

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Dispersão dielétrica em materiais  
ferroelétricos**

**José de los Santos Guerra**

Tese submetida ao programa de Pós-graduação  
em Física da Universidade Federal de São Carlos  
como parte dos requisitos para obtenção  
do título de Doutor em Física.

São Carlos - Dezembro de 2004

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

G934dd

Guerra, José de los Santos.

Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos / José de los Santos Guerra. -- São Carlos : UFSCar, 2005.  
125 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Física da matéria condensada. 2. Dispersão dielétrica.  
3. Microondas. 4. Cerâmicas ferroelétricas. 5. Propriedades dielétricas. I. Título.

CDD: 530.41 (20<sup>a</sup>)

À memória do meu irmão Leonelcito.  
Aos meus pais que, mesmo ausentes,  
empenharam-se, para a realização do meu sonho.

## AGRADECIMENTOS

Devo agradecer, com a realização deste trabalho, a um grande número de pessoas que por sua participação direta e indireta, têm conseguido despertar em mim o interesse pela busca constante de informação e dedicação total ao trabalho científico. Mencionar todas delas, resultaria praticamente impossível, não só pela extensa lista que teria que conformar, mas também pelo risco de esquecer alguém involuntariamente. Por isso, peço desculpa antecipadamente àquelas que venham ser esquecidas. As contribuições de cada uma, embora de forma diferente, foram imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Primeiramente, tenho que agradecer aos meus pais, por essa maravilhosa educação que eles me proporcionaram durante anos, e que sempre se preocuparam pela realização do meu sonho. A minha família, especialmente minha avó Ofélia, pelo apoio incondicional em todo instante. A Cidinha (e família), quem durante estes anos, viveu cada momento deste trabalho a meu lado, sempre me incentivando e apoiando. Sua presença, amor, carinho e compreensão foram, sem dúvida, de fundamental importância durante essa jornada.

Gostaria de expressar com toda sinceridade minha gratidão aos professores do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr) do departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, por terem me oferecido a oportunidade de ser um mais membro dessa grande família. Em particular, ao Prof. Dr. José Antonio Eiras pela confiança depositada em mim na orientação durante o meu doutoramento. Pelo profissionalismo, apoio e liberdade oferecida durante o desenvolvimento deste trabalho, fazendo sua a maior parte de minhas preocupações. À Prof. Dra. Ducinei Garcia, excelente companheira e amiga, pela

sua disposição quanto ao trabalho de pesquisa (mesmo sem tempo disponível), análises e discussões, oferecendo-me sempre a sua valiosa experiência.

Aos professores do grupo de Cerâmicas Ferroelétricas de Cuba, onde plantei as primeiras cimentos, especialmente à Prof. Dra. Aimé Pelaiz Barranco, companheira e amiga que sempre me incentivou e junto com o Prof. Dr. Fransisco Calderón Piñar, contribuiu para minha formação profissional (desde o início de meus estudos). Meu agradecimento também para os colegas de laboratório Portelles, Abel, Santiago, Irma, Font, etc.

Ao meu grande amigo Michel, quem considero como parte da minha escassa família no Brasil e que esteve sempre presente, com plena disposição para fazer o que precisar. E com certeza, alguém em quem se pode contar eternamente.

Não poderia deixar de mencionar aos meus amigos, professores Dr. Jean Claude M'Peko e Dr. Fidel Guerrero, fontes de grandes discussões profissionais e que contribuíram constantemente na minha superação com sua ajuda desinteressada, passando para mim o melhor de seus conhecimentos e do profissionalismo que os caracteriza.

Aos professores Dr. Ivair A. Santos e Eudes B. de Araújo, cuja colaboração apoio e amizade contribuíram para o melhor desempenho deste trabalho.

Menção especial e merecida para o Sr. Fransisco José Picon. Além da sua valiosa amizade e grande experiência oferecida durante todos estes anos, o suporte técnico constituiu um dos principais fatores que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. Sem se importar com o horário, nem o grau de dificuldade dos problemas, o Picon sempre esteve disponível para resolver qualquer “pepino”. Se alguém tem paciência neste mundo, esse se chama Picon.

Não posso deixar de citar outros companheiros do grupo que de uma maneira ou outra têm contribuído à realização deste trabalho: Ricardo, Cleberson, Robson, Mané, Thalita, Alina, Erika, Andrea, Alberto, Antonio, Claudia, Fernando, Fabio, Eriton, etc.

