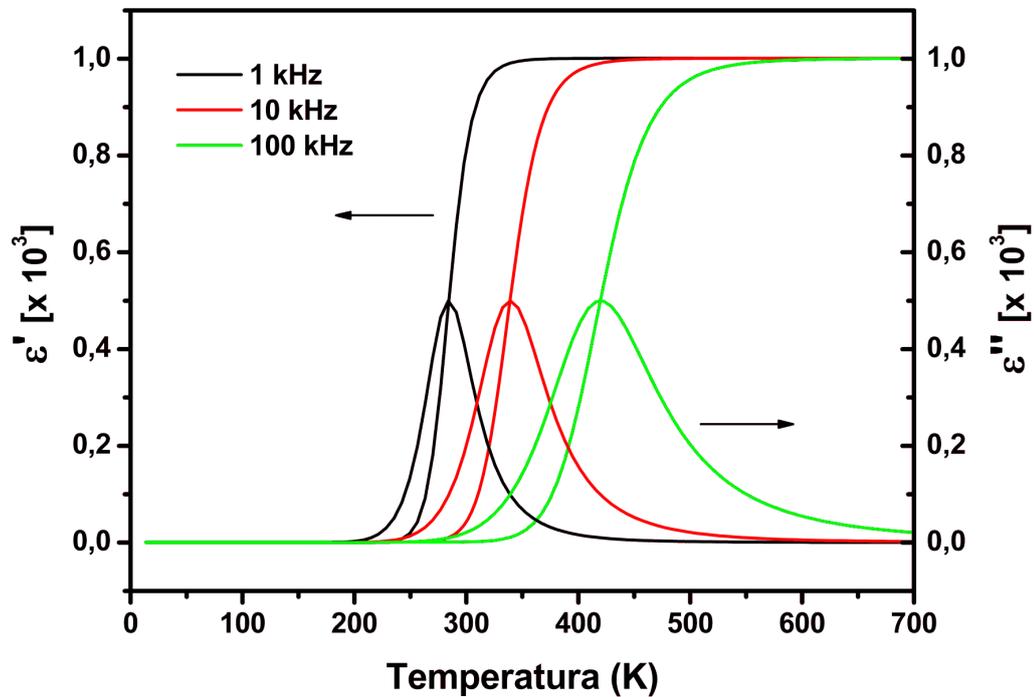


Figura 20: Processo de relaxação de Debye em função da temperatura para várias frequências. Com os seguintes parâmetros: $\epsilon_{\infty} = 1$, $\epsilon_s = 1000$, $\tau_0 = 1E-9s$ e $E_a = 0,35eV$.

No entanto, para materiais dipolares a intensidade dielétrica $\Delta\epsilon = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})$ também é dependente da temperatura, e de acordo com as teorias de Onsager, Frohlich e Debye (64), podemos escreve-la como:

$$\Delta\epsilon = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) = \frac{A}{T} \quad (72)$$

onde A é uma constante. Com isso, a parte real da permissividade elétrica deve ser saturada para ϵ_s , ou diminuir inversamente com a temperatura (66), conforme ilustrado na Figura 21 (b).

Recentemente, Kang *et al.* (67–71) estudando um processo de relaxação dielétrica que ocorre em altas temperaturas em alguns ferroelétricos com estrutura perovskita, denominada de anomalia dielétrica difusa, apresentada na Figura 21 (a), determinaram que a equação de Debye não consegue descrever a dependência desta anomalia, que possui um comportamento de um pico dielétrico difusivo, com a temperatura.

Considerando que o tempo de relaxação varia exponencialmente com a temperatura, outro parâmetro exponencial deve ser adicionado à equação de Debye para conseguir descrever a dependência desta anomalia com a temperatura. Portanto, Kang *et al.* sugeriram uma forma modificada da intensidade de relaxação ($\Delta\epsilon$) na equação de relaxação de Debye. A equação de

$\Delta\varepsilon$ é modificada para uma forma exponencial, e é expressa como:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\Delta} \exp\left(\frac{E_{\varepsilon}}{k_B T}\right) \quad (73)$$

onde ε_{Δ} é uma constante relacionada com a amplitude da intensidade de relaxação, e E_{ε} é a energia de ativação para a variação da intensidade de relaxação, o seu comportamento é apresentado na Figura 21 (b). Assim como ocorre para o tempo de relaxação dependente da temperatura,

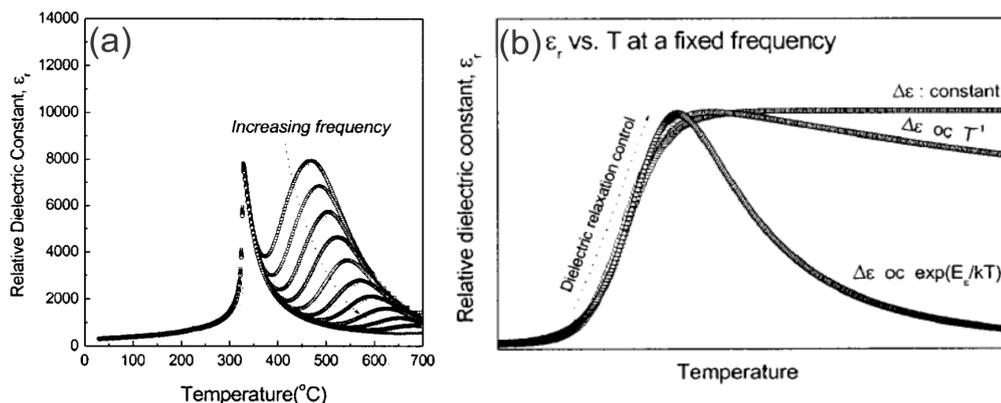


Figura 21: (a) Constante dielétrica relativa da cerâmica ferroelétrica com estrutura perovskita de $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ dopado- MnO_2 para várias frequências. (b) Comportamento do processo de relaxação de Debye da constante dielétrica relativa, para a intensidade de relaxação $\Delta\varepsilon = \text{constante}$, $\Delta\varepsilon \propto T^{-1}$ e $\Delta\varepsilon \propto \varepsilon_{\Delta} \exp(E_{\varepsilon}/kT)$. Adaptado de 70.

que pode ser aplicado tanto para a equação Debye como para as demais equações empíricas de relaxação. A intensidade de relaxação dependente da temperatura também pode seguir o mesmo conceito.

2.5 Mecanismos de condução elétrica

A condutividade elétrica em materiais varia desde os supercondutores, passando pelos metais e semicondutores até chegar aos isolantes, que são altamente resistivos, o que mostra uma espantosa faixa de condutividade, que se estende ao longo de 24 ordens de magnitude, sem adicionar os supercondutores, provavelmente nenhuma outra propriedade física experimenta esta amplitude de variação. O que torna essa propriedade uma ferramenta importante para a caracterização de materiais (64, 72).

De forma geral a condutividade elétrica em materiais pode ser classificada como intrínseca, isto quando os portadores de carga são gerados com base apenas na estrutura química do material, ou extrínseca, isto quando os portadores de carga são gerados por impurezas ou defeitos no material, que podem ser introduzidos pelo processo de fabricação ou dopando o material para uma finalidade específica.

Em materiais multiferróicos a condutividade elétrica, que frequentemente esses materiais apresentam, também pode ser relacionada a suas características intrínsecas e extrínsecas. Quanto as características intrínsecas, a condutividade segundo MacChesney *et al.* e Goode-nough (73) ocorre devido aos óxidos de metais de transição que geralmente estão presentes nesses materiais, e pode se dar através de três mecanismos, dos quais dois são formação de uma banda de condução por superposição dos orbitais t_{2g} em subníveis $3d$, onde a separação entre os cátions são suficientemente pequenas, e a formação de estados (σ) envolvendo a superpo-sição de orbitais e_g dos cátions com orbitais p_σ dos ânions. O último mecanismo é esperado que ocorra quando o íon de metal de transição coordenado octaedricamente tenha mais de três elétrons no subnível d . Para alcançar um ordenamento magnético nos materiais multiferróicos é necessário obter uma certa concentração de íons que tenham mais de três elétrons no subnível $3d$ na subrede B, com isso a obtenção de alta resistividade nesses materiais, oferece grandes dificuldades experimentais (74).

A condutividade elétrica, devido às características extrínsecas em materiais multiferróicos, é de modo geral consequência dos defeitos gerados no processo de fabricação das amostras, tais como as vacâncias de oxigênio e os polarons. As vacâncias de oxigênio podem ser facil-mente geradas pela perda de oxigênio na rede cristalina em baixa pressão parcial de oxigênio ou durante o processo de sinterização em altas temperaturas, de acordo com:



Materiais com estrutura perovskita, como é o caso das cerâmicas de PFN e PFW, geralmente apresentam vacâncias de oxigênio em sua estrutura, e a movimentação dessas vacâncias podem induzir uma alta condutividade no material. Além disso, quando o oxigênio sai de seu sítio formando assim a vacância, este tem que sair como uma espécie neutra, ou seja, deixando para trás dois elétrons, que pertenciam aos cátions que esse oxigênio estava ligado. Contando que esses elétrons permaneçam localizados na vacância, esta ficará neutra. No entanto, os elétrons nesta configuração são fracamente ligados ao local do defeito, e com isso são facilmente excitados na banda de condução, isto é, V_0 age como um doador. O processo de ionização ocorre em dois estágio:



e cria elétrons de condução, que podem ser ligados ao Fe^{3+} nesses materiais, na forma:



Esta configuração, caracteriza a formação de pequenos polarons (interação elétron e/ou buraco-fônon), e neste mecanismo, a condução ocorre por "hopping" dos defeitos eletrônicos entre íons adjacentes, geralmente, mas não necessariamente, do mesmo tipo, mas com diferentes estados de oxidação. Por causa da facilidade com que os íons de metais de transição tem em variar o seu estado de oxidação, este tipo de condução é frequentemente observada nesse tipo de material.

De forma geral o transporte de carga entre estados localizados se dá via processos de tunelamento ou hopping, que significa que os elétrons saltam de um estado eletrônico para outro (75, 76). Neste caso, existem três processos básicos de condução eletrônica via hopping, que são: (i) ativação térmica; (ii) hopping de primeiros vizinhos e (iii) hopping de alcance variável, conforme ilustrado na Figura 22. O hopping de pequenos polarons possui características similares ao mecanismo de hopping de primeiros vizinhos, conforme detalharemos a seguir.

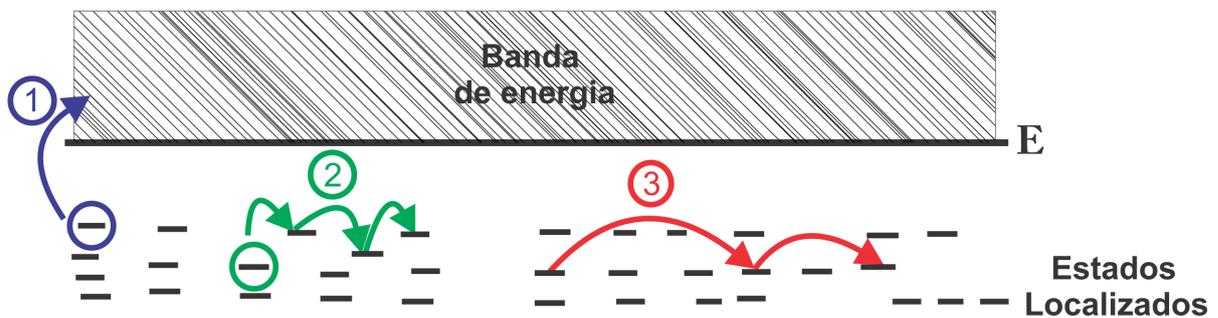


Figura 22: Processos de condução via hopping: (1) ativação térmica, (2) hopping de primeiros vizinhos NNH e (3) hopping de alcance variável VRH. Adaptado de (76).

2.5.1 Condução termicamente ativada

Este modelo consiste na excitação térmica dos portadores de carga através do *gap* que separa as bandas de valência e de condução. Se a energia térmica é suficiente para superar o *gap*, os elétrons (ou buracos) tornam-se livres para conduzir, e este processo terá um comportamento do tipo Arrhenius, dado por:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (78)$$

onde σ_0 é a condutividade em temperaturas infinitas, E_g é a energia de ativação do *gap*, e k_B é a constante de Boltzmann. Este comportamento do tipo Arrhenius é caracterizado por uma linha reta quando o logaritmo natural (\ln) da condutividade é representado em função do inverso da temperatura. A energia de ativação pode ser encontrada a partir da inclinação da reta e sua interceptação com o eixo, é o valor de σ_0 .

2.5.2 Hopping de primeiros vizinhos

A taxa de hopping de um estado localizado i para outro j , depende tanto de sua separação física r_{ij} quanto da diferença de energia E_{ij} entre os dois estados. Para o salto de um único elétron a condutividade pode ser expressa como:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{a} - \frac{E_{ij}}{k_B T}\right) \quad (79)$$

onde a é o raio do estado localizado e k_B é a constante de Boltzmann. Quando a temperatura é alta, o primeiro termo da equação (79) é maior que o segundo termo e a transferência de carga ocorre entre dois estados próximos uns dos outros. Neste caso (primeiros vizinhos), r_{ij} é constante e o salto ocorre com a energia de ativação constante. Este mecanismo é conhecido como hopping de primeiros vizinhos ou *Nearest Neighbor Hopping – NNH*. A condutividade pode ser expressa como:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (80)$$

onde ΔE é a energia de ativação necessária para um elétron saltar, e σ_0 é uma constante, e muitas vezes referida a condutividade em temperatura infinita. Quando um elétron salta de um sítio para outro ele emite e absorve fônons.

2.5.3 Hopping de alcance variável

Quando ambos os termos da equação (79) são comparáveis, a taxa de saltos não é determinado pelo primeiro termo e os sítios para os quais os elétrons saltam não são determinados pela separação entre eles, mas são dependente da quantidade de energia necessária para essa transição. Assim o elétron pode saltar para um local distante, se a energia necessária para a transição for suficientemente baixa (77). Este processo é conhecido como hopping de alcance variável ou *Variable Range Hopping – VRH*. Como as energias envolvidas nesse processo são bastante baixas, Mott (78) sugeriu que apenas elétrons muito próximos ao nível de Fermi contribuem efetivamente com tal mecanismo. A Figura 23 mostra a faixa de energia ($E_F + E_0$ à $E_F - E_0$) dos elétrons que participam deste tipo de condução. O modelo assume uma densidade de estados constantes $g(f)$ com energia em torno da energia de Fermi. Assim a densidade de estados pode ser expressa em termos da concentração de portadores de carga $N(E_0)$, que é a concentração dos estados que podem contribuir para o processo de condução, dada por:

$$N(E_0) = 2g(E_F)E_0 \quad (81)$$

Na equação (79) a separação entre os estados r_{ij} pode ser substituído com a densidade de

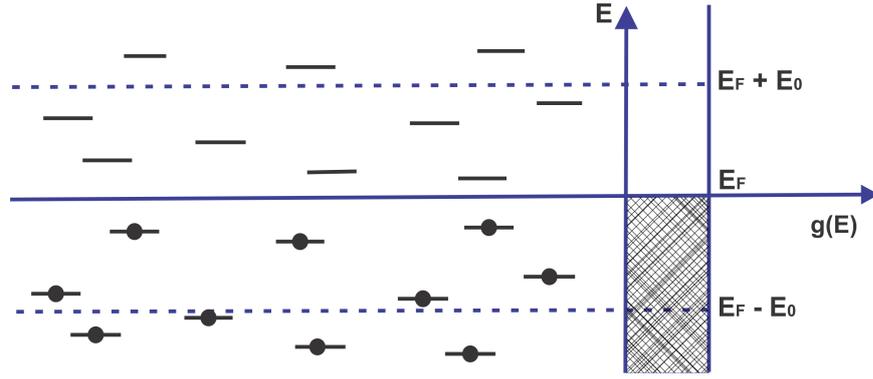


Figura 23: A construção de uma faixa contendo estados cujas energias são separados a partir do nível de Fermi em pelo menos E_0 . A densidade de estados mostrado no diagrama à direita, a gama de estado ocupado é sombreada. Adaptado de (77).

portadores de carga $[N(E_0)^{-1/3}]$. Para se obter uma densidade de estados constante, a separação média de energia dos elétrons é feita para ser igual a E_0 , assim a equação (79) pode ser reescrita como:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{1}{[N(E_0)^{1/3}] a} - \frac{E_0}{k_B T} \right\} \quad (82)$$

Substituindo a equação (81) na equação (82), obtemos:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{1}{[2g(E_F)E_0]^{1/3} a} - \frac{E_0}{k_B T} \right\} \quad (83)$$

Esta equação fornece a condutividade devido ao salto entre os sítios na faixa de energia mostrada na Figura 23. Ao analisar esta expressão da condutividade, com a temperatura constante, se E_0 aumenta o segundo termo domina o expoente. Este termo implica em um aumento da condutividade com o decréscimo de E_0 . No entanto, para E_0 suficientemente pequeno ambos os termos tornam-se iguais, e um futuro decréscimo em E_0 leva a uma diminuição da condutividade. Isto é devido ao estreitamento da banda, fazendo com os estados fiquem muito raros. Com isso, a condutividade máxima ocorre quando E_0 possui o seguinte valor:

$$E_0 = E_0(T) = \frac{(k_B T)^{3/4}}{[g(E_F) a^3]^{1/4}} \quad (84)$$

Substituindo a equação (84) na equação (83), obtemos a lei de Mott (78).

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (85)$$

onde T_0 é uma temperatura característica, dada por:

$$T_0 = \frac{24}{[\pi k_B N(E_0) \xi^3]} \quad (86)$$

onde ξ é o comprimento de decaimento da função de onda localizada. Neste tipo de mecanismo o comprimento de salto muda com a temperatura, conforme a equação (87), em oposição ao comprimento de salto do mecanismo de hopping de primeiros vizinhos. Justificando assim, o nome de hopping de alcance variável.

$$R = \frac{\xi^{1/4}}{[8\pi N(E_0)k_B T]^{1/4}} \quad (87)$$

Isto implica que o portador de carga terá $4\pi(R/a)^3/3$ sítios disponíveis. Ele normalmente saltará para um sítio que a energia de ativação W seja a mais baixa possível, a qual é dada por:

$$W = \frac{3}{[4\pi R^3 N(E_0)]} \quad (88)$$

2.5.4 Hopping de pequenos polarons

Um polaron é um defeito em um cristal iônico que é formado quando o excesso de carga em um ponto polariza ou distorce a rede em suas proximidades imediatas. Se a distorção é restringida apenas aos átomos mais próximos, este polaron é conhecido como pequeno polaron. A mobilidade μ para pequenos polarons determinada por Tuller *et al.* (79), é dado por:

$$\mu = \frac{P(1-c)ev a^2 \exp(-\Delta E/k_B T)}{k_B T} \quad (89)$$

onde ($c = n/N$), sendo n a concentração de elétrons e N o número de sítios disponíveis por unidade de volume, a é o parâmetro de rede, v é a frequência de fônon, ΔE é a energia de ativação e P é um fator que dá a probabilidade de um elétron se deslocar para o sítio seguinte, geralmente este fator é igual a 1. Considerando que a condutividade é dada por $\sigma = ne\mu$ (n -concentração de portadores, e -carga do portador, μ -mobilidade do portador). Usando a equação (89), a condutividade pode ser escrita como:

$$\sigma = \frac{PNc(1-c)e^2 v a^2 \exp(-\Delta E/k_B T)}{k_B T} \quad (90)$$

e de forma simplificada, podemos reescrever esta equação como:

$$\sigma = (A/T) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (91)$$

onde ($A = PNc(1-c)e^2 v a^2/k_B$). É importante notar que a dependência da σ com a temperatura, tanto para este modelo quanto para o modelo de hopping de primeiros vizinhos é a mesma.

2.6 Comportamento da condutividade elétrica AC

2.6.1 Condutividade elétrica AC em função da frequência

Em geral, a condutividade elétrica AC (σ_{ac}) diminui com o aumento da frequência para condução via banda de energia, e aumenta quando aumenta a frequência para condução via hopping. Os resultados experimentais disponíveis sobre a dependência da σ_{ac} com a frequência revelam uma semelhança considerável de comportamento para uma ampla gama de materiais, ordenados e desordenados, que apresentam condutividade por elétrons, buracos e íons, com vários tipos de ligações químicas além de várias estruturas e níveis eletrônicos (80–83). A dependência da σ_{ac} com a frequência pode ser expressa pela fórmula empírica:

$$\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^s \quad (92)$$

que representa a lei de potência universal (84), onde A é uma constante de proporcionalidade complexa, ω é a frequência angular do sinal AC aplicado ($\omega = 2\pi f$), e o expoente s é um parâmetro característico do material, com seu valor entre $0 < s \leq 1$.

Na condução por hopping, é possível distinguir diferentes regiões características de frequência. Em ($\omega \rightarrow 0$), a σ_{ac} é praticamente constante e seu valor é compatível com a condutividade DC (σ_{dc}). Com o aumento da frequência, a condutividade torna-se fortemente dependente da frequência, conforme apresentado na Figura 24. A condutividade total (σ_{tot}) para uma determinada frequência ω é então separada em componentes DC e AC (82), ou seja:

$$\sigma_{tot}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (93)$$

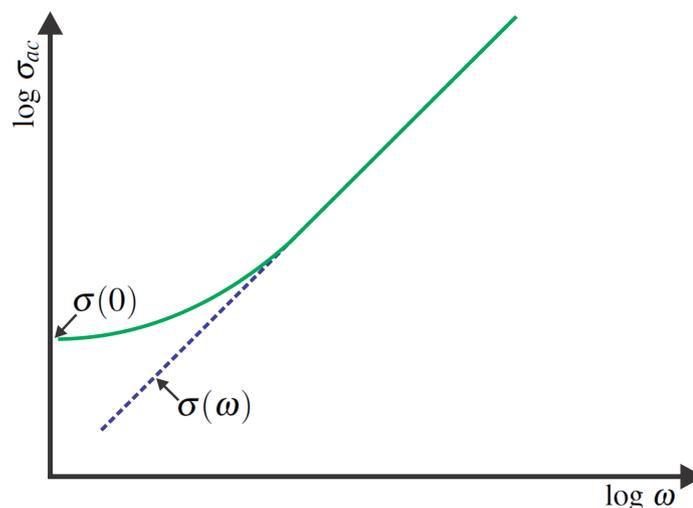


Figura 24: Comportamento geral da condutividade AC em função da frequência, representado por $\log \sigma_{ac}$ vs $\log \omega$. Adaptado de (82).

Na lei de potência da condutividade em função da frequência, dada pela equação (93), o segundo termo da equação é de natureza universal e corresponde a um curto intervalo de salto de partículas carregadas através de sítios separados por barreiras de energia de várias alturas, como é ilustrado na Figura 25. Se uma única espécie carregada move-se ao longo de uma rede infinita de poços potenciais idênticos, como mostrado na Figura 25 (a), espera-se que a condutividade seja independente da frequência. No caso de uma única partícula pulando para trás e para a frente em um poço duplo com barreiras infinitas de cada lado, Figura 25 (b), a condutividade vai aumentar e saturar em altas frequências. Finalmente, no caso de barreiras de potencial com múltiplas alturas, conforme mostrada na Figura 25 (c), a condutividade aumenta em forma de múltiplos passos com o aumento da frequência (85).

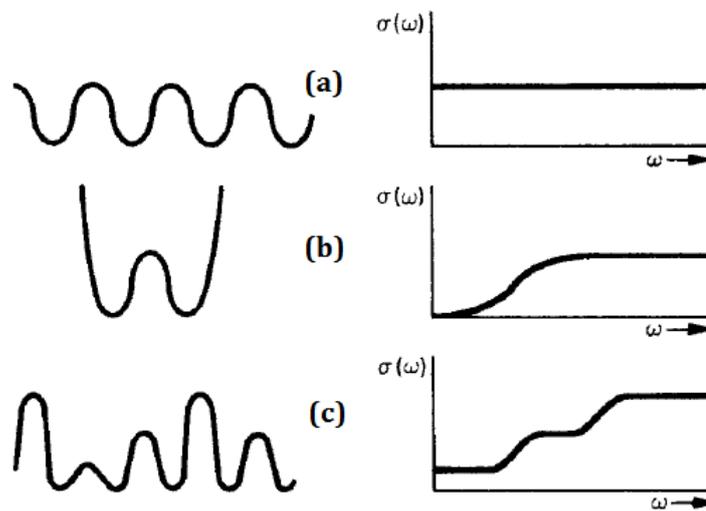


Figura 25: Dependência da condutividade elétrica AC, via hopping para diferentes perfis de energia potencial, em função da frequência: (a) poços de potenciais idênticos, (b) uma única partícula saltando para a frente e para trás numa cavidade dupla com barreiras infinitas de cada lado, e (c) o caso de um perfil de potencial com várias alturas de barreiras. Adaptado de (85).

2.6.2 Condutividade elétrica AC em função da temperatura

A condutividade AC em sólidos desordenados é praticamente independente da temperatura em baixas temperaturas, mas se torna fortemente dependente em altas temperaturas. Em temperaturas elevadas, a condutividade AC tende ao valor da condutividade DC, e mostra uma condução termicamente ativada.

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (94)$$

Esta dependência resulta da excitação térmica dos elétrons a partir do nível de Fermi para a região de máxima densidade de estados. No caso da condutividade AC por hopping, observa-se uma forte dependência da condutividade AC com a temperatura.

3 *Métodos Experimentais*

3.1 **Síntese por reação de estado sólido**

As características do pó têm um efeito notável sobre o processamento subsequente, tal como sua conformação num corpo a verde, e a sinterização para produzir a microestrutura desejada. Como resultado, a síntese do pó é muito importante para a fabricação global dos corpos cerâmicos. Na prática, a escolha de um método de preparação do pó, irá determinar o custo de produção, além de determinar se um certo conjunto de características desejadas, serão obtidas (86).

Nesse sentido, existe uma variedade de métodos para a síntese de pós cerâmicos, os quais, podem ser divididos em duas categorias básicas, que são: os métodos mecânicos e os métodos químicos. Dentre os métodos mecânicos destaca-se a síntese por reação de estado sólido, pois trata-se de uma técnica muito utilizada na obtenção de materiais cerâmicos. Isto porque esta técnica é bastante simples e de alta produtividade. A síntese por reação de estado sólido envolve o processo de moagem, seguido de um tratamento térmico chamado de calcinação. O processo de moagem é utilizado por duas razões básicas, a primeira seria para reduzir o tamanho das partículas, a partir dos pós precursores, e a segunda seria para misturar as fases constituintes do material. Enquanto a calcinação é aplicada para que ocorra a reação de estado sólido desejada (87).

A moagem utiliza a mistura dos pós precursores, juntamente com as bolas ou barras (pequenos cilindros) de moagem, que geralmente são de Zircônia (ZrO_2) de alta pureza estabilizada com Ytría (Y_2O_3), e apresentam alta densidade ($6,0\text{ g/cm}^3$), a qual é necessária para provocar a moagem, além da mistura e homogeneização dos pós cerâmicos. Este processo conduz à redução do tamanho das partículas por trituração, devido à ação repetitiva do deslocamento das partículas do pó entre as bolas. Assim, os impactos sucessivos fragmentam as partículas. No entanto, uma moagem mais eficaz requer uma velocidade crítica, que é inversamente proporcional ao diâmetro interno do moinho. Se a velocidade de um moinho de bolas é inferior à velocidade crítica, o impacto das bolas que provocam a moagem, é mínima. Por outro lado, qualquer velo-

cidade maior do que a velocidade crítica faz com que as bolas girem com o recipiente, devido à força centrífuga. Portanto, somente a velocidade crítica provoca a cascata, consequentemente a moagem por impacto e a moagem por atrito, este movimento ideal das bolas é mostrado na Figura 26. Além da velocidade do moinho, outros fatores devem ser levados em consideração, tais como a relação das partículas do pó em relação as bolas de moagem, diâmetro e densidade das bolas, o meio de moagem, se seco ou húmido, além do tempo de moagem (86–88).

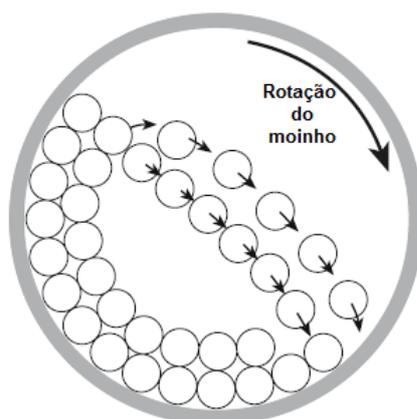


Figura 26: Secção transversal de um moinho de bolas que mostra o movimento dos meios de comunicação, como o moinho de roda em torno do seu eixo. Adaptado de (78).

Os altos valores de condutividade encontrados nos materiais multiferróicos são muitas vezes associados a defeitos e a não estequiometria da amostra, e estes por sua vez associados ao processo de preparação da mesma. Nesse contexto, com o intuito de investigar o efeito do processo de preparação das amostras de PFW e PFN nas propriedades elétricas e dielétricas destes sistemas, serão preparadas amostras por meio da técnica de sinterização convencional, sinterização por prensagem uniaxial a quente e sinterização por spark plasma.

3.2 Sinterização Convencional

Na sinterização convencional, o pó do material a ser sinterizado é compactado na geometria desejada e aquecido até a temperatura de sinterização em um forno, sem que nenhuma pressão externa seja fornecida para a amostra. Nesse processo, tanto a temperatura quanto o tempo de sinterização são de extrema importância para a obtenção do material desejado, pois esses parâmetros determinam a evolução da microestrutura, o teor e homogeneização das fases, eliminação da porosidade e crescimento dos grãos.

Após o patamar de sinterização, o sistema passa por um processo de resfriamento, que também é determinante na obtenção de amostras de boa qualidade. Um resfriamento rápido

evita o crescimento dos grãos, mas pode introduzir uma tensão térmica na amostra, e altos valores de tensão térmica podem levar a fissuras nos corpos cerâmicos, portanto um controle adequado no ciclo de resfriamento do forno deve ser adotado de forma a amenizar as tensões térmicas.

Na Figura 27 é mostrado um forno do tipo mufla da marca Lindberg/Blue modelo 51333, com temperatura máxima de 1500°C, e seu controlador adjacente modelo CC58114C, que foi utilizada neste trabalho. Além disso, é mostrado uma representação esquemática da montagem experimental com controle de atmosfera de PbO utilizada para a sinterização convencional dos corpos cerâmicos. A amostra é colocada sobre uma camada do próprio pó, que está em uma base de alumina, e sobre a amostra é colocado um cadinho também de alumina, que é vedado com um composto de PZ+Z, para evitar (ou diminuir) a volatilização do PbO, e assim manter a estequiometria desejada.

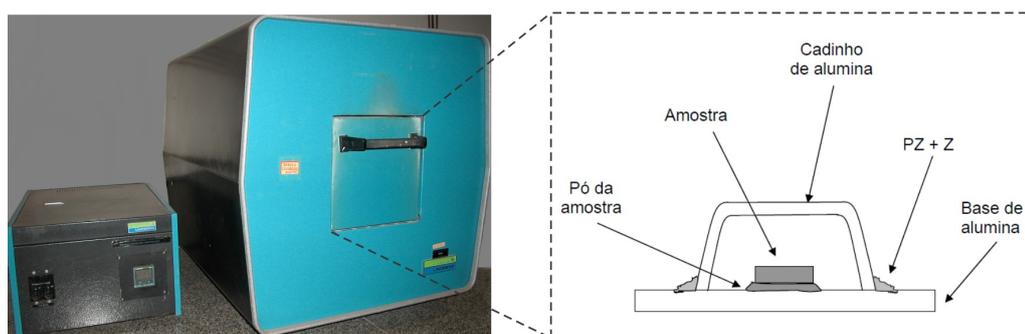


Figura 27: Forno do tipo mufla marca Lindberg/Blue modelo 51333, e seu controlador adjacente modelo CC58114C. Representação esquemática da montagem experimental com controle de atmosfera de PbO, para evitar perdas de PbO, utilizada para a sinterização convencional dos corpos cerâmicos. Adaptado de (23).

3.3 Sinterização por prensagem uniaxial a quente

A sinterização por prensagem uniaxial a quente, conhecida como "hot pressing (HP)", consiste em uma técnica de sinterização em que uma pressão uniaxial é aplicada no material durante o processo de sinterização (89). Com a aplicação simultânea de pressão e temperatura, é possível atingir densidades próximas à teórica em uma ampla gama de materiais, inclusive aqueles de difícil sinterização (90).

A aplicação da pressão facilita a eliminação dos poros e vacâncias por meio de difusão ao longo dos contornos de grãos, ou seja, pela difusão das vacâncias orientadas pela pressão. Se ocorre a formação de fase líquida durante a sinterização, como é o caso do PFW, a pressão poderia promover o realinhamento das partículas, melhorando assim seu empacotamento, e aumentaria a tensão e a solubilidade na interface das partículas, facilitando a deformação plástica

e o fluxo das partículas, acelerando assim a densificação do material (89).

Na Figura 28 é mostrado um equipamento de prensagem uniaxial a quente da marca Thermal Inc, modelo HP 22-0614-SC, que foi utilizado neste trabalho, além de um esquema básico da câmara interna, onde ocorre o processo de sinterização das amostras, adaptada de (91). O equipamento para a prensagem uniaxial a quente é constituído principalmente por um módulo de comando do forno, prensa, temperatura e pressão, sistemas de controle atmosférico, que quando necessário pode ser utilizado vácuo ou atmosfera, além de um sistema de refrigeração.

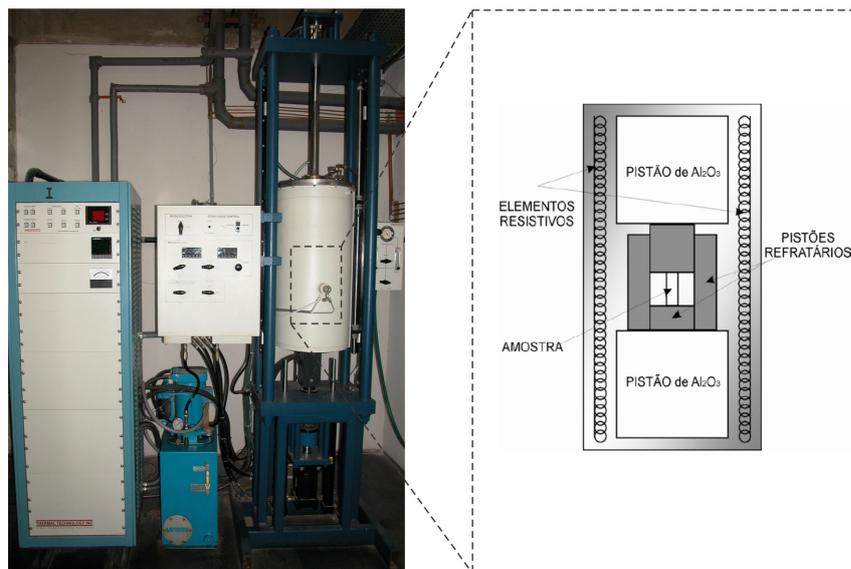


Figura 28: Equipamento de prensagem uniaxial a quente da marca Thermal Inc, modelo HP 22-0614-SC, e esquema básico da câmara interna, onde ocorre o processo de sinterização das amostras.

Uma vez que a temperatura de sinterização por prensagem uniaxial a quente é relativamente baixa, quando comparada à necessária no processo de sinterização convencional, já que a pressão aplicada favorece o processo de densificação do material, é possível diminuir o tempo de sinterização e assim controlar o crescimento dos grãos. Dessa forma, é possível obter grãos relativamente pequenos e com ótima homogeneidade.

3.4 Sinterização por spark plasma

A sinterização por spark plasma (SPS) é uma das mais efetivas técnicas de sinterização desenvolvida nas últimas décadas. A sinterização por SPS é bastante semelhante à sinterização por HP, em que uma pressão uniaxial é aplicada através da amostra durante o processo de sinterização. No entanto, o processo por SPS tem inúmeras vantagens sobre os métodos de sinterização semelhantes, tais como o HP. Na sinterização por SPS os materiais podem ser sinterizados em minutos em vez de horas. Além disso, as temperaturas necessárias para se

obter altas densidades da amostra são significativamente mais baixas. Isso abre a possibilidade de preparar materiais com microestruturas (grãos) nanométricas. Finalmente, o SPS é capaz de sinterizar materiais de difícil sinterização, tais como o carboneto de tungstênio e o diboreto de háfnio com relativa facilidade (92).

A sinterização por SPS usa pressões uniaxiais moderadas, normalmente inferiores a 100 MPa, e altos pulsos de correntes DC para sinterização dos pós. A Figura 29 mostra o equipamento SPS Syntex (modelo SPS-1020), que foi utilizado neste trabalho, além de um diagrama básico do aparelho, que consiste em um gerador de pulsos de corrente DC, uma câmara de vácuo, que através de uma bomba de baixo vácuo permite chegar a valores em torno de 10 Pa, um dispositivo de pressão uniaxial, que também serve de eletrodo para a passagem dos pulsos de correntes DC, um sistema de controle de temperatura, onde pode ser utilizado um termopar ou um pirômetro, além do molde de grafite onde é colocado o material para a sinterização.

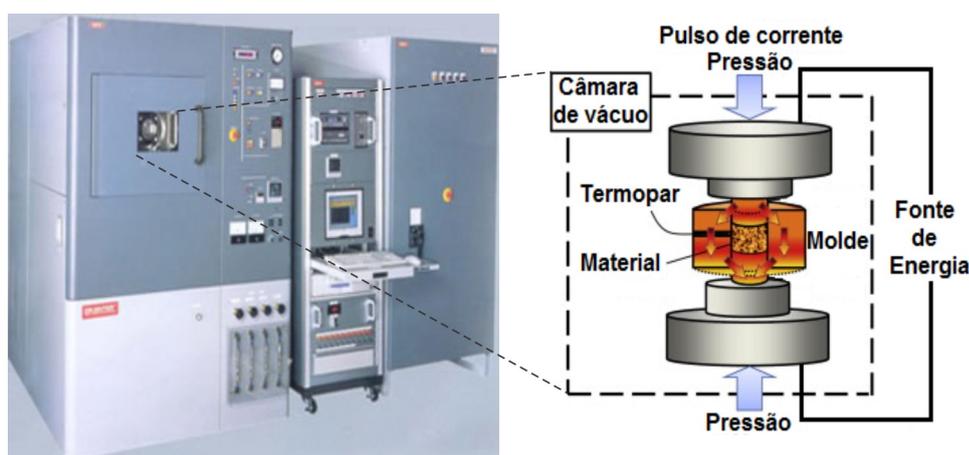


Figura 29: Equipamento SPS Syntex (modelo SPS-1020), e o diagrama básico do aparelho, que consiste em um gerador de pulsos de corrente DC, um câmara de vácuo, que através de uma bomba de baixo vácuo permite chegar a valores em torno de 10 Pa, um dispositivo de pressão uniaxial, que também serve de eletrodos para a passagem dos pulsos de correntes DC, um sistema de controle de temperatura, que pode ser utilizado um termopar ou um pirômetro, além do molde de grafite onde é colocado o material para a sinterização.

Durante os pulsos de corrente DC, há um certo número de mecanismos propostos para explicar o comportamento de sinterização por SPS. Muitos destes mecanismos assume a presença de uma descarga elétrica por plasma gerado momentaneamente entre as partículas. Alguns dos principais mecanismos propostos para o SPS encontrados na literatura, são a descarga elétrica por pressão de impacto, limpeza por plasma das superfícies das partículas, aquecimento rápido por efeito Joule, fusão e evaporação local (especialmente em sistemas metálicos), ativação na superfície das partículas, força dos elétrons em movimento e a difusão assistida por campo.

Dentre estes mecanismos, o aquecimento rápido por efeito Joule e a fusão e evaporação local nos sistemas metálicos já foram relativamente bem estabelecidos. Os outros mecanis-

mos, especialmente aqueles que estabelecem a presença de plasma, são de natureza altamente hipotéticas (92).

3.5 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural foi realizada utilizando a técnica de difratometria de raios X (DRX), que baseia-se na interferência de raios X incidentes sobre a amostra. Segundo W. L. Bragg (1913) os átomos em um cristal são dispostos em planos paralelos, espaçados em distâncias iguais d , e os raios X incidentes são refletidos de forma especular, de acordo com as leis da reflexão, conforme ilustrado na Figura 30.

A diferença de fase entre os raios X refletidos depende do espaçamento entre os planos. A interferência construtiva ocorre quando a diferença de fase entre os raios X refletidos são múltiplos inteiros de 2π , caso contrário, os raios X refletidos pelos planos interferem destrutivamente. Assim feixes espalhados aparecem apenas para alguns valores específicos do ângulo de incidência (93).

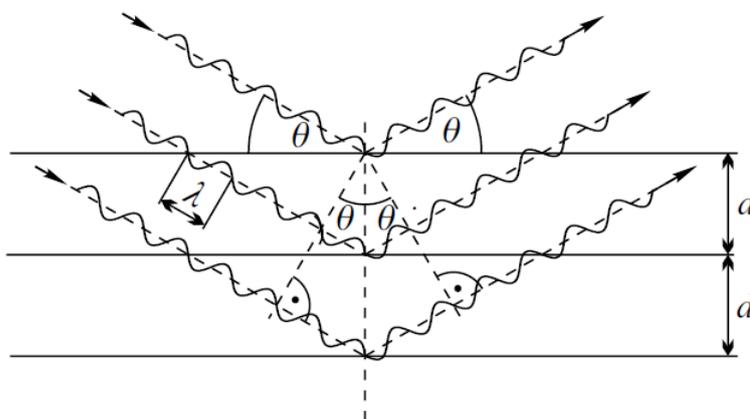


Figura 30: Reflexão de um feixe de raios-X de comprimento de onda λ a partir de um determinado conjunto de planos atômicos separados por distâncias iguais d . Onde θ é o complemento do ângulo de incidência. Adaptado de (71).

Se o feixe incidente faz um ângulo θ com o plano do cristal, de acordo com as leis de reflexão, o feixe refletido faz o mesmo ângulo com o plano, de modo que o ângulo de deflexão do feixe incidente é 2θ . A diferença de caminho entre dois raios refletidos a partir dos planos adjacentes é $\Delta s = 2d \sin \theta$. Então, em termos da diferença de caminho Δs , a interferência construtiva ocorre quando Δs é um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ . Assim feixes espalhados aparecem apenas quando:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (95)$$

onde n é um número inteiro. Esta é a condição de Bragg para difração (93).

A análise das fases constituintes foi feita a partir da indexação dos perfis de difração de raios X, utilizando fichas padrões do banco de dados internacional JCPDS (Joint Committee of Powders Diffraction Studie), tanto para os pós cerâmicos, quanto para as cerâmicas sinterizadas, que foram trituradas com o objetivo de eliminar possível orientação preferencial. Os perfis de difração de raios X em temperatura ambiente na faixa angular de 10° à 80° (2θ), foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios X do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP, sob coordenação da Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku, com radiação (K_α) do cobre (Cu) e filtro de níquel (Ni). As varreduras do tipo contínua foram normalmente executadas a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$ (2θ).