A todos aqueles que tanto no Brasil quanto em Cuba têm continuado me apoiando, não só profissionalmente, mas também do ponto de vista pessoal, são eles: Eduardo, Juan Carlos, César, Carlos Garrido, Camps, Juan Lopez, Erick, Harvey, Inti Zumeta, Karel Talabera, Augusto Maury, Ariel Fuachet, e por aí vai.

Agradeço também ao grupo de materiais (MRL) da Universidade de Pensilvânia, especialmente ao estudante de doutorado Yoshitaka Somiya e professores Dr. L. E. Cross e A. S. Bhalla, por sua colaboração em algumas discussões e fornecimento das amostras de PST, as quais contribuíram para o desenvolvimento de muitas investigações propostas.

Ao departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, assim como à agencia de fomento CAPES, que durante estes quatro anos têm me proporcionado o apoio técnico material e financeiro para a realização deste trabalho.

A todos, muito obrigado.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>2</b>
<b>1 Introdução.....</b>	<b>3</b>
<b>2 Resposta elétrica em dielétricos. Generalidades.....</b>	<b>7</b>
2.1 Introdução .....	7
2.2 Polarizabilidade e permissividade dielétrica estática. Teoria macroscópica.....	8
2.3 Dependência da permissividade com a frequência .....	11
2.3.1 <i>Mecanismos de polarização</i> .....	11
2.3.2 <i>Função dielétrica complexa e perdas dielétricas</i> .....	12
2.4 Dispersão dielétrica. Fundamentos teóricos.....	14
2.4.1 <i>Polarização por deslocamento elástico. Polarizabilidade eletrônica e iônica</i> .....	14
2.4.2 <i>Polarização orientacional ou de relaxação. Polarizabilidade dipolar</i> .....	23
2.5 Conclusões do capítulo.....	29
<b>3 Materiais ferroelétricos. Conceitos básicos .....</b>	<b>31</b>
3.1 Introdução .....	31
3.2 Transição de fase em materiais ferroelétricos .....	34
3.2.1 <i>Ferroelétricos normais e relaxores</i> .....	34
3.2.2 <i>Transição de fase displaciva e ordem-desordem</i> .....	37
3.3 Dispersão dielétrica em microondas .....	41
3.3.1 <i>Modelos teóricos</i> .....	44
3.4 Conclusões do capítulo.....	49
<b>4 Procedimento Experimental.....</b>	<b>50</b>
4.1 Introdução .....	50
4.2 Descrição da técnica de medida .....	51
4.3 Procedimento de medidas .....	53
4.3.1 <i>Método de sonda coaxial</i> .....	58
4.3.2 <i>Método de linha coaxial</i> .....	60
4.4 Resposta dielétrica em função da temperatura .....	63
4.5 Preparação das amostras.....	68
4.5.1 <i>Cerâmicas ferroelétricas</i> .....	68
4.5.2 <i>Amostras padrão utilizadas no sistema de calibração</i> .....	70
4.6 Conclusões do capítulo.....	70
<b>5 Resultados.....</b>	<b>72</b>
5.1 Introdução .....	72