A porcentagem relativa de fase pirocloro presentes nas amostras de PFW e PFN foi determinada por comparação das intensidades dos principais picos dos perfis de difração raios X para a perovskita (110) e pirocloro (222) e é apresentado nas Tabelas 3 e 4. A seguinte equação foi utilizada:

$$\%Fasepirocloro = \left(\frac{I_{pirocloro(222)}}{I_{pirocloro(222)} + I_{perovskita(110)}} \right) \times 100 \quad (96)$$

onde I representa a intensidade dos respectivos picos de difração de raios X.

3.6 Caracterização microestrutural e física

A caracterização microestrutural foi realizada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Cujo princípio consiste em utilizar um feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra, o sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (94).

As micrografias dos pós cerâmicos, das superfícies fraturadas e polidas, foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM 5800 LV, através de ensaios realizados no modo SEI (de detecção de elétrons secundários). Os corpos cerâmicos foram polidos com pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$ e atacados termicamente em torno de 100°C abaixo da temperatura de sinterização das amostras, com patamar de 1 min., e uma taxa de aquecimento e resfriamento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$, para revelar-se os grãos.

A partir das micrografias das superfícies polidas, foi feita a contagem do número de grãos e a determinação dos respectivos valores do diâmetro médio, assim como a determinação do respectivo valor de dispersão, através a técnica de intersecção linear, utilizando o software Image

Pro Plus (versão 4.5.0.29). Para isso considerou-se que a distribuição de tamanho médio dos grãos segue uma distribuição do tipo log-normal (95).

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\omega x} \exp - \frac{\left[\ln \frac{x}{x_c} \right]^2}{2\omega^2} \quad (97)$$

onde y_0 fornece o valor de background da função, A é a amplitude e ω a largura do pico, ou seja, é a dispersão do tamanho dos grãos, x_c é o ponto de máximo da função e equivale ao valor médio do diâmetro dos grãos. Neste trabalho o valor do diâmetro médio dos grãos foi considerado como sendo o valor esperado, X_E , calculado a partir da equação (97), como:

$$X_E = x_c \exp \left(\frac{\omega^2}{2} \right) \quad (98)$$

As medidas de densidade das amostras cerâmicas foram realizadas pelo método de Arquimedes, que baseia-se no princípio do empuxo. Nesta técnica a densidade é calculada a partir da equação:

$$\rho_a = \frac{W(a) \cdot \rho(f)}{W(a) - W(f)} \quad (99)$$

onde ρ_a é a densidade aparente da amostra, $W(a)$ consiste no peso da amostra em ar, $W(f)$ o peso da amostra imersa em fluido, e ρ_f é a densidade do fluido, neste caso, água destilada à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas utilizando um sistema comercial para medida de densidade por empuxo acoplado a uma balança (Sartorius, modelo BP 210D).

3.7 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica foi realizada através da técnica de espectroscopia de impedância (EI), que trata-se de uma técnica de grande importância e amplamente utilizada na caracterização do comportamento elétrico de materiais, sendo estes sólidos ou líquidos, tais como, materiais iônicos, semicondutores, mistos (que apresentam características tanto iônicas como eletrônicas) e materiais dielétricos (85).

De uma maneira geral a técnica de medida consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos e aplicar-lhe um estímulo elétrico (tensão ou corrente conhecida), e observar a resposta deste sinal aplicado (85, 96). Nesse sentido, quando um potencial elétrico variável no tempo $v(t) = V_m \sin(\omega t)$ com frequência $f = \omega/2\pi$ é aplicado em um sistema (eletrodo-cerâmica-eletrodo), este sistema responde a esse estímulo elétrico com uma corrente elétrica $I(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$, com a mesma frequência de excitação, mas com a diferença de fase (θ) em relação à tensão aplicada.

A relação entre esta tensão aplicada e a corrente elétrica dada como resposta, pode ser representada a partir de uma generalização da lei de Ohm, $Z^*(\omega) = v(t)/I(t)$, onde Z^* , é uma grandeza complexa denominada de impedância. O conceito de impedância foi introduzida pela primeira vez por Oliver Heaviside em 1880 e logo depois foi desenvolvido em termos de diagramas vetoriais e representação complexa por A. E. Kennelly e C. P. Steinmetz (85). Pode-se dizer que o conceito de impedância é mais geral que o de resistência elétrica pois leva em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema.

A impedância $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$, com $i = \sqrt{-1} = \exp(i\pi/2)$, é uma grandeza que pode ser representada em um plano de coordenadas cartesianas, com a parte real, $\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos(\theta)$ e a parte imaginária $\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \sin(\theta)$, onde $\theta = \tan^{-1}(Z''/Z')$ é o ângulo de fase. Em geral, Z é dependente da frequência, de forma que em uma varredura de $Z(\omega)$ versus ω é possível obter informações sobre as propriedades elétrica do sistema.

Além disso, existem várias outras grandezas que podem ser medidas ou derivadas da impedância que muitas vezes desempenham papéis importantes na EI. De um modo geral essas grandezas são chamadas de imitâncias. Dentre elas destacamos a admitância, que é definida como:

$$Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + iY'' \quad (100)$$

No domínio complexo, onde v , I e Z são todas variáveis complexas, podemos escrever $v = ZI$, ou alternativamente $I = Yv$. Na EI também é habitual expressar Z e Y em termos de suas componentes resistivas e capacitivas, dadas por:

$$Z = R(\omega) - iX(\omega) \quad \text{e} \quad Y = G(\omega) + iB(\omega) \quad (101)$$

onde, R , X , G e B são as resistência, reatância, condutância e susceptância respectivamente.

Além da admitância outras grandezas complexas merecem destaque por serem extremamente utilizados na caracterização elétrica de materiais, tais como, o módulo elétrico:

$$M \equiv i\omega C_0 Z \equiv M' + iM'' \quad (102)$$

e a constante dielétrica complexa ou permissividade elétrica:

$$\epsilon \equiv M^{-1} \equiv Y/(i\omega C_0) \equiv \epsilon' - i\epsilon'' \quad (103)$$

onde $C_0 \equiv \epsilon_0 A/d$ é a capacitância geométrica da amostra com eletrodos de área A , separados por uma distância igual a d . Substituindo a admitância complexa dada pela equação (101) na equação (103) e fazendo o devido tratamento, podemos escrever a parte real e imaginária da

permissividade elétrica da seguinte forma:

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\epsilon_0 \omega A} \quad (104)$$

$$\epsilon'' = \frac{Gd}{\epsilon_0 \omega A} \quad (105)$$

Neste trabalho, as medidas da admitância complexa foram realizadas utilizando-se um analisador de impedâncias HP-4194A, com um sinal aplicado de 500 mV, na faixa de frequência de $10^2 - 10^7$ Hz, e em função da temperatura 15 – 700 K, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 2 K/min. Para as medidas na faixa de temperaturas entre 15 e 400 K, utilizou-se um sistema criogênico APD (modelo E201), e um controlador de temperatura DTC 9650. Já para as medidas de alta temperatura de 300 a 700 K, foi utilizado um forno convencional, acoplado a um controlador de temperatura Flyever FE-50RP. Uma representação esquemática deste aparato experimental é apresentada na Figura 31. Para essas medidas, as amostras foram preparadas na forma de capacitores de placas paralelas, com área dos eletrodos A e espessura d. Assim, como suas dimensões são conhecidas, efetuamos os cálculos utilizando as equações (104) e (105) e obtivemos os valores de ϵ' e ϵ'' .

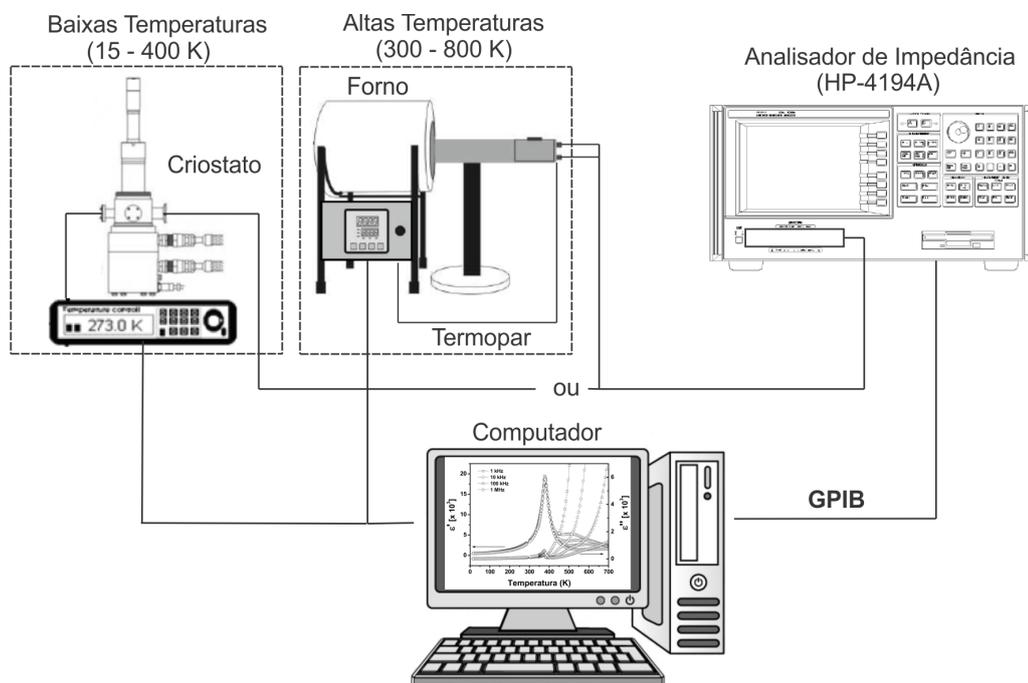


Figura 31: Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização elétrica em função da frequência (10^2 a 10^7 Hz) e da temperatura (15 a 700 K) dos corpos cerâmicos.

A determinação da condutividade elétrica DC (σ_{dc}) dos materiais em estudo, foi realizada através da seguinte relação:

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{AR} \quad (106)$$

onde A é a área dos eletrodos, d é a espessura da amostra e R a sua resistência, dada pela razão entre tensão aplicada e a corrente elétrica medida $R = v/I$. Experimentalmente, aplica-se uma pequena diferença de potencial entre as faces paralelas da amostra e, através da medição da intensidade de corrente que circula pela mesma, foi possível o cálculo da resistência e, posteriormente, a determinação da condutividade do material. Para realização desta medida foi utilizado as mesmas condições das medidas de admitância, e um sistema similar ao apresentado na Figura 31, com a substituição do analisador de impedâncias HP-4194A, por um eletrômetro da marca KEITHLEY 617.

4 *Resultados e Discussões*

4.1 **Tungstanato de ferro e chumbo $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW)**

4.1.1 **Síntese do PFW**

A obtenção de pós cerâmicos de boa qualidade, isto é, com baixo grau de aglomeração e distribuição granulométrica homogênea, é determinante para que se obtenham corpos cerâmicos com as propriedades desejadas. Nesse sentido, o PFW pode ser facilmente sintetizado pelo método convencional de mistura de óxidos (97, 98). No entanto, esse método apresenta grandes dificuldades no preparo de compostos exclusivamente monofásicos, pois fases com estrutura do tipo pirocloro, tais como os óxidos do tipo tungstanato de chumbo (PbWO_4 ou Pb_2WO_5) frequentemente estão presentes em quantidades relativamente grandes na preparação do PFW (12).

Visando a obtenção de cerâmicas densas e com baixa concentração de fase secundária, para se obter boas propriedades elétricas e dielétricas, uma vez que esses dois fatores são degradantes a estas propriedades, as cerâmicas de PFW foram preparadas por reação de estado sólido, através do método da columbita (99), também conhecido como método do sítio B, ou ainda método de dois estágios, pois este é um método eficaz na obtenção de pó cerâmico de boa qualidade, e que apresenta baixa concentração de fases secundárias, conforme relatado na literatura (12, 99, 100). Para isso utilizou-se óxidos precursores com pureza analítica, os quais foram submetidos a um tratamento térmico conforme apresentado na Tabela 1, para garantir uma fase única, além de eliminar resíduos orgânicos prejudiciais na formação do produto final.

Tabela 1: Características dos óxidos precursores utilizados para a síntese do pó cerâmico de PFW.

Óxidos	Fabricantes	Pureza (%)	Tratamento térmico
PbO	Aldrich	99,3	650°C/3h
Fe ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,5	650°C/30min
WO ₃	Aldrich	99,0	650°C/1h

1º Estágio:

No primeiro estágio foi preparado o tungstanato de ferro (Fe_2WO_6) a partir do óxido de ferro (Fe_2O_3) e o óxido de tungstênio (WO_3), de acordo com a seguinte reação:



As massas dos Fe_2O_3 e WO_3 utilizadas na síntese do tungstanato de ferro, foram determinadas através de cálculo estequiométrico, pesadas em uma balança analítica e misturadas em um moinho de bolas com frequência de 200 rpm, durante 4 h. A mistura ocorreu em meio aquoso (água destilada) dentro de um frasco de polietileno juntamente com bolas de zircônia. Depois de completa a mistura a solução foi colocada em um recipiente e levada a uma estufa para secagem a uma temperatura em torno de 80 °C. Após seca, a solução foi macerada em um almofariz de ágata e o pó resultante foi peneirado em uma peneira de 60 mesh. Após esse processo o pó foi calcinado a uma temperatura de 950 °C durante 4 h. Após a calcinação o Fe_2WO_6 foi moído por 5 h nas mesmas condições da mistura, passando pelo processo de secagem e maceração e depois moído novamente por mais 5 h. O produto final dessa reação foi o tungstanato de ferro Fe_2WO_6 , confirmado pelo seu perfil de raios X, apresentado na Figura 32, e correspondente à fase ortorrômbica, conforme a ficha padrão JCPDS N° 70-2024.

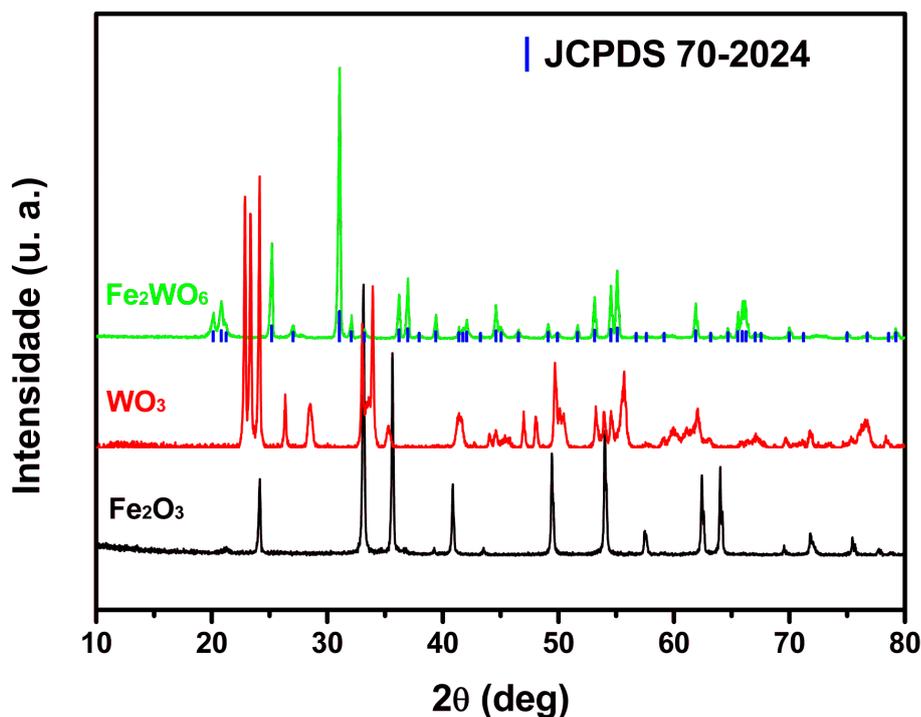


Figura 32: Perfis de difração de raios X do tungstanato de ferro (Fe_2WO_6) e seus precursores, o óxido de ferro (Fe_2O_3) e o óxido de tungstênio (WO_3) a temperatura ambiente.

2º Estágio:

No segundo estágio, acrescentou-se o óxido de chumbo (PbO) ao tungstanato de ferro (Fe_2WO_6) obtido no primeiro estágio, formando assim o PFW, conforme a seguinte equação:



O procedimento para esta reação é o mesmo apresentado no 1º estágio, com modificação apenas na temperatura e tempo de calcinação. Este foi realizado a uma temperatura de 750 °C durante 3 h, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min. Segundo Lu e Wong (101) a partir de 750 °C até 99% de fase perovskita pode ser obtida. Sendo assim, o produto final dessa reação foi o PFW conforme identificado pelo seu perfil de raios X, através da ficha padrão JCPDS N° 40-374. A presença de ~ 4,4% de fase pirocloro, calculada através da equação (96), foi identificada como sendo (Pb_2WO_5), conforme mostrado na Figura 33. O que mostra que apesar da utilização das condições reportadas por Lu e Wong (101), ainda assim foi identificada a presença de uma pequena porcentagem de fase secundária. Esta fase pode ser relacionada a instabilidade da estrutura perovskita apresentada por essa amostra, conforme discutido na seção 2.1.

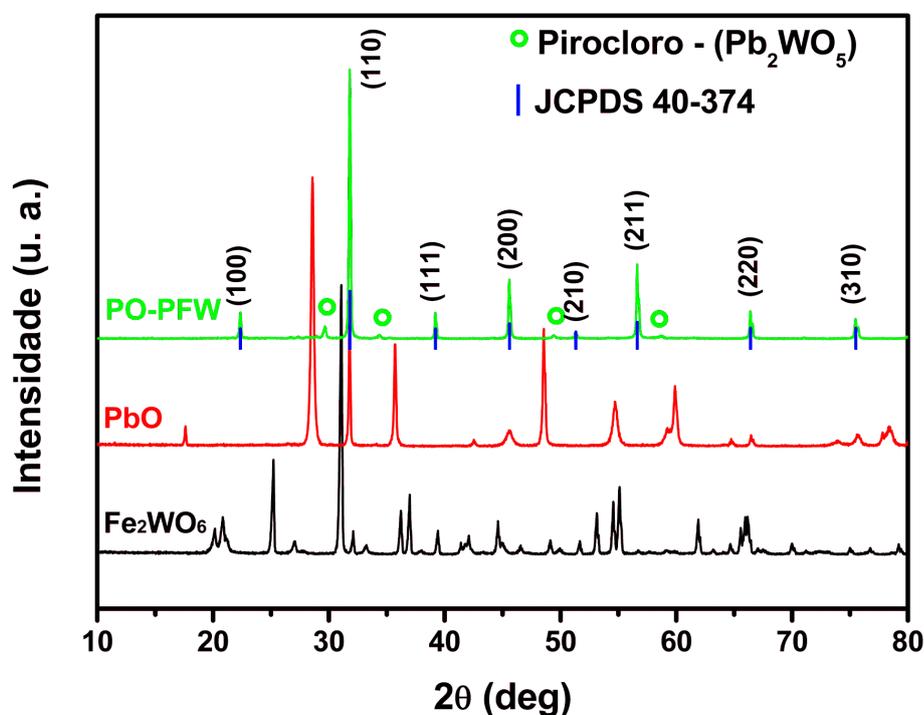


Figura 33: Perfis de difração de raios X do tungstanato de ferro e chumbo $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ e de seus precursores, o tungstanato de ferro (Fe_2WO_6) e o óxido de chumbo (PbO) a temperatura ambiente. O símbolo (○) marca os picos de difração referentes à fase secundária.

4.1.2 Sinterização do PFW

O comportamento da densificação da amostra de PFW é ilustrado na Figura 34 por meio da curva de retração linear (dL/L_0) e da curva de taxa de retração linear [$d(dL/L_0)/dT$] em função da temperatura. Verifica-se que a densificação do PFW começa a partir de 720 °C e atinge sua máxima retração próximo à 850 °C, com uma retração total de aproximadamente 12%. Conforme relatado por Zabotto (102) uma retração de até 4% está relacionada ao estágio pré-inicial de sinterização, e retração entre ~ 4% à ~ 10% está relacionada ao estágio inicial de sinterização, enquanto uma retração próxima de 12% está relacionada ao estágio intermediário de sinterização. Com base nesse resultado, foi realizado um estudo sistemático do processo de sinterização tanto pelo método convencional quanto pelo método de prensagem uniaxial a quente das amostras de PFW. No entanto, apresentaremos neste trabalho apenas as condições em que foram obtidas melhores propriedades elétricas e dielétricas. As condições de sinterização das cerâmicas de PFW por spark plasma foram baseadas no trabalho de Nascimento (103).

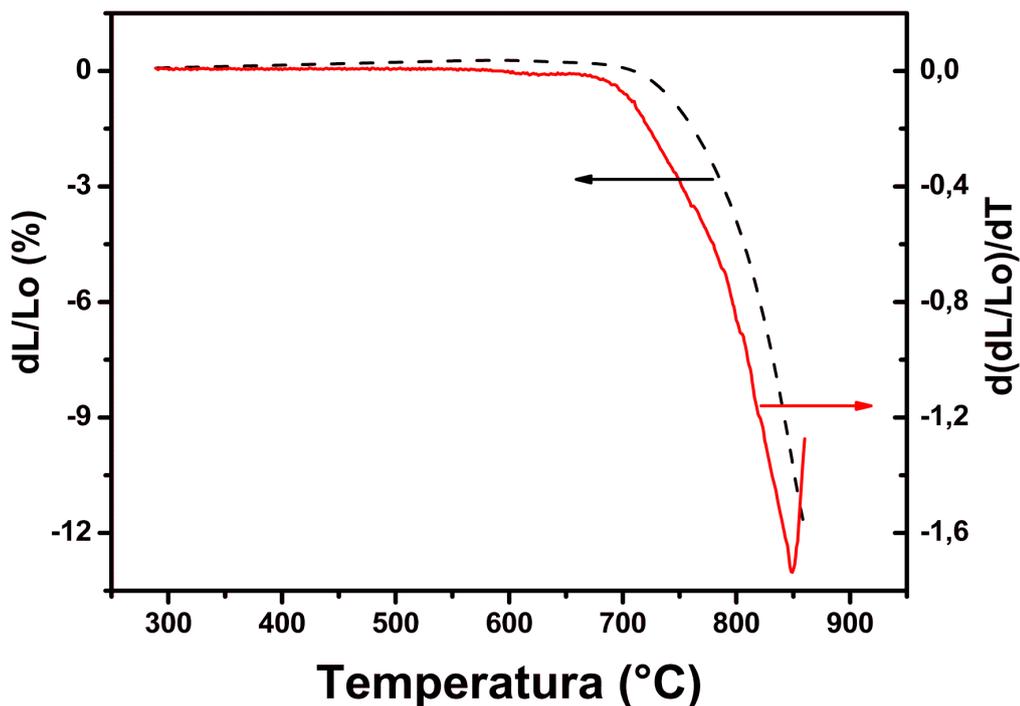


Figura 34: Retração linear (dL/L_0) e taxa de retração linear [$d(dL/L_0)/dT$] em função da temperatura para a amostra de PFW.

Para a densificação por sinterização convencional e sinterização por prensagem uniaxial a quente, as amostras de PFW foram conformadas em forma cilíndrica com aproximadamente 10 mm de diâmetro e 8 mm de espessura. Para esta conformação foi aplicada uma pressão uniaxial de aproximadamente 40 MPa durante 4 minutos, e em seguida aplicada uma pressão isostática de aproximadamente 100 MPa durante 20 minutos.

Na sinterização convencional a amostra foi colocada sobre uma camada do seu próprio pó, e sobre a amostra foi colocado um cadinho de alumina, este foi vedado com um composto de PZ+Z, para evitar perdas de PbO, conforme ilustrado na Figura 27. A sinterização foi realizada na temperatura de 830 °C durante 5 h, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min. Esta temperatura é próxima à temperatura de máxima taxa de retração do sistema e onde ocorre o estágio intermediário de sinterização, o que é melhor para densificar os materiais cerâmicos (104).

A sinterização por prensagem uniaxial a quente foi realizada em atmosfera de oxigênio a uma temperatura de 800 °C durante 30 min, com taxa de aquecimento de 5 °C/min até 700 °C a partir desta temperatura foi utilizada uma taxa de 3 °C/min até 800 °C. No resfriamento foi utilizada uma taxa de 3 °C/min até 700 °C e, a partir desta temperatura, uma taxa de 5 °C/min. Neste processo foi aplicada uma pressão uniaxial de 10 MPa. A menor temperatura e o menor tempo de patamar em relação à sinterização convencional se justificam pela pressão aplicada, uma vez que esta compensa várias dificuldades encontradas na densificação convencional (104).

A sinterização por spark plasma, foi realizada a uma temperatura de 650 °C durante 5 min. Neste caso o pó de PFW foi colocado em um molde de grafite, e este foi colocado entre os eletrodos do equipamento, conforme ilustrado na Figura 29. Além da aplicação da corrente DC os eletrodos também são responsáveis pela aplicação da pressão uniaxial na amostra, que neste caso foi de 50 MPa. Esta técnica de sinterização permite a aplicação de uma taxa de aquecimento e resfriamento extremamente altas. Para a amostra de PFW foram de 160 °C/min e 100 °C/min respectivamente, o que permite uma sinterização rápida, (conforme pode ser observado na representação esquemática dos processos de sinterizações ilustrados na Figura 35) e a obtenção de um material com alta densidade e um baixo crescimento de grãos (105).



Figura 35: Representação esquemática dos processos de densificação das amostras de PFW, através dos métodos de sinterização convencional (PFWSCV), prensagem uniaxial a quente (PFWSPQ) e sinterização por spark plasma (PFWSPS).

Após a obtenção da amostra sinterizada por spark plasma, esta passou por um processo de tratamento térmico, em atmosfera positiva de oxigênio (7 psi) a uma temperatura de 700 °C durante 6 horas. Este tratamento térmico visa garantir que a mesma não esteja contaminada com carbono (106, 107) oriundo da folha de grafite que envolve as paredes do molde. A utilização de atmosfera positiva de oxigênio no tratamento térmico é justificada, pois a utilização de corrente elétrica para o aquecimento da amostra assim como a utilização de vácuo, que trata-se de uma atmosfera redutora, faz com que as amostras preparadas por spark plasma tenham deficiência de oxigênio (103, 108). No entanto, o tempo de tratamento térmico e, o valor da pressão da atmosfera de oxigênio utilizadas neste trabalho não garantem uma oxidação completa da amostra, uma vez que, outros fatores devem ser levados em consideração, tais como: as dimensões e a densidade das amostras. Nesse sentido, paralelo a este trabalho, está sendo realizado um estudo sistemático do processo de oxidação para as amostras preparadas por spark plasma.

4.1.3 Caracterização estrutural

A Figura 36 mostra os perfis de difração de raios X do pó cerâmico de PFW (PÓ-PFW), preparado por reação de estado sólido, através do método de dois estágios, conforme descrito na seção 4.1.1, além dos perfis das amostras de PFW, densificadas pelo método de sinterização convencional (PFWSCV), sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFWSPQ) e sinterização por spark plasma (PFWSPS). A indexação dos picos da fase perovskita do PFW, com simetria cúbica, grupo espacial $Pm\bar{3}m$, obtidas majoritariamente para as três amostras, foi realizada com base na ficha padrão do PFW dos arquivos JCPDS 40-374.

Os picos, de baixa intensidade, observados no PÓ-PFW, assim como na amostra PFWSPQ são referentes a uma fase secundária indesejada, e são indicados por um símbolo (o) na Figura 36. Esses picos são referentes a uma fase com estrutura do tipo pirocloro, de fórmula química Pb_2WO_5 , frequentemente encontradas nas amostras de PFW (98), isto devido à reação do PbO com o WO_3 em temperaturas à partir de aproximadamente 600°C (12).

Podemos verificar que após o processo de calcinação, que foi realizado a uma temperatura de 750 °C durante 3 h, o PÓ-PFW ainda apresenta uma pequena porcentagem de fase secundária, mas que, ao passar pelo processo de densificação através dos métodos de sinterização, a porcentagem diminui como é observado para amostra PFWSPQ, chegando a ser totalmente eliminada, pelo menos ao nível de detecção do equipamento, como é o caso das amostras PFWSCV e PFWSPS. Estes resultados mostram que a metodologia de preparação utilizada neste trabalho é bem eficaz na obtenção de amostras praticamente sem a presença de fases secundárias.

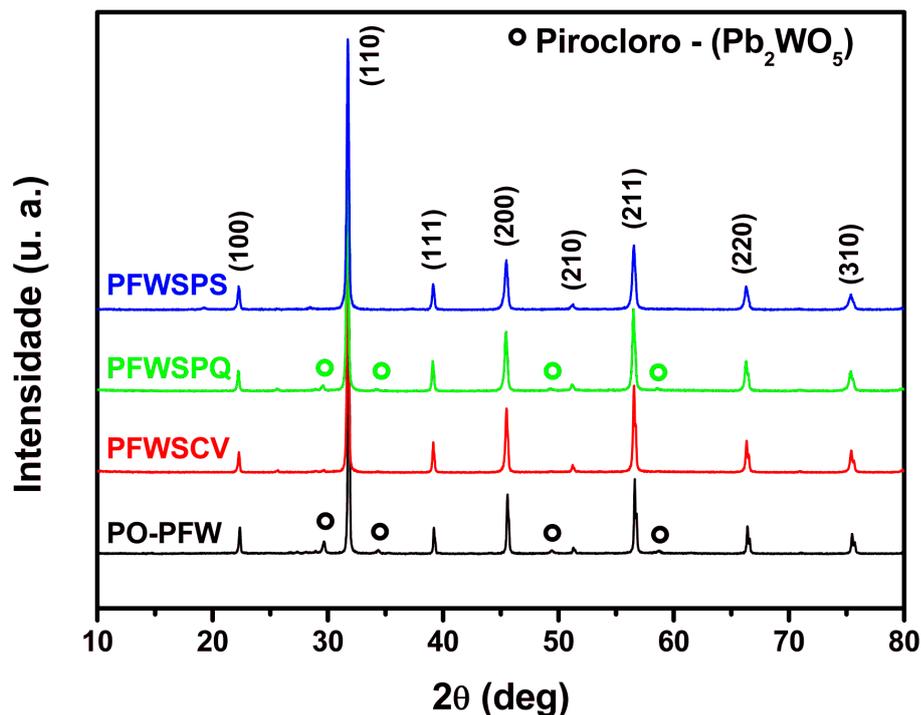


Figura 36: Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente do pó cerâmico de PFW (PO-PFW), e das cerâmicas de PFW, densificadas por sinterização convencional (PFWSCV), sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFWSPQ), e sinterização por spark plasma (PFWSPS). O símbolo (o) marca os picos de difração referentes a fase secundária.

4.1.4 Caracterização microestrutural

A Figura 37 mostra as micrografias do pó, PÓ-PFW, e também as micrografias de fratura das cerâmicas de PFWSCV, PFWSPQ, e PFWSPS. É possível observar que o PÓ-PFW apresenta partículas com formas irregulares e cerca de $1 \mu m$ de diâmetro. Observa-se também a presença de aglomerados, que podem ser relacionados a alta energia superficial das partículas, conforme descrito por German (104).

Nas micrografias de fraturas, é possível observar que todas as amostras obtidas pelas diferentes formas de densificação são densas e estão praticamente livres de poros. É possível observar também a existência de dois tipos distintos de fraturas, a intergranular e a transgranular. Nas cerâmicas PFWSPQ e PFWSPS, verifica-se uma predominância da fratura do tipo intergranular, enquanto na amostra PFWSCV além de fraturas intergranular observa-se também fraturas transgranulares. Conforme descrito por Botero (29) baseado no trabalho de Smallman e Bishop (109), pelo tipo de fratura é possível verificar a presença de fase secundária no contorno de grão, e esta pode ser responsável pela maior fragilidade desses contornos, justificando assim a presença de fraturas intergranular, na amostra PFWSPQ, e é um indício da possível presença de fase secundária nas amostras PFWSCV e PFWSPS. Embora esta fase não seja observada nos

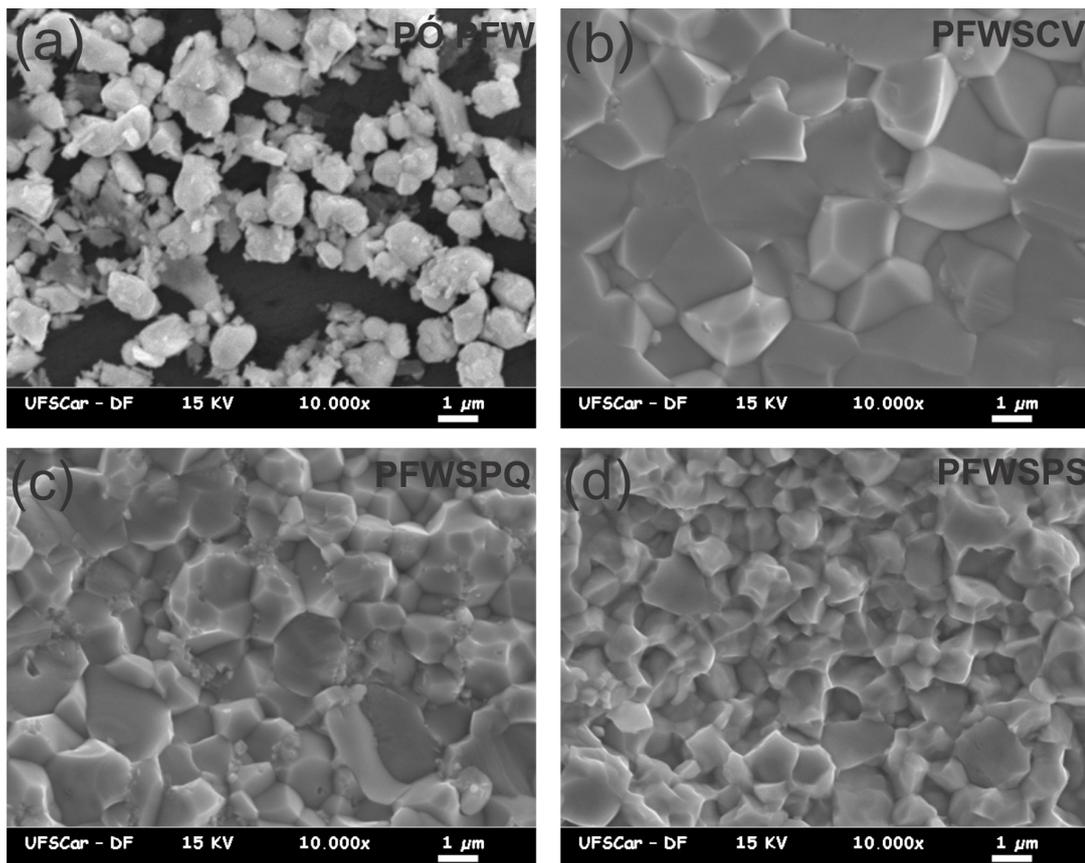


Figura 37: Micrografias (a) do pó de PFW obtido por reação de estado sólido através do método de dois estágios (PÓ PFW); da superfície de fratura das amostras de PFW obtidas por: (b) sinterização convencional (PFWSCV); (c) sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFWSPQ) e (d) sinterização por spark plasma (PFWSPS).

perfis de difração de raios X, mostrados na Figura 36.

A Figura 38 apresenta as micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras de PFWSCV, PFWSPQ, e PFWSPS. Todas as micrografias de superfície apresentaram microestruturas uniformes, o que possibilitou obter as distribuições do diâmetro médio dos grãos, apresentadas na Figura 38. Estas foram ajustadas segundo uma função do tipo log-normal conforme a equação (97) e, através da equação (98), obtivemos o tamanho médio de grãos para as diferentes técnicas de sinterização utilizadas neste trabalho, assim como a densidade relativa obtida pela equação (99), os quais são apresentados na Tabela 2, para cada amostra. A densidade teórica do PFW considerada neste trabalho é de $9,31 \text{ g/cm}^3$, valor obtido por Nascimento (103) através do método de refinamento por mínimos quadrados. Como pode ser observado na Tabela 2, as amostras de PFWSPQ e PFWSPS apresentam tamanho médio dos grãos, bem próximos, e isto está diretamente relacionado com a baixa temperatura e menores tempos de patamar utilizados nesses processos. Estes parâmetros por sua vez sofrem uma grande influência da pressão aplicada durante o processo de sinterização, o que justifica o menor tamanho médio dos grãos da amostra de PFWSPS.

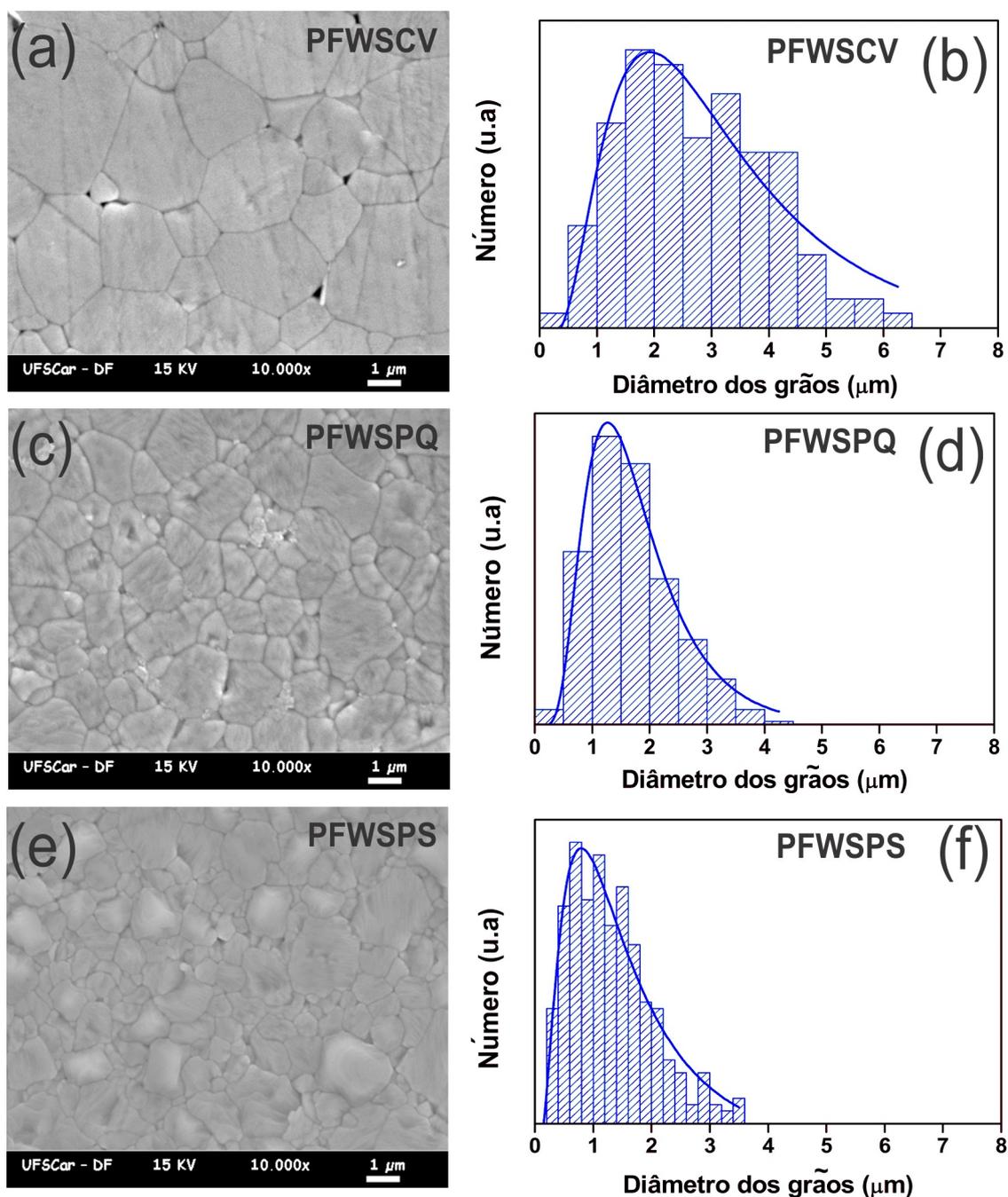


Figura 38: Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras de PFW obtidas por: (a) sinterização convencional (PFWSCV); (c) sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFWSPQ) e (e) sinterização por spark plasma (PFWSPS) e suas respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão (b), (d) e (f), ajustadas segundo a equação 97.

4.1.5 Caracterização elétrica

4.1.5.1 Caracterização dielétrica

Iniciamos a investigação das propriedades elétricas das cerâmicas de PFW, realizando a caracterização dielétrica destas amostras, através da análise das curvas da permissividade elé-

Tabela 2: Características microestruturais das amostras de PFW obtidas por sinterização convencional (PFWSCV); sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFWSPQ) e sinterização por spark plasma (PFWSPS).

Amostra	Fase secundária (%)	Tamanho médio dos grãos (μm)	Densidade relativa (%)
PFWSCV	–	3,52	95,0
PFWSPQ	2,3	1,98	94,0
PFWSPS	–	1,83	99,0

trica relativa real (ϵ') e imaginária (ϵ''), em função da temperatura, para diferentes valores de frequências. A Figura 39 apresenta a dependência de ϵ' e ϵ'' em função da temperatura em várias frequências para as amostras de PFWSCV, PFWSPQ e PFWSPS. Nos resultados das amostras de PFWSCV e PFWSPQ, que são apresentados nas Figuras 39 (a) e 39 (b), respectivamente, podemos observar um conjunto de picos nas componentes real e imaginária relacionados ao ordenamento ferroelétrico, com T_m em 1 kHz igual à 177 K para a amostra de PFWSCV e 184 K para a amostra de PFWSPQ. Ambos se deslocam para mais altas temperaturas com o aumento da frequência. Este é um comportamento característico de materiais relaxores, com os valores da temperatura de ordenamento ferroelétrico estando dentro da faixa de temperatura de 150 – 200 K, que é a reportada pela literatura (11, 45) para esta transição. Apesar das propriedades dielétricas das cerâmicas de PFW serem estudadas frequentemente (11–14) e haver um acordo geral sobre T_m , dois conjuntos adicionais de picos são encontrados acima de 200 K, conforme pode ser observado na parte real da permissividade elétrica para essas amostras, enquanto na parte imaginária observa-se um conjunto de picos seguidos por um aumento significativo em sua intensidade.

Este comportamento é frequentemente relacionado ao aumento da contribuição da condutividade elétrica DC do material na parte imaginária da permissividade (66, 110). Esses processos de relaxação observados em altas temperaturas nas amostras de PFWSCV e PFWSPQ foram primeiramente reportados por Zhou *et al.* (45) e, quando comparados aos picos referentes ao ordenamento ferroelétrico, as intensidades destes picos são muito mais elevadas. Segundo Ivanov *et al.* (11), a compreensão dessas anomalias ainda são matéria de intensos debates e as propriedades dielétricas reais são muito mais complexas do que previsto inicialmente.

Por outro lado, a permissividade elétrica da amostra de PFWSPS apresenta um comportamento distinto em relação às amostras de PFWSCV e PFWSPQ, e inédito na literatura para amostras de PFW. Em baixas temperaturas observa-se um comportamento relaxor com seu ponto de máximo se deslocando para temperaturas mais elevadas com o aumento da frequência e, à partir de aproximadamente 300 K, o seu comportamento torna-se praticamente independente da temperatura, com um pequeno pico observado em aproximadamente 450 K em ϵ' .

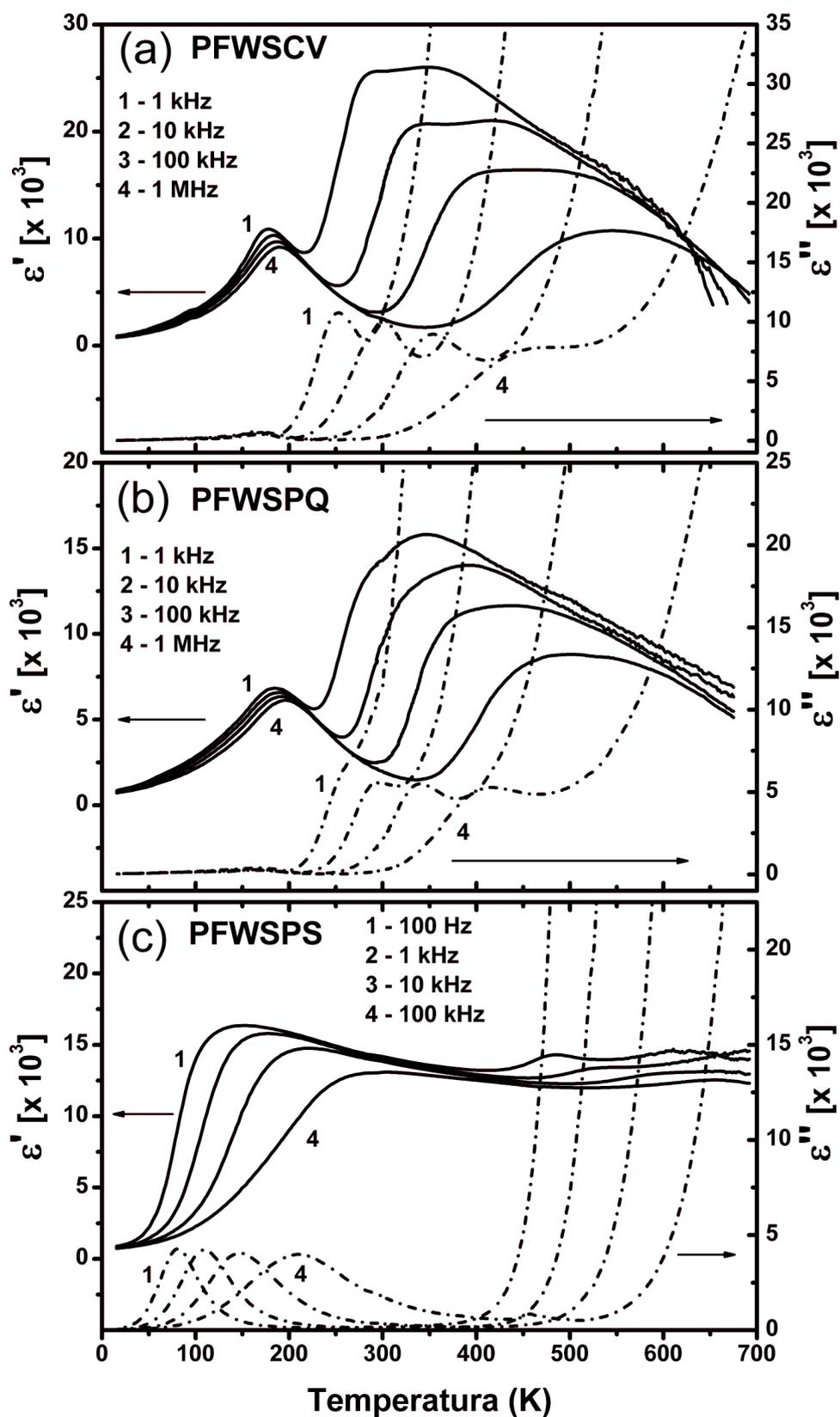


Figura 39: Permissividade elétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura para diferentes frequência para a amostra de PFW obtida por sinterização convencional (PFWSCV) (a); sinterização por prensaagem a quente (PFWSPQ) (b) e sinterização por spark plasma (PFWSPS) (c).

Comportamento semelhante tem sido relatado na literatura, principalmente para amostras de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) que, por apresentarem elevada constante dielétrica (~ 10000) em um grande intervalo de temperatura, tem sido apontadas como um possível substituto dos óxidos ferroelétricos com estrutura perovskita à base de chumbo (Pb) e bário (Ba) em capacitores cerâmicos, já que esses materiais apresentam elevadas constantes dielétricas somente em um curto intervalo de temperatura. Como, por exemplo, o $BaTiO_3$ e o $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ que são amplamente utilizados em capacitores cerâmicos por possuírem elevada constante dielétrica (1000 – 20000) e baixa perda dielétrica $\tan \delta$ (0,01 – 0,2). No entanto, o $BaTiO_3$ apresenta uma rápida mudança em sua constante dielétrica em torno da temperatura de transição de fase ferroelétrica (278 – 400 K). Embora $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ não apresente uma clara transição de fase ferroelétrica, a constante dielétrica deste material também muda rapidamente em torno de 250 K (111).

Apesar do $CaCu_3Ti_4O_{12}$ apresentar excelentes propriedades dielétricas, este material ainda não foi aplicado, porque apresenta uma perda dielétrica ($\sim 0,15$) em temperatura ambiente, considerada elevada para tal tipo de aplicação. Quando analisamos $\tan \delta$ para a amostra de PFWSPS, verificamos um valor de 0,02 em temperatura ambiente para até 10 kHz, que se estende até aproximadamente 400 K. Este valor é compatível com o valor apresentado pelo $BaTiO_3$ para esse intervalo de frequência, o que torna esse resultado extremamente relevante.

Com o objetivo de obter uma melhor compreensão das anomalias dielétricas, observadas em altas temperaturas para as amostras de PFWSCV e PFWSPQ, além de analisar o comportamento da resposta dielétrica da amostra de PFWSPS, este trabalho propõe um protocolo de análise para a resposta dielétrica apresentado por essas amostras. Uma forma simplificada deste protocolo é apresentada no Apêndice A, e será descrito detalhadamente a seguir:

O primeiro passo para a criação deste protocolo, foi separar e determinar corretamente os processos de relaxação encontrados nas amostras em estudo, além de encontrar os respectivos tempos de relaxação que governam estes processos, já que para as amostras de PFWSCV e PFWSPQ eles estão sobrepostos, dificultando assim sua análise. Nesse sentido, utilizamos a representação da própria permissividade elétrica relativa em função da frequência para diferentes temperaturas, na região de temperatura em que os processos de relaxação foram observados. Para as amostras de PFWSCV e PFWSPQ, esses processos foram observados de 300 à 650 K, que trata-se da mesma região de temperatura onde foram observadas as anomalias dielétricas de altas temperaturas presentes nessas amostras. Já para a amostra de PFWSPS os processos de relaxação foram identificados de 100 K à 600 K. Os ajustes foram realizados nessas regiões de temperatura, em intervalos de 10 em 10 K. No entanto, com objetivo de simplificar a apresen-

tação dos resultados, apresentaremos os comportamentos e os ajustes de ϵ' e ϵ'' em função da frequência, de duas temperaturas apenas para cada amostra. Esse procedimento se mostrou bem eficaz na identificação dos processos de relaxação encontrados nas amostras de PFW, conforme pode ser observado nas Figuras 40, 41 e 42, que mostram o comportamento da permissividade elétrica relativa real e imaginária em função da frequência para as amostras de PFWSCV e PFWSPQ nas temperaturas de 300 e 400 K, e para a amostra de PFWSPS, em 250 e 500 K.

Ao analisar o comportamento de ϵ' , fica claro a presença de dois processos de dispersão dielétrica, sendo o primeiro observado na região de baixas frequências, que foi denominado neste trabalho de processo de relaxação 1 (PR-1). Em 300 K este processo é visto como uma inclinação acentuada em ϵ' , que é mostrada nas Figuras 40 (a) e 41 (a), para as amostras de PFWSCV e PFWSPQ, respectivamente. Com o aumento da temperatura, esse processo se desloca para frequências maiores, conforme pode ser observado nas Figuras 40 (b) e 41 (b) a 400 K. O segundo processo de dispersão, que foi denominado de processo de relaxação 2 (PR-2), é observado em frequências intermediárias e manifesta-se com maior intensidade em relação ao primeiro. Esta dispersão também se desloca para maiores frequências com o aumento da temperatura, além de apresentar um decréscimo em sua intensidade. Em ϵ'' , verifica-se um aumento significativo da intensidade na região de baixas frequências, conforme mostram as Figuras 40 (c) e 41 (c). Este comportamento é atribuído a contribuição da condutividade elétrica DC em ϵ'' . Esta contribuição é seguida de um pico de relaxação observado em frequências intermediárias, o qual é associado ao PR-2 (segundo o ajuste). Observa-se que ambas as dispersões se deslocam para maiores frequências com o aumento da temperatura, conforme pode ser observado nas Figuras 40 (d) e 41 (d).

Para a amostra de PFWSPS observamos um único processo de relaxação na região de temperatura entre 100 e 350 K, conforme pode ser visto na curva de dispersão dielétrica a 250 K, mostrada na Figura 42 (a). Como não havíamos observado qualquer processo de relaxação abaixo de 300 K nas amostras de PFWSCV e PFWSPQ, denominamos esse processo de relaxação de (PR*). Relacionado a este processo observamos um pico de relaxação em ϵ'' , apresentado na Figura 42 (c). Verificamos ainda que não há contribuição da condutividade elétrica DC na resposta de ϵ'' nesta região de temperatura. Somente a partir de 350 K um segundo processo é observado, conforme mostra a resposta dielétrica em 500 K, apresentada na Figura 42 (b). Esta dispersão por manifestar-se na região de baixa frequência foi relacionado ao PR-1, também observado nas amostras de PFWSCV e PFWSPQ. Verificamos ainda que esse processo ocorre em uma região em que a contribuição da condutividade elétrica DC para ϵ'' é bem significativa, conforme podemos observar na Figura 42 (d).

Sendo assim, os resultados experimentais foram ajustados levando em consideração o número de processos de relaxação observados e a presença da contribuição da condutividade elétrica DC na parte imaginária. A descrição empírica de Cole-Cole para os processos de relaxação, equação (58), pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j}{1 + (i\omega\tau_j)^{\beta_j}} - i \frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0} \quad (109)$$

onde j é o número de processos de relaxação, com as partes real e imaginária dadas pelas equações (59) e (60), respectivamente. Também, foi adicionada a contribuição da condutividade elétrica DC na permissividade elétrica imaginária de forma similar à equação (68). Os ajustes da permissividade elétrica real e imaginária segundo a equação (109), para as amostras de PFWSCV e PFWSPQ em 300 e 400 K, são apresentados nas Figuras 40 e 41, respectivamente. Enquanto para a amostra de PFWSPS em 250 e 500 K, são apresentados na Figura 42.

Podemos observar que os ajustes obtidos a partir desta equação estão em excelente acordo com os resultados experimentais, para as amostras de PFW. Os valores dos parâmetros de ajustes dos processos de relaxação em função da frequência são apresentados na Tabela 3.

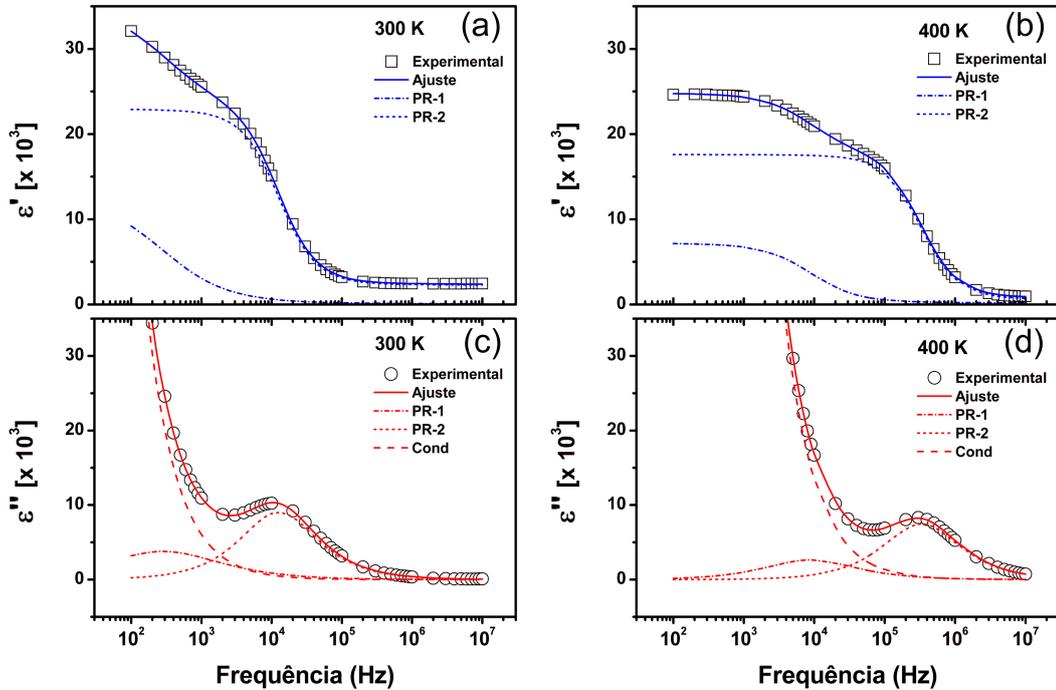


Figura 40: Permissividade elétrica relativa real (ε') e imaginária (ε'') em função da frequência para as temperaturas de 300 e 400 K, para a amostra PFWSCV. (\square) ε' experimental; (—) ajuste de ε' segundo a equação (109); (---) contribuição do PR-1 para ε' ; (- - -) contribuição do PR-2 para ε' ; (O) ε'' experimental; (—) ajuste de ε'' segundo a equação (109); (---) contribuição do PR-1 para ε'' ; (- - -) contribuição do PR-2 para ε'' ; (- -) contribuição da σ_{dc} para ε'' .

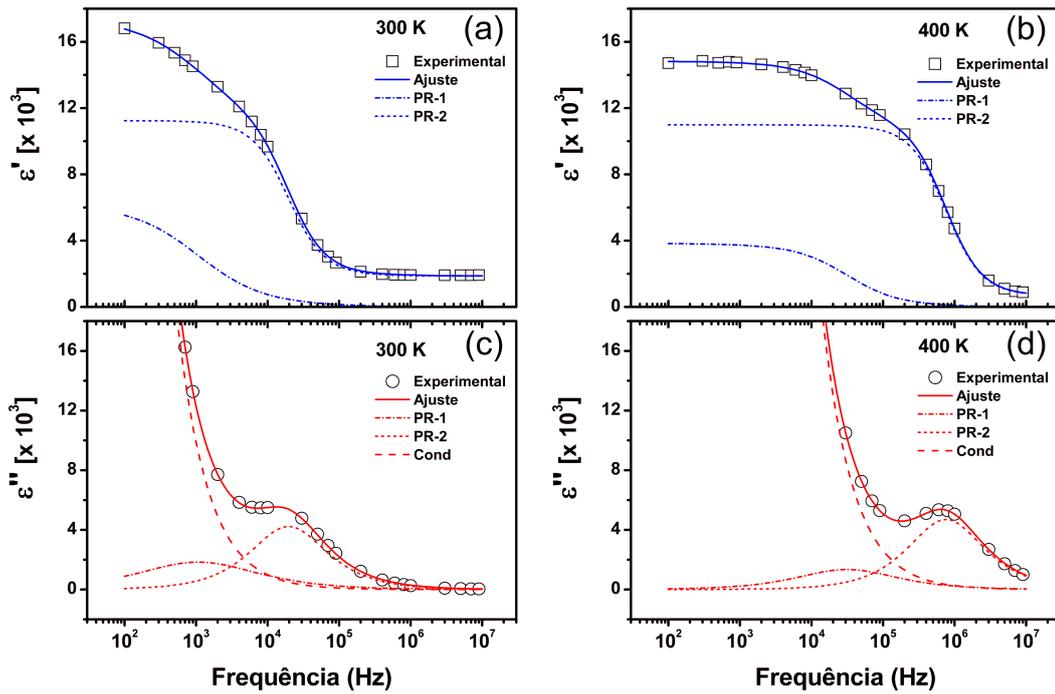


Figura 41: Permissividade elétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para as temperaturas de 300 e 400 K, para a amostra PFWSPQ. (\square) ϵ' experimental; (—) ajuste de ϵ' segundo a equação (109); (---) contribuição do PR-1 para ϵ' ; (- - -) contribuição do PR-2 para ϵ' ; (O) ϵ'' experimental; (—) ajuste de ϵ'' segundo a equação (109); (---) contribuição do PR-1 para ϵ'' ; (- - -) contribuição do PR-2 para ϵ'' ; (- -) contribuição da σ_{dc} para ϵ'' .

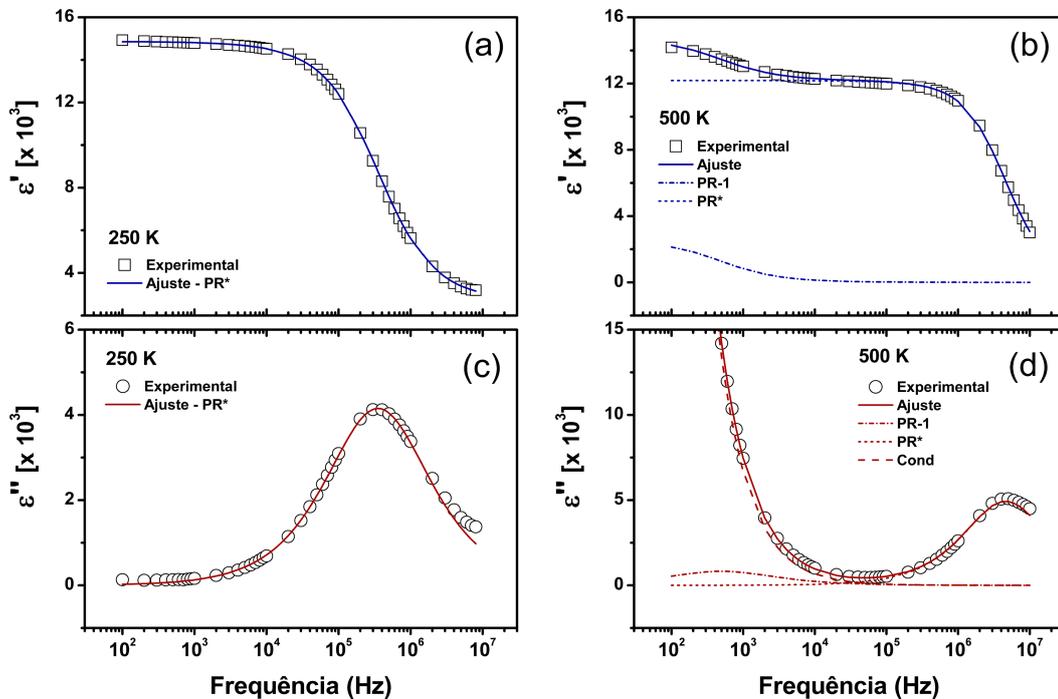


Figura 42: Permissividade elétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para as temperaturas de 250 e 500 K, para a amostra PFWSPS. (\square) ϵ' experimental; (—) ajuste de ϵ' segundo a equação (109); (---) contribuição do PR-1 para ϵ' ; (- - -) contribuição do PR* para ϵ' ; (O) ϵ'' experimental; (—) ajuste de ϵ'' segundo a equação (109); (---) contribuição do PR-1 para ϵ'' ; (- - -) contribuição do PR* para ϵ'' ; (- -) contribuição da σ_{dc} para ϵ'' .

A intensidade dielétrica ou intensidade de relaxação ($\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$) para o PR-2 das amostras de PFWSCV e PFWSPQ, assim como $\Delta\epsilon^*$ para a amostra de PFWSPS apresentam maior intensidade em relação ao PR-1, indicando uma maior contribuição desses processos para a resposta dielétrica dessas amostras. O valor de β descreve o grau de desvio em relação à relaxação do tipo Debye, onde $\beta = 1$. Nesse sentido, verificamos que os valores de β para o PR-1 varia entre 0,68 à 0,82. Enquanto o PR* apresenta valores entre 0,76 à 0,87. O que indica que ambos os processos apresentam um forte desvio em relação ao processo de relaxação de Debye. Já o PR-2 apresenta valores acima de 0,9 indicando um processo quase monodispersivo como a relaxação de Debye. Os tempos de relaxação de cada processo, os quais foram denominados de τ_1 , τ_2 e τ^* em referência aos PR-1, PR-2 e PR*, respectivamente, são apresentados em função do recíproco da temperatura ($1000/T$) na Figura 43.

Tabela 3: Parâmetros de ajustes dos processos de relaxação dielétrica em função da frequência para as amostras de PFWSCV, PFWSPQ e PFWSPS. Conforme a equação (109).

Amostra	T (K)	PR-1			PR-2		
		$\Delta\epsilon_1$	τ_1 (s)	β_1	$\Delta\epsilon_2$	τ_2 (s)	β_2
PFWSCV	300	12589	5,62E-4	0,69	20628	1,27E-5	0,91
	400	7020	1,80E-5	0,82	16975	4,85E-7	0,92
PFWSPQ	300	6220	1,49E-4	0,68	9387	8,12E-6	0,93
	400	3862	5,07E-6	0,77	10340	2,10E-7	0,94
PFWSPS					PR*		
					$\Delta\epsilon^*$	τ^* (s)	β^*
	250	–	–	–	12196	4,52E-7	0,76
	500	2569	3,25E-4	0,72	12068	3,47E-8	0,87

Verifica-se que esses processos são termicamente ativados, obedecendo assim a lei de Arrhenius, dada pela equação (69). De uma maneira geral o comportamento de $\ln\tau$ em função do recíproco da temperatura ($1000/T$) pode ser dividido em três regiões diferentes de temperatura.

Na primeira região, observada no intervalo de 300 à 410 K, verifica-se um comportamento linear para todos os processos de relaxação observados nas amostras de PFW analisadas. Verifica-se ainda que nessa região de temperatura praticamente todos os processos de relaxação possuem energias de ativação ao redor de 0,3–0,4 eV, exceto o PR* presente na amostra de PFWSPS, que apresenta $E_\tau = 0,12$ eV, que apresenta ainda uma mudança de inclinação em aproximadamente 180 K, com sua energia de ativação passando para 0,08 eV, conforme mostra o insert na Figura 43 (c). Na segunda região, observada no intervalo de temperatura de 410 à 520 K, verificamos a existência de anomalias e mudanças de inclinação no comportamento de $\ln\tau$, caracterizando assim uma região de instabilidade para as amostras de PFW analisadas. Na terceira região observada acima de 520 K, não foi possível determinar os PR-1 e PR-2 para

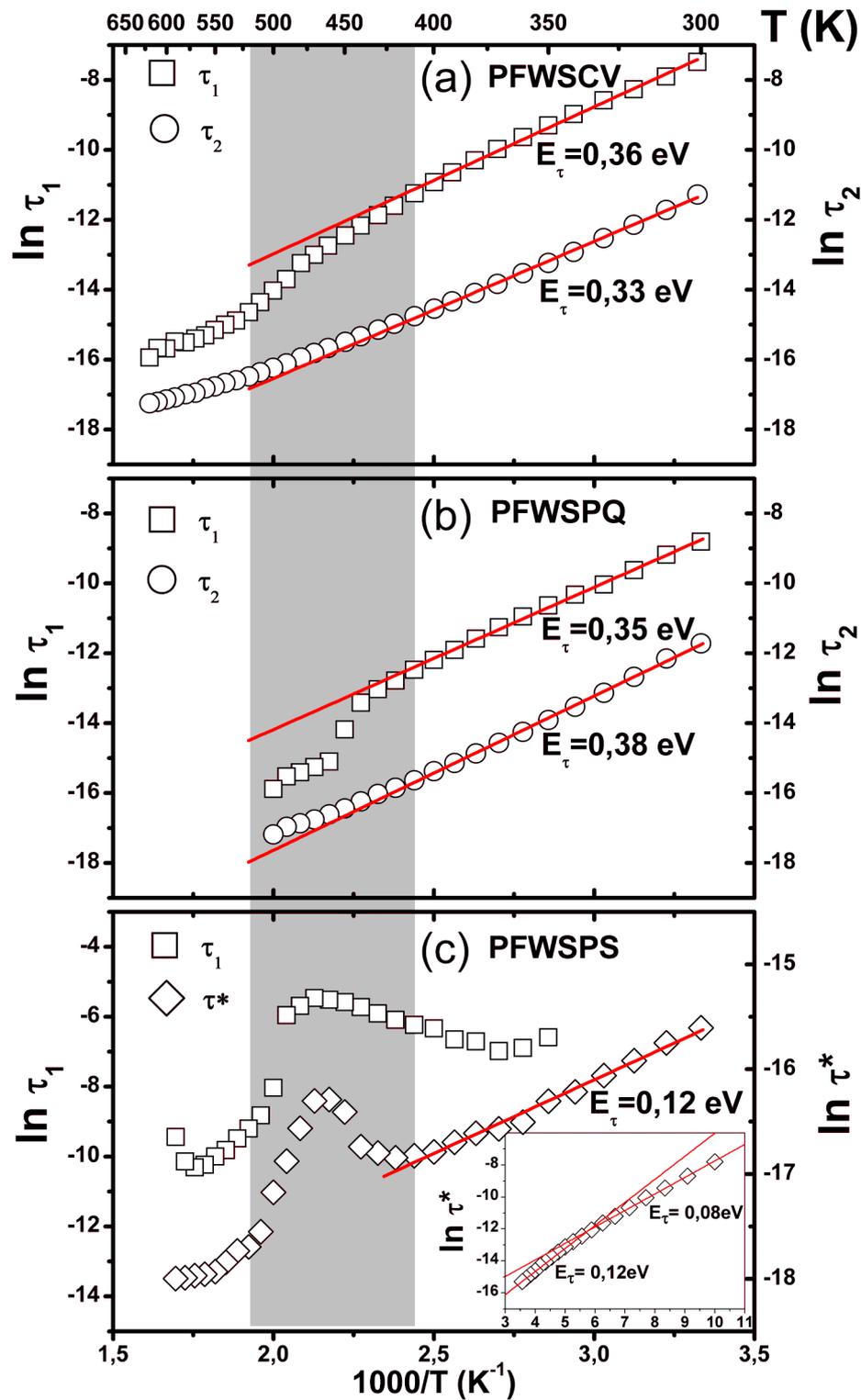


Figura 43: Tempos de relaxação τ_1 , τ_2 e τ^* em função do recíproco da temperatura ($1000/T$), para as amostras de PFWSCV, PFWSPQ e PFWSPS.

a amostra de PFNSPQ. Enquanto, para as amostras de PFWSCV e PFWSPS, verifica-se que o comportamento de $\ln \tau$ ainda é afetado pela região de instabilidade, nesse sentido os ajustes para essas amostras não são apresentados nessa região de temperatura.

Após determinar os processos de relaxação existentes assim como os seus comportamentos em função da temperatura o passo seguinte foi separar a contribuição ferroelétrica, do resultado da permissividade elétrica. Para isso os picos da permissividade real referentes ao ordenamento ferroelétrico foram ajustados utilizando a equação (5) em sua região de validade que é aproximadamente 10 K abaixo de T_m até a região paraelétrica. Abaixo desta região foi considerado que toda contribuição trata-se de uma contribuição ferroelétrica, conforme pode ser observado nas Figuras 44 (a) e 45 (a) para as amostras de PFWSCV e PFWSPQ, respectivamente. A contribuição ferroelétrica observada por meio dos picos em ϵ'' , para ambas as amostras, mostradas nas Figuras 44 (c) e 45 (c) foram ajustadas através da equação (60) considerando τ dependente da temperatura conforme a equação (69). Em seguida estas contribuições foram subtraídas dos resultados experimentais ficando apenas os processos de relaxação observados em altas temperaturas, facilitando assim a sua análise.

Na amostra de PFWSPS a contribuição ferroelétrica está sobreposta ao PR* que foi observado nessa região de temperatura, conforme mencionado anteriormente. No entanto com o aumento da frequência, este processo de relaxação é observado em temperaturas mais altas, e o pico de ordenamento ferroelétrico pode ser observado claramente acima de 1 MHz, conforme apresentado no insert na Figura 46 (a). A partir dos ajustes da transição nesta região de frequência foi possível simular o seu comportamento, para frequências inferiores, este resultado também é apresentado na Figura 46 (a). A contribuição ferroelétrica em ϵ'' , foi determinada de forma análoga à realizada para as amostras de PFWSCV e PFWSPQ, e também foi subtraída dos resultados experimentais.

O próximo passo consistiu em ajustar esses processos de relaxação em função da temperatura. Para isso foi utilizado o mesmo procedimento adotado nos ajustes dos resultados da permissividade elétrica em função da frequência, que levou em consideração a contribuição do número de processos de relaxação observados na região de temperatura analisada, assim como a contribuição da condutividade elétrica DC na componente imaginária considerando um processo termicamente ativado, dado pela equação (78), além de considerar a dependência de τ e $\Delta\epsilon$ com a temperatura, conforme descrito na seção 2.4.6, a permissividade ϵ^* pode ser ajustada pela equação de Cole-Cole dada por:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\epsilon_{\Delta j} \exp(E_{\epsilon j}/k_B T)}{1 + (i\omega\tau_{0j} \exp(E_{\tau j}/k_B T))^{\beta_j}} - i \frac{\sigma_0 \exp(-E_g/k_B T)}{\omega\epsilon_0} \quad (110)$$

Os ajustes segundo a equação (110) para ϵ' das amostras de PFWSCV, PFWSPQ e PFWSPS são apresentados nas Figuras 44 (b), 45 (b) e 46 (b) enquanto que para a parte imaginária são apresentados nas Figuras 44 (d), 45 (d) e 46 (d).

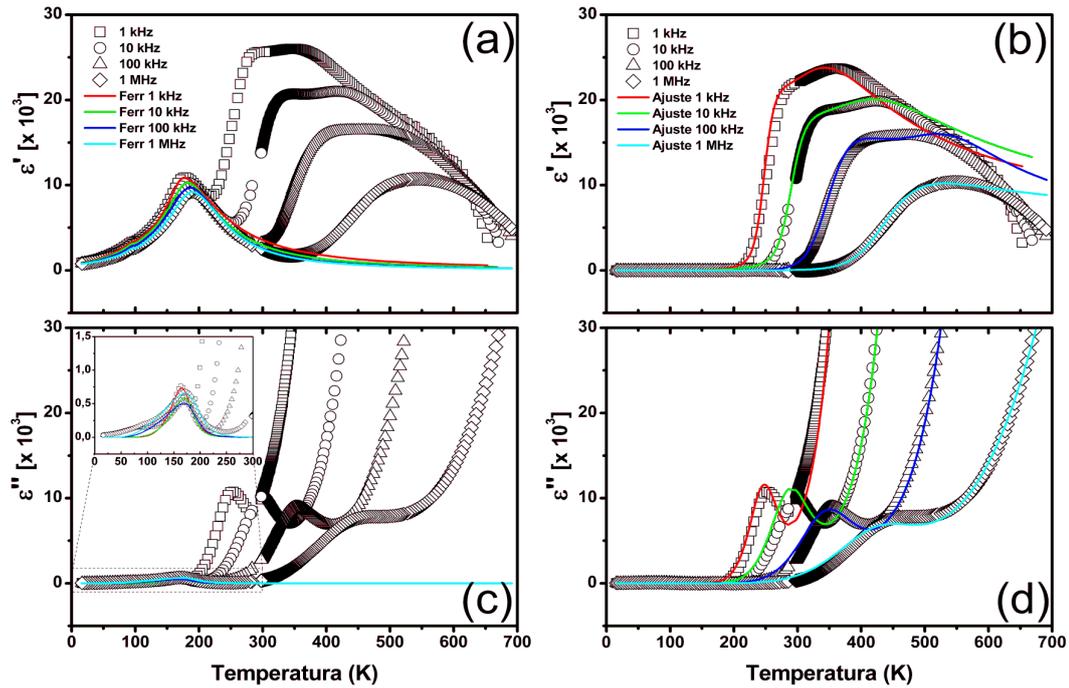


Figura 44: Permissividade elétrica real (ϵ'), e ajustes dos picos referentes à contribuição ferroelétrica utilizando a equação (5) (a); permissividade elétrica relativa imaginária (ϵ''), e ajustes do processo de relaxação utilizando a equação (60), com τ dado pela equação (69) (c); processos de relaxação observados em altas temperaturas, e ajustes segundo a equação (110) (b), componente imaginária sem a contribuição ferroelétrica, e ajustes segundo a equação (110) (d), para a amostra de PFWSCV.

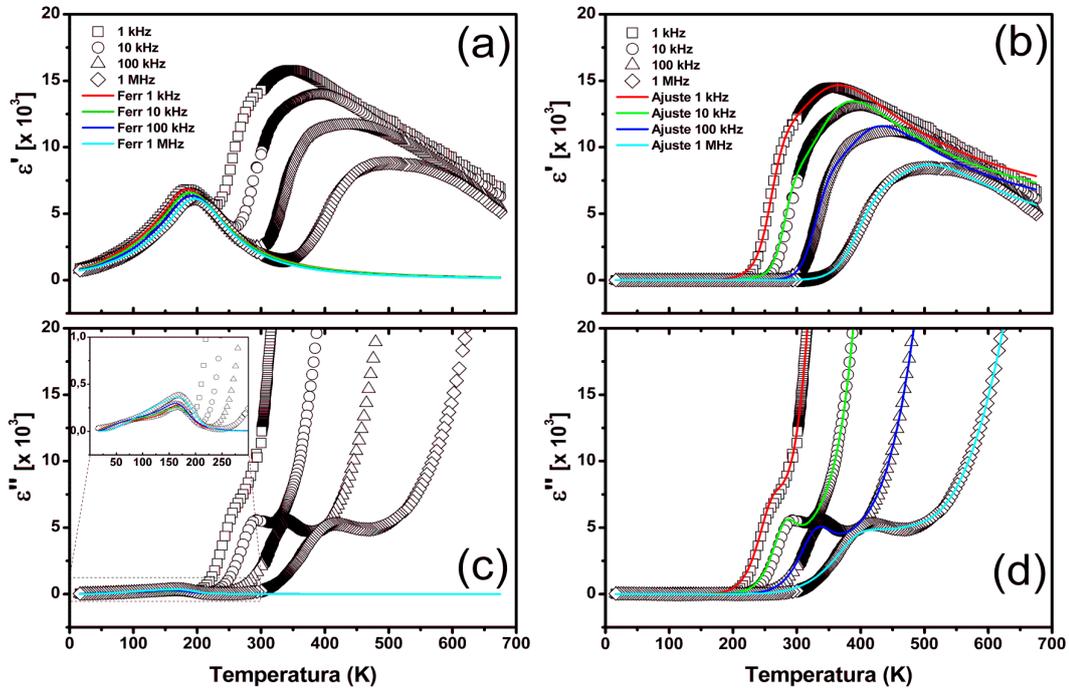


Figura 45: Permissividade elétrica real (ϵ'), e ajustes dos picos referentes à contribuição ferroelétrica utilizando a equação (5) (a); permissividade elétrica relativa imaginária (ϵ''), e ajustes do processo de relaxação utilizando a equação (60), com τ dado pela equação (69) (c); processos de relaxação observados em altas temperaturas, e ajustes segundo a equação (110) (b), componente imaginária sem a contribuição ferroelétrica, e ajustes segundo a equação (110) (d), para a amostra de PFWSPQ.

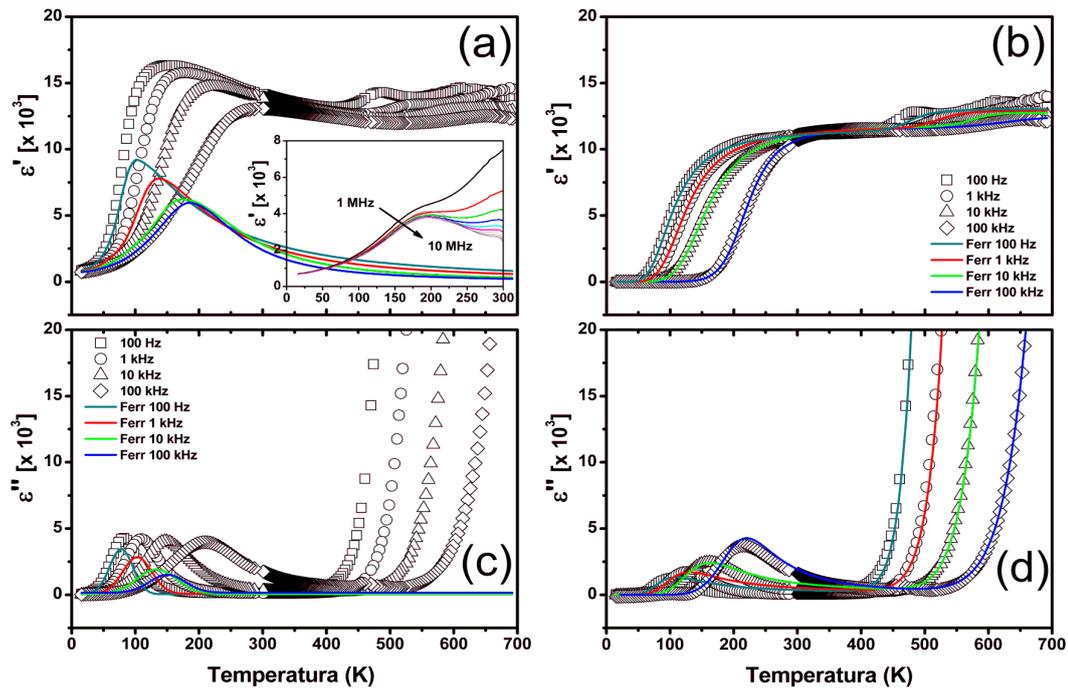


Figura 46: Permissividade elétrica real (ϵ'), e ajustes dos picos referentes à contribuição ferroelétrica utilizando a equação (5) (a); permissividade elétrica relativa imaginária (ϵ''), e ajustes do processo de relaxação utilizando a equação (60), com τ dado pela equação (69) (c); processos de relaxação observados em altas temperaturas, e ajustes segundo a equação (110) (b), componente imaginária sem a contribuição ferroelétrica, e ajustes segundo a equação (110) (d), para a amostra de PFWSPS.

Verifica-se um excelente acordo entre os ajustes obtidos com os dados experimentais, o que mostra uma boa eficácia do protocolo proposto.

Além disso, foi possível determinar a contribuição de cada um dos processos de relaxação, assim como a contribuição σ_{dc} , nos resultados experimentais da permissividade elétrica real e imaginária, além de mostrar a evolução do comportamento de cada processo com o aumento da frequência em função da temperatura. Com relação as amostras de PFWSCV e PFWSPQ o PR-1, que é observado em baixas frequências, quando analisado em função da temperatura este processo está presente em temperaturas mais elevadas e apresenta um pico de menor intensidade em relação ao PR-2, como pode ser visto no resultado da permissividade elétrica real a 1 kHz, mostrado na Figura 47 (a) para a amostra de PFWSCV, e na Figura 48 (a) para amostra de PFWSPQ. Com o aumento da frequência, podemos observar que ocorre um decréscimo na intensidade dos picos de relaxação, além de um deslocamento para temperaturas mais elevadas de ambos os processos, conforme mostra a resposta dielétrica a 100 kHz, apresentada na Figura 47 (b) e 48 (b).

Para a amostra de PFWSPS, o processo PR*, presente em baixas temperaturas, é caracterizado por um decréscimo abrupto em ϵ' de aproximadamente 4 ordens de grandeza com a diminuição da temperatura. Em temperaturas superiores a este processo, ϵ' é praticamente cons-

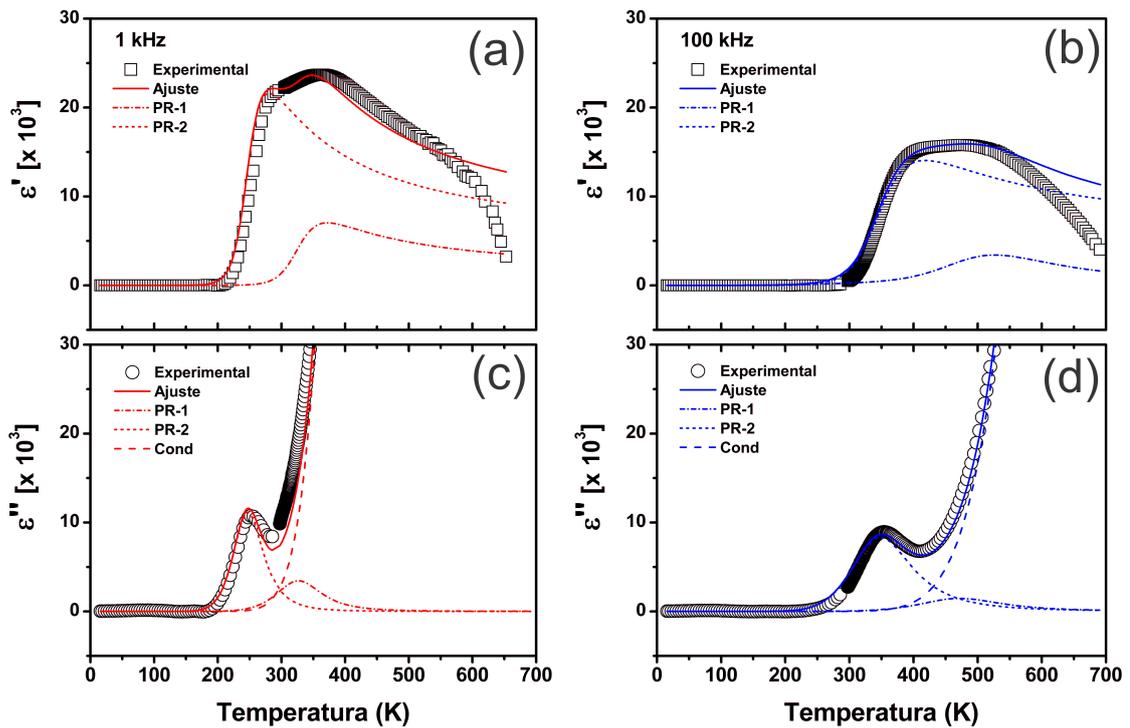


Figura 47: Processos de relaxação observados em altas temperaturas para amostra de PFWSCV, e o ajuste obtido utilizando a equação (110), além das contribuições do PR-1 e PR-2, para frequência de 1 kHz (a); e 100 kHz (b); componentes imaginárias, com o ajuste obtido utilizando a equação (110), e as contribuições do PR-1 e PR-2, além da contribuição da condutividade elétrica DC, para frequência de 1 kHz (c) e 100 kHz (d).

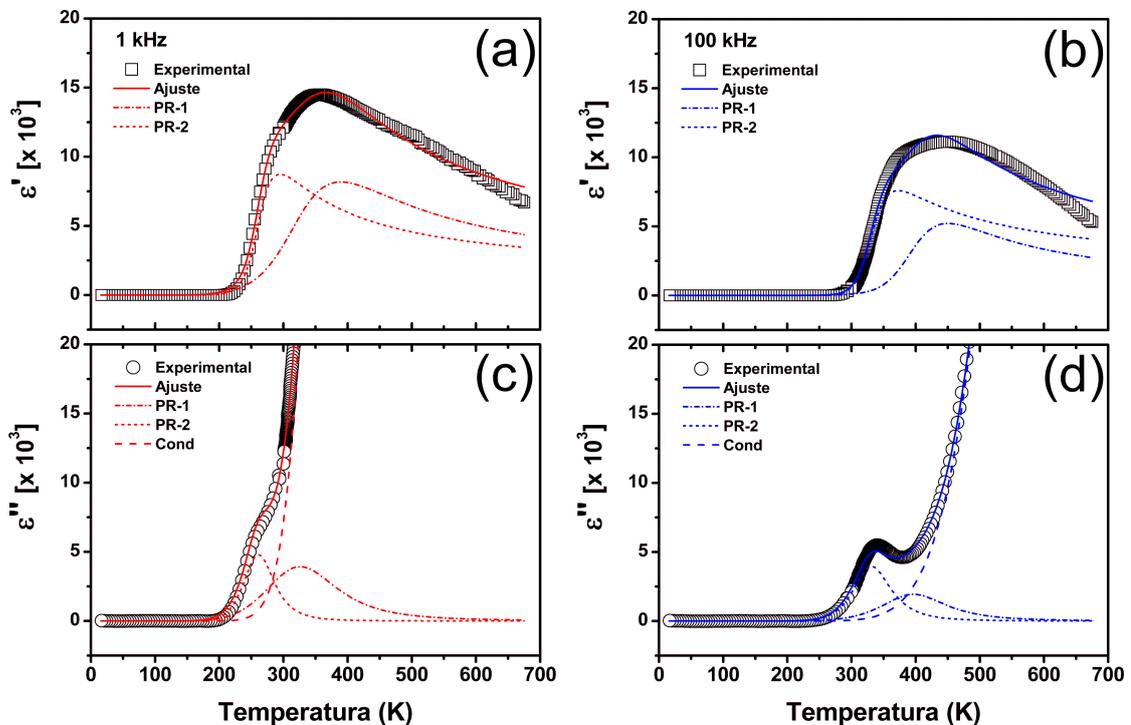


Figura 48: Processos de relaxação observados em altas temperaturas para amostra de PFWSPQ, e o ajuste obtido utilizando a equação (110), além das contribuições do PR-1 e PR-2, para frequência de 1 kHz (a); e 100 kHz (b); componentes imaginárias, com o ajuste obtido utilizando a equação (110), e as contribuições do PR-1 e PR-2, além da contribuição da condutividade elétrica DC, para frequência de 1 kHz (c) e 100 kHz (d).

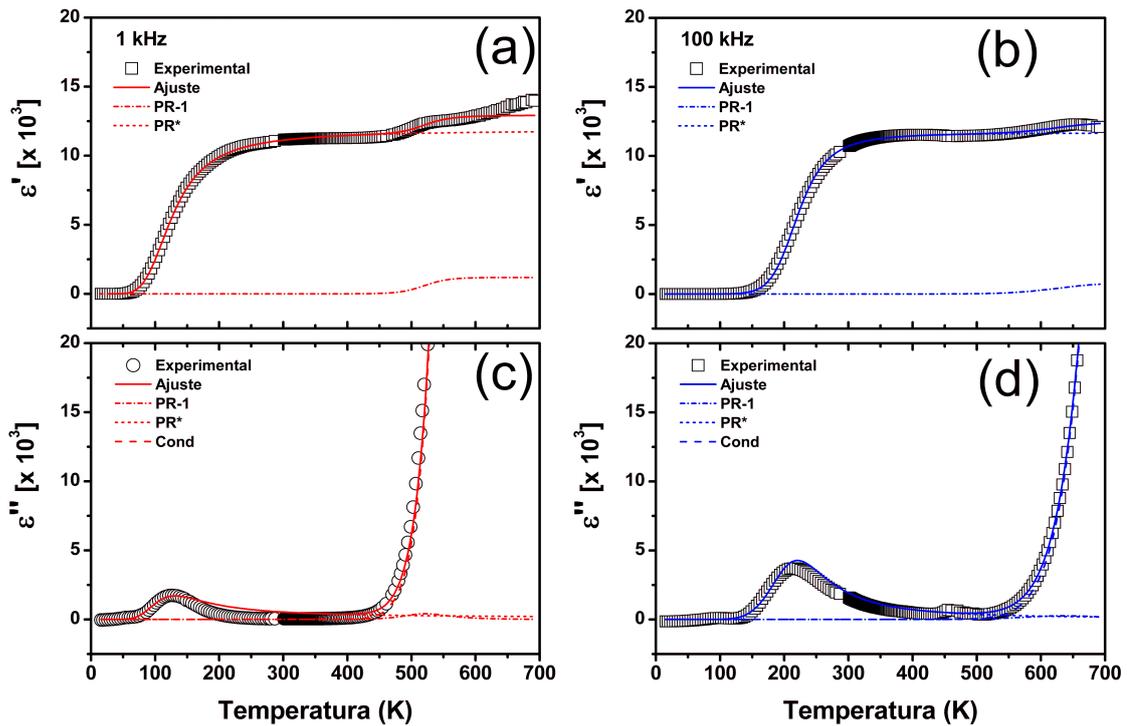


Figura 49: Processos de relaxação observados para amostra de PFWSPS, e o ajuste obtido utilizando a equação (110), além das contribuições do PR-1 e PR*, para frequência de 1 kHz (a); e 100 kHz (b); componentes imaginárias, com o ajuste obtido utilizando a equação (110), e as contribuições do PR-1 e PR*, além da contribuição da condutividade elétrica DC, para frequência de 1 kHz (c) e 100 kHz (d).

tante. O processo PR-1, presente em altas temperaturas, apresenta o mesmo comportamento mas com uma intensidade bem inferior ao apresentado pelo PR*, como pode ser observado em ϵ' , medido em 1 kHz, apresentado na Figura 49 (a). Em ϵ'' , mostrada na Figura 49 (c), o pico do PR* é observado em aproximadamente 126 K, enquanto o pico do PR-1 está presente em aproximadamente 525 K, apresentando baixíssima intensidade, em uma região que a contribuição da condutividade para ϵ'' já é bem significativa. Com o aumento da frequência, o degrau presente em ϵ' referente ao PR*, se desloca para mais altas temperaturas, mas praticamente sem alteração em sua intensidade. Para o PR-1 observa-se o mesmo deslocamento para mais altas temperaturas mas com um decréscimo em sua intensidade, como pode ser observado em ϵ' medido em 100 kHz, apresentado na Figura 49 (b). Enquanto em ϵ'' o pico referente ao PR* se desloca para mais altas temperaturas com um aumento em sua intensidade, este comportamento é característico de um processo termicamente ativado. A contribuição do PR-1 em ϵ'' para 100 kHz é praticamente desprezível, como mostra a Figura 49 (d). Os valores dos parâmetros de ajustes dos processos de relaxação em função da temperatura para as amostras de PFWSCV, PFWSPQ e PFWSPS são apresentados na Tabela 4.

Os parâmetros τ_{0j} e E_{τ_j} são referentes aos tempos de relaxação dos PR-1, PR-2, PR* e, juntamente com a frequência analisada definem a posição dos picos desses processos de rela-

xação ($\omega\tau = 1$). Enquanto os parâmetros $\epsilon_{\Delta j}$ e $E_{\epsilon j}$ definem a intensidade desses processos. Nesse sentido, observa-se que os processos de relaxação se manifestam em temperaturas mais elevadas e com menor intensidade com o aumento da frequência. A contribuição da condutividade elétrica DC na permissividade elétrica imaginária é definida pelos parâmetros σ_0 e E_g , que são os fatores pré-exponenciais da condutividade e a energia de ativação do gap de energia, respectivamente. Verificamos que os valores das energias de ativação encontradas para a condutividade elétrica DC são similares às energias de ativação do PR-1 para todas as amostras de PFW analisadas. Este resultado sugere que os mesmos portadores de cargas são responsáveis por ambos os processos.

Tabela 4: Parâmetros de ajustes dos processos de relaxação dielétrica em função da temperatura para as amostras de PFWSCV, PFWSPQ e PFWSPS. Conforme a equação (110).

Amostra	Freq (kHz)	PR-1					PR-2					σ_0	E_g (eV)
		τ_{01} (s)	$E_{\tau 1}$ (eV)	$\epsilon_{\Delta 1}$	$E_{\epsilon 1}$ (eV)	β_1	τ_{02} (s)	$E_{\tau 2}$ (eV)	$\epsilon_{\Delta 2}$	$E_{\epsilon 2}$ (eV)	β_2		
PFWSCV	1	9,7E-10	0,34	1,2E3	0,06	0,92	2,8E-11	0,33	4,5E3	0,04	0,84	8,2E2	0,39
	100	6,7E-10	0,34	3,0E1	0,24	0,92	2,8E-11	0,33	4,7E3	0,04	0,84	5,9E3	0,47
PFWSPQ	1	2,8E-10	0,39	1,3E3	0,07	0,61	1,6E-11	0,36	1,5E3	0,04	0,85	9,1E2	0,37
	100	8,0E-11	0,34	5,2E2	0,09	0,94	4,2E-12	0,37	1,7E3	0,04	1	1,1E3	0,38
PFWSPS							PR*						
							τ_0^* (s)	E_{τ}^* (eV)	$\Delta\epsilon^*$	β^*			
	1	3,3E-15	1,10	1,0E3	0,01	0,74	1,3E-9	0,13	1,2E4	0,74	1,1E7	1,04	
	100	3,3E-15	1,10	3,7E2	0,05	0,61	1,3E-9	0,13	1,1E4	0,61	1,0E7	1,04	

Com objetivo de validar o protocolo de análise proposto neste trabalho, utilizamos os resultados da permissividade elétrica relativa obtidos por Fraygola (112) para a amostra de PFW dopado com 1% de óxido de manganês (MnO_2). Uma vez que, o manganês é um íon eficaz para modificar as propriedades físicas e elétricas dos materiais ferroelétricos. Como por exemplo, os íons de Mn suprimem significativamente as perdas dielétricas e melhoram consideravelmente as propriedades termistoras das cerâmicas ferroelétricas a base de $BaTiO_3$, o qual é conhecido como coeficiente de temperatura positiva (PTC). Nesse sentido, a dopagem do PFW com Mn modifica suas propriedades físicas e elétricas (45).

Quando comparamos os resultados da permissividade elétrica relativa do PFW-1%MnO₂ com os resultados do PFWSCV, verificamos que as características dos picos de ordenamento ferroelétrico do PFW-1%MnO₂ praticamente não sofrem mudanças em relação ao PFWSCV. Ocorre apenas uma variação em sua temperatura de máximo passando de 178 K para cerca de 165 K. Isso faz com que os picos referentes ao ordenamento ferroelétrico estejam mais afas-

tados em relação aos picos dos processos de relaxação observados em altas temperaturas. O que em princípio facilitaria as análises desses processos de relaxação. Ao analisar o comportamento desses processos de relaxação presentes em altas temperaturas para a amostra de PFW-1%MnO₂, verificamos que esses processos sofrem uma grande mudança em seu comportamento em relação a amostra de PFWSCV, conforme pode ser observado na Figura 50. Apesar de observamos a presença de dois picos referentes aos processos de relaxação, assim como para a amostra de PFWSCV. Estes estão presentes em temperaturas superiores ao apresentado pela amostra de PFWSCV. Sendo o PR-1 observado à partir de 450 K aproximadamente, e o PR-2 à partir de 380 K, notamos ainda que este último é suprimido, ou seja, seus picos são bem menos intensos se comparado a amostra de PFWSCV.

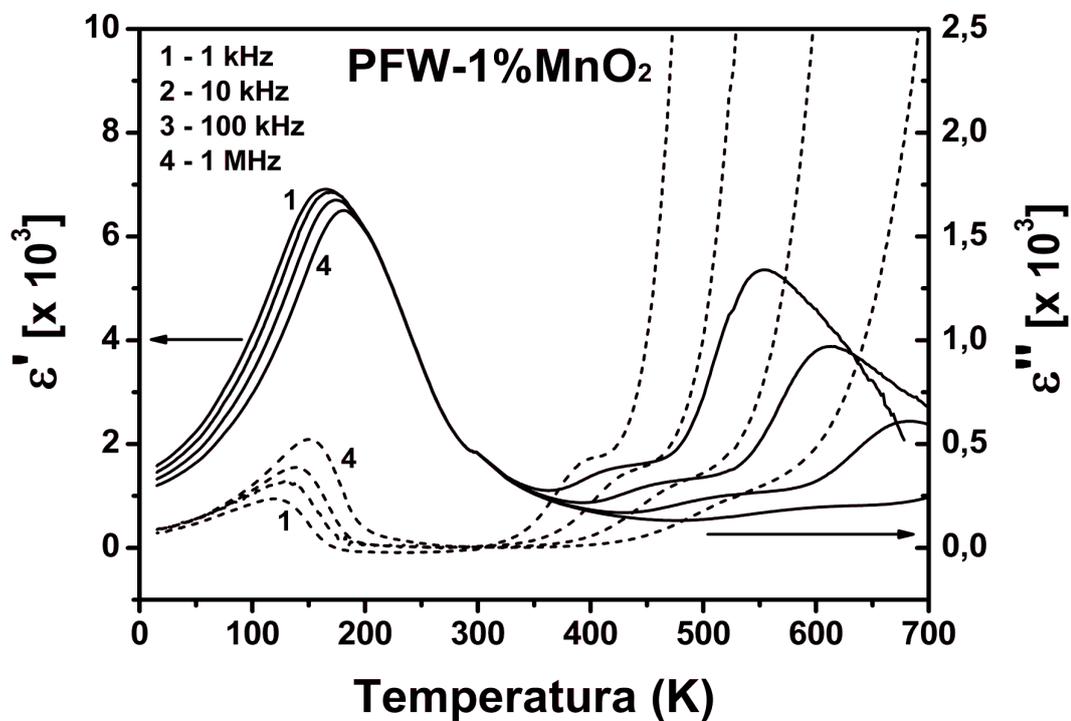


Figura 50: Permissividade elétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura para diferentes frequências para a amostra de PFW-1%MnO₂.

Nesse sentido, aplicando o protocolo de análise, utilizamos o tratamento da permissividade elétrica relativa em função da frequência para diferentes temperaturas, para determinar e separar os processos de relaxação encontrados na amostra de PFW-1%MnO₂, além de encontrar os respectivos tempos de relaxação que governam estes processos, conforme pode ser observado na Figura 51, que mostra o comportamento da permissividade elétrica real e imaginária em função da frequência para a amostra de PFW-1%MnO₂ nas temperaturas de 400 e 500 K.

No intervalo de temperatura de 380 a 450 K verificamos a existência de apenas um processo de relaxação, como mostra o resultado de ϵ' em função da frequência em 400 K, na Figura 51

(a). Este processo por estar presente em temperaturas intermediárias foi relacionado ao PR-2, já em ϵ'' além da contribuição do PR-2, observamos ainda a contribuição da condutividade elétrica DC na região de baixa frequência, mostrado na Figura 51 (c). Com o aumento da temperatura um segundo processo é observado, este por estar presente na região de baixa frequência foi relacionado ao PR-1, conforme pode ser observado na Figura 51 (b), que mostra o resultado de ϵ' em função da frequência em 500 K. Através dos ajustes utilizando a equação (109) é possível observar a contribuição dos dois processos de relaxação, assim como a contribuição da condutividade elétrica DC na componente imaginária da permissividade elétrica a 500 K, (Figura 51 (d)). Os valores dos parâmetros de ajuste dos processos de relaxação em função da frequência para a amostra de PFW-1%MnO₂ são apresentados na Tabela 5.

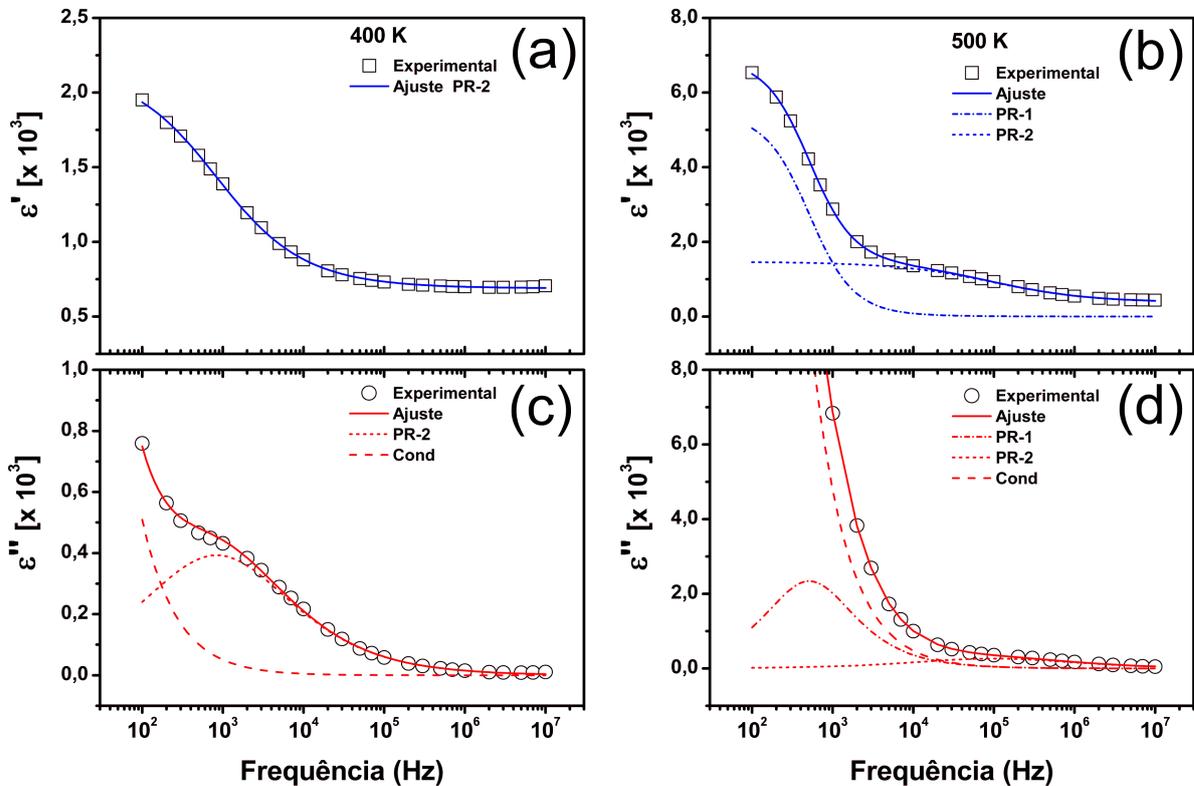


Figura 51: Permissividade elétrica relativa real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para as temperaturas de 400 e 500 K, para a amostra PFW-1%MnO₂.

Podemos observar que os ajustes obtidos a partir da equação (109) estão em excelente acordo com os resultados experimentais, para as amostras de PFW-1%MnO₂. A intensidade dielétrica ou intensidade de relaxação ($\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$) para o PR-1 apresenta maior intensidade em relação ao PR-2, indicando uma maior contribuição desses processos para a resposta dielétrica dessa amostra, pelo menos na região de temperatura onde este processo é observado. O valor de β próximo a 0,9 como apresentado pelo PR-1, indica um processo quase mono-dispersivo como a relaxação de Debye. Enquanto o PR-2 apresenta valores entre 0,57 à 0,62.

O que indica que este processo apresenta um forte desvio em relação ao processo de relaxação de Debye. Os tempos de relaxação para ambos os processos, são apresentados em função do recíproco da temperatura ($1000/T$), na Figura 52. Verifica-se que ambos os processos são termicamente ativados, obedecendo assim a lei de Arrhenius, dada pela equação (69).

Tabela 5: Parâmetros de ajustes dos processos de relaxação dielétrica em função da frequência para a amostra de PFW-1%MnO₂. Conforme a equação (109).

Amostra	T (K)	PR-1			PR-2		
		$\Delta\varepsilon_1$	τ_1 (s)	β_1	$\Delta\varepsilon_2$	τ_2 (s)	β_2
PFW-1%MnO ₂	400	–	–	–	1,48E3	1,89E-4	0,62
	500	5,46E3	3,09E-4	0,90	1,10E3	1,61E-6	0,57

Observa-se um comportamento linear para τ_1 em toda região de temperatura em que este processo foi observado, enquanto τ_2 apresenta um comportamento linear até aproximadamente 500 K, à partir de então observamos uma região de instabilidade, em que os valores de τ_2 apresentam flutuações, fugindo assim de seu comportamento linear.

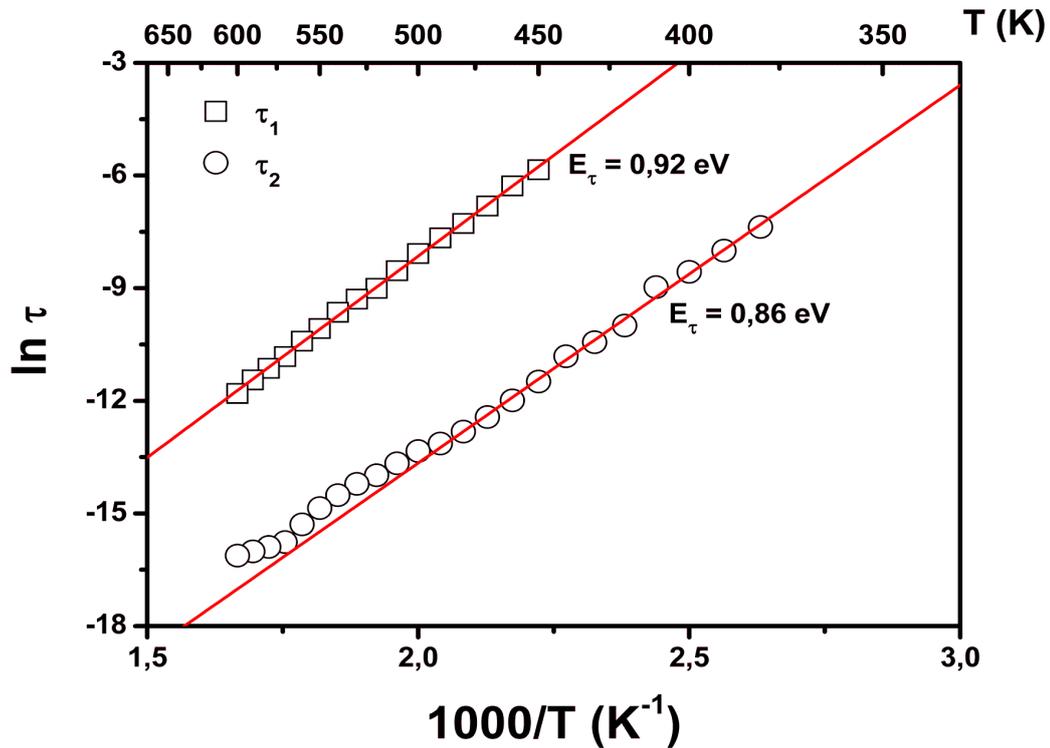


Figura 52: Tempos de relaxação τ_1 e τ_2 em função do recíproco da temperatura ($1000/T$), para a amostra de PFW-1%MnO₂.

Após determinar os processos de relaxação observados na amostra PFW-1%MnO₂, e encontrar os seus respectivos tempos de relaxação, passamos ao passo seguinte do protocolo de análise, que trata da separação da contribuição ferroelétrica no resultado da permissividade

elétrica em função da temperatura. Esse procedimento foi realizado conforme descrito anteriormente. A Figura 53 (a) apresenta ϵ' em função da temperatura, assim como os ajustes segundo a equação (5) dos picos de ordenamento ferroelétrico, enquanto a Figura 53 (c) apresenta ϵ'' em função da temperatura, assim como os ajustes dos picos referentes à contribuição ferroelétrica segundo a equação (60), considerando τ dependente da temperatura conforme a equação (69). Em seguida estas contribuições foram subtraídas dos resultados experimentais ficando apenas os processos de relaxação observados em altas temperaturas.

A partir de então os processos de relaxação presentes em altas temperaturas foram ajustados segundo a equação (110), para isso levamos em consideração o número de processos de relaxação observados na região de temperatura analisada, assim como a contribuição da condutividade elétrica DC na componente imaginária, conforme descrito anteriormente. Novamente verifica-se um excelente acordo entre os ajustes obtidos com os resultados experimentais, conforme pode ser observado na componente real apresentada na Figura 53 (b) e componente imaginária apresentada na Figura 53 (d). Esse resultado mostra que apesar da mudança no comportamento dos processos de relaxação observados em altas temperaturas, o protocolo de análise se manteve eficaz em descrever o comportamento apresentado pela amostra.

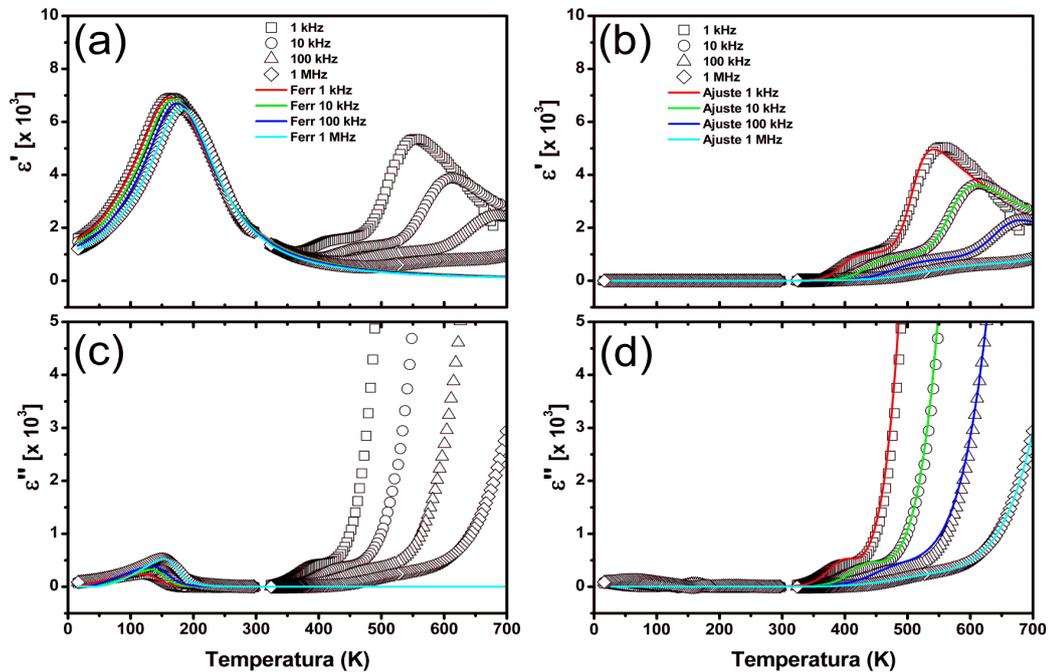


Figura 53: Permissividade elétrica real (ϵ'), e ajustes dos picos referentes à contribuição ferroelétrica utilizando a equação (5) (a); permissividade elétrica relativa imaginária (ϵ''), e ajustes do processo de relaxação utilizando a equação (60), com τ dado pela equação (69) (c); processos de relaxação observados em altas temperaturas, e ajustes segundo a equação (110) (b), componente imaginária sem a contribuição ferroelétrica, e ajustes segundo a equação (110) (d), para a amostra de PFW-1%MnO₂.

Através dos ajustes obtidos, conseguimos determinar a contribuição de cada um dos processos de relaxação, assim como a contribuição da condutividade elétrica DC, nos resultados experimentais da permissividade elétrica real e imaginária, conforme pode ser observado na Figura 54. Verificamos claramente a presença de dois processos de relaxação, com o PR-1 observado em temperaturas maiores, apresentando uma maior intensidade em relação ao PR-2, conforme pode ser visto na componente real da permissividade elétrica medida em 1 kHz, mostrado na Figura 54 (a). Enquanto na componente imaginária apresentada na Figura 54 (c), além dos dois processos de relaxação observamos ainda a contribuição da condutividade elétrica DC. Por outro lado, verificou-se que o PR-1 ocorre em uma região de temperatura onde a condutividade elétrica DC é predominante, este comportamento é similar ao apresentado pela amostra de PFWSCV. Com o aumento da frequência verifica-se que ambos os processos se deslocam para maiores temperaturas apresentando uma diminuição em sua intensidade, principalmente para o PR-1, conforme pode ser observado no resultado da permissividade elétrica real e imaginária em 100 kHz, apresentadas nas Figuras 54 (b) e 54 (d). Os valores dos parâmetros de ajustes dos processos de relaxação em função da temperatura para a amostra de PFW-1%MnO₂ são apresentados na Tabela 6.

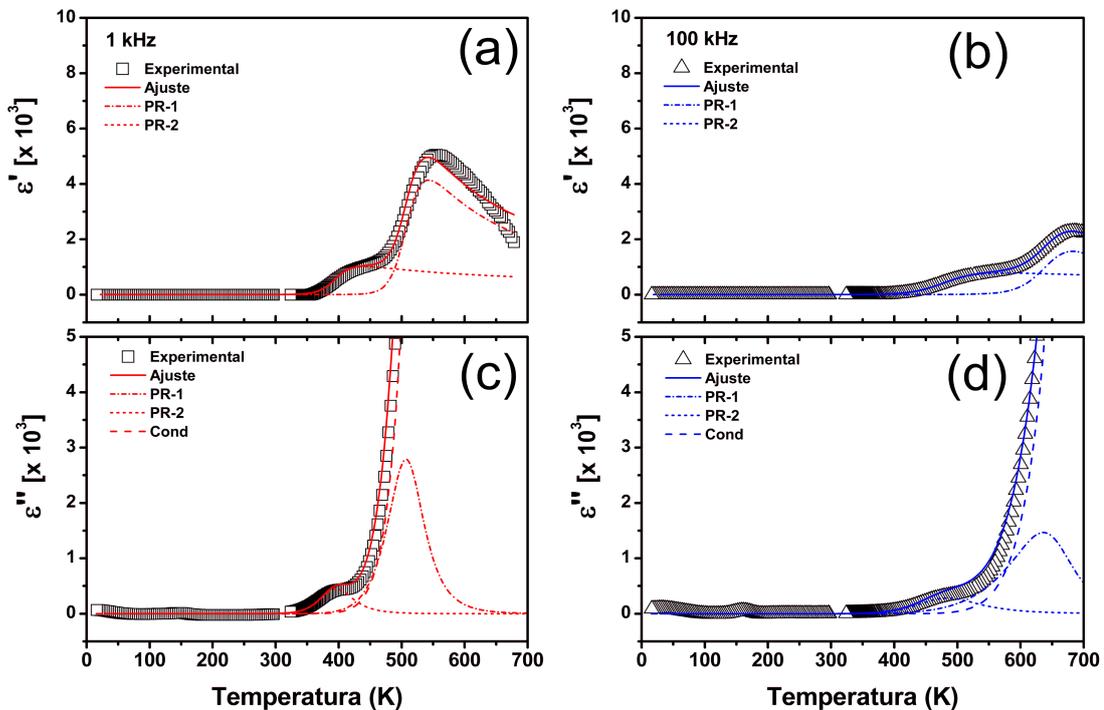


Figura 54: Processos de relaxação observados em altas temperaturas para amostra de PFW-1%MnO₂, e o ajuste obtido utilizando a equação (110), além das contribuições do PR-1 e PR-2, para frequência de 1 kHz (a); e 100 kHz (b); componentes imaginárias, com o ajuste obtido utilizando a equação (110), e as contribuições do PR-1 e PR-2, além da contribuição da condutividade elétrica DC, para frequência de 1 kHz (c) e 100 kHz (d).

Podemos observar que os parâmetros τ_{0j} e E_{τ_j} referentes aos tempos de relaxação dos PR-1 e PR-2 não sofrem alteração com a variação da frequência, o que indica que a posição dos picos dos processos de relaxação para essa amostra é dependente unicamente da frequência analisada. Como comentado anteriormente, os parâmetros $\epsilon_{\Delta j}$ e E_{ϵ_j} definem a intensidade dos processos de relaxação. No entanto, apesar de observarmos que os processos PR-1 e PR-2 se manifestam em temperaturas mais elevadas e com menor intensidade com o aumento da frequência, os valores obtidos para esses parâmetros não mostram um comportamento claro. Assim como observado para as amostras de PFW, os valores das energias de ativação encontradas para a condutividade elétrica DC são similares as energias de ativação do PR-1. O que indica que os mesmos portadores de cargas podem ser responsáveis por ambos os processos.

Tabela 6: Parâmetros de ajustes dos processos de relaxação dielétrica em função da temperatura para a amostra de PFW-1%MnO₂. Conforme a equação (110).

Amostra	Freq (kHz)	PR-1					PR-2					σ_0	E_g (eV)
		τ_{01} (s)	$E_{\tau 1}$ (eV)	$\epsilon_{\Delta 1}$	$E_{\epsilon 1}$ (eV)	β_1	τ_{02} (s)	$E_{\tau 2}$ (eV)	$\epsilon_{\Delta 2}$	$E_{\epsilon 2}$ (eV)	β_2		
PFW-	1	1,3E-13	0,92	126	0,16	0,97	2,1E-15	0,86	246	0,05	0,77	4,5E5	0,91
1%MnO ₂	100	1,3E-13	0,92	1,78	0,41	0,97	2,1E-15	0,86	336	0,04	0,65	9,4E5	0,95

Através do protocolo proposto neste trabalho foi possível determinar e separar os processos de relaxação observados na permissividade elétrica, assim como a contribuição da condutividade elétrica DC na componente imaginária, para as amostras de PFW. Nas amostras de PFWSCV, PFWSPQ e PFWSPS foram observados dois processos de relaxação na faixa de temperatura de 100-700 K. Maglione *et al.* (113) reportaram fenômenos de relaxação dielétrica nessa região de temperatura em um grande número de materiais óxidos com estrutura do tipo perovskita, tais como o BaTiO₃, CaTiO₃ e compostos a base de PbTiO₃. Eles descobriram que esses processos de relaxação estão intimamente relacionados com a presença de vacâncias de oxigênio, que podem ser facilmente geradas pela perda de oxigênio na rede cristalina em baixa pressão parcial de oxigênio ou durante o processo de sinterização em altas temperaturas, de acordo com a equação (74). Em um estudo realizado por Ang *et al.* (114) em amostras de SrTiO₃ dopado com Bi, também foi observado um conjunto de picos relacionados aos processos de relaxação nessa região de temperatura, os quais foram associados às vacâncias de oxigênio e à movimentação de elétrons, eles demonstraram ainda que esses processos de relaxação estão intimamente ligados aos processos de condução.

Nesse sentido, o processo PR-1 para a amostra de PFWSPS, que foi observado em frequências baixas ($< 10^4$ Hz) e em temperaturas (> 350 K), com uma energia de ativação de 1,1 eV,

pode ser atribuído à polarização de cargas espaciais ou polarização interfacial, devido à movimentação das vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, de acordo com a equação (76) (114–116). Com a aplicação de um campo elétrico as vacâncias duplamente ionizadas movem-se em direção às regiões de interface, ou contornos de grão, polarizando essas extremidades com diferentes cargas, e formando assim dipolos responsáveis pela relaxação. Enquanto, o processo PR*, que foi observado em frequências intermediárias ($> 10^4$ Hz) e em quase todo o intervalo de temperatura analisado (100-600 K), apresenta uma energia de ativação de 0,13 eV. Dessa forma, pode ser atribuído à polarização por hopping ou salto, devido aos elétrons gerados pela primeira ionização das vacâncias de oxigênio, conforme a equação (75). Em um material dielétrico, as cargas localizadas (íons e vacâncias, ou elétrons e buracos) podem saltar de um sítio para outro sítio vizinho. Estas cargas podem se mover livremente de um sítio para outro em um curto intervalo de tempo, em seguida, ficam presas em um estado localizado e, passam a maior parte do tempo lá, ou seja, em um primeiro momento essa carga polariza o seu entorno próximo, formando assim pequenos dipolos e com o passar do tempo esses dipolos relaxam (64).

A contribuição da condução por elétrons ou buracos para a polarização de um dielétrico tem sido reportada para muitos sistemas, seja na forma de monocristais ou cerâmicas (114). Nas cerâmicas à base de chumbo, como é o caso do PFW, além das vacâncias de oxigênio, essas amostras podem apresentar vacâncias de chumbo, que também são geradas durante o processo de sinterização, devido à alta volatilização do óxido de chumbo (117, 118). Estas vacâncias de chumbo por sua vez geram buracos, conforme a seguinte equação:



onde V'_{Pb} é a vacância de chumbo simplesmente ionizada, V''_{Pb} é a vacância de chumbo duplamente ionizada, e h^{\bullet} representa o buraco.

Nesse sentido, o processo PR-1 para as amostras de PFWSCV e PFWSPQ, que apresenta energia de ativação entre 0,35 e 0,36 eV, e foi observado em frequências baixas ($< 10^4$ Hz) e em altas temperaturas, também foi atribuído à polarização interfacial. No entanto, devido a movimentação de buracos provenientes dos processos de ionização das vacâncias de chumbo. Isto, pois segundo Zhou *et al.* (45), este processo ocorre em amostras de PFW com uma energia de ativação próxima a 0,4 eV. Este processo ocorre de forma similar ao PR-1 relatado para a amostra de PFWSPS. Enquanto o PR-2, com energia de ativação entre 0,33 e 0,38 eV, presente em frequências intermediárias ($> 10^4$ Hz) e em temperaturas menores, pode ser atribuído à

polarização devido à movimentação de pequenos polarons, formados pelo fato do Fe apresentar diferentes estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} . Nesse caso a redução dos íons de Fe^{3+} para Fe^{2+} cria distorções estruturais locais (119), responsáveis pela formação de dipolos, que são responsáveis pela relaxação. A energia de ativação reportada para esse processo encontra-se ao redor de $E_a \sim 0,33$ eV (120, 121).

Para a amostra de PFW-1%MnO₂, se supõem que os íons de manganês ocupam o sítio B da estrutura perovskita (112). Através do processo de ionização, os íons de manganês geram vacâncias de oxigênio na rede, da seguinte forma:



onde Mn'_B e Mn''_B são íons de manganês simples e duplamente ionizados.

Desta forma o processo PR-1, também observado em frequências baixas ($< 10^4$ Hz), com energia de ativação de 0,92 eV foi relacionado à polarização interfacial, pela movimentação das vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas. Enquanto o processo PR-2 que é observado em frequências intermediárias, e apresenta uma energia de ativação de 0,86 eV, pode ser atribuído ao movimento de dipolos, que surgem pela associação de defeitos ($Mn''_B-V_0^{\bullet\bullet}$). Ang *et al.* demonstraram a formação de dipolos do tipo ($V''_{Sr}-V_0^{\bullet\bullet}$), apresentando energia de ativação entre 0,74 e 0,86 eV.

4.1.5.2 Condutividade elétrica DC

A condutividade elétrica em temperatura ambiente das amostras de PFW obtidas pelas diferentes técnicas de densificação, foram determinadas através das curvas de corrente-tensão (I-V), e são apresentadas na forma de (J-E) onde ($J = I/A$) e ($E = V/d$) na Figura 55. De forma geral as amostras de PFW apresentam um comportamento J-E não linear, que é mais evidente para a amostra de PFWSCV, conforme mostra a Figura 55 (a). A condutividade determinada à partir do ajuste de sua região ôhmica, para a amostra de PFWSCV, é de $\sigma_{dc} = 9,93 \times 10^{-8} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$. O comportamento não linear diminui nas amostras de PFWSPQ e PFWSPS, conforme mostram as Figuras 55 (b) e 55 (c), respectivamente.

Com a determinação da condutividade elétrica das amostras de PFWSPQ e PFWSPS, através dos ajustes em suas regiões ôhmicas. Verificamos que a amostra de PFWSPQ possui uma condutividade maior $\sigma_{dc} = 4,46 \times 10^{-6} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$, enquanto a amostra de PFWSPS possui uma condutividade menor $\sigma_{dc} = 4,86 \times 10^{-10} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ em relação a amostra de PFWSCV,

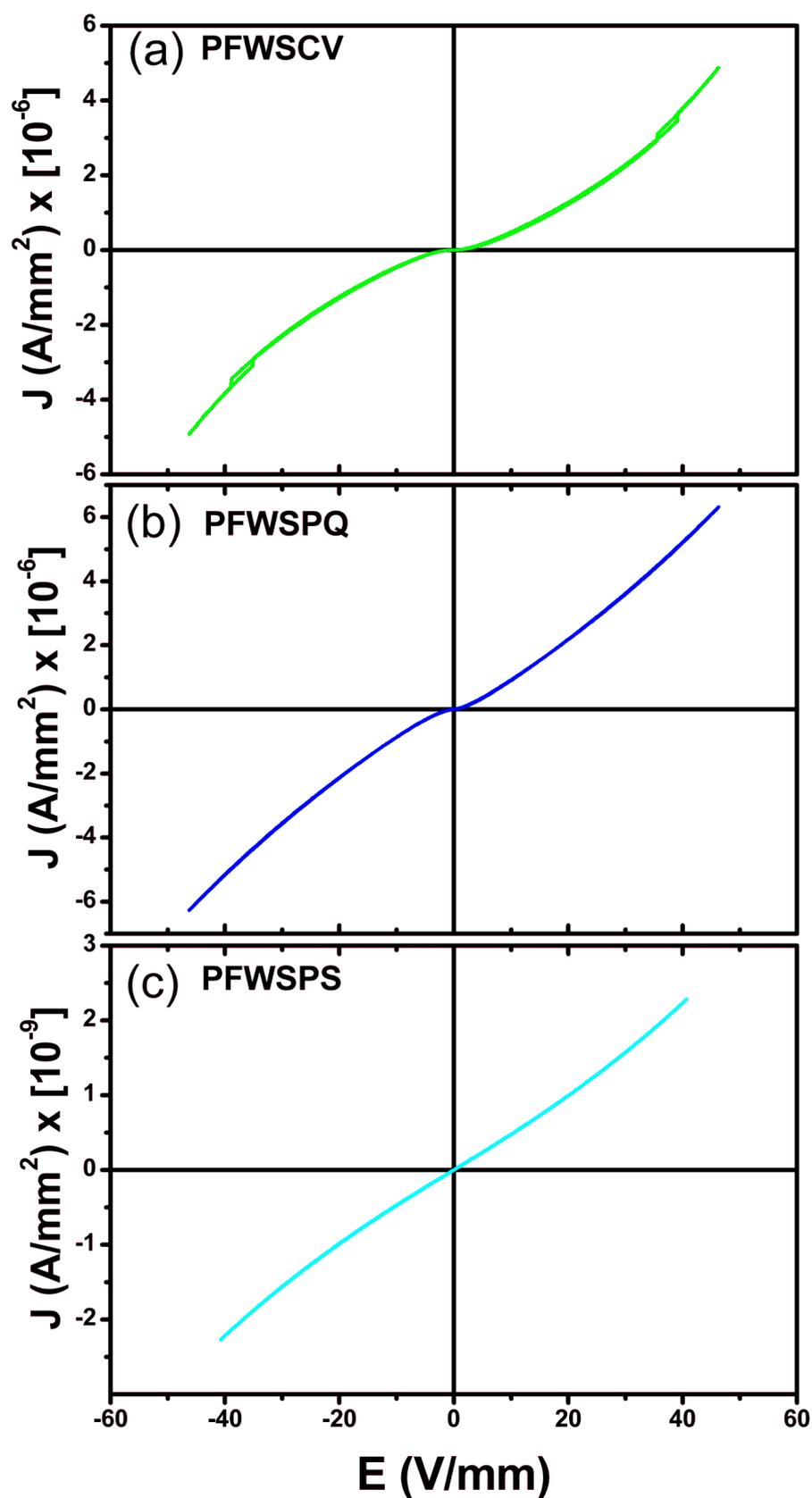


Figura 55: Curvas (J-E) medidas no intervalo de ± 50 V, para a amostra de PFWSCV (a), PFWSPQ (b) e PFWSPS (c).

indicando que esta não linearidade não depende exclusivamente da condutividade da amostra. Esta diferença no valor da condutividade apresentada pelas amostras de PFW, pode ser relacionada ao tipo e à concentração de defeitos encontrados nessas amostras, uma vez que além das vacâncias de oxigênio essas amostras podem ainda apresentar vacâncias de chumbo, conforme mencionado anteriormente. Estas vacâncias por sua vez podem provocar uma condução do tipo p no material pois a sua ocorrência gera buracos, de acordo com as equações (111) e (112). Através de sua ionização, estes ficam praticamente livres para conduzir (117, 118).

Medidas do efeito Hall realizadas por Zhou *et al.* (122) na amostra de PFW comprovam que os principais portadores de carga em cerâmica PFW são buracos. No caso do PFW também se pode esperar a formação de defeitos relacionada com uma alteração no grau de oxidação do Fe. Como resultado de uma redução parcial dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , a criação de buracos é supostamente o que conduz a um aumento da condutividade do tipo p (123). Usando a notação de Kröger-Vink esta reação pode ser escrita como:



Nesse sentido as amostras de PFWSPS por serem sinterizadas em vácuo, ou seja, em uma atmosfera redutora, podem apresentar um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio na amostra durante o processo de sinterização. Segundo o processo de ionização, descritos pelas equações (75) e (76), as vacâncias de oxigênio irão agir como centros doadores de elétrons, provocando uma compensação eletrônica, diminuindo assim a concentração de buracos nessa amostra, e conseqüentemente sua condutividade. Para a amostra de PFWSPQ, que foi sinterizada em uma atmosfera oxidante, a criação de vacâncias de oxigênio é inibida, fazendo com que não ocorra o processo de compensação, sendo assim há maior concentração de buracos para conduzir, justificando sua maior condutividade.

A dependência da condutividade elétrica DC em função da temperatura, para as amostras de PFW obtidas pelas diferentes técnicas de densificação são apresentadas na Figura 56, em função do recíproco da temperatura ($1000/T$). Verificamos que o seu comportamento pode ser dividido em três regiões distintas de temperatura. Em altas temperaturas, ou seja, temperaturas acima de 340 K, verifica-se um comportamento diferente entre essas amostras. A amostra de PFWSCV apresenta uma energia de ativação de 0,40 eV, que está em acordo com o reportado por Zhou *et al.* (45) (0,40–0,42 eV), e também com a energia de ativação encontrada para o PR-1 nessa região de temperatura, indicando que o mesmo mecanismo é responsável por ambos os processos, que foi relacionado por Zhou a condução via hopping por buracos devido às vacâncias de chumbo. Na amostra de PFWSPS observamos uma energia de ativação de 1,01

eV. O valor da energia de ativação de aproximadamente 1,0 eV é frequentemente relacionado às vacâncias de oxigênio (114–116), especificamente devido à condução por vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, o que indica que, após a compensação eletrônica, e de um certo momento em que as vacâncias recebem energia térmica suficiente, estas vacâncias duplamente ionizadas passam a conduzir. Para a amostra de PFWSPQ observamos a formação de um patamar nessa região de temperatura, indicando que houve saturação no processo de condução por buracos, devido as vacâncias de chumbo. Este comportamento pode ser relacionado ao fato de que a inibição de vacâncias de O_2 , devido à pressão positiva de oxigênio utilizada nesse processo, inibe automaticamente a formação de vacâncias de Pb, já que geralmente o Pb^{2+} precisa de um O^{2-} para sair em forma de PbO.

Em temperaturas intermediárias que se estendem de 120 K à 340 K, região esta que é destacada no gráfico, verificamos uma variação significativa nos valores de condutividade, chegando à cerca de oito ordens de grandeza para as amostras de PFWSCV e PFWSPQ. Com valores de energia de ativação de 0,27 eV para o PFWSCV e 0,33 eV para o PFWSPQ, que são valores semelhantes aos encontrados para os processos de relaxação nessa região de temperatura nas amostras de PFW, e indicam que o mesmo mecanismo é responsável pela relaxação e pela condução. Mecanismo este que pode ser relacionado ao processo de transferência de carga via hopping, devido à presença de íons de metais de transição com diferentes estados de oxidação, neste caso os íons de ferro Fe^{2+} e Fe^{3+} . Recentemente, medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês X-ray absorption spectroscopy) na região XANES (do inglês X-Ray Absorption Near Edge Structure) que compreende a região próxima da borda de absorção, entre -50 e 200 eV desta, realizadas por este grupo de pesquisa em parceria com o Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC-USP, confirmaram a presença de íons de Fe com diferentes estados de oxidação para as amostras de PFW, nesta região de temperatura. Esta configuração caracteriza a formação de pequenos polarons, que é corroborada pela energia de ativação encontrada para esse processo em torno de $E_a \sim 0,33$ eV (120, 121). Conforme descrito na seção 2.5.4, a dependência da condutividade com a temperatura, para o hopping de pequenos polarons é a mesma que para hopping de primeiros vizinhos, descrito na seção 2.5.2. No entanto, este processo é suprimido para a amostra de PFWSPS, conforme mostra a Figura 56 (c), fato que pode ser relacionado ao processo de compensação eletrônica ocorrido nesta amostra, conforme descrito anteriormente, indicando que houve uma diminuição na concentração de Fe^{2+} , ou até mesmo sua eliminação nesta amostra.

Em baixas temperaturas, ou seja, temperaturas inferiores a 120 K, σ_{dc} é praticamente independente da temperatura, apresentando energias de ativação bastante baixas, na ordem de (meV) para todas as amostras, o que sugere que nesta região de temperatura a condutividade

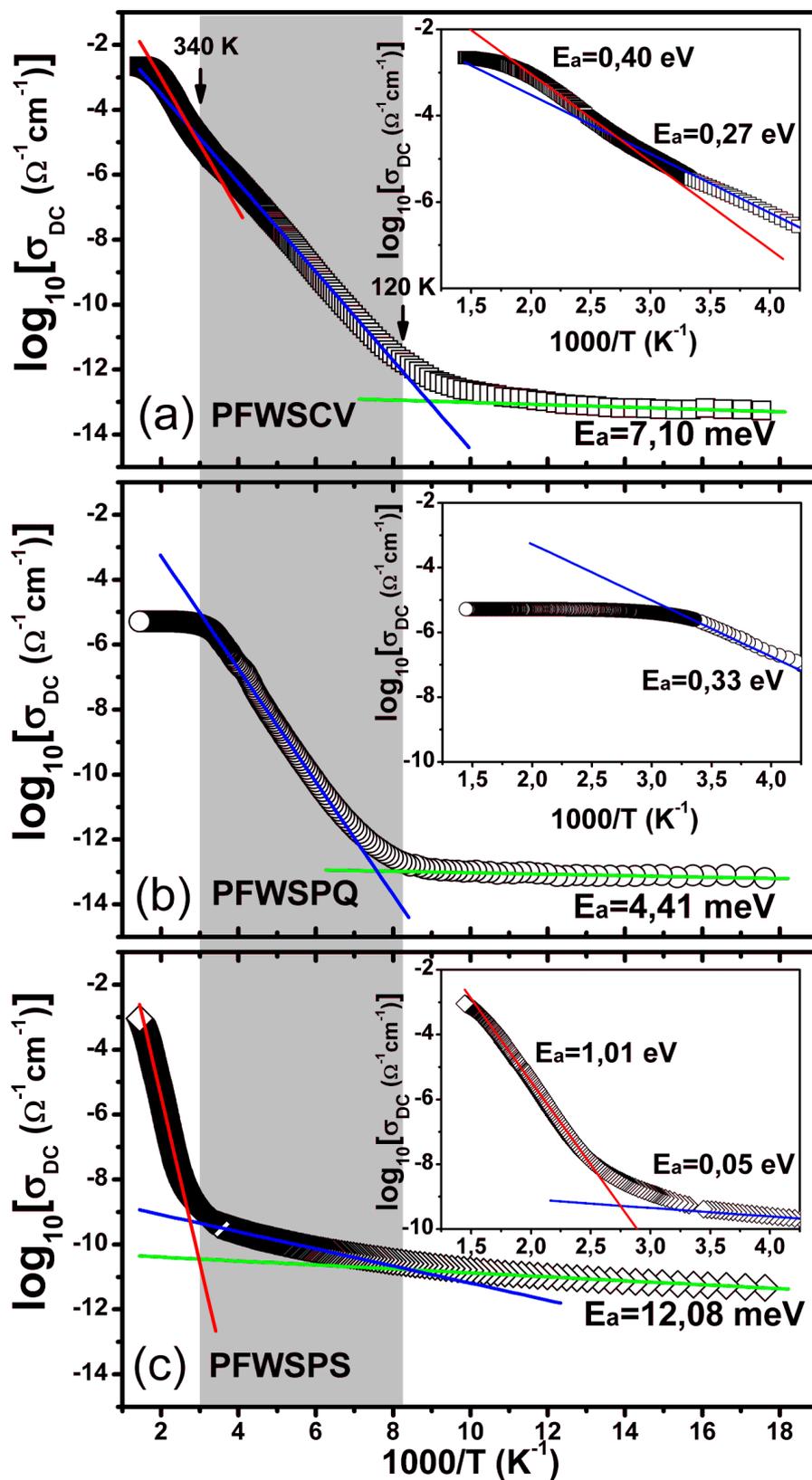


Figura 56: Dependência da condutividade elétrica DC das amostras de PFWSCV (a), PFWSPQ (b) e PFWSPS (c) em função do recíproco ($1000/T$) da temperatura.

elétrica DC é governada pelo mecanismo de hopping de alcance variável, conforme descrito pela lei de Mott (78), apresentada na seção 2.5.3. Sendo assim a condutividade elétrica DC medida em baixa temperatura foi representada na forma de \log_{10} versus $100/T^{1/4}$, mostrada na Figura 57. A linha sólida representa a curva de ajuste dos dados experimentais de acordo com a equação (85), que se trata da lei de Mott, a qual mostra uma boa concordância com os resultados experimentais, reforçando assim que a condutividade elétrica DC das amostras de PFW nessa região de temperatura se dá via hopping de alcance variável. Nesse sentido, levando em consideração as equações (86),(87) e (88) a energia necessária para que ocorra o hopping através deste mecanismo pode ser descrita pela seguinte equação (124):

$$W = 0.25k_B T_0^{1/4} T^{3/4} \quad (116)$$

A dependência de W com a temperatura é apresentada nos inserts da Figura 57 para as amostras de PFW. Verifica-se que W cresce monotonicamente com a temperatura para todas as amostras de PFW. Este comportamento pode ser explicado pela dependência de W com R dada pela equação (88), uma vez que R é dependente da temperatura conforme equação (87). Os valores obtidos para W em 70 e 120 K, assim como os valores encontrados para T_0 através dos ajustes são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de T_0 obtidos através de ajuste, segundo a lei de Mott, equação (85). A energia de hopping W para as temperaturas de 70 e 120 K, obtidas pela equação (116).

Amostra	T_0 (K)	W (meV)	
		70 K	120 K
PFWSCV	2,98E5	12,1	18,3
PFWSPQ	3,42E4	7,1	10,6
PFWSPS	7,69E4	8,7	13,0

4.1.5.3 Condutividade elétrica AC

A parte real da condutividade complexa AC foi determinada através da relação $\sigma' = \omega \epsilon_0 \epsilon''$, onde $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ (F/m) é a permissividade elétrica do vácuo e ϵ'' é a permissividade elétrica imaginária. A dependência de $\sigma'(\omega)$ com a temperatura, medida em várias frequências, para as amostras de PFW são apresentadas na Figura 58, em função do recíproco da temperatura ($1000/T$). Verifica-se que o comportamento da condutividade elétrica AC das amostras de PFW na região de altas temperaturas apresentam uma forte dependência com a temperatura. O que indica que nesta região de temperatura a condução se dá via

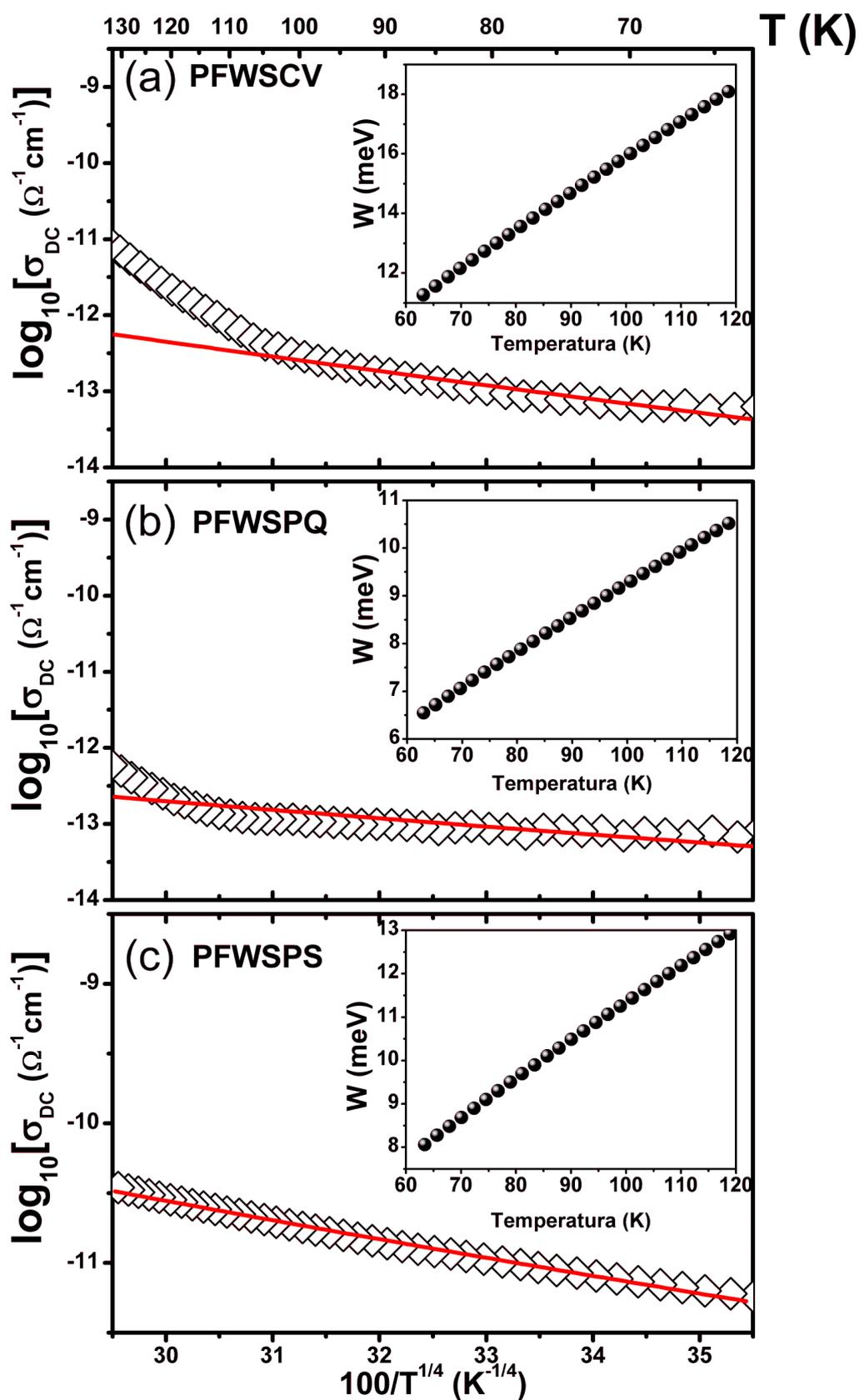


Figura 57: Dependência da condutividade elétrica DC das amostras de PFWSCV (a), PFWSPQ (b) e PFWSPS (c) em função do recíproco ($100/T^{1/4}$) da temperatura.

hopping, conforme descrito na subseção 2.6.2. Para as amostras de PFWSCV, e PFWSPS, mostradas nas Figura 58 (a) e 58 (c), respectivamente, este comportamento tende ao comportamento da condutividade elétrica DC. Para o resultado da amostra de PFWSPQ, mostrado na Figura 58 (b), verificamos que este comportamento também ocorreria, conforme pode ser observado através da linha sólida obtida por meio do ajuste através da equação do tipo Arrhenius, de acordo com a equação (78), caso não ocorre o processo de saturação na condutividade elétrica DC, que foi descrito anteriormente. Nesse sentido, são apresentadas as energias de ativação para o processo de condução nessa região de temperatura, que são as mesmas obtidas para σ_{dc} .

Em temperaturas entre 200 e 500 K verificamos a presença de anomalias no comportamento da condutividade elétrica AC, tanto para amostra de PFWSCV quanto para amostra de PFWSPQ, que são fortemente dependentes com a frequência, conforme pode ser observado nos inserts das Figuras 58 (a) e 58 (b). Estas anomalias são indicadas por setas e, foram associadas ao PR-2, pois são observadas na mesma região de temperatura em que esse processo de relaxação ocorre para ambas as amostras. No entanto, para a amostra de PFWSPS este comportamento não é observado, conforme é apresentado na Figura 58 (c). Enquanto na região de ordenamento ferroelétrico das amostras de PFWSCV e PFWSPQ verifica-se um aumento na condutividade aparecendo como um máximo muito acentuado nas curvas medidas para cada frequência, conforme apresentado nas Figuras 58 (a) e 58 (b). Para a amostra de PFWSPS observa-se um comportamento similar, com maior intensidade e maior dispersão, isto porque os picos referentes à contribuição ferroelétrica para essa amostra está sobreposta ao PR*. Em baixas temperaturas, a condutividade AC é praticamente independente da temperatura, sendo que as amostras de PFWSCV e PFWSPQ abaixo de 100 K, são formados patamares dependentes da frequência, enquanto para a amostra de PFWSPS esse comportamento também ocorre mas a partir de aproximadamente 40 K.

A dependência da condutividade elétrica AC em função da frequência para a amostra de PFWSCV para vários valores de temperaturas é apresentada na Figura 59 (a). Podemos observar que em baixas temperaturas a condutividade mostra uma forte dependência com a frequência. Tal dependência pode ser descrita pela relação (80, 82):

$$\sigma'(\omega) = A\omega^s \quad (117)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade, e o expoente s é um parâmetro característico do mecanismo de condução, que varia de $0 < s \leq 1$. A condutividade medida em 20 K, para a amostra de PFWSCV foi ajustada segundo equação (117), e mostra um bom acordo com os dados experimentais. Para esse ajuste foi obtido o valor do parâmetro $s = 1$. Na região em que isso ocorre é considerado como um regime de perdas constante (125). Em altas tempera-

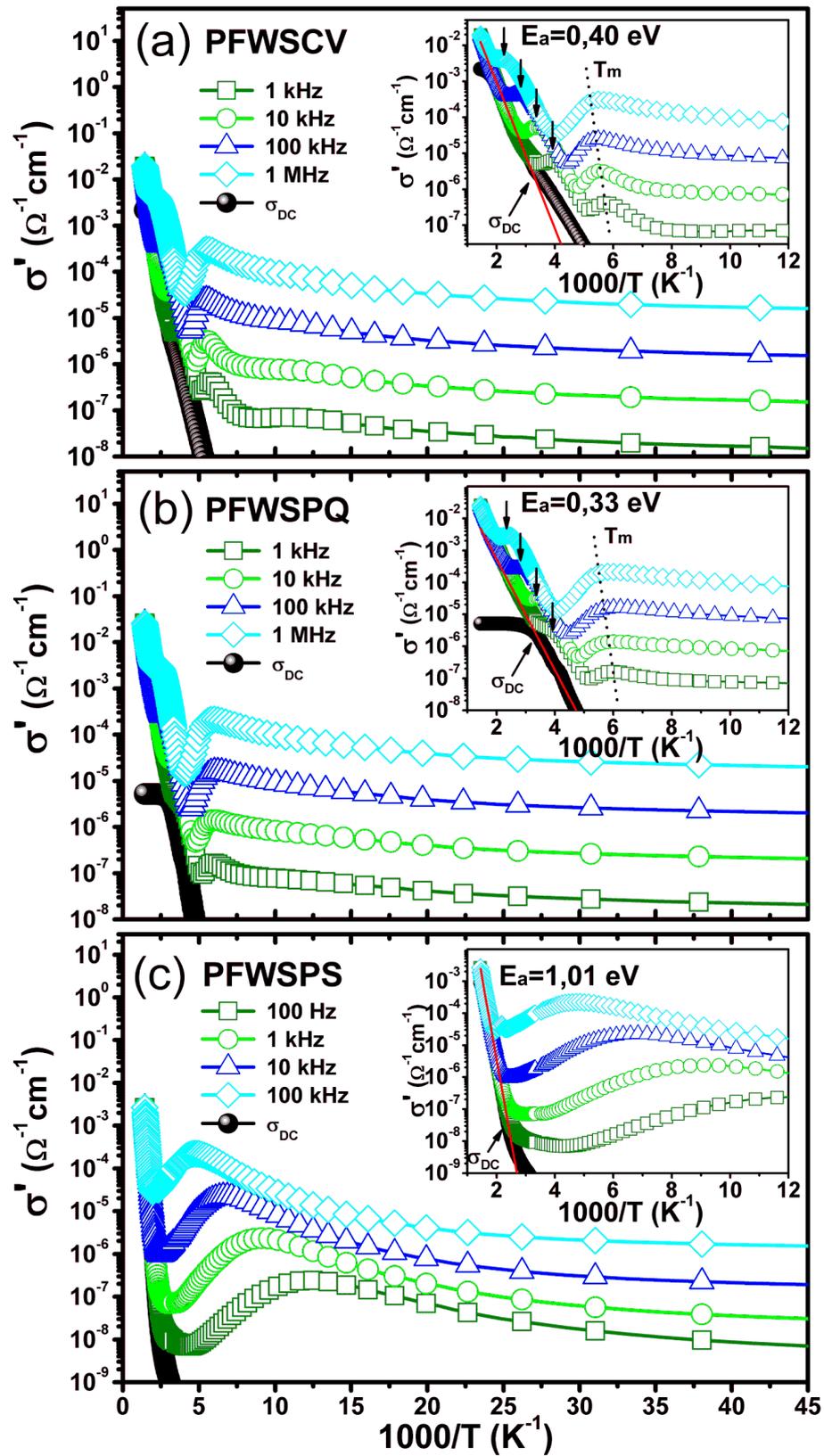


Figura 58: Dependência da condutividade elétrica AC das amostras de PFWSCV (a), PFWSPQ (b) e PFWSPS (c) em função do recíproco ($1000/T$) da temperatura.

turas verificamos a presença de um patamar na região de baixas frequências, de modo que a condutividade é independente da frequência e nesse caso corresponde à σ_{dc} .

Sendo assim, este termo é adicionado a lei de potência, baseando-se no formalismo proposto por Jonscher (84):

$$\sigma'_{tot}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (118)$$

A generalidade do comportamento da lei de potência para muitas classes diferentes de materiais foi apontada por Jonscher, que se referiu a ela como, *universal dynamic response* (UDR), ou seja, resposta dinâmica universal. Nesse sentido, a condutividade em 600 K, para a amostra de PFWSCV foi ajustada segundo equação (118), e mostra um bom acordo com os dados experimentais. Na região intermediária de temperatura, a condutividade aumenta por meio de múltiplos passos, ou seja, na forma de degraus em função da frequência. Devido a este comportamento vários trabalhos (125–128) sugerem a sobreposição da lei de potência, formando uma dupla lei de potência, escrita como segue:

$$\sigma'_{tot}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s + B\omega^n \quad (119)$$

onde B também é uma constante e n varia entre 0 e 2. Desta forma o resultado obtido para a condutividade elétrica AC em 300 K para a amostra de PFWSCV, em que este comportamento é observado pode ser representado através da equação (119), conforme é mostrada na Figura 59 (a).

A dependência da condutividade elétrica AC em função da frequência para as amostras de PFWSPQ e PFWSPS apresentam um comportamento semelhante ao apresentado pela amostra de PFWSCV, conforme pode ser observado nas Figuras 59 (b) e 59 (c). Em baixas temperaturas, a condutividade elétrica AC é fortemente dependente da frequência, e este comportamento é descrito pela equação (115). Em altas temperaturas observa-se a presença de um patamar na região de baixas frequências, que corresponde à condutividade elétrica DC. Este comportamento é descrito pela equação (116). Enquanto, em temperaturas intermediárias podemos observar um comportamento do tipo degrau, com a presença de um patamar na região de baixas frequências e, com o aumento da frequência, ocorre um aumento da condutividade formando um novo patamar em altas frequências. Este comportamento pode ser descrito pela equação (117). Nesse sentido, o comportamento apresentado em cada temperatura analisada pode ser relacionado ao curto intervalo de salto das partículas carregadas através de sítios, separados por barreiras de energia de várias alturas, segundo discutido na subseção 2.6.1.

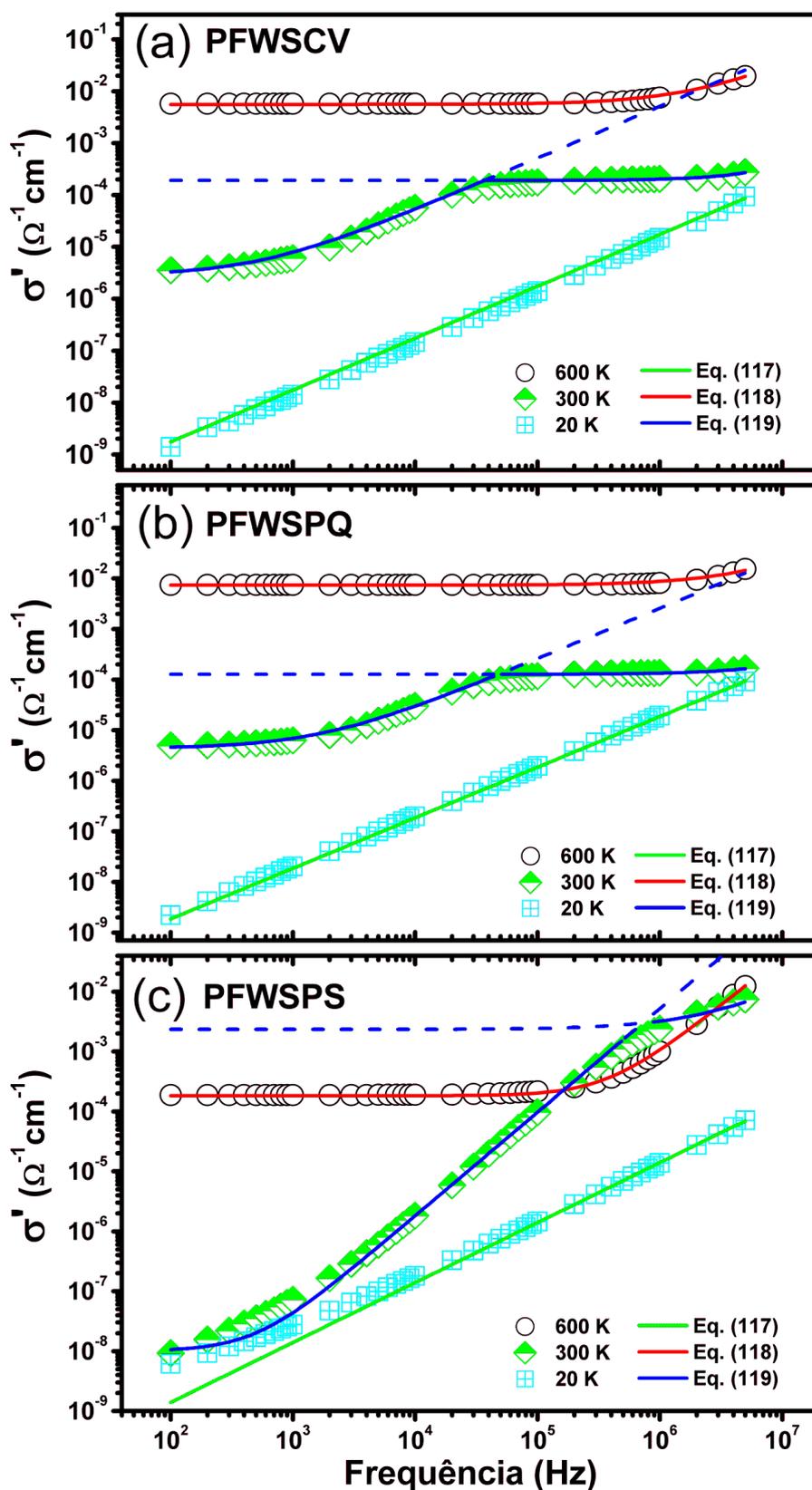


Figura 59: Dependência da condutividade elétrica AC das amostras de PFWSCV (a), PFWSPQ (b) e PFWSPS (c) em função da frequência.

4.2 Niobato de ferro e chumbo $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN)

4.2.1 Síntese do PFN

A obtenção do pó cerâmico de PFN, assim como a obtenção do pó cerâmico de PFW, foi realizada por reação de estado sólido, através do método da columbita (99). Conforme mencionado anteriormente, este método também é conhecido como método do sítio B, ou ainda método de dois estágios. Este método tem sido bem sucedido na preparação de compostos com estrutura do tipo perovskita, tais como, o PMN (99), o PFW (12), e o próprio PFN (100), sem a presença de fase secundária. Para isso utilizou-se óxidos precursores com pureza analítica, os quais foram submetidos a um tratamento térmico para garantir uma fase única, além de eliminar resíduos orgânicos prejudiciais na formação do produto final, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8: Características dos óxidos precursores utilizados para a síntese do pó cerâmico de PFN.

Óxidos	Fabricantes	Pureza (%)	Tratamento térmico
PbO	Aldrich	99,3	650°C/3h
Fe ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,5	650°C/30min
Nb ₂ O ₅	Aldrich	99,9	650°C/3h

1º Estágio:

O primeiro estágio realizado para a obtenção do PFN trata-se da preparação do niobato de ferro ($FeNbO_4$) à partir do óxido de ferro (Fe_2O_3) e o óxido de nióbio (Nb_2O_5), de acordo com a seguinte reação:



As massas dos Fe_2O_3 e Nb_2O_5 utilizadas na síntese do niobato de ferro foram determinados através de cálculo estequiométrico e pesadas em uma balança analítica. Em seguida esses precursores foram misturados em um moinho de bolas com frequência de 200 rpm, durante 4 h. A mistura ocorreu em meio aquoso (água destilada) dentro de um frasco de polietileno juntamente com bolas de zirconia. Depois de completa a mistura, a solução foi colocada em um recipiente, e levada a uma estufa para secagem, a uma temperatura de 80 °C. Após seca a solução, esta foi macerada em um almofariz de ágata, e o pó resultante foi peneirado em uma peneira de 60 mesh. Posteriormente, o pó foi calcinado a uma temperatura de 1075 °C durante 12 h, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min pois, conforme relatado por Raymond *et al.* (129), são necessários três ciclos, com um tempo de permanência de 4 h de tratamento térmico para chegar a uma reação completa dos reagentes. Após a calcinação, o $FeNbO_4$ foi moído

por 5 h nas mesmas condições da mistura. Passando pelo processo de secagem e maceração e depois moído novamente por mais 5 h. O produto final dessa reação foi o niobato de ferro $FeNbO_4$, confirmado pelo seu perfil de raios X, apresentado na Figura 60, e correspondente à fase monoclinica, conforme a ficha padrão JCPDS N° 71-1849.

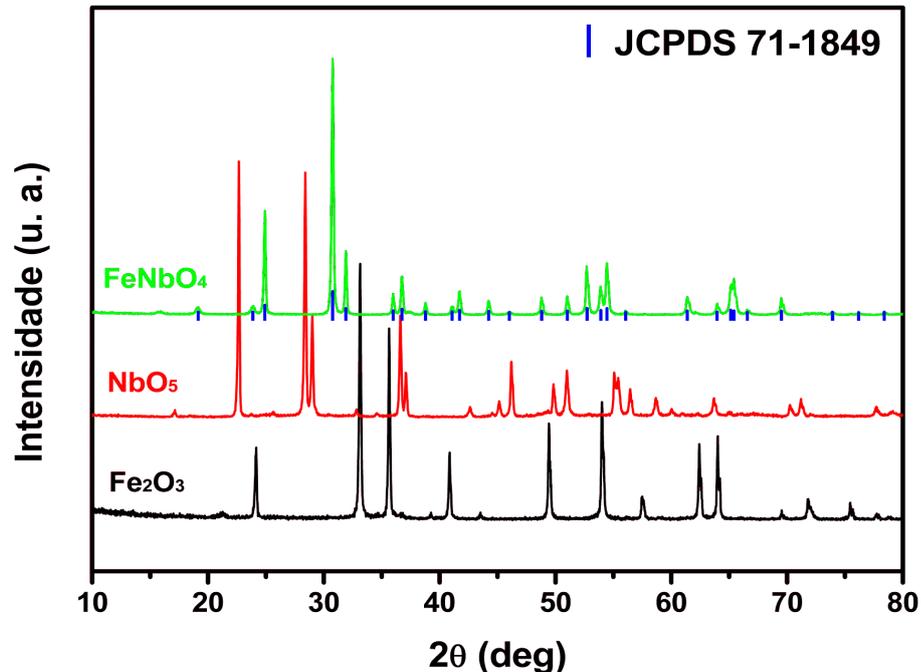


Figura 60: Perfis de difração de raios X do niobato de ferro ($FeNbO_4$) e seus precursores, o óxido de ferro (Fe_2O_3) e o óxido de nióbio (Nb_2O_5) à temperatura ambiente.

2º Estágio:

No segundo estágio, acrescenta-se o óxido de chumbo (PbO) ao niobato de ferro ($FeNbO_4$) obtido no primeiro estágio, formando assim o PFN, conforme a seguinte equação:



O procedimento para esta reação é o mesmo apresentado no 1º estágio, com modificação apenas na temperatura e tempo de calcinação. Esta foi realizada a uma temperatura de 800 °C durante 3 h, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min. Esta condição foi utilizada por ser a menor relação entre a temperatura e o tempo para a formação da fase esperada, conforme reportado por Ananta e Thomas (130).

O produto final dessa reação foi o PFN conforme identificado pelo seu perfil de raios X, através da ficha padrão JCPDS N° 32-522, mas com a presença de ~ 4,3% de fase piroclore calculada através da equação (96) e identificada como sendo ($Pb_3Nb_4O_{13}$), conforme mostrado

na Figura 61. Este resultado mostra que apesar da utilização das condições reportadas por Ananta e Thomas (130), para a formação da fase esperada sem a presença de fases secundárias, foi identificada a presença de uma pequena porcentagem dessa fase indesejada. Esta fase pode ser relacionada a instabilidade da estrutura perovskita apresentada por essa amostra, conforme discutido na seção 2.1.

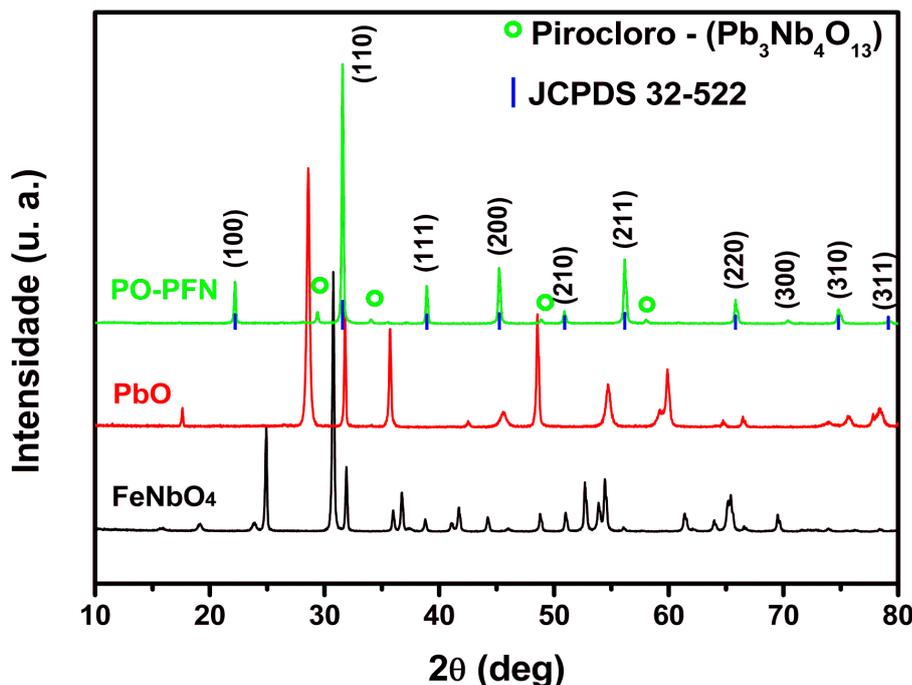


Figura 61: Perfis de difração de raios X do niobato de ferro e chumbo $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ e seus precursores, o niobato de ferro ($FeNbO_4$) e o óxido de chumbo (PbO) à temperatura ambiente. O símbolo (o) marca os picos de difração referentes à fase secundária.

4.2.2 Sinterização do PFN

O comportamento do processo de densificação da amostra de PFN é ilustrado na Figura 62 por meio das curvas de retração linear (dL/L_0) e da taxa de retração linear [$d(dL/L_0)/dT$] em função da temperatura. Verifica-se que a densificação do PFN começa aproximadamente em 850 °C e atinge sua máxima densificação próximo a 1050 °C, com uma retração total de aproximadamente 12%, valor idêntico ao encontrado para o PFW. Com base nesse resultado, foi realizado um estudo sistemático do processo de sinterização tanto pelo método convencional quanto pelo método de prensagem uniaxial a quente das amostras de PFN. No entanto, assim como o PFW, apresentaremos neste trabalho apenas as condições que obtivemos melhores propriedades elétricas e dielétricas. As condições de sinterização das cerâmicas de PFN por spark-plasma também foram baseadas no trabalho de Nascimento (103).

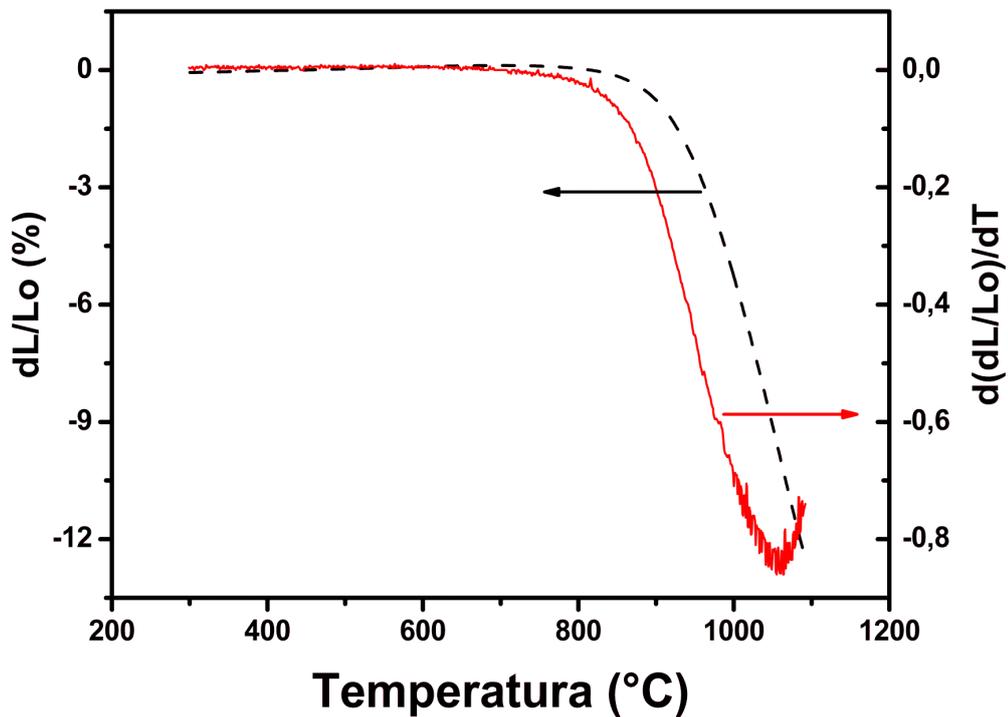


Figura 62: Retração linear (dL/L_0) e taxa de retração linear [$d(dL/L_0)/dT$] em função da temperatura para a amostra de PFN.

Para a densificação por sinterização convencional e sinterização por prensagem uniaxial a quente nas amostras de PFN, adotou-se o mesmo procedimento utilizado para as amostras de PFW.

A sinterização convencional foi realizada à temperatura de 1000 °C durante 5 h, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min. Esta temperatura é próxima da temperatura de máxima taxa de retração do sistema, onde ocorre o estágio intermediário de sinterização (104).

A sinterização por prensagem uniaxial a quente foi realizada em atmosfera de oxigênio à temperatura de 950 °C durante 30 min, com taxa de aquecimento de 5 °C/min até 800 °C. A partir desta temperatura foi utilizada uma taxa de 3 °C/min até 950 °C. No resfriamento, foi utilizada uma taxa de 3 °C/min até 800 °C e a partir desta temperatura uma taxa de 5 °C/min. Neste processo foi aplicada uma pressão uniaxial de 10 MPa.

A sinterização por spark plasma, foi realizada à temperatura de 900 °C durante 5 min, com taxa de aquecimento de 150 °C/min e de resfriamento de 110 °C/min, e uma pressão uniaxial aplicada de 50 MPa, o que permite uma sinterização rápida, conforme pode ser observado na representação esquemática dos processos de sinterização ilustrados na Figura 63, e a obtenção de um material com alta densidade e um baixo crescimento de grãos (105).

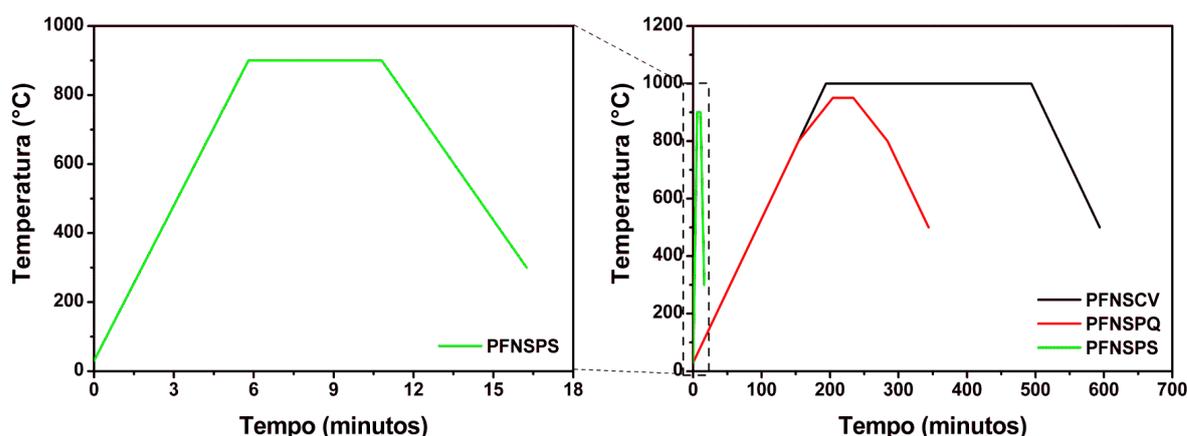


Figura 63: Representação esquemática dos processos de densificação das amostras de PFN, através dos métodos de sinterização convencional (PFNSCV), prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ) e sinterização por spark plasma (PFNSPS).

4.2.3 Caracterização estrutural

A Figura 64 mostra os perfis de difração de raios X do pó cerâmico de PFN (PÓ-PFN), preparado por reação de estado sólido, através do método de dois estágios, conforme descrito na seção 4.2.1, e das amostras de PFN, densificadas pelo método de sinterização convencional (PFNSCV), sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ) e sinterização por spark-plasma (PFNSPS). A indexação dos picos da fase perovskita do PFN, com simetria cúbica, obtidas majoritariamente para as três amostras, foi realizada com base na ficha padrão do PFN do arquivo JCPDS N° 32-522. O resultado obtido está de acordo com os trabalhos de Ananta e Thomas (100, 130, 131), Bochenek *et al.* (132, 133) e Raymond *et al.* (17).

Assim como observado no PÓ-PFN, os picos de baixa intensidade, presentes nas amostras PFNSCV e PFNSPQ são referentes a uma fase secundária, com estrutura do tipo pirocloro, de fórmula química $Pb_3Nb_4O_{13}$, e são indicados por um símbolo (\circ), na Figura 64. A porcentagem desta fase foi calculada segundo a equação (96), e é apresenta na Tabela 9. No entanto, podemos notar que a amostra PFNSPS não apresenta indícios desta fase secundária, pelo menos ao nível de detecção do equipamento.

4.2.4 Caracterização microestrutural

A Figura 65 mostra as micrografias do PÓ-PFN, e também as micrografias de fratura das cerâmicas de PFNSCV, PFNSPQ, e PFNSPS. É possível observar que o PÓ-PFN apresenta partículas com formas irregulares e cerca de $0,8 \mu m$ de diâmetro. Observa-se também a presença de aglomerados que podem ser relacionados à alta energia superficial das partículas, conforme des-

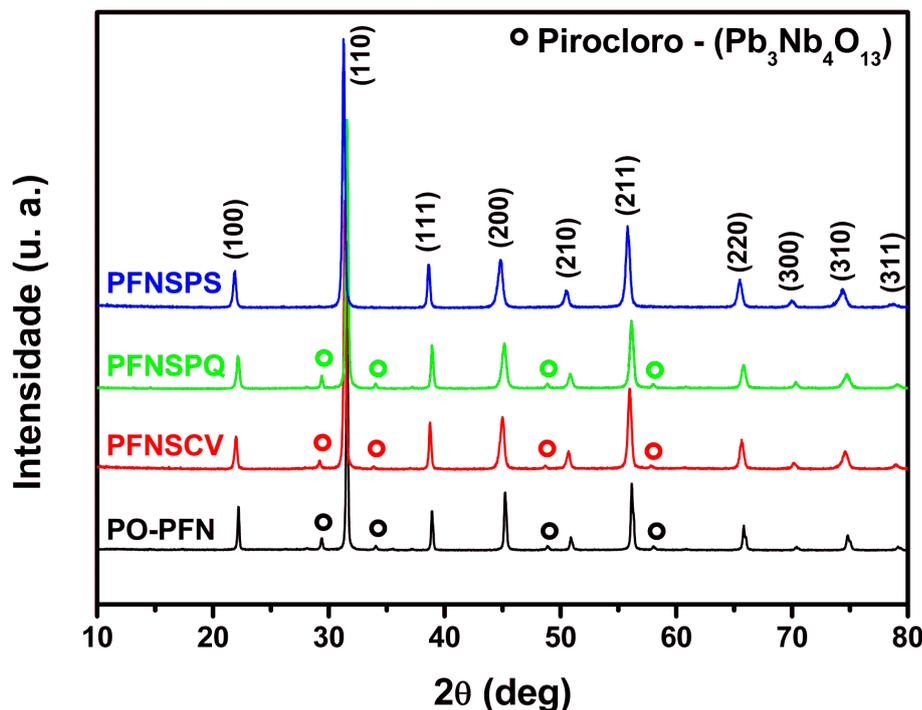


Figura 64: Perfis de difração de raios X, à temperatura ambiente do pó cerâmico de PFN (PO-PFN), e das cerâmicas multiferróicas de PFN, densificadas por sinterização convencional (PFNSCV), sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ), e sinterização por spark plasma (PFNSPS). O símbolo (o) marca os picos de difração referentes a fase secundária.

crito por German (104). Partículas com características similares foram observadas por Ananta e Thomas (130) e Bochenek e Zachariasz (132) utilizando o mesmo método para obtenção do PÓ-PFN, o que indica que esta forma irregular das partículas é uma característica do método de obtenção.

Nas micrografias de fratura, é possível observar que todas as amostras obtidas pelas diferentes formas de densificação estão praticamente livres de poros, e assim como nas amostras de PFW, é possível observar a existência de dois tipos distintos de fraturas, a intergranular e a transgranular. Na cerâmica de PFNSCV, verifica-se uma predominância da fratura do tipo intergranular, enquanto nas amostras de PFNSPQ e PFNSPS observa-se uma predominância da fratura do tipo transgranular. Conforme mencionado anteriormente, pelo tipo de fratura é possível verificar a presença de fase secundária no contorno de grão, e esta pode ser responsável pela maior fragilidade desses contornos, justificando assim a presença de fraturas intergranular, principalmente na amostra de PFNSCV.

A Figura 66 apresenta as micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras de PFNSCV, PFNSPQ, e PFNSPS. Todas as micrografias de superfície apresentaram microestruturas uniformes, o que possibilitou obter as distribuições do diâmetro médio dos

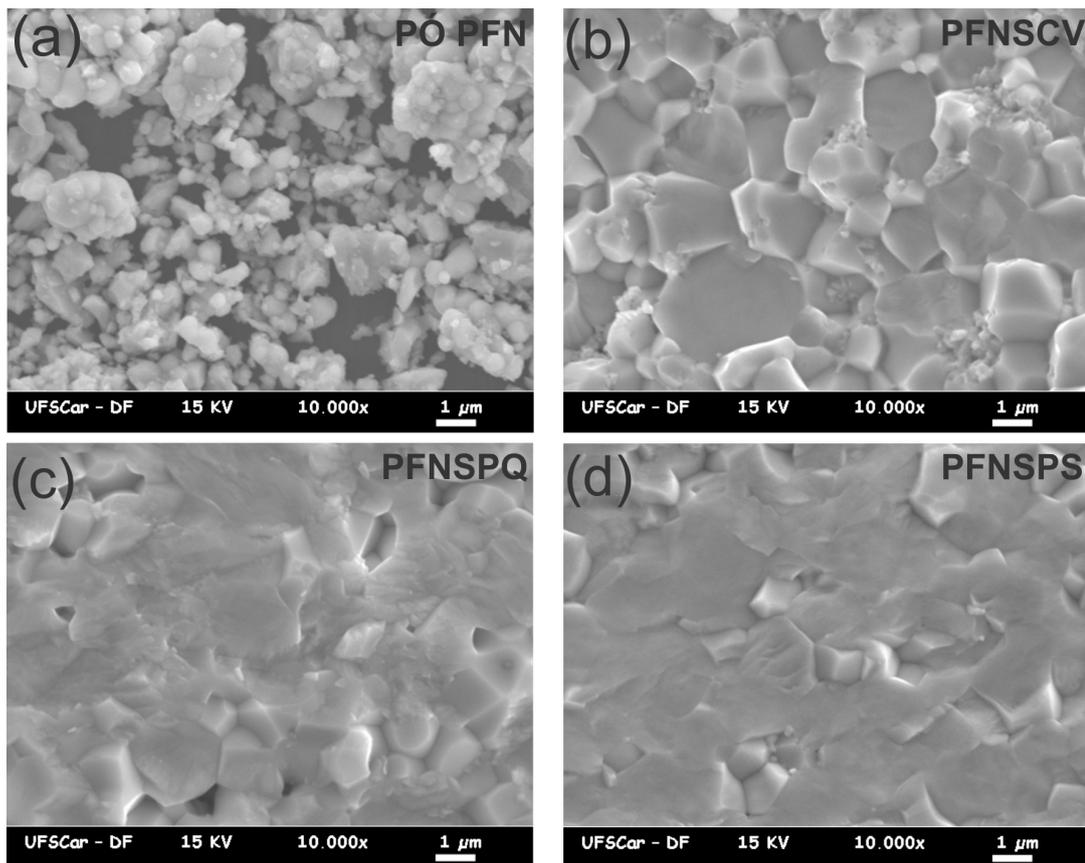


Figura 65: Micrografias (a) do pó de PFN obtido por reação de estado sólido através do método de dois estágio (PÓ-PFN); da superfície de fratura das amostras de PFN obtidas por: (b) sinterização convencional (PFNSCV); (c) sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ) e (d) sinterização por spark plasma (PFNSPS).

grãos, apresentadas na Figura 66. Estas foram ajustadas segundo uma função do tipo log-normal conforme a equação (97), e através da equação (98) obtivemos o tamanho médio de grãos para as diferentes técnicas de sinterização utilizadas neste trabalho, os quais são apresentados na Tabela 9, assim como a densidade relativa obtida pela equação (99), para cada amostra. A densidade teórica do PFN considerada nesse trabalho é de $8,39 \text{ g/cm}^3$, valor obtido por Nascimento (103) através do método de refinamento por mínimos quadrados.

Tabela 9: Características microestruturais das amostras de PFN obtidas por sinterização convencional (PFNSCV); sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ) e sinterização por spark plasma (PFNSPS).

Amostra	Fase secundária (%)	Tamanho médio dos grãos (μm)	Densidade relativa (%)
PFNSCV	3,2	2,94	96,0
PFNSPQ	4,6	2,28	95,0
PFNSPS	–	1,88	99,0

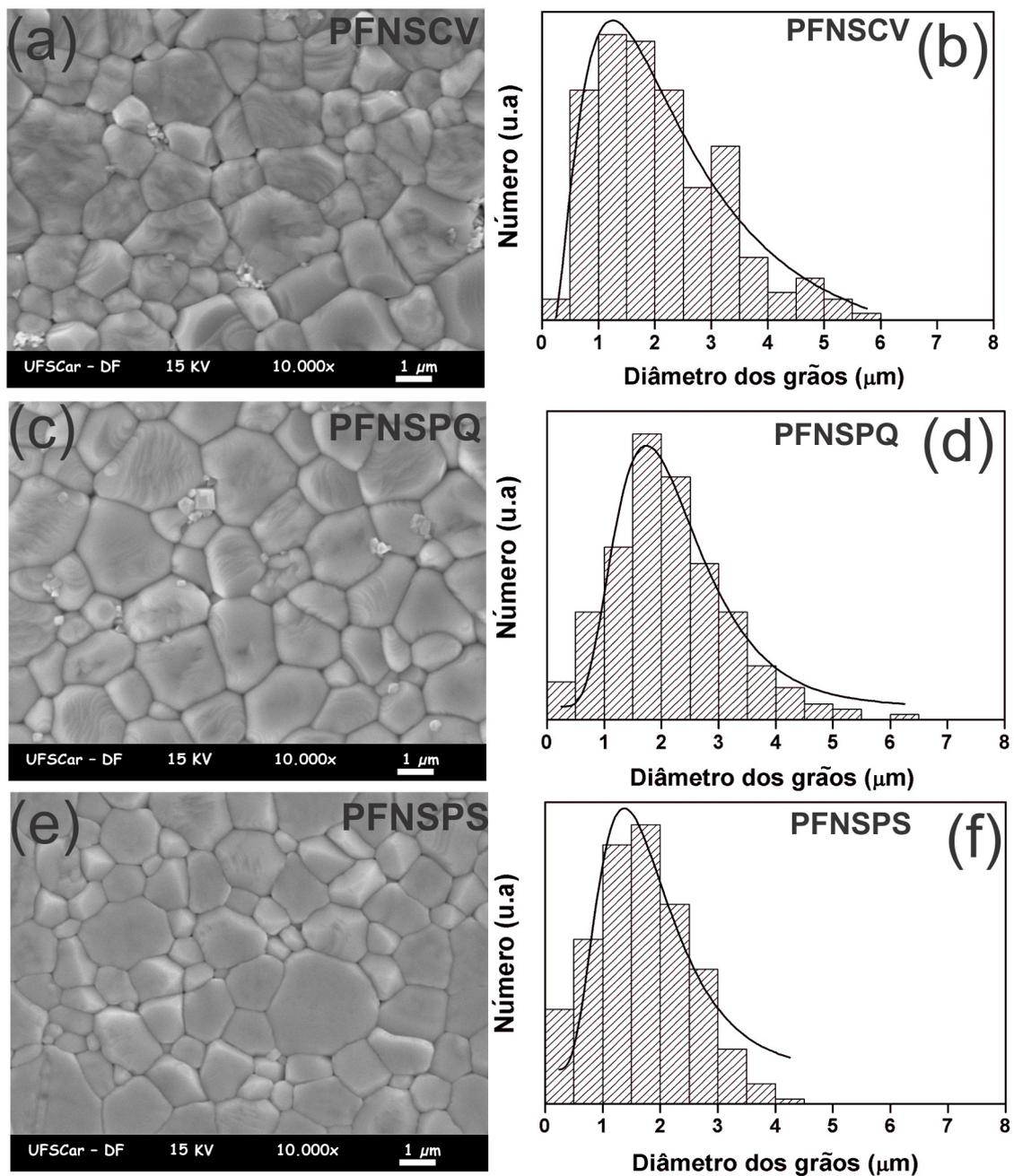


Figura 66: Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras de PFN obtidas por: (a) sinterização convencional (PFNSCV); (c) sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ) e (e) sinterização por spark plasma (PFNSPS) e suas respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão (b), (d) e (f), ajustadas segundo a equação (97).

4.2.5 Caracterização elétrica

4.2.5.1 Caracterização dielétrica

Assim como para as amostras de PFW a caracterização dielétrica das cerâmicas de PFN, foram realizadas através da análise das curvas da permissividade elétrica relativa real (ϵ') e imaginária (ϵ''), em função da temperatura, para diferentes valores de frequências. A Figura

67 apresenta a dependência de ϵ' e ϵ'' em função da temperatura em várias frequências para as amostras de PFNSCV, PFNSPQ e PFNSPS. Todas as amostras de PFN analisadas apresentam um conjunto de picos nas componentes real e imaginária relacionados à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica com T_m igual à 378 K. Este resultado está em boa concordância com o valor médio relatado por muitos autores (16, 17, 131, 134, 135). Como discutido anteriormente, o PFN apesar de possuir uma transição de fase difusa não é relaxor. Logo os picos relacionados a essa transição não se deslocam para mais altas temperaturas com o aumento da frequência, como pode ser observado na resposta dielétrica das amostras de PFN, mostradas na Figura 67. No entanto, verificamos que os picos da transição de fase das amostras de PFNSCV e PFNSPS apresentam uma dispersão com a frequência. Conforme pode ser observado nas Figuras 67 (a) e 67 (c). Esse comportamento é frequentemente relacionado a alta condutividade da amostra, pois em baixas frequências a condutividade eletrônica também contribui para os valores de capacitância causando um aumento da constante dielétrica (136).

Para a amostra de PFNSPQ (Figura 67 (b)) este comportamento não é observado, verifica-se sim uma sobreposição dos picos referentes a transição de fase ferroelétrica. Pode-se observar ainda, a presença de um pico na permissividade elétrica real acima de T_m , que é mais evidente nas curvas medidas à 1 kHz nas amostras de PFNSCV e PFNSPQ. Este comportamento praticamente não foi discutido na literatura para as amostras de PFN, uma vez que a grande maioria dos trabalhos se concentram na região de temperatura onde é observada a transição de fase ferroelétrica deste material (16, 17, 131, 134, 135). No entanto, podemos relacionar este comportamento com as anomalias dielétricas difusas, observadas em altas temperaturas para um grande número de materiais ferroelétricos com estrutura perovskita reportados na literatura (68, 113). Nesse sentido, aplicamos o protocolo de análise para a resposta dielétrica, proposto nesse trabalho para um melhor entendimento deste comportamento. Enquanto na parte imaginária observa-se um comportamento similar para todas as amostras de PFN analisadas. Com um conjunto de picos relacionados a contribuição ferroelétrica, seguidos por um aumento significativo em suas intensidades, que conforme mencionado anteriormente, pode ser relacionado ao aumento da contribuição da condutividade elétrica DC do material na parte imaginária da permissividade (66, 110).

Seguindo o protocolo de análise para a resposta dielétrica, primeiramente procuramos separar e determinar corretamente os processos de relaxação encontrados nas amostras de PFN, além de encontrar os respectivos tempos de relaxação que governam estes processos. No entanto, através da representação da permissividade elétrica em função da frequência, não foi possível observar qualquer resposta com relação aos processos de relaxação nas amostras de PFN na faixa de frequência e de temperatura analisadas neste trabalho, conforme pode ser ob-

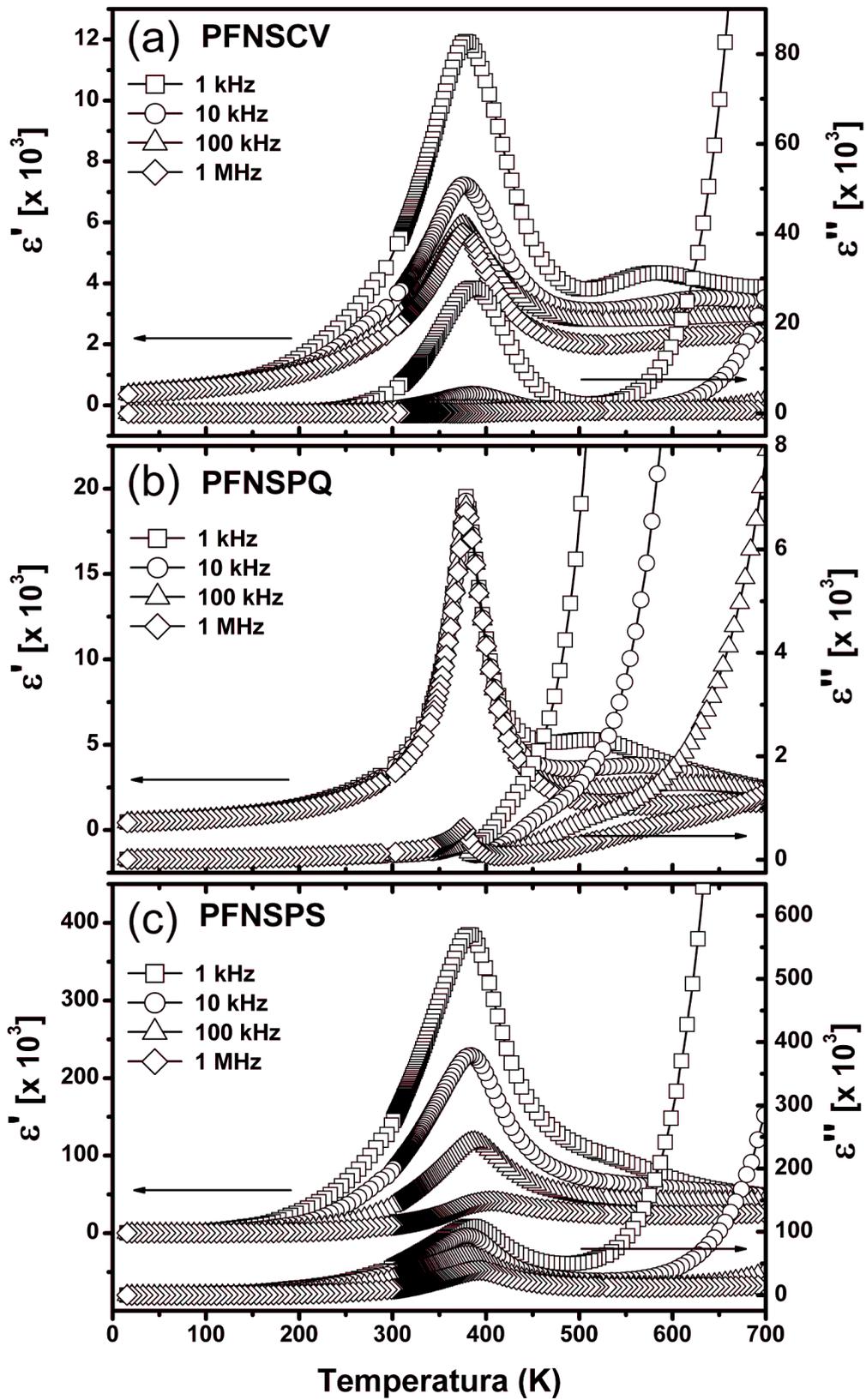


Figura 67: Permissividade elétrica relativa real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura para diferentes frequência para a amostra de PFN obtida por sinterização convencional (PFNSCV) (a); sinterização por prensagem uniaxial a quente (PFNSPQ) (b) e sinterização por spark plasma (PFNSPS) (c).

servado na Figura 68, que mostra o comportamento da ϵ' e ϵ'' em função da frequência para a amostra de PFNSCV. Verificamos que a permissividade elétrica real é praticamente independente da frequência, no intervalo de temperatura de 50 a 700 K, conforme mostrado nas Figuras 68 (a) e 68 (b). A permissividade elétrica imaginária mostra um aumento significativo na região de baixas frequências, relacionado ao aumento da contribuição da condutividade elétrica DC na parte imaginária da permissividade nessa faixa de frequências. Por outro lado, na região de altas frequências, observa-se um comportamento independente da frequência, sem a presença de qualquer pico relacionado a algum processo de relaxação, conforme mostram as Figuras 68 (c) e 68 (d).

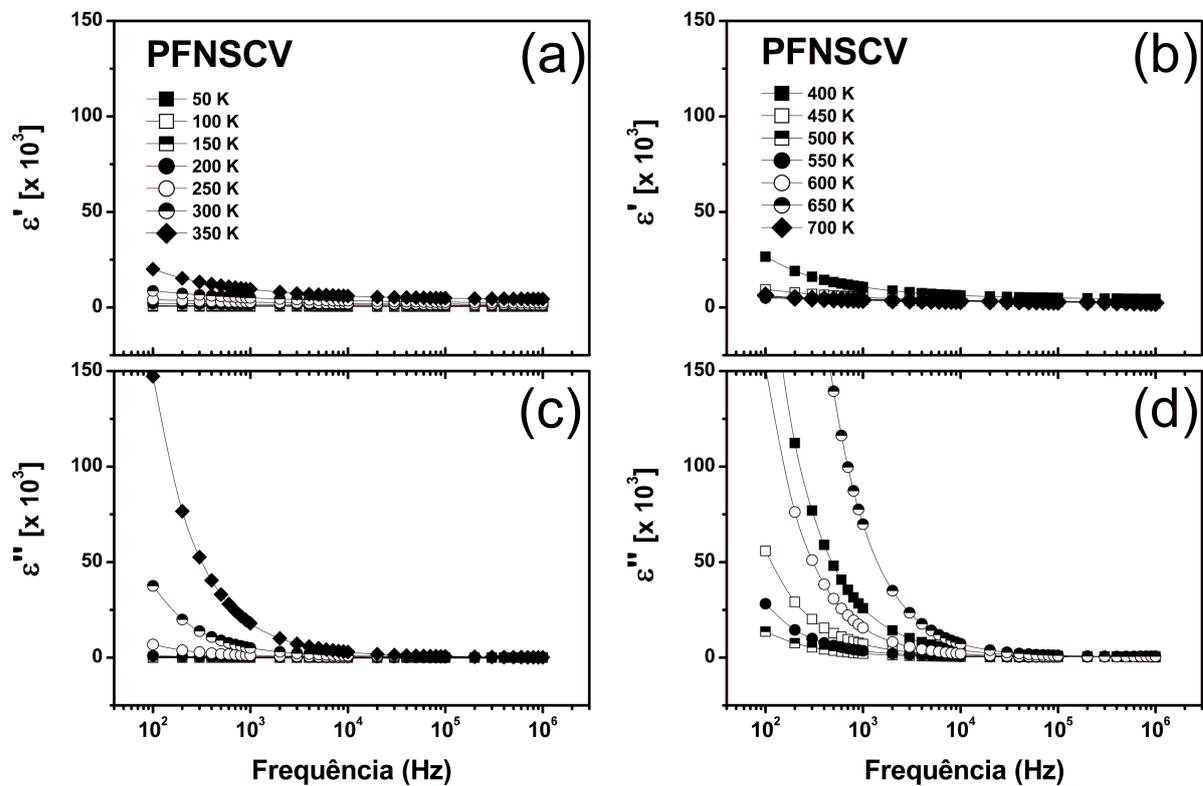


Figura 68: Permissividade elétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para as temperaturas de 50 à 700 K, para a amostra PFNSCV.

Uma alternativa para a análise da permissividade elétrica em função da frequência pode ser encontrada na função módulo elétrico ($M^* = 1/\epsilon^* = M' + iM''$), que foi introduzida pela primeira vez por Schrama em 1957, e a partir de então, tem sido usada apreciavelmente por muitos autores (85). Dentre estes Macedo *et al.* (137) e Hodge *et al.* (138, 139), destacam a utilização do formalismo do módulo elétrico para lidar com materiais condutores, pela razão deste formalismo enfatizar as propriedades do grão em detrimento da polarização interfacial. Para um material com um único tempo de relaxação τ , um gráfico de M'' vs $\log(f)$ mostra um máximo, exatamente da mesma forma que ϵ'' mostra um máximo para um processo de relaxação

dielétrica. Nesse sentido, utilizando a representação do módulo elétrico foi possível determinar os processos de relaxação presentes nas amostras de PFN, conforme pode ser observado nas Figuras 69 (a) – (f), que mostram o comportamento da componente imaginária do módulo elétrico (M'') em função da frequência para as amostras de PFNSCV, PFNSPQ e PFNSPS em diferentes temperaturas.

Ao analisar o comportamento de M'' em função da frequência, para a amostra de PFNSCV em 300 K, mostrada na Figura 69 (a), fica claro a presença de dois processos de relaxação, sendo o primeiro observado na região de baixa frequência, e assim como o processo de relaxação observado nas amostras de PFW nessa região, foi denominado de processo de relaxação 1 (PR-1). Já o processo de relaxação observado em frequências intermediárias, foi denominado de processo de relaxação 2 (PR-2), também em referência ao processo de relaxação observado nessa região de frequência para o PFW. Com o aumento da temperatura: (Figura 69 (b)), verifica-se que o PR-1 praticamente não sofre qualquer alteração, enquanto o PR-2 se desloca para frequências maiores, saindo assim do intervalo de medida, mas aparentemente com um aumento em sua intensidade. Para a amostra de PFNSPQ observamos os processos de relaxação apenas para temperaturas acima de 450 K, mas com um comportamento similar ao apresentado pela amostra de PFNSCV. O pico de relaxação referente ao processo PR-2 está bem definido a 500 K, conforme apresentado na Figura 69 (c), mas acima desta temperatura, verificou-se que ambos os processos se deslocam para frequências maiores e apresentam um aumento de intensidade, conforme mostra a Figura 69 (d).

Por outro lado, a amostra de PFNSPS, de forma similar à amostra de PFWSPS, apresenta um processo de relaxação em baixas temperaturas, que no caso do PFNSPS foi observado na faixa de temperatura de 60 a 180 K. Este processo não foi observado nas amostras de PFNSCV e PFNSPQ, e por isso foi identificado como processo de relaxação (PR*), conforme apresentado na Figura 69 (e), que ilustra o comportamento de M'' em função da frequência a 100 K. Nenhum outro processo de relaxação foi observado até aproximadamente 500 K, mas em temperaturas superiores foi observado um comportamento similar ao apresentado pelas amostras de PFNSCV e PFNSPQ, como pode ser visto no resultado de M'' a 600 K, mostrado na Figura 69 (f). Sendo assim, os resultados experimentais foram ajustados levando em consideração a quantidade de processos de relaxação observados, utilizando para isso, a descrição empírica de Cole-Cole para o módulo elétrico, que segundo G. M. Tsangaris *et al.* (140) sua componente imaginária é dada por:

$$M'' = M_\infty M_s \frac{[(M_\infty - M_s) \text{sen} \phi] A}{M_s^2 A^2 + 2A(M_\infty - M_s) M_s \cos \phi + (M_\infty - M_s)^2} \quad (122)$$

onde $M_\infty = 1/\epsilon_\infty$ é o módulo elétrico em frequências infinitas, $M_s = 1/\epsilon_s$ é o módulo elétrico

em frequências estáticas, com A e ϕ sendo dados pelas expressões seguintes:

$$A = \left[1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen} \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \right]^{1/2} \quad (123)$$

$$\phi = \arctan \left[(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos \frac{\alpha\pi}{2} / 1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen} \frac{\alpha\pi}{2} \right] \quad (124)$$

Os ajustes de M'' obtidos à partir da equação (120) estão em excelente acordo com os resultados experimentais, conforme pode ser observado nas Figuras 69 (a) – (f), que mostram ainda as respectivas contribuições dos PR-1, PR-2 e PR*, para a componente imaginária do módulo elétrico. Este procedimento foi realizado no intervalo de 300 a 600 K para a amostra de PFNSCV, e de 450 a 700 K, para a amostra de PFNSPQ em intervalos de 10 K. Nessas regiões foi possível identificar os processos de relaxação, sendo as mesmas faixas de temperaturas onde foram observadas as anomalias dielétricas nessas amostras. Com este procedimento foi possível determinar os tempos de relaxação para cada um dos processos nesses intervalos de temperatura. Já para a amostra de PFNSPS, os processos de relaxação foram identificados em baixas temperaturas no intervalo de 60 a 180 K, e em altas temperaturas, de 500 até 700 K, e os ajustes para essa amostra também foram realizados em um intervalo de 10 K. Os valores dos parâmetros de ajuste dos processos de relaxação, através do módulo elétrico em função da frequência, para as amostras de PFNSCV, PFNSPQ e PFNSPS são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros de ajustes dos processos de relaxação através do módulo elétrico em função da frequência para as amostras de PFNSCV, PFNSPQ e PFNSPS.

Amostra	T (K)	PR-1				PR-2			
		$M_{\infty 1}$	M_{s1}	α_1	τ_1 (s)	$M_{\infty 2}$	M_{s2}	α_2	τ_2 (s)
PFNSCV	300	2,0E-3	1,7E-3	0,17	1,22E-4	2,5E-3	2,3E-3	0,48	4,27E-6
	500	6,3E-3	6,0E-3	0,24	2,75E-4	3,0E-3	2,0E-3	0,42	2,08E-8
PFNSPQ	500	1,9E-4	2,9E-6	0,15	9,20E-5	5,1E-4	2,6E-4	0,47	7,35E-7
	600	2,6E-4	5,1E-6	0,10	3,68E-6	1,3E-3	2,1E-4	0,37	3,13E-8
PFNSPS						PR*			
						M_s^*	M_s^*	α^*	τ^* (s)
	100	–	–	–	–	1,8E-3	7,6E-5	0,33	1,27E-5
	600	1,6E-5	1,6E-6	0,13	2,19E-5	–	–	–	–

Através dos ajustes de M'' foram determinados os tempos de relaxação de cada processo, os quais foram denominados de τ_1 , τ_2 e τ^* em referência aos PR-1, PR-2 e PR*, respectivamente, são apresentados em função do recíproco da temperatura ($1000/T$) na Figura 70. Verifica-se que todos os processos, são termicamente ativados, obedecendo a lei de Arrhenius, dada pela equação (69). Na região de temperatura onde aparecem os picos da transição de fase ferroelétrica

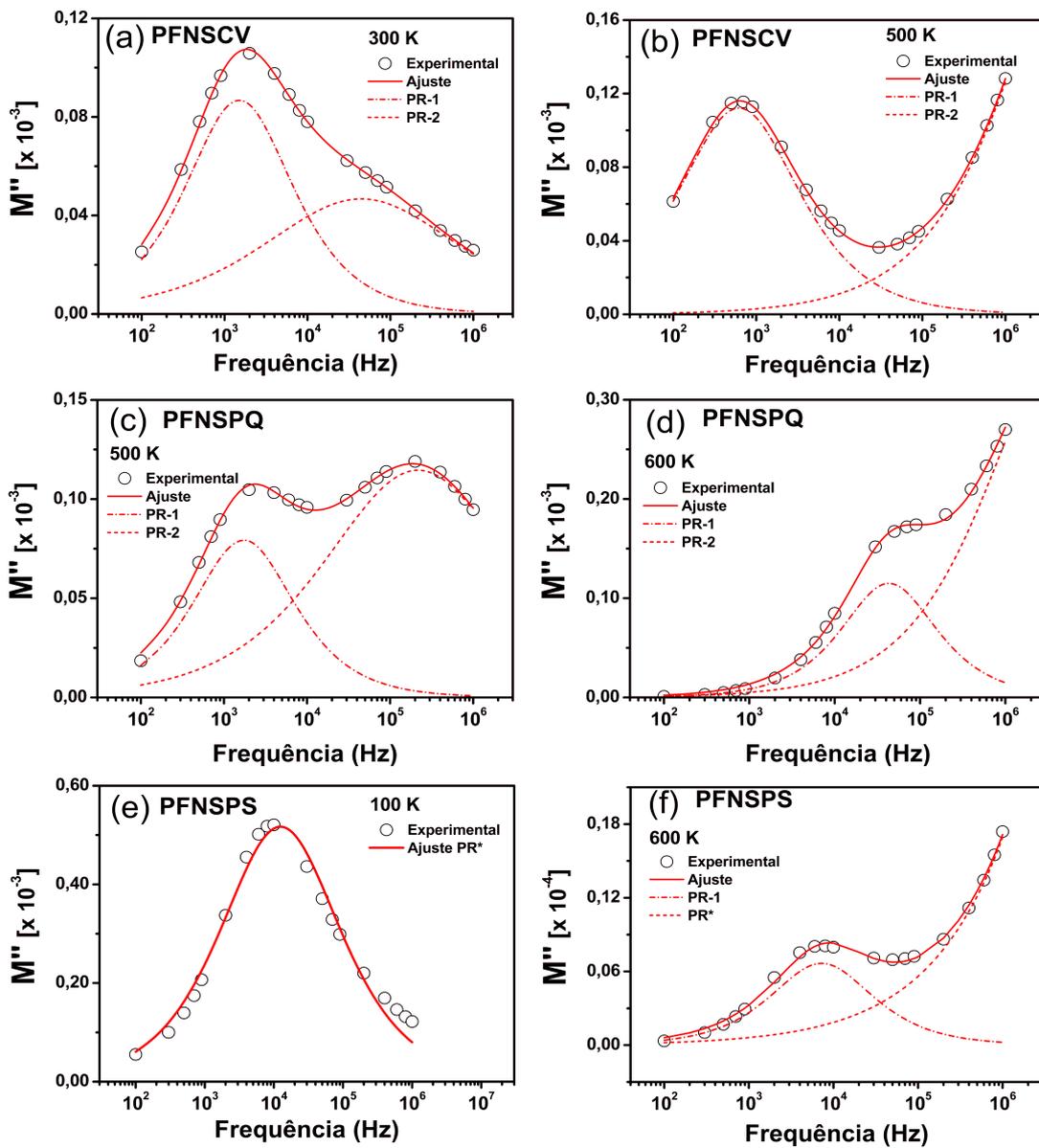


Figura 69: Componente imaginária do módulo elétrico (M'') em função da frequência para as temperaturas de 300 K (a) e 500 K (b) para a amostra PFNSCV; 500 K (c) e 600 K (d) para a amostra PFNSPQ e 100 K (e) e 600 K (f) para a amostra PFNSPS.

do PFN, que vai de 250 a 450 K, só foi possível determinar processos de relaxação para a amostra de PFNSCV, nas demais amostras não foi possível determinar qualquer processo de relaxação. Nessa região de temperatura τ_1 e τ_2 da amostra de PFNSCV apresentam um pico próximo à temperatura de transição de fase ferroelétrica. Para altas temperaturas (acima de 450 K), observamos um pico em τ_1 para a amostra de PFNSCV, esta região de temperatura é a mesma onde se observam as anomalias dielétricas. Em τ_2 verificamos que ocorre uma mudança de comportamento nessa mesma região de temperatura. Para a amostra de PFNSPQ observamos um comportamento linear para τ_1 , enquanto τ_2 apresenta uma mudança de inclinação nessa região de temperatura.

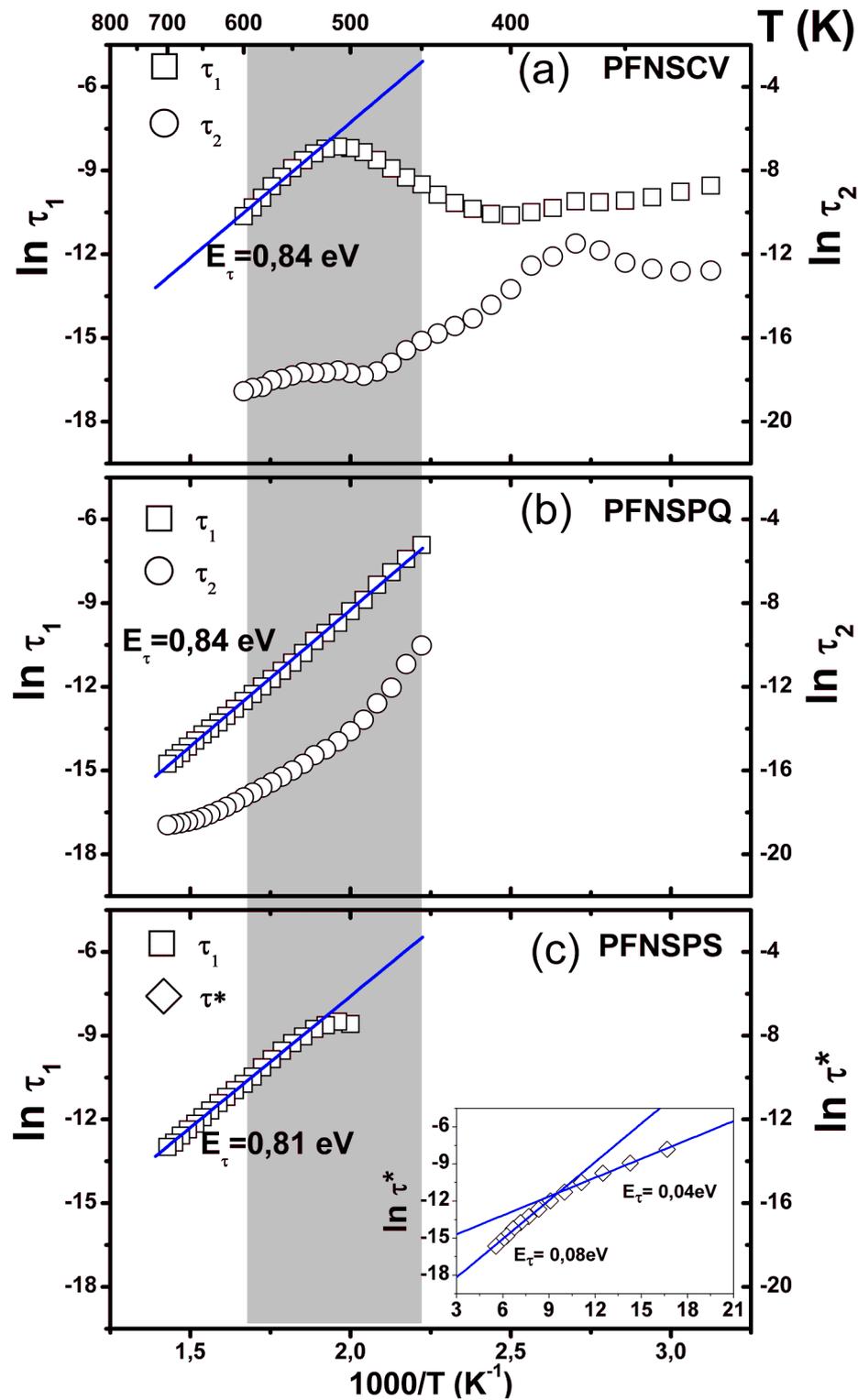


Figura 70: \ln dos tempos de relaxação τ_1 , τ_2 e τ^* , em função do recíproco da temperatura ($1000/T$), para as amostras de PFNSCV, PFNSPQ e PFNSPS.

Para a amostra de PFNSPS, τ^* , que se refere ao processo de relaxação que ocorre em baixas temperaturas, apresenta uma mudança de inclinação em aproximadamente 100 K. A energia de ativação obtida para esse processo é bem baixa, sendo 0,04 eV abaixo de 100 K e 0,08

eV acima desta temperatura. No entanto acima de 180 K não observamos nenhum processo de relaxação até aproximadamente 500 K, onde encontra-se o PR-1. Este processo de alta temperatura apresenta um comportamento linear com um pequeno indicio da presença de um pico.

Em seguida separamos a contribuição ferroelétrica, do resultado da permissividade elétrica. Para isso os picos da permissividade real referentes a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica foram ajustados utilizando a equação (5) em sua região de validade que é de aproximadamente 10 K abaixo da transição de fase até a região paraelétrica, abaixo desta região foi considerado que toda contribuição trata-se de uma contribuição ferroelétrica, conforme pode ser observado nas Figuras 71 (a) e 72 (a) para as amostras de PFNSCV e PFNSPQ, respectivamente. Os processos de relaxação referentes à transição de fase ferro-paraelétrica, observados em ϵ'' , foram ajustadas através da equação (60) considerando τ dependente da temperatura conforme a equação (69) para ambas as amostras. Esses gráficos podem ser observados nas Figuras 71 (c) e 72 (c). Na sequência, as contribuições ferroelétricas foram subtraídas dos resultados experimentais ficando apenas os processos de relaxação observados em altas temperaturas, facilitando assim a sua análise.

Após separar a contribuição ferroelétrica, os processos de relaxação presentes em altas temperaturas foram ajustados da mesma forma que foi realizada para as amostras de PFW. Os ajustes segundo a equação (110) para a componente real das amostras de PFNSCV e PFNSPQ são apresentados nas Figuras 71 (b) e 72 (b) enquanto para a componente imaginária são apresentados nas Figuras 71 (d) e 72 (d). Verifica-se um excelente acordo entre os ajustes obtidos com os dados experimentais, reforçando assim a eficácia do protocolo proposto.

Na amostra de PFNSPS além da dispersão com a frequência que os picos da transição de fase ferroelétrica apresentam, observamos ainda um grande aumento em sua intensidade, esse comportamento segundo Katiyar *et al.* (136), é relacionado à alta condutividade da amostra, pois em baixa frequência a condutividade eletrônica também contribui para os valores de capacitância causando um aumento da constante dielétrica, para Kuwabara *et al.* (141), além da influência da condutividade existe ainda a contribuição de cargas interfaciais. No entanto, para a amostra de PFNSPS quando analisamos ϵ' em função da temperatura para frequências acima de 1 MHz, fica claro que o processo de relaxação observado em altas temperaturas se desloca para menores temperaturas com o decréscimo da frequência, indicando que à partir de 1 MHz esta contribuição está sobreposta ao pico de transição de fase, e o aumento significativo em sua intensidade indica que ocorre uma interação entre os processos, conforme pode ser observada na Figura 73. Nesse sentido não foi possível separar a contribuição ferroelétrica na amostra de

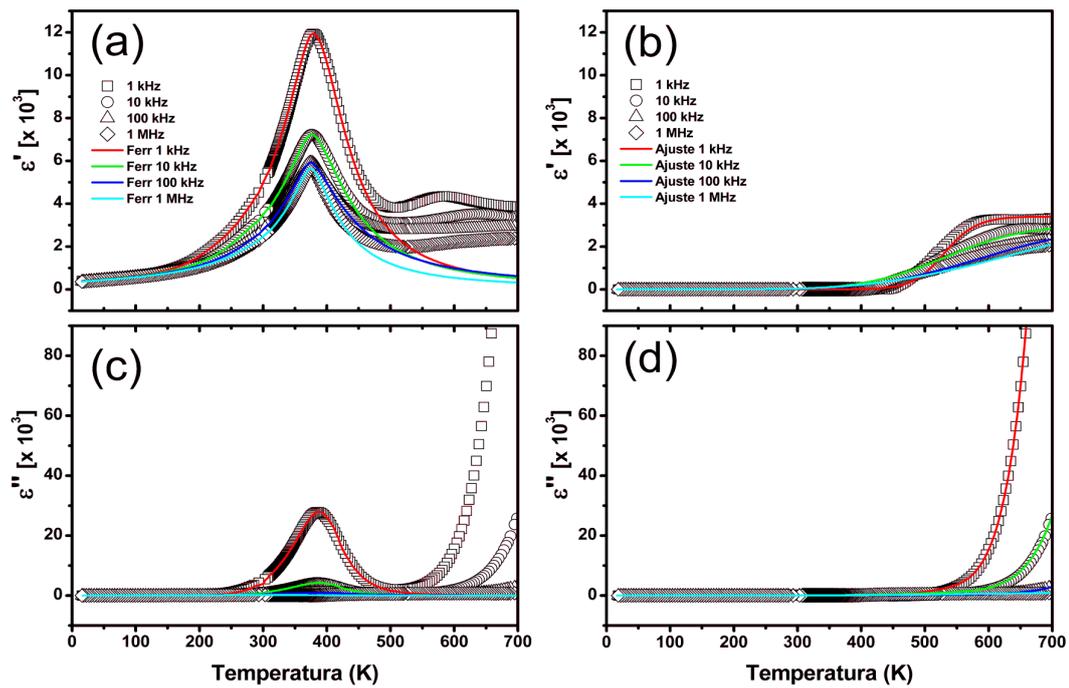


Figura 71: Permissividade elétrica real (ϵ') e o ajuste dos picos da transição de fase utilizando a equação (5) (a); permissividade elétrica relativa imaginária (ϵ'') e o ajuste do processo de relaxação referente a transição de fase realizada através da equação (60) sendo τ dado pela equação (69) (c); processos de relaxação observados em altas temperaturas e seus respectivos ajustes (b), componente imaginária sem a contribuição ferroelétrica e seus respectivos ajustes (d).

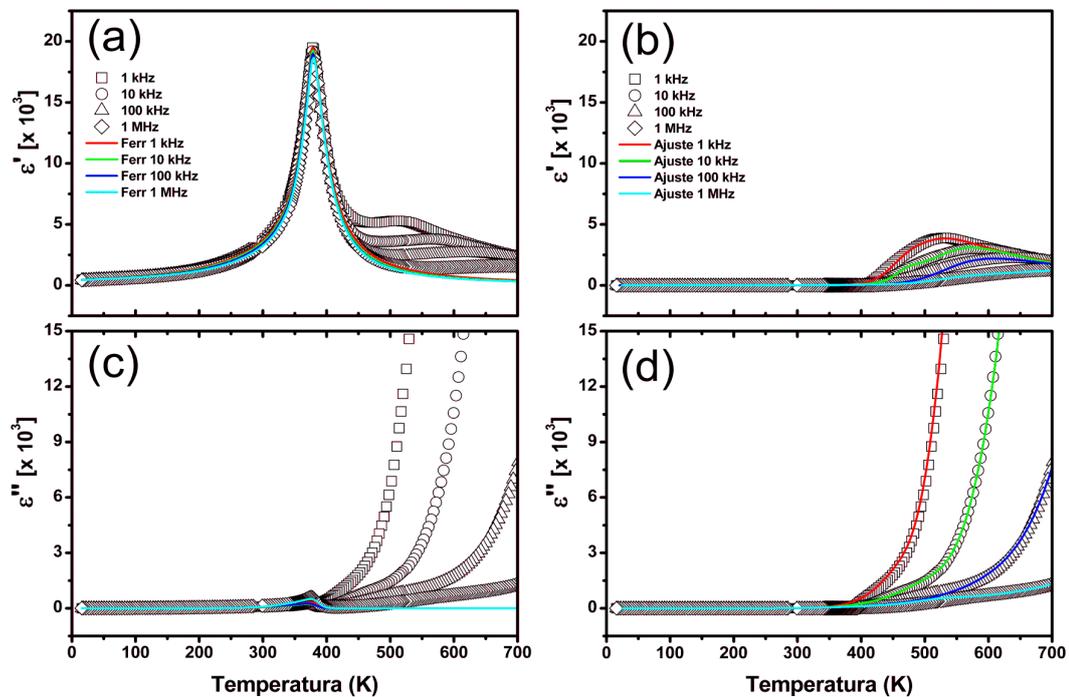


Figura 72: Permissividade elétrica real (ϵ') e o ajuste dos picos da transição de fase utilizando a equação (5) (a); permissividade elétrica relativa imaginária (ϵ'') e o ajuste do processo de relaxação referente a transição de fase realizada através da equação (60) sendo τ dado pela equação (69) (c); processos de relaxação observados em altas temperaturas e seus respectivos ajustes (b), componente imaginária sem a contribuição ferroelétrica e seus respectivos ajustes (d).

PFNSPS.

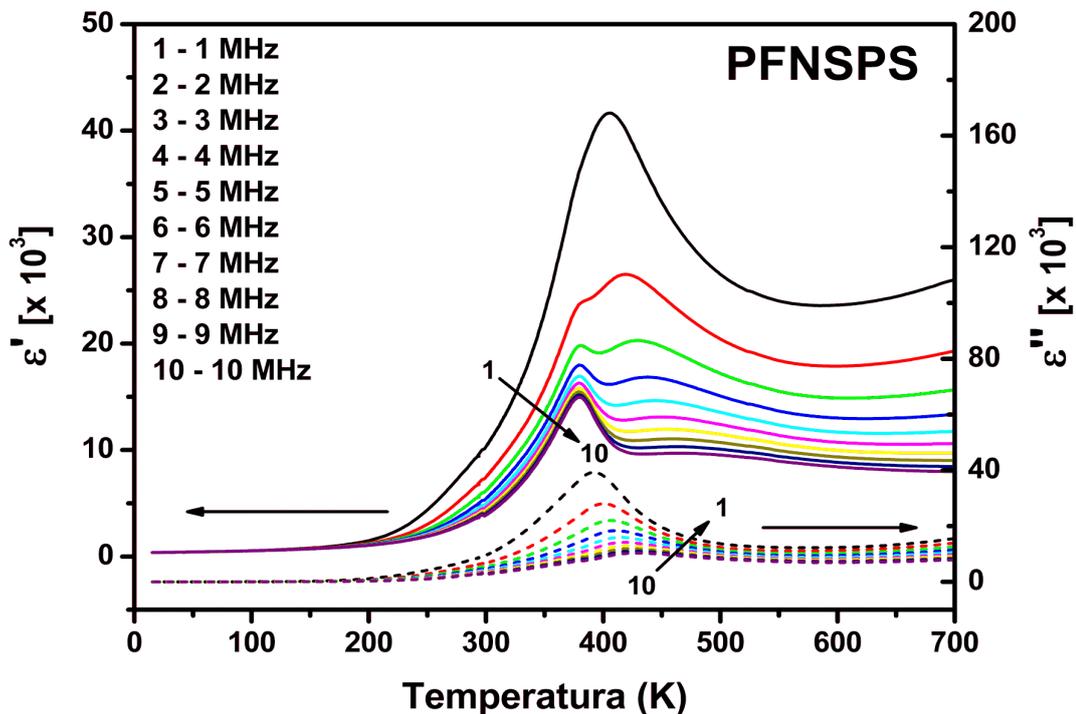


Figura 73: Permissividade elétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura para frequências acima de 1 MHz para a amostra de PFNSPS.

Assim como nas amostras de PFW, foi possível determinar a contribuição de cada um dos processos de relaxação, assim como a contribuição da condutividade elétrica DC, nos resultados experimentais da permissividade elétrica real e imaginária das amostras de PFN, além de mostrar a evolução do comportamento de cada processo com o aumento da frequência em função da temperatura. Nas amostras de PFNSCV e PFNSPQ, o PR-1, que está presente em temperaturas mais elevadas, apresenta um pico de maior intensidade em relação ao PR-2, como pode ser visto no resultado da permissividade elétrica real para frequência de 1 kHz, mostrada na Figura 74 (a) para amostra de PFNSCV, e Figura 75 (a) para amostra de PFNSPQ. Este comportamento é oposto ao apresentado pelas amostras de PFW, uma vez que o PR-1 dessas amostras apresenta menor intensidade em relação ao PR-2. Com o aumento da frequência, podemos observar que ocorre um pequeno decréscimo na intensidade dos picos de relaxação além de um deslocamento para temperaturas mais elevadas de ambos os processos, conforme mostra a resposta dielétrica na frequência de 100 kHz, apresentada na Figura 74 (b) e 75 (b). Podemos observar ainda que a resposta dielétrica, nesta frequência, é predominantemente devido à contribuição do PR-2, para ambas as amostras. Este comportamento é similar ao apresentado pelas amostras de PFW, que foi relacionado ao fato de que o PR-1 ocorre em baixas frequências $< 10^4$ Hz, fazendo com que este processo não contribua significativamente para a resposta dielétrica obtidas em frequên-

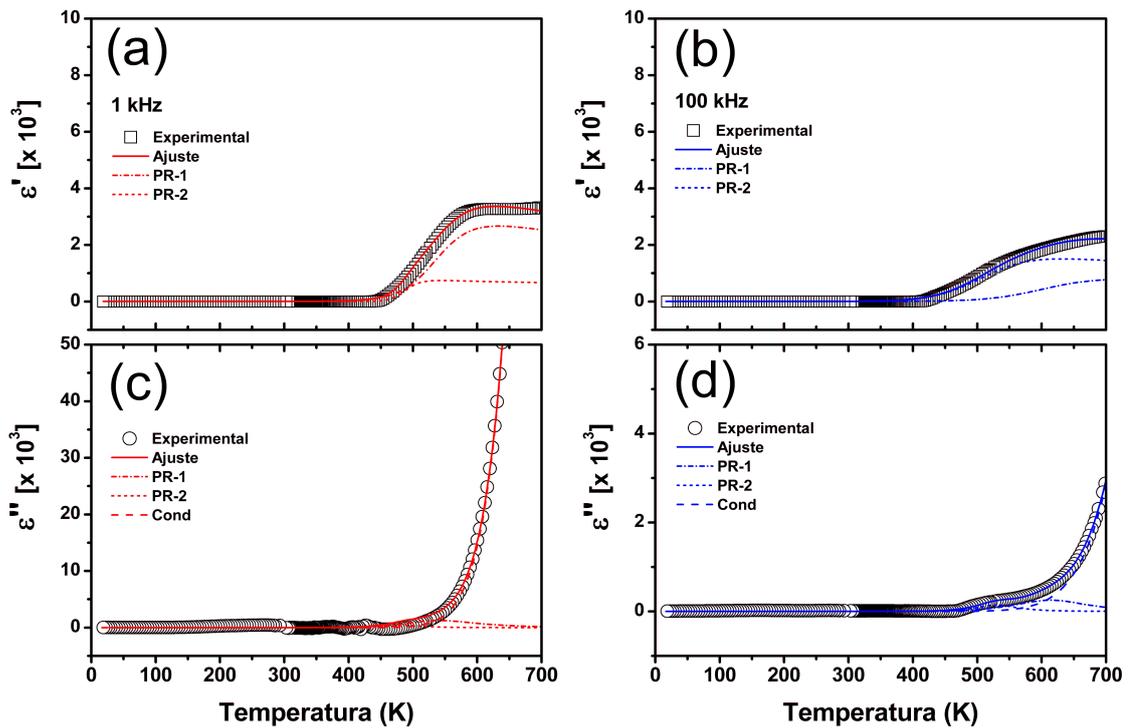


Figura 74: Processos de relaxação observados em altas temperaturas para amostra de PFNSCV, e o ajuste obtido utilizando a equação (110), além das contribuições do PR-1 e PR-2, para frequência de 1 kHz (a); e 100 kHz (b); componentes imaginárias, com o ajuste obtido utilizando a equação (110), e as contribuições do PR-1 e PR-2, além da contribuição da condutividade elétrica DC, para frequência de 1 kHz (c) e 100 kHz (d).

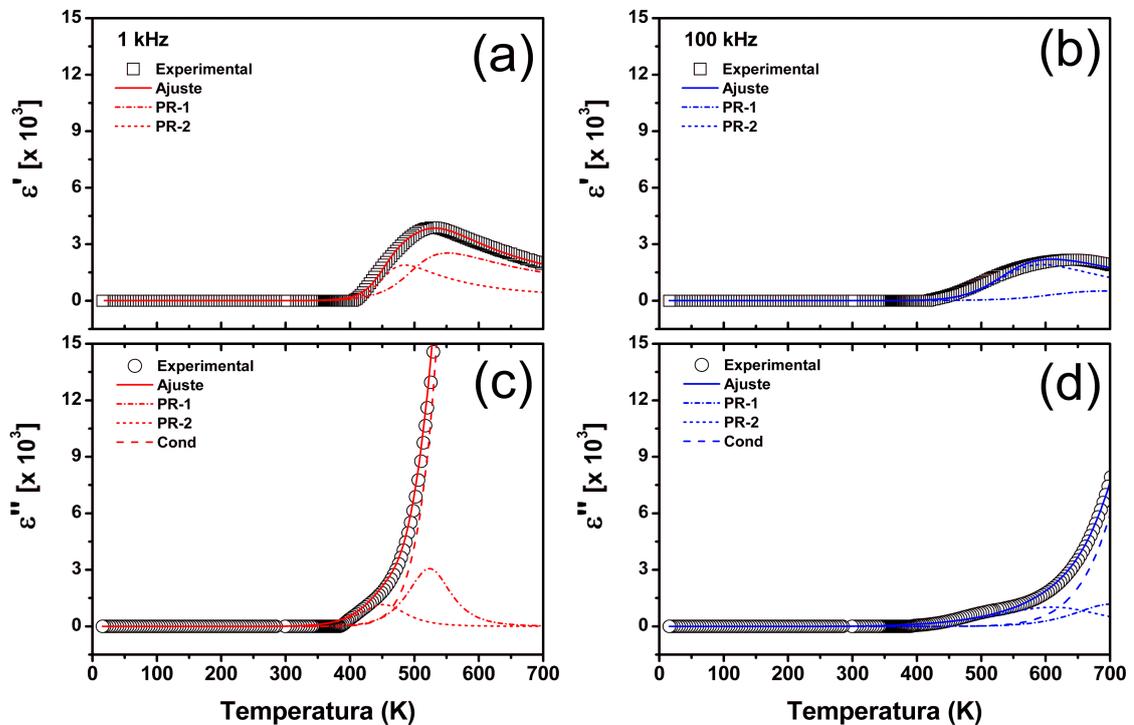


Figura 75: Processos de relaxação observados em altas temperaturas para amostra de PFNSPQ, e o ajuste obtido utilizando a equação (110), além das contribuições do PR-1 e PR-2, para frequência de 1 kHz (a); e 100 kHz (b); componentes imaginárias, com o ajuste obtido utilizando a equação (110), e as contribuições do PR-1 e PR-2, além da contribuição da condutividade elétrica DC, para frequência de 1 kHz (c) e 100 kHz (d).

cias $> 10^4$ Hz. Os valores dos parâmetros de ajustes dos processos de relaxação em função da temperatura para as amostras de PFNSCV e PFNSPQ são apresentados na Tabela 11.

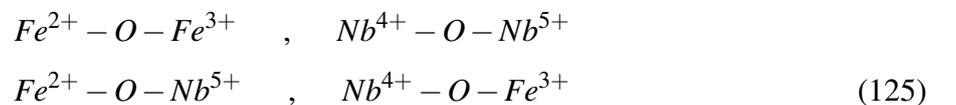
Tabela 11: Parâmetros de ajustes dos processos de relaxação dielétrica em função da temperatura para as amostras de PFNSCV e PFNSPQ.

Amostra	Freq (kHz)	PR-1					PR-2					σ_0	E_g (eV)
		τ_{01} (s)	$E_{\tau 1}$ (eV)	$\epsilon_{\Delta 1}$	$E_{\epsilon 1}$ (eV)	β_1	τ_{02} (s)	$E_{\tau 2}$ (eV)	$\epsilon_{\Delta 2}$	$E_{\epsilon 2}$ (eV)	β_2		
PFNSCV	1	2,5E-11	0,73	858	0,06	0,77	1,7E-13	0,86	436	0,02	1,0	5,2E5	1,04
	100	5,1E-12	0,67	316	0,06	0,72	1,4E-14	0,84	502	0,06	0,55	1,2E5	0,95
PFNSPQ	1	1,2E-12	0,82	98	0,16	0,74	7,4E-11	0,58	9,9	0,22	1,0	6,6E4	0,83
	100	1,7E-12	0,75	30	0,18	0,77	1,9E-10	0,43	18	0,25	1,0	3,4E4	0,83

De forma geral, utilizando o protocolo proposto neste trabalho foi possível determinar e separar os processos de relaxação observados na permissividade elétrica, assim como a contribuição da condutividade elétrica DC na componente imaginária, para as amostras de PFNSCV e PFNSPQ. No entanto, devido ao comportamento apresentado pela permissividade elétrica para a amostra de PFNSPS, conforme discutido anteriormente. Não foi possível aplicar o protocolo de análise para essa amostra.

Assim como reportado por Maglione *et al.* (113) e Ang *et al.* (114), os processos de relaxação observados em altas temperaturas para as amostras de PFN têm grande influência das vacâncias de oxigênio presentes nas amostras.

Nesse sentido, o processo PR-1 para a amostra de PFNSCV que foi observado em frequências baixas ($< 10^4$ Hz) e em temperaturas (> 300 K); assim como o processo PR-1 para a amostra de PFNSPQ que foi observado em frequências ($< 10^5$ Hz) e temperaturas (> 450 K), com energia de ativação entre 0,67 e 0,82 pode ser atribuído à polarização interfacial, devido à movimentação dos elétrons gerados devido a segunda ionização das vacâncias de oxigênio, de acordo com a equação (76)(114). Enquanto o PR-2 de ambas as amostras, que é observado em frequências intermediárias, e apresenta uma energia de ativação entre 0,43 e 0,86 eV, pode ser relacionado ao surgimento de diferentes dipolos elétricos, devido à uma série de processos de oxirredução entre os íons de Fe e Nb, que ocorre devido à captura dos elétrons gerados pelas vacâncias de oxigênio (17, 142), que podem ser representados da seguinte forma:



4.2.5.2 Condutividade elétrica DC

Assim como foi realizado nas amostras de PFW, a condutividade elétrica, à temperatura ambiente, das amostras de PFN obtidas pelas diferentes técnicas de densificação, foi determinada através das curvas de corrente-tensão (I-V), e são apresentadas na forma de (J-E) na Figura 76. De forma análoga as amostras de PFW, as amostras de PFN também apresentam um comportamento J-E não linear. A condutividade dessas amostras foram determinadas pelo ajuste linear em suas regiões ôhmicas. A curva J-E para amostra de PFNSCV, mostrada na Figura 76 (a), apresenta um comportamento simétrico e uma $\sigma_{dc} = 1,66 \times 10^{-6} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$. Este comportamento não linear é acentuado para as amostras de PFNSPQ e PFNSPS, mostrando uma forte dependência da condutividade elétrica com o campo elétrico aplicado. Além disso, estas amostras apresentam um comportamento histerético e assimetria conforme pode ser observado nas Figuras 76 (b) e 76 (c). A condutividade obtida para a amostra de PFNSPQ foi de $\sigma_{dc} = 2,61 \times 10^{-11} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$, enquanto para a amostra de PFWSPS foi de $\sigma_{dc} = 1,67 \times 10^{-8} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Novamente verificamos uma grande influência do processo de sinterização no valor da condutividade elétrica, chegando a cinco ordens de grandeza se compararmos o valor da condutividade elétrica da amostra de PFNSCV com o valor da amostra de PFNSPQ. Outro fator que chama a atenção, é que a amostra de PFWSPQ é a mais condutiva entre as amostras de PFW, enquanto o PFNSPQ trata-se da amostra que apresenta uma menor condutividade entre as amostras de PFN. Isto provavelmente ocorre devido a que os portadores de carga responsáveis pela condução no PFN são elétrons, pois estes são facilmente gerados através das vacâncias de oxigênio, conforme descrito anteriormate. Sendo assim, a pressão positiva de oxigênio utilizada na sinterização por prensagem uniaxial a quente, inibe a formação dessas vacâncias, consequentemente reduz o número de elétrons responsáveis pela condução, diminuindo assim a condução. Esses elétrons podem se associar ainda aos íons com diferentes valências, como é o caso dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , presentes nas amostras de PFN, caracterizando a formação de um pequeno polaron. Resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) realizado por Raymond *et al.* (143) confirmam a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} nas amostras de PFN. Assim como, medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) na região XANES, realizadas por este grupo de pesquisa em parceria com o Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC-USP, também confirmaram a presença de íons de Fe com diferentes estados de oxidação para as amostras de PFN.

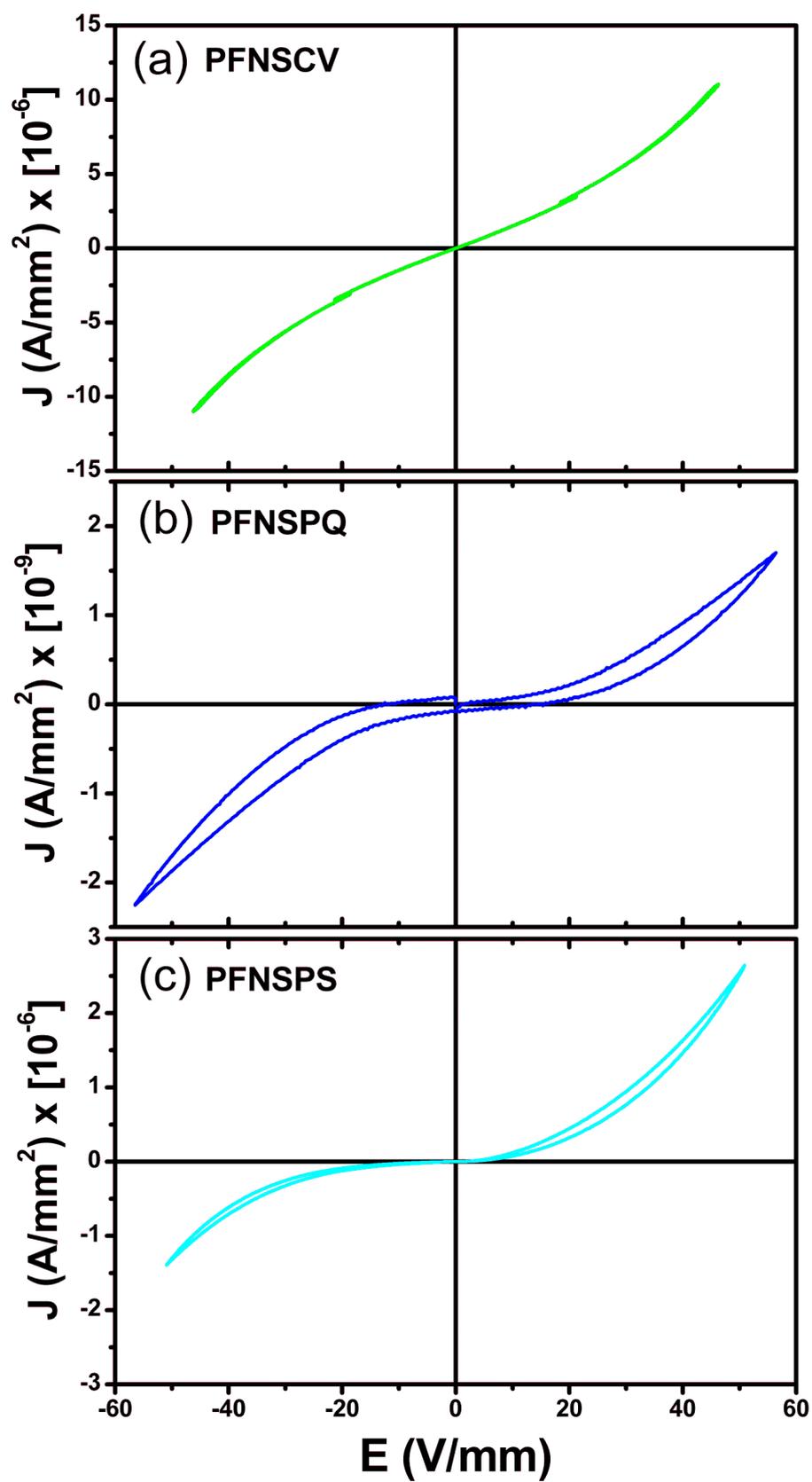


Figura 76: Curvas (J-E) medidas no intervalo de ± 50 V, para a amostra de PFNSCV (a), PFNSPQ (b) e PFNSPS (c).

A dependência do logaritmo da condutividade elétrica DC em função do inverso da temperatura ($1000/T$), para as amostras de PFN obtidas pelas diferentes técnicas de densificação é apresentada na Figura 77. Em altas temperaturas, ou seja, temperaturas acima de 450 K, verifica-se que as amostras de PFNSPQ e PFNSPS apresentam valores de energia de ativação idênticos e iguais a 0,78 eV sendo assim, o processo de condutividade DC, nestas amostras, pode ser associado a movimentação de elétrons, gerados a partir da segunda ionização das vacâncias de oxigênio, de acordo com os resultados reportados por Ang *et al.* (114). Para o PFNSCV observa-se uma energia de ativação igual a 1,01 eV, semelhante ao valor encontrado para o PFWSPS, nessa mesma região de temperatura. Dessa forma, o processo de condutividade DC desta amostra deve estar relacionado com a movimentação das vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, tal como demonstrado nos trabalhos de Ang *et al.* (114), Waser *et al.* (115) e Paladino (116).

Em temperaturas intermediárias, de 230 a 450 K, verificamos que praticamente não há variação na energia de ativação encontrada para a amostra de PFNSPQ, ficando próxima 0,7 eV, observamos apenas uma pequena inflexão em aproximadamente 400 K, que está próxima da temperatura de transição de fase ferroelétrica do PFN. Esta inflexão pode ser relacionada a uma pequena distorção do octaedro de FeO_6 durante a transição de fase (18). Para as amostras de PFNSCV e PFNSPS observam-se energias de ativação de 0,29 e 0,23 eV respectivamente, que podem ser relacionadas à condução devido a pequenos polarons (120, 121), conforme descrito anteriormente.

Em baixas temperaturas, ou seja, temperaturas inferiores a 230 K, a σ_{dc} das amostras de PFNSCV e PFNSPS, não seguem um comportamento do tipo Arrhenius, conforme pode ser observado nas Figuras 77 (a) e 77 (c). Para a amostra de PFNSPQ a σ_{dc} é praticamente independente da temperatura, apresentando uma energia de ativação bastante baixa, igual a 8,69 meV, como mostrado na Figura 77 (b). Estas observações sugerem que, nesta região de temperatura, a condutividade elétrica DC é governada pelo mecanismo de hopping de alcance variável, conforme descrito pela lei de Mott (78).

Sendo assim, a σ_{dc} medida em baixas temperaturas foi representada na forma de \log_{10} versus $100/T^{1/4}$, como ilustrado na Figura 78. A linha sólida representa a curva de ajuste dos dados experimentais de acordo com a equação (85), que trata-se da lei de Mott, a qual mostra uma boa concordância com os resultados experimentais, reforçando assim que a σ_{dc} das amostras de PFN nessa região de temperatura pode estar relacionada com o hopping de alcance variável. Como descrito para as amostras de PFW, a energia necessária para que ocorra o hopping através deste mecanismo pode ser descrita pela equação (114). A dependência de

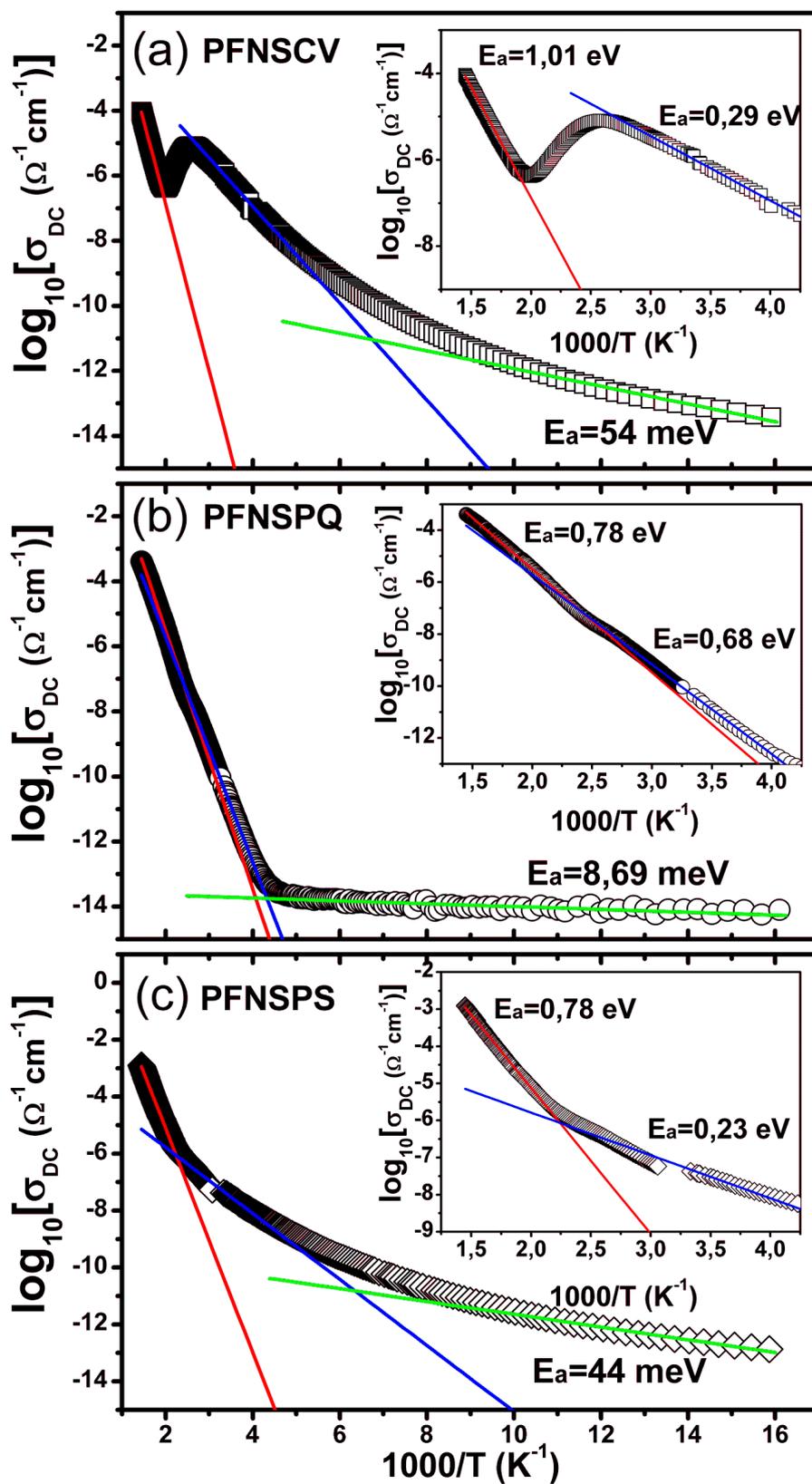


Figura 77: Dependência da condutividade elétrica DC das amostras de PFNSCV (a), PFNSPQ (b) e PFNSPS (c) em função do recíproco ($1000/T$) da temperatura.

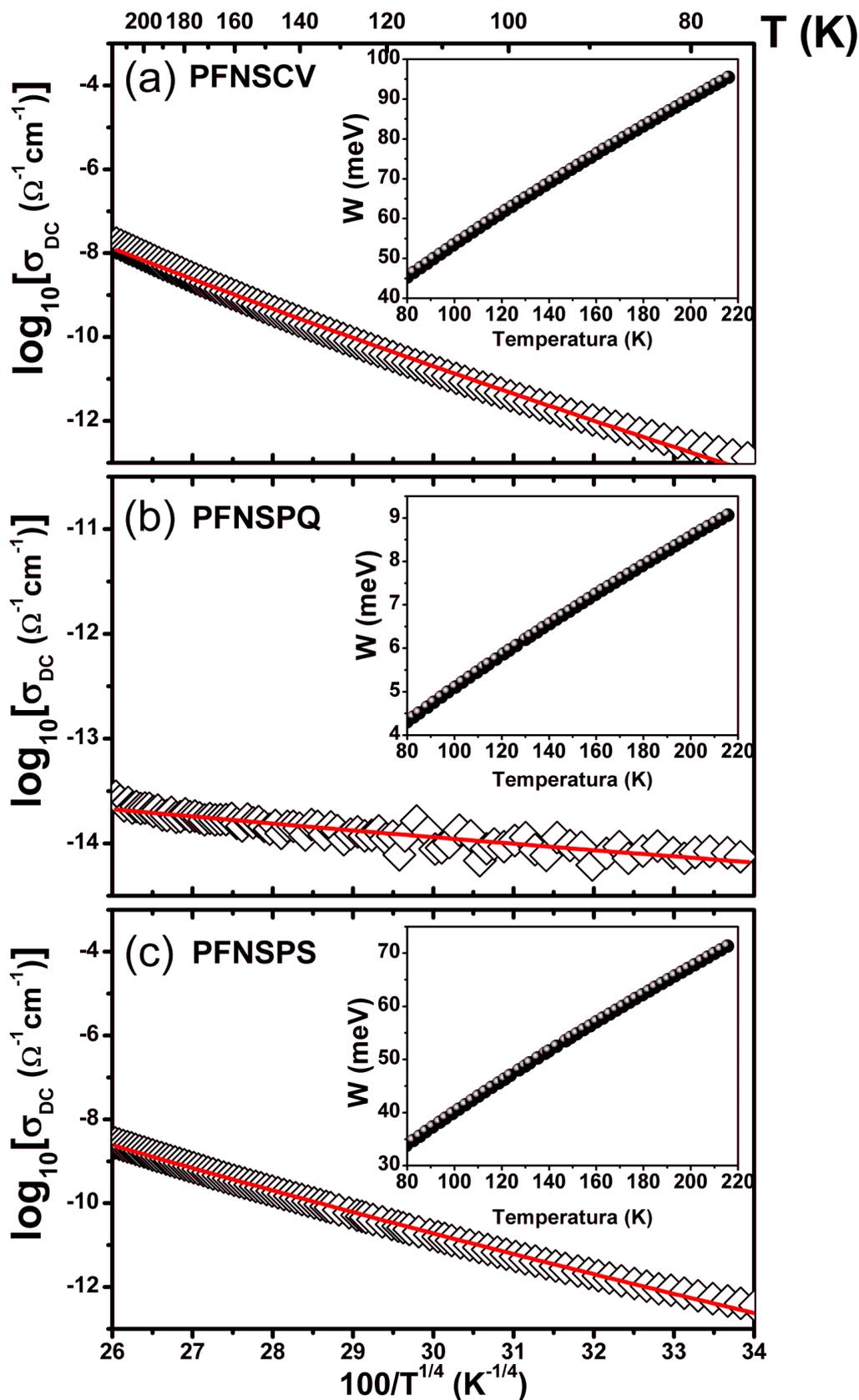


Figura 78: Dependência da condutividade elétrica DC das amostras de PFNSCV (a), PFNSPQ (b) e PFNSPS (c) em função do recíproco ($100/T^{1/4}$) da temperatura.

W com a temperatura está sendo mostrada nos inserts da Figura 78, para todas as amostras de PFN. Verifica-se que W cresce monotonicamente em todas as amostras de PFN. Como descrito anteriormente, este comportamento pode ser explicado pela dependência de W com R dada pela equação (88), uma vez que R é dependente da temperatura conforme equação (87). Os valores obtidos para W em 80 e 215 K, assim como os valores encontrados para T_0 através dos ajustes são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores de T_0 obtidos através de ajuste, segundo a lei de Mott, equação (85). A energia de hopping W para as temperaturas de 80 e 215 K, obtidas pela equação (116).

Amostra	T_0 (K)	W (meV)	
		80 K	215 K
PFNSCV	3,82E7	45,5	95,2
PFNSPQ	3,13E3	4,3	9,0
PFNSPS	1,20E7	33,9	71,3

4.2.5.3 Condutividade elétrica AC

A parte real da condutividade complexa AC, foi determinada da mesma forma descrita para o PFW, e sua dependência com a temperatura, medida em várias frequências, é apresentada na Figura 79, na forma logarítma em função do recíproco da temperatura ($1000/T$) para as amostras de PFN. Assim como ocorre para as amostras de PFW, o comportamento da condutividade elétrica AC das amostras de PFN apresentam uma forte dependência com a temperatura na região de altas temperaturas. O que indica que nesta nesta região de temperatura a condução se dá via hopping, e tende ao comportamento da condutividade elétrica DC. Nesse sentido, foram obtidas as energias de ativação para o processo de condução nessa região de temperatura, sendo as mesmas obtidas para σ_{dc} .

Na região de transição de fase das amostras de PFN verifica-se um aumento da condutividade elétrica, aparecendo como um máximo bem acentuado nas curvas medidas para cada frequência. De forma similar ao comportamento encontrado para o PFW, em baixas temperaturas a condutividade AC é praticamente independente da temperatura, sendo que para as amostras de PFNSCV e PFNSPQ abaixo de 100 K são formados patamares que são fortemente dependentes da frequência, enquanto para a amostra de PFNSPS esse comportamento também ocorre mas à partir de aproximadamente 40 K.

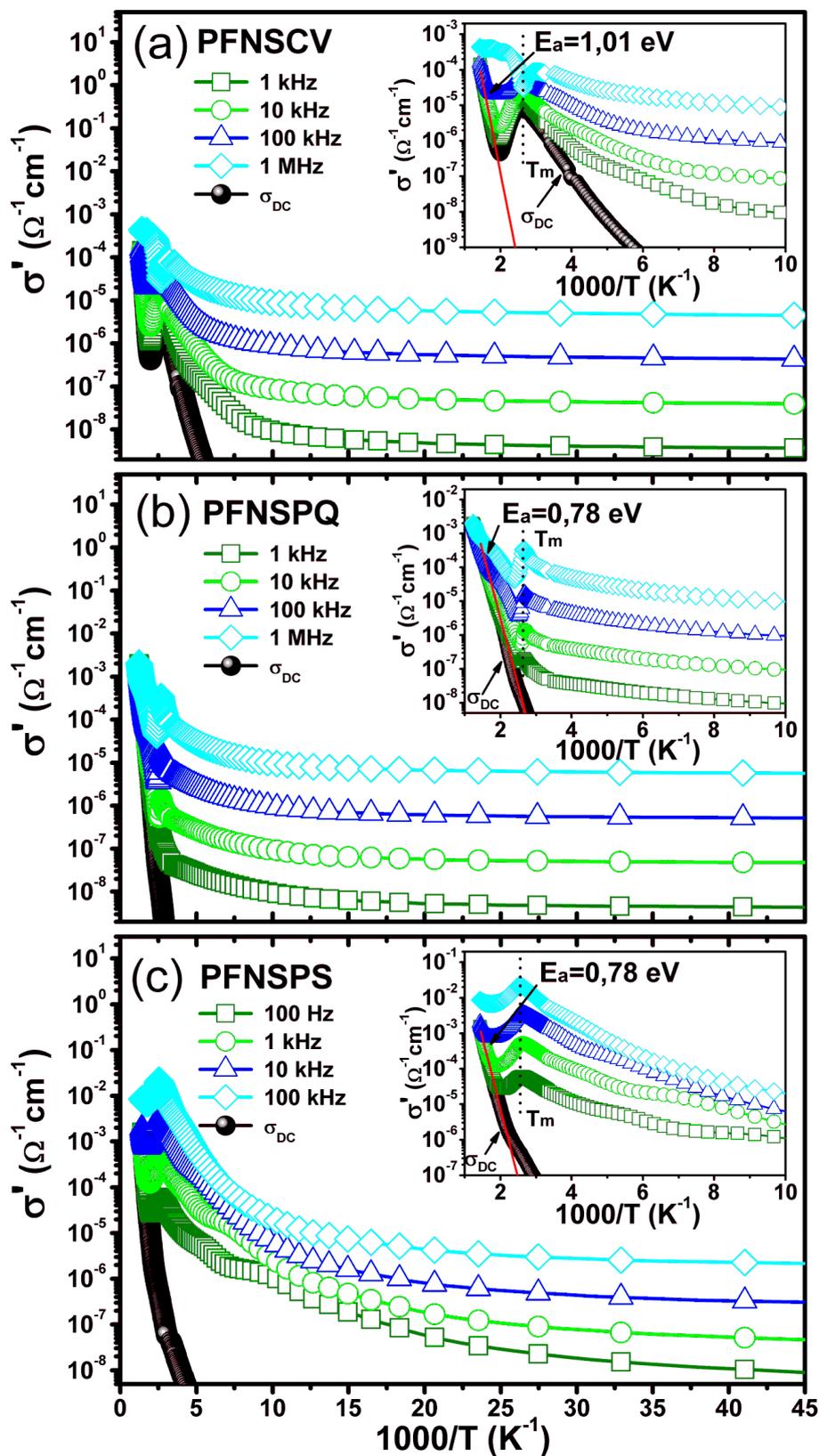


Figura 79: Dependência da condutividade elétrica AC das amostras de PFNSCV (a), PFNSPQ (b) e PFNSPS (c) em função do recíproco ($1000/T$) da temperatura.

A dependência da condutividade elétrica AC em função da frequência, para as amostras de PFN em vários valores de temperaturas, é apresentada na Figura 80. De forma geral verificamos que o comportamento da condutividade elétrica AC em função da frequência para as amostras de PFN é semelhante ao comportamento apresentado pelas amostras de PFW. Nesse sentido podemos observar que em baixas temperaturas a condutividade mostra uma forte dependência com a frequência, que pode ser descrita pela equação (117), conforme relatado por Mott e Edward (80) e Elliott (82).

As condutividades medidas a 20 K, para as amostras de PFNSCV, PFNSPQ e PFSPS foram ajustadas segundo equação (117), e observou-se uma boa concordância com os dados experimentais. A partir desse ajuste foi obtido o valor do parâmetro s , sendo igual a 1. Como comentado anteriormente na região em que $s = 1$ se considera regime de perdas constante (125). Em altas temperaturas verificamos a presença de um patamar na região de baixas frequências, de modo que a condutividade é independente da frequência e nesse caso, corresponde à condutividade elétrica DC. Nesse sentido, as curvas de condutividade elétrica a 650 K, foram ajustadas segundo a equação (118), e os resultados mostraram bom acordo com os dados experimentais. Na região intermediária de temperaturas, a lei universal de potência não é capaz de descrever o comportamento das amostras de PFNSPQ e PFNSPS. Nesse sentido, representamos este comportamento por meio da dupla lei de potência, dada pela equação (119), desta forma representamos os dois termos somados a σ_{dc} , que formariam as contribuições da condutividade em 400 K para a amostra de PFNSPQ, mostrada na Figura 80 (b), e para 300 K, para a amostra de PFNSPS, mostrada na Figura 80 (c). Ao contrário do observado nas amostras de PFNSPQ e PFNSPS, o comportamento da condutividade em 300 K para a amostra de PFNSCV, mostrado na Figura 80 (a), pode sim ser representada pela lei universal de potência. Nesse sentido, como comentado anteriormente, o comportamento apresentado em cada temperatura analisada pode ser relacionado ao curto intervalo de salto das partículas carregadas através de sítios, separados por barreiras de energia de várias alturas, segundo discutido na subseção 2.6.1.

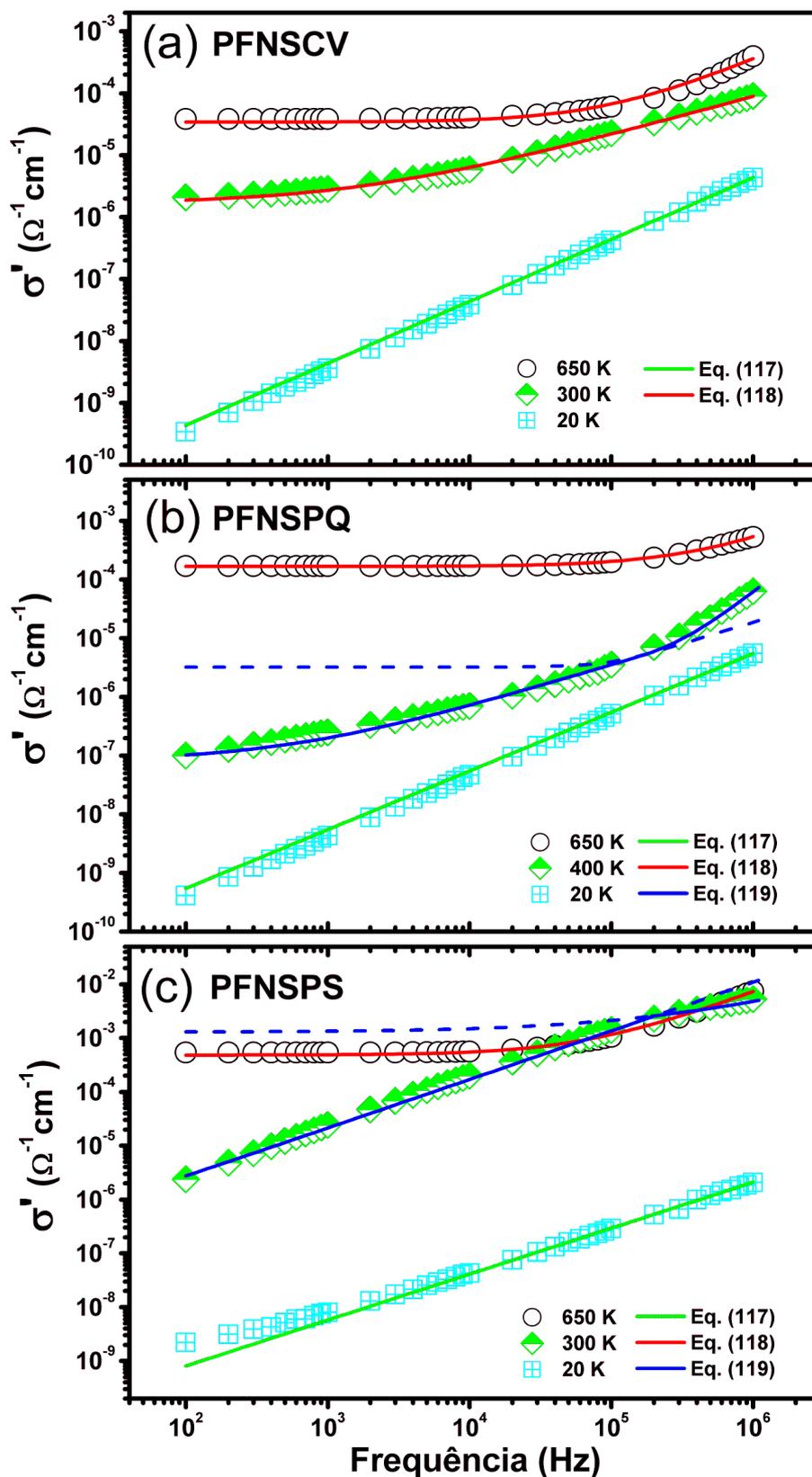


Figura 80: Dependência da condutividade elétrica AC das amostras de PFNSCV (a), PFNSPQ (b) e PFNSPS (c) em função da frequência.

5 *Conclusões*

A preparação das amostras de PFW e PFN por reação de estado sólido através do método de dois estágios se mostrou eficaz na obtenção de amostras com fase perovskita majoritária (95,6% e 95,7%), respectivamente. No entanto foi constatado a presença de uma pequena quantidade de fase do tipo pirocloro nos dois materiais. A formação desta fase pode estar relacionada com a instabilidade da estrutura perovskita apresentada por essas amostras. A fase secundária foi identificada através do perfil de difração de raios X como sendo (PbWO_5) para PFW e $(\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13})$ para o PFN. Ao passar pelo processo de densificação através dos métodos de sinterização utilizados nesse trabalho, a porcentagem de fase pirocloro teve um pequeno aumento para a amostra de PFNSPQ. No entanto, para as amostras de PFWSPQ e PFNSCV esta porcentagem diminuiu, sendo até mesmo eliminada, pelo menos ao nível de detecção do equipamento, para as amostras de PFWSCV, PFWSPS e PFNSPS. Estes resultados mostram que a metodologia de preparação utilizado neste trabalho é bem eficaz na obtenção de amostras praticamente sem a presença de fases secundárias. Nesse sentido, a técnica por spark plasma se destaca, pois ambas as amostras preparadas por ela não apresentaram fases secundárias.

Através da análise microestrutural verificamos que todas as amostras de PFW e PFN obtidas pelas diferentes técnicas de densificação são densas e estão praticamente livres de poros. Exceto a amostra de PFNSPQ, que apresenta uma pequena quantidade de poros, o que justificaria a menor densidade encontrada para essa amostra, em relação às outras. Verificamos ainda, que a presença de fraturas intergranulares nas amostras de PFW pode ser um indício da presença de fase secundária apesar dessa fase não ser detectada nos perfis de difração de raios X das amostras PFWSCV e PFWSPS. Novamente, dentre os diferentes métodos de densificação utilizados para a obtenção das amostras de PFW e PFN, a sinterização por spark plasma se destaca, pois além de utilizar um menor tempo para a sinterização, as amostras de PFW e PFN obtidas por essa técnica apresentam menores tamanhos médios de grãos ($1,83 \mu\text{m}$) para o PFWSPS e ($1,88 \mu\text{m}$) para o PFNSPS. Além de apresentarem maiores densidades relativas (99 %) para as duas amostras.

O protocolo de análise para a resposta dielétrica proposto nesse trabalho se mostrou eficaz

em descrever o comportamento apresentado pelas amostras de PFW e PFN, obtidas pelas diferentes técnicas de densificação. Através deste tratamento foram identificados dois processos de relaxação para cada amostra em estudo, os quais foram identificados por: PR-1, PR-2 ou PR*.

Para a amostra de PFWSPS, os processos indentificados foram: PR-1, que pode ser atribuído à polarização interfacial, devido a movimentação das vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas. Com a aplicação de um campo elétrico as vacâncias duplamente ionizadas movem-se em direção às regiões de interface, ou contornos de grão, polarizando essas extremidades com diferentes cargas, e formando assim dipolos que são responsáveis pela relaxação; e PR*, que pode ser atribuído à polarização por hopping ou salto, devido aos elétrons gerados pela primeira ionização das vacâncias de oxigênio. Em um material dielétrico, as cargas localizadas (íons e vacâncias, ou elétrons e buracos) podem saltar de um sítio para outro sítio vizinho. Estas cargas podem se mover livremente de um sítio para outro em um curto intervalo de tempo, em seguida, ficam presas em um estado localizado e, passam a maior parte do tempo lá, ou seja, em um primeiro momento essas cargas polarizam o seu entorno próximo, formando assim pequenos dipolos e com o passar do tempo esses dipolos relaxam.

Para as amostras de PFWSCV e PFWSPQ, os processos indentificados foram: PR-1, que também pode ser atribuído à polarização interfacial, no entanto, devido à movimentação de buracos provenientes dos processos de ionização das vacâncias de chumbo. Este processo ocorre de forma similar ao PR-1 relatado para a amostra de PFWSPS. O segundo processo identificado, denominado de PR-2, pode ser atribuído à polarização devido à movimentação de pequenos polarons, que são formados pelo fato do elemento Ferro apresentar diferentes estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} . Nesse caso a redução dos íons de Fe^{3+} para Fe^{2+} cria distorções estruturais locais, responsáveis pela formação de dipolos, que são responsáveis pela relaxação.

Para as amostras de PFNSCV e PFNSPQ, os processos indentificados foram: PR-1, que pode ser atribuído à polarização interfacial, devido à movimentação dos elétrons gerados devido a segunda ionização das vacâncias de oxigênio, e ocorre de forma similar ao PR-1 da PFWSPS; e PR-2, que pode ser relacionado ao surgimento de diferentes dipolos elétricos, devido à uma série de processos de oxirredução entre os íons de Fe e Nb, através da captura dos elétrons gerados pelas vacâncias de oxigênio.

De forma geral, a condutividade elétrica à temperatura ambiente, para as amostras de PFW e PFN, apresenta um comportamento J-E não linear. Os valores determinados a partir dos ajustes de suas regiões ôhmicas, sofrem uma grande influência do processo de sinterização, apresentando uma grande diferença em seus valores conforme a técnica utilizada. Nesse sentido, esta diferença apresentada pelas amostras de PFW, pode ser relacionada ao tipo e à concentração

de defeitos encontrados nessas amostras, uma vez que além das vacâncias de oxigênio essas amostras podem ainda apresentar vacâncias de chumbo. Estas vacâncias, por sua vez, podem provocar condução do tipo p no material devido à formação de buracos. Nesse sentido as amostras de PFWSPS por serem sinterizadas em vácuo, ou seja, em uma atmosfera redutora, podem apresentar um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio na amostra durante o processo de sinterização. As vacâncias de oxigênio irão agir como centros doadores de elétrons, provocando uma compensação eletrônica, e diminuindo assim a concentração de buracos nessa amostra, e conseqüentemente sua condutividade. Para a amostra de PFWSPQ, que foi sinterizada em uma atmosfera oxidante, a criação de vacâncias de oxigênio é inibida, fazendo com que não ocorra o processo de compensação, sendo assim há maior concentração de buracos para conduzir, justificando sua maior condutividade. Por outro lado, os portadores de carga responsáveis pela condução nas amostras de PFN são elétrons, que são facilmente gerados através das vacâncias de oxigênio. Sendo assim, a pressão positiva de oxigênio utilizada na sinterização por prensagem uniaxial a quente, inibe a formação dessas vacâncias, conseqüentemente reduz o número de elétrons responsáveis pela condução, diminuindo assim a condução. Esses elétrons podem se associar ainda aos íons com diferentes valências, como é o caso dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , presentes nas amostras de PFN, caracterizando a formação de um pequeno polaron.

A dependência da condutividade elétrica DC em função da temperatura, para as amostras de PFW e PFN obtidas pelas diferentes técnicas de densificação, pode ser dividida em três regiões diferentes de temperatura. Em altas temperaturas: a amostra de PFWSCV apresenta uma energia de ativação de 0,40 eV, valor próximo à energia de ativação encontrada para o PR-1 nessa região de temperatura, indicando que o mesmo mecanismo é responsável por ambos os processos, e que pode ser atribuído à condução via hopping por buracos devido às vacâncias de chumbo. Para a amostra de PFWSPS observamos uma energia de ativação de 1,01 eV, mesmo valor encontrado para a amostra de PFNSCV, que pode ser atribuída a condução devido às vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas. Para a amostra de PFWSPQ observamos a formação de um patamar nessa região de temperatura, indicando que houve saturação no processo de condução por buracos, devido as vacâncias de chumbo. Este comportamento pode ser relacionado ao fato de que a inibição de vacâncias de O_2 , devido à pressão positiva de oxigênio utilizada nesse processo, inibe automaticamente a formação de vacâncias de Pb, já que geralmente o Pb^{2+} precisa de um O^{2-} para sair em forma de PbO. As amostras de PFNSPQ e PFNSPS apresentam valores de energia de ativação idênticos e iguais a 0,78 eV sendo assim, o processo de condutividade DC, nestas amostras, pode ser associado à movimentação de elétrons, gerados a partir da segunda ionização das vacâncias de oxigênio.

Em temperaturas intermediárias: as amostras de PFWSCV e PFWSPQ apresentam valores

de energia de ativação de 0,27 eV e 0,33 eV, respectivamente. Estes são valores semelhantes aos encontrados para os processos de relaxação nessa região de temperatura nas amostras de PFW, e indicam que o mesmo mecanismo é responsável pela relaxação e pela condução. Enquanto as amostras de PFNSCV e PFNSPS apresentam energias de ativação próximas, de 0,29 e 0,23 eV, respectivamente. Indicando que o mesmo mecanismo está presente nessas amostras. Este mecanismo pode ser relacionado aos pequenos polarons, que são formados pelo fato do Fe apresentar diferentes estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} , que é corroborado pela energia de ativação encontrada para esse processo em torno de $E_a \sim 0,33$ eV. No entanto, este processo é suprimido para a amostra de PFWSPS, fato que pode ser relacionado ao processo de compensação eletrônica ocorrido nesta amostra, indicando que houve uma diminuição na concentração de Fe^{2+} , ou até mesmo sua eliminação nesta amostra.

Em baixas temperaturas: a condutividade elétrica DC para as amostras de PFW e PFN, é praticamente independente da temperatura, apresentando energias de ativação bastante baixas, na ordem de (meV) para todas as amostras, o que sugere que nesta região de temperatura a σ_{dc} é governada pelo mecanismo de hopping de alcance variável, descrito pela lei de Mott.

A condutividade elétrica AC, para as amostras de PFW e PFN, obtidas pelas diferentes técnicas de densificação, apresenta uma forte dependência com a temperatura na região de altas temperaturas. O que indica que nesta região de temperaturas, a condução se dá via hopping, e tende ao comportamento da condutividade elétrica DC. Enquanto o seu comportamento em função da frequência segue a lei de potência proposto por Jonscher. Nesse sentido, o comportamento apresentado em cada temperatura analisada pode ser relacionado ao curto intervalo de salto das partículas carregadas através de sítios, separados por barreiras de energia de várias alturas.

6 *Propostas para Trabalhos Futuros*

Como continuidade deste trabalho propõe-se:

- O estudo das propriedades multiferróicas, dentre elas o acoplamento magnetoelétrico, das cerâmicas de PFWSPS e PFNSPQ, que são as amostras que apresentaram menores valores de condutividade elétrica, dentre as amostras estudadas.
- A investigação sistemática das propriedades estruturais, microestruturais e elétricas da amostra de PFWSPS, a fim de esclarecer o comportamento da constante dielétrica colossal, apresentada por esta amostra. Uma vez que, os materiais com altas constantes dielétricas estão no foco de interesse, não só por razões puramente acadêmicas, mas também porque novos materiais com alta constante dielétrica são urgentemente procurados para o futuro desenvolvimento da eletrônica moderna.
- A correlação entre os mecanismos de condução e relaxação, com as propriedades microestruturais das cerâmicas de PFW e PFN obtidas pelas diferentes técnicas de densificação utilizadas neste trabalho.
- Propõe-se também a sinterização das amostras de PFW e PFN por prensagem uniaxial a quente, utilizando atmosfera com diferentes gases, tais como: Oxigênio, Nitrogênio e Argônio, com o objetivo de controlar a formação de defeitos nessas amostras, e consequentemente, a condutividade elétrica.
- Otimizar o protocolo de análise da resposta dielétrica proposto neste trabalho.

Apêndice A – Protocolo de análise

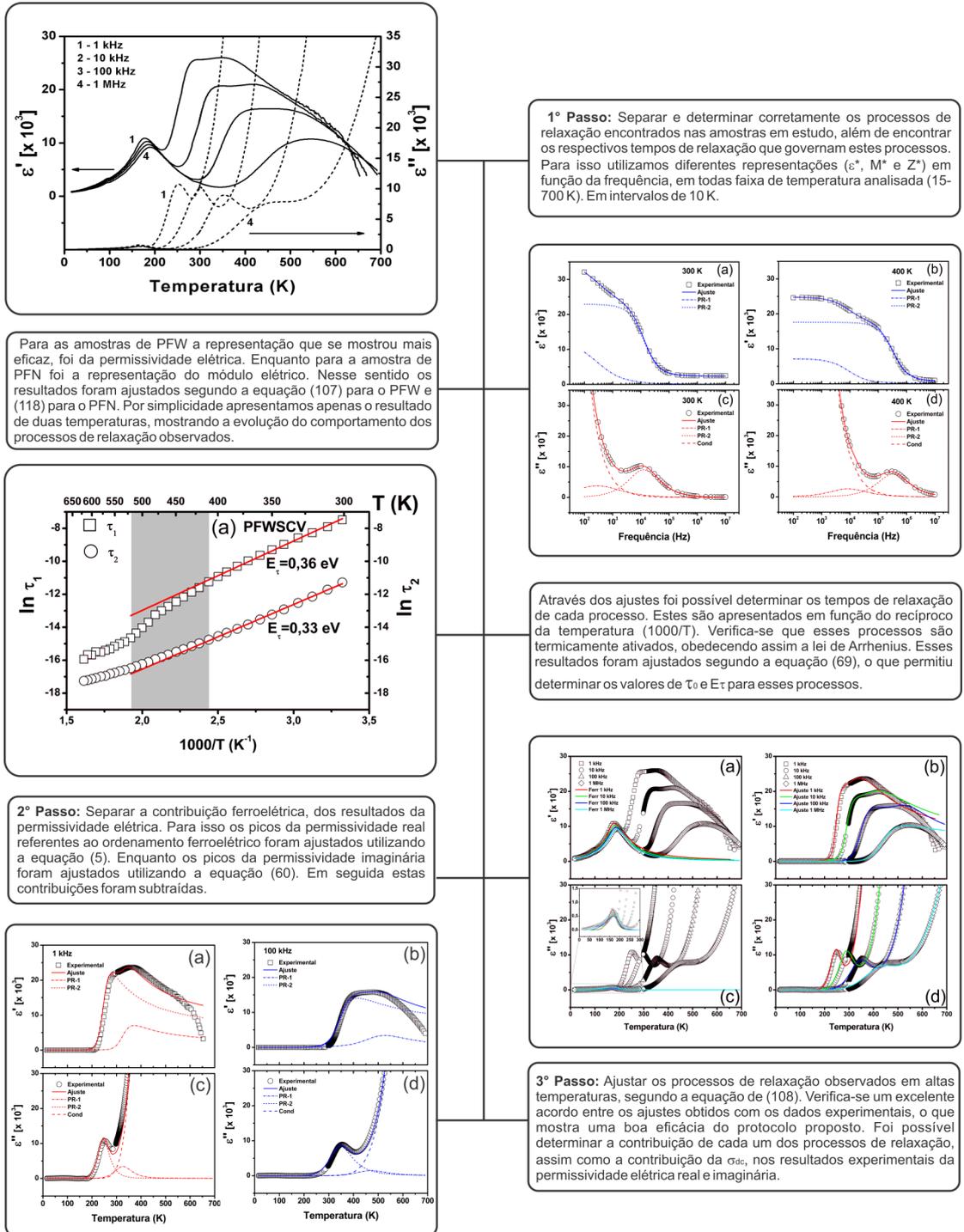


Figura 81: Forma simplificada do protocolo de análise proposto nesse trabalho.

Referências Bibliográficas

- 1 SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, v. 309, n. 5733, p. 391–392, 2005.
- 2 EERENSTEIN, W.; MATHUR, N.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, v. 442, n. 7104, p. 759–765, 2006.
- 3 CHEONG, S.-W.; MOSTOVOY, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature materials*, v. 6, n. 1, p. 13–20, 2007.
- 4 RAMESH, R.; SPALDIN, N. A. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature materials*, v. 6, n. 1, p. 21–29, 2007.
- 5 MA, J. et al. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films. *Advanced Materials*, v. 23, n. 9, p. 1062–1087, 2011.
- 6 WANG, K.; LIU, J.-M.; REN, Z. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Advances in Physics*, v. 58, n. 4, p. 321–448, 2009.
- 7 WANG, J. et al. Epitaxial bifeo₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, v. 299, n. 5613, p. 1719–1722, 2003.
- 8 SPALDIN, N. A.; CHEONG, S.-W.; RAMESH, R. Multiferroics: Past, present, and future. *Phys. Today*, v. 63, p. 38–43, 2010.
- 9 KHOMSKII, D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 306, n. 1, p. 1–8, 2006.
- 10 SMOLENSKII, G. *Ferroelectrics and related materials*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1984.
- 11 IVANOV, S. et al. Neutron powder diffraction study of the magnetoelectric relaxor Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃. *Materials research bulletin*, v. 39, n. 14, p. 2317–2328, 2004.
- 12 ZHOU, L.; VILARINHO, P.; BAPTISTA, J. Synthesis and characterization of lead iron tungstate ceramics obtained by two preparation methods. *Materials research bulletin*, v. 29, n. 11, p. 1193–1201, 1994.
- 13 YE, Z.-G.; SCHMID, H. Growth from high temperature solution and characterization of Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ single crystals. *Journal of crystal growth*, v. 167, n. 3, p. 628–637, 1996.
- 14 MITOSERIU, L. et al. Evidence of the relaxor-paraelectric phase transition in Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ ceramics. *Applied physics letters*, v. 81, n. 26, p. 5006–5008, 2002.

- 15 SINGH, S. P. et al. Evidence for monoclinic crystal structure and negative thermal expansion below magnetic transition temperature in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 24, p. 242915–242915, 2007.
- 16 GAO, X. et al. Ferroelectric and dielectric properties of ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics and thin films. *Journal of materials science*, v. 35, n. 21, p. 5421–5425, 2000.
- 17 RAYMOND, O. et al. Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics obtained by different precursors. part I. structural and thermo-electrical characterization. *Journal of applied physics*, v. 97, p. 084107, 2005.
- 18 MESQUITA, A. et al. Local structure around fe ions on multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics probed by x-ray absorption spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 100, p. 172907–172907, 2012.
- 19 RABE, K. M.; AHN, C. H.; TRISCONI, J.-M. *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*. New York: Springer, 2007.
- 20 HEIMANN, R. B. *Classic and Advanced Ceramics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- 21 HARPER, C. A.; ESPOSITO, B. *Handbook of ceramics, glasses, and diamonds*. New York: McGraw-Hill, 2001.
- 22 XU, Y.; YUHUAN, X. *Ferroelectric materials and their applications*. Amsterdam: North-Holland, 1991.
- 23 MESQUITA, A. *Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos $\text{Pb}1-x\text{R}x\text{Zr}0, 40\text{Ti}0, 60\text{O}3$ ($\text{R} = \text{Ba}, \text{La}$)*. Tese (Doutorado) — Université Paris-Est, 2011.
- 24 JAFFE, B. et al. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic press, 1971.
- 25 RANDALL, C. et al. Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to b-site cation order. *J. Mater. Res*, v. 5, n. 4, p. 829–34, 1990.
- 26 CROSS, L. E. Ferroic materials and composites: Past, present and future. In: *Advanced Ceramics III*. Netherlands: Springer, 1990. p. 71–102.
- 27 UCHINO, K. *Ferroelectric devices*. New York: CRC Press, 2000.
- 28 HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 4, p. 797–818, 1999.
- 29 BOTERO, E. R. *Regras de ocupação e influência de dopantes trivalentes em matrizes cerâmicas transparentes de PLZT 9/65/35*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2010.
- 30 HIPPEL, A. V. Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate. *Rev. Mod. Phys.*, v. 22, p. 221–237, 1950.
- 31 DAMJANOVIC, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*, v. 61, n. 9, p. 1267, 1998.

- 32 BOKOV, A.; YE, Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. In: *Frontiers of Ferroelectricity*. US: Springer, 2007. p. 31–52.
- 33 SAMARA, G. A. The relaxational properties of compositionally disordered abo perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 9, p. R367, 2003.
- 34 SAMARA, G.; VENTURINI, E. Ferroelectric/relaxor crossover in compositionally disordered perovskites. *Phase transitions*, v. 79, n. 1-2, p. 21–40, 2006.
- 35 SANTOS, I.; EIRAS, J. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, n. 50, p. 11733, 2001.
- 36 SANTOS, I. et al. Transição de fase difusa e propriedades dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de (Pb,Ba)Nb₂O₆. *Materials Research*, v. 5, n. 1, p. 13–19, 2002.
- 37 SALJE, E. K. Ferroelastic materials. *Annual Review of Materials Research*, v. 42, p. 265–283, 2012.
- 38 GETZLAFF, M. *Fundamentals of magnetism*. Berlin: Springer, 2008.
- 39 HILL, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 29, p. 6694–6709, 2000.
- 40 SPALDIN, N. A. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- 41 STÖHR, J.; SIEGMANN, H. C. *Magnetism: from fundamentals to nanoscale dynamics*. Berlin: Springer, 2006.
- 42 HILL, N. A. Density functional studies of multiferroic magnetoelectrics. *Annual Review of Materials Research*, v. 32, n. 1, p. 1–37, 2002.
- 43 KREISEL, J.; KENZELMANN, M. Multiferroics-the challenge of coupling magnetism and ferroelectricity. *Europhysics News*, v. 40, n. 5, p. 17–20, 2009.
- 44 PARDO, L.; RICOTE, J. *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials: Processing and Properties*. Berlin: Springer, 2011.
- 45 ZHOU, L. et al. Dielectric properties of Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ ceramics in the temperature range 200–600 K. *J. Mater. Res*, v. 15, n. 6, p. 1343, 2000.
- 46 YAO, C.; LIU, Z.; SHANG, J. A promising sol–gel route to suppress pyrochlore phase during the synthesis of multiferroic Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ using inorganic salts. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 502, n. 2, p. 429–433, 2010.
- 47 CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, v. 76, n. 1, p. 241–267, 1987.
- 48 CROSS, L. E. Relaxorferroelectrics: an overview. *Ferroelectrics*, v. 151, n. 1, p. 305–320, 1994.
- 49 YASUDA, N.; FUJIMOTO, S.; TANAKA, K. Dielectric properties of Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ under pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 18, n. 9, p. 1909, 1985.

- 50 YE, Z. et al. Synthesis, structure and properties of the magnetic relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ [PFW]. *JOURNAL-KOREAN PHYSICAL SOCIETY*, v. 32, p. S1028–S1031, 1998.
- 51 ISUPOV, V. Some problems of diffuse ferroelectric phase transitions. *Ferroelectrics*, v. 90, n. 1, p. 113–118, 1989.
- 52 BOKOV, A. Recent advances in diffuse ferroelectric phase transitions. *Ferroelectrics*, v. 131, n. 1, p. 49–55, 1992.
- 53 BHAT, V. et al. Diffuse ferroelectric phase transitions in pb-substituted $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. *Physical Review B*, v. 72, n. 1, p. 014104, 2005.
- 54 YAN, L.; LI, J.; VIEHLAND, D. Deposition conditions and electrical properties of relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of applied physics*, v. 101, p. 104107, 2007.
- 55 YANG, Y. et al. Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ single crystals. *Physical Review B*, v. 70, n. 13, p. 132101, 2004.
- 56 BLINC, R. et al. Electron paramagnetic resonance of magnetoelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. *Journal of applied physics*, v. 101, n. 3, p. 033901–033901, 2007.
- 57 SOUZA, J. E. *Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ abaixo da temperatura de transição vítrea*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 58 BÖTTCHER, C. J. F. et al. *Theory of electric polarization*. Amsterdam: Elsevier, 1973.
- 59 COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 9, p. 341, 1941.
- 60 DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerine. *The Journal of Chemical Physics*, v. 18, n. 10, p. 1417–1417, 1950.
- 61 DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol. *The Journal of Chemical Physics*, v. 19, p. 1484, 1951.
- 62 HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, v. 14, n. 1, p. 99–117, 1966.
- 63 HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, v. 8, p. 161–210, 1967.
- 64 KAO, K. C. *Dielectric phenomena in solids*. California: Elsevier, 2004.
- 65 JOHN, R. R.; FREDERICK, J. M.; ROBERT, W. C. *Fundamentos da teoria eletromagnética*. Rio de Janeiro: Ed. Campus, 1982.
- 66 COELHO, R. *Physics of Dielectrics for the Engineer*. Amsterdam: Elsevier, 1979.
- 67 KANG, B. S.; CHOI, S. K. Dielectric relaxation in $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ ceramics in the temperature range of 400–700°C. *Applied physics letters*, v. 80, n. 1, p. 103–105, 2002.

- 68 KANG, B. S.; CHOI, S. K. Diffuse dielectric anomaly of BaTiO₃ in the temperature range of 400–700°C. *Solid state communications*, v. 121, n. 8, p. 441–446, 2002.
- 69 KANG, B. S.; CHOI, S. K. Diffuse dielectric anomaly in MnO₂-doped Pb_{0.9}La_{0.1}TiO₃ ceramic in the temperature range of 400–700°C. *J. Mater. Res.*, v. 17, n. 1, p. 127–132, 2002.
- 70 KANG, B.; CHOI, S.; PARK, C. Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400–700°C. *Journal of applied physics*, v. 94, n. 3, p. 1904–1911, 2003.
- 71 CHOI, S. et al. Diffuse dielectric anomaly in ferroelectric materials. *Journal of electroceramics*, Springer, v. 13, n. 1-3, p. 493–502, 2004.
- 72 BARSOUM, M. W. *Fundamentals of ceramics*. Cornwall: CRC Press, 2002.
- 73 MACCHESNEY, J. et al. Electrical and magnetic properties of the system SrFeO₃–BiFeO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 49, n. 12, p. 644–647, 1966.
- 74 SKINNER, S. Magnetically ordered ferroelectric materials. *Parts, Materials and Packaging, IEEE Transactions on*, v. 6, n. 2, p. 68–90, 1970.
- 75 CHIQUITO, A. J.; JR, F. L. Super-redes semicondutoras: um laboratório de mecânica quântica. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 26, n. 4, p. 315–322, 2004.
- 76 BERENGUE, O. M. Propriedades de transporte eletrônico em filmes de diamante crescidos por deposição de vapores químicos. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- 77 EFROS, A.; SHKLOVSKII, B. Electronic properties of doped semiconductors. *Springer - Verlag*, Berlin, 1984.
- 78 MOTT, N. Conduction in non-crystalline materials III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands. *Philosophical Magazine*, v. 19, n. 160, p. 835–852, 1969.
- 79 TULLER, H.; NOWICK, A. Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 38, n. 8, p. 859–867, 1977.
- 80 MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford: Oxford University Press, 1979.
- 81 OSAK, A. Hopping electrical conductivity in ferroelectric Pb[(Fe_{1/3}Sb_{2/3})_xTi_yZr_z]O₃. *Ferroelectrics*, v. 418, n. 1, p. 52–59, 2011.
- 82 ELLIOTT, S. Ac conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors. *Advances in Physics*, v. 36, n. 2, p. 135–217, 1987.
- 83 ELLIOTT, S.; HENN, F. Application of the anderson-stuart model to the ac conduction of ionically conducting materials. *Journal of non-crystalline solids*, v. 116, n. 2, p. 179–190, 1990.
- 84 JONSCHEER, A. K. The 'universal' dielectric response. *Nature*, v. 267, p. 673–679, 1977.
- 85 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. New Jersey: Wiley, 2005.

- 86 RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing*. New York: CRC Press, 2007.
- 87 BASU, B.; BALANI, K. *Advanced structural ceramics*. New Jersey: Wiley, 2011.
- 88 CARTER, C. B.; NORTON, M. G. *Ceramic materials: science and engineering*. New York: Springer, 2007.
- 89 YIN, Q.; ZHU, B.; ZENG, H. *Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics*. Berlin: Springer, 2010.
- 90 UPADHYAYA, G. *Powder metallurgy technology*. Cambridge: Cambridge Int Science Publishing, 1997.
- 91 ZAMBRANO, M. V. *Obtenção, Propriedades e Fenomenologia de Materiais Ferroelétricos com Estrutura Tungstênio Bronze*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2007.
- 92 HULBERT, D. M. et al. The absence of plasma in "spark plasma sintering". *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 3, p. 033305–033305, 2008.
- 93 SÓLYOM, J. *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume 1: Structure and Dynamics*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2007.
- 94 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.
- 95 FAYAD, W.; THOMPSON, C.; FROST, H. Steady-state grain-size distributions resulting from grain growth in two dimensions. *Scripta materialia*, v. 40, n. 10, p. 1199–1204, 1999.
- 96 CHINAGLIA, D. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 30, n. 4, p. 4504–1, 2008.
- 97 LU, C.-H. et al. Synthesis and cell refinement of $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ and pyrochlore-related phase in the Pb-Fe-Wo system. *Journal of materials science letters*, v. 7, n. 10, p. 1078–1079, 1988.
- 98 VILARINHO, P.; BAPTISTA, J. Effect of excess of iron oxide and lead oxide on the microstructure and dielectric properties of lead-iron tungstate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 11, n. 5, p. 407–415, 1993.
- 99 SWARTZ, S.; SHROUT, T. R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Materials Research Bulletin*, v. 17, n. 10, p. 1245–1250, 1982.
- 100 ANANTA, S.; THOMAS, N. W. Fabrication of PMN and PFN ceramics by a two-stage sintering technique. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, n. 16, p. 2917–2930, 1999.
- 101 LU, C.-H.; WONG, Y.-C. Fabrication of ferroelectric lead iron tungstate ceramics via a two-stage solid-state reaction. *Ceramics international*, v. 21, n. 6, p. 413–419, 1995.
- 102 ZABOTTO, F. L. *SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNETOELÉTRICOS PARTICULADOS DE FERRITAS DE Co E Ni E FERROELÉTRICOS NO CFM*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2010.

- 103 NASCIMENTO, W. J. D. *SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MULTIFERRÓICAS NA-NOESTRUTURADAS DE $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ E $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ VIA "SPARK PLASMA SINTERING SPS"*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2013.
- 104 GERMAN, R. M. *Sintering theory and practice*. New York: Wiley-VCH, 1996.
- 105 MAMEDOV, V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method. *Powder Metallurgy*, v. 45, n. 4, p. 322–328, 2002.
- 106 TAKEUCHI, T. et al. Improvement of mechanical strength of 8 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics by spark-plasma sintering. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 149, n. 4, p. A455–A461, 2002.
- 107 CHEN, X. et al. Preparation yttria-stabilized zirconia electrolyte by spark-plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*, v. 341, n. 1, p. 43–48, 2003.
- 108 ANSEMI-TAMBURINI, U. et al. Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part ii. characterization studies. *Journal of materials research*, v. 19, n. 11, p. 3263–3269, 2004.
- 109 SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. *Modern physical metallurgy and materials engineering*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.
- 110 ZHELUDEV, I. S.; TYBULEWICZ, A. *Physics of crystalline dielectrics*. New York: Plenum Press, 1971.
- 111 KOBAYASHI, W.; TERASAKI, I. $CaCu_3Ti_4O_{12}/CaTiO_3$ composite dielectrics: BaPb-free dielectric ceramics with high dielectric constants. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 3, p. 032902–032902, 2005.
- 112 FRAYGOLA, B. M. *Multiferróicos monofásicos a base de $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$: acoplamento magnetoelétrico intrínseco*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2010.
- 113 BIDAULT, O. et al. Space-charge relaxation in perovskites. *Physical Review B*, v. 49, n. 12, p. 7868, 1994.
- 114 ANG, C.; YU, Z.; CROSS, L. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi:SrTiO₃. *Physical Review B*, v. 62, n. 1, p. 228, 2000.
- 115 WASER, R.; BAIATU, T.; HÄRDTL, K.-H. dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: I, Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n. 6, p. 1645–1653, 1990.
- 116 PALADINO, A. Oxidation Kinetics of Single-Crystal SrTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 48, n. 9, p. 476–478, 1965.
- 117 LINES, M. E.; GLASS, A. M. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford: Oxford University Press, 1977.
- 118 VILARINHO, P. M. et al. Dielectric Properties of $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$ Solid-Solution Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 5, p. 1149–1152, 2000.

- 119 KATZ, J. E. et al. Electron small polarons and their mobility in iron (oxyhydr) oxide nanoparticles. *Science*, v. 337, n. 6099, p. 1200–1203, 2012.
- 120 COSTANTINI, J.; SALVETAT, J.; BRISARD, F. Dielectric and transport properties of magnetic insulators irradiated with GeV heavy ions. *Journal of applied physics*, v. 82, n. 10, p. 5063–5071, 1997.
- 121 LIN, Y.; CHEN, X. Dielectric relaxation and polaronic conduction in double perovskite LaMgMnO₃. *Applied Physics Letters*, v. 96, n. 14, p. 142902–142902, 2010.
- 122 ZHOU, L. et al. The effects of La on the dielectric properties of lead iron tungstate Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ relaxor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, n. 8, p. 1035–1041, 2000.
- 123 SZWAGIERCZAK, D.; KULAWIK, J. Influence of MnO₂ and Co₃O₄ dopants on dielectric properties of Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 9, p. 1657–1662, 2005.
- 124 ZHANG, L.; TANG, Z.-J. Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material CaCu₃Ti₄O₁₂. *Physical Review B*, v. 70, n. 17, p. 174306, 2004.
- 125 NOWICK, A.; LIM, B.; VAYSLEYB, A. Nature of the ac conductivity of ionically conducting crystals and glasses. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 172, p. 1243–1251, 1994.
- 126 PELAIZ-BARRANCO, A. et al. Phase transitions in ferrimagnetic and ferroelectric ceramics by ac measurements. *Applied physics letters*, v. 73, n. 14, p. 2039–2041, 1998.
- 127 LEVSTIK, A. et al. Polaron conductivity mechanism in 0.5Pb(Zr_{0.575}Ti_{0.425})O₃-0.5Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃. *Physica. B, Condensed matter*, v. 405, n. 20, p. 4271–4273, 2010.
- 128 SANCHEZ, D. A. et al. Near-room temperature relaxor multiferroic. *Applied Physics Letters*, v. 97, n. 20, p. 202910–202910, 2010.
- 129 RAYMOND, O. et al. Effects of two kinds of FeNbO₄ precursors in the obtainment and dielectric properties of PFN ceramics. *Ferroelectrics*, v. 294, n. 1, p. 141–154, 2003.
- 130 ANANTA, S.; THOMAS, N. W. A modified two-stage mixed oxide synthetic route to lead magnesium niobate and lead iron niobate. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, n. 2, p. 155–163, 1999.
- 131 ANANTA, S.; THOMAS, N. W. Relationships between sintering conditions, microstructure and dielectric properties of lead iron niobate. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, n. 10, p. 1873–1881, 1999.
- 132 BOCHENEK, D.; ZACHARIASZ, R. PFN ceramics synthesized by a two-stage method. *Archives of Metallurgy and Materials*, v. 54, n. 4, p. 903–910, 2009.
- 133 BOCHENEK, D.; SUROWIAK, Z. An influence of the synthesis conditions on the PFN ceramics properties. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, v. 116, n. 3, p. 271, 2009.

- 134 JUN, S.-G. et al. Synthesis of perovskite ceramics PMN–PFN via B-site precursors and their dielectric properties. *Materials Letters*, v. 34, n. 3, p. 336–340, 1998.
- 135 PARK, Y. Low-frequency-dispersion of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ single crystal in the region of its paraelectric ferroelectric phase transition. *Solid state communications*, v. 113, n. 7, p. 379–383, 2000.
- 136 MAJUMDER, S. et al. Dielectric and magnetic properties of sol-gel-derived lead iron niobate ceramics. *Journal of applied physics*, v. 99, n. 2, p. 024108–024108, 2006.
- 137 MACEDO, P.; MOYNIHAN, C.; BOSE, R. The role of ionic diffusion in polarization in vitreous ionic conductors. *Phys. Chem. Glasses*, v. 13, n. 6, p. 171–179, 1972.
- 138 HODGE, I.; INGRAM, M.; WEST, A. A new method for analysing the ac behaviour of polycrystalline solid electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 58, n. 2, p. 429–432, 1975.
- 139 HODGE, I.; INGRAM, M.; WEST, A. Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 74, n. 2, p. 125–143, 1976.
- 140 TSANGARIS, G.; PSARRAS, G.; KOULOUMBI, N. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems. *Journal of materials science*, v. 33, n. 8, p. 2027–2037, 1998.
- 141 KUWABARA, M.; GODA, K.; OSHIMA, K. Coexistence of normal and diffuse ferroelectric-paraelectric phase transitions in $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ ceramics. *Physical Review B*, v. 42, n. 16, p. 10012, 1990.
- 142 WÓJCIK, K.; ZIELENIEC, K.; MILATA, M. Electrical properties of lead iron niobate pfn. *Ferroelectrics*, v. 289, n. 1, p. 107–120, 2003.
- 143 RAYMOND, O. et al. Frequency-temperature response of ferromagnetic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics obtained by different precursors. Part I. structural and thermo-electrical characterization. *J. Appl. Phys*, v. 97, p. 084107, 2005.