5.2	Dispersão dielétrica em função da temperatura .....	73
5.2.1	<i>Medidas em baixas frequências (100 Hz – 10 MHz)</i> .....	73
5.2.2	<i>Medidas em altas frequências (50 MHz – 2 GHz)</i> .....	75
5.2.2.1	Propriedades dielétricas na região de microondas para o PLT-15 (com transição de fase normal) .....	75
5.2.2.1.1	Resposta dielétrica à temperatura ambiente .....	76
5.2.2.1.2	Resposta dielétrica com temperatura.....	79
5.2.2.2	Propriedades dielétricas na região de microondas para o PLT-27 (com transição de fase difusa).....	84
5.2.3	<i>Discussão dos resultados</i> .....	85
5.2.3.1	Comportamento dielétrico na fase paraelétrica .....	90
5.2.3.2	Comportamento anômalo dos parâmetros característicos da dispersão .....	91
5.3	Influência da tensão mecânica uniaxial na anomalia dielétrica em altas frequências .....	97
5.3.1	<i>Discussão dos resultados</i> .....	101
5.3.1.1	Influência da tensão mecânica uniaxial .....	101
5.3.1.2	Influência do campo elétrico de polarização.....	106
<b>6</b>	<b>Conclusões e propostas de trabalhos futuros .....</b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>Bibliografia .....</b>	<b>121</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.3-1. Diferentes contribuições à polarização num material dielétrico. ....	11
Figura 2.3-2. Dependência da permissividade com a frequência. $\epsilon'$ e $\epsilon''$ representam a permissividade dielétrica real e imaginária (ver item 2.3.2)[].....	12
Figura 2.4-1. Contribuição eletrônica para a parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência [12].....	19
Figura 2.4-2. Espectro de dispersão dielétrica característico das perdas de Debye.....	28
Figura 3.1-1. Histerese ferroelétrica. ....	31
Figura 3.1-2. Estrutura perovskita típica do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) [29]. ....	33
Figura 3.2-1. Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para o ferroelétrico normal PMN-PT [].....	35
Figura 3.2-2. Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para o ferroelétrico relaxor PMN-PT [].....	36
Figura 3.2-3. Disposição dos íons bário e titânio ao longo do eixo polar para as fases ferroelétrica e paraelétrica do $\text{BaTiO}_3$ . ....	38
Figura 3.2-4. Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica para o sistema titanato de bário [].....	41
Figura 3.3-1. Dispersão dielétrica em microondas para o sistema ferroelétrico $\text{BaTiO}_3$ , à temperatura ambiente [].....	45
Figura 4.2-1. Montagem experimental usada nas medidas dielétricas de altas frequências em materiais dielétricos, à temperatura ambiente.....	52
Figura 4.3-1. Diagrama esquemático de uma linha coaxial com suporte de amostra adaptado, utilizado para a caracterização dielétrica em microondas baseado na técnica de reflectometria. ....	55
Figura 4.3-2. Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) em função da frequência para: A- alumina sem processo de polimento, B- alumina após processo de polimento e C- alumina sob pressão uniaxial.....	59
Figura 4.3-3. Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) em função da frequência para a alumina sob pressão. ....	61
Figura 4.3-4. Dependência com frequência das componentes real e imaginária da permissividade dielétrica para o sistema PLTM [ $\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}(\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})\text{O}_3$ ].....	62
Figura 4.4-1. Representação esquemática do suporte de amostra desenvolvido para a caracterização dielétrica em microondas na região de temperaturas de 100 K – 450 K; (a): Linha coaxial incluindo suporte de amostra, (b): sistema criogênico e (c): dimensões da amostra.....	64

Figura 4.4-2. Configuração final da montagem experimental usada para a obtenção de medidas dielétricas em altas frequências em materiais ferroelétricos. ....	66
Figura 4.4-3. Dependência com a temperatura da componente real e imaginária da permissividade dielétrica para a Alumina incluindo baixas e altas frequências (100 Hz – 2 GHz), para varias temperaturas. ....	68
Figura 5.2-1. Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real e imaginária para a cerâmica PLT-15, na região de baixas frequências. Dependência de $1/\epsilon'$ vs. $T-T_m$ (figura inserida). ....	73
Figura 5.2-2. Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real e imaginária para a cerâmica PLT-27, na região de baixas frequências. Dependência de $1/\epsilon'$ vs. $T-T_m$ (figura inserida). ....	74
Figura 5.2-3. Dispersão dielétrica à temperatura ambiente para a cerâmica PLT-15 em baixas e altas frequências. ....	76
Figura 5.2-4. Dependência com a frequência e temperatura da permissividade dielétrica real e imaginária para a cerâmica PLT-15.....	80
Figura 5.2-5. Modelo de poço de potencial duplo (representação unidimensional). Acoplamento eletrônico e vibracional das unidades polares.....	81
Figura 5.2-6. Dependência com a temperatura dos parâmetros característicos da dispersão dielétrica (frequência característica, $f_R$ , e intensidade dielétrica, $\Delta\epsilon$ ) para a cerâmica PLT-15. ....	83
Figura 5.2-7. Dependência com a frequência, para varias temperaturas, da permissividade dielétrica real e imaginária para a cerâmica PLT-27. ....	84
Figura 5.2-8. Dependência com a temperatura dos parâmetros característicos da dispersão dielétrica (frequência característica, $f_R$ e intensidade dielétrica, $\Delta\epsilon$ ) para as cerâmicas PLT-15 e PLT-27.....	85
Figura 5.2-9. Dependência com a temperatura da constante de força $\kappa$ , para as cerâmicas PLT-15 e PLT-27.....	92
Figura 5.2-10. Dependência com a temperatura do coeficiente de amortecimento ( $\gamma$ ), obtido para as cerâmicas PLT-15 (A), PLT-27 (B). ....	96
Figura 5.3-1. Dependência com a frequência e temperatura das componentes real, A e imaginária, B da permissividade dielétrica para a cerâmica PLT-15, aplicando uma tensão uniaxial. ( -o-: amostra sem tensão uniaxial).....	98
Figura 5.3-2. Dependência dos parâmetros característicos da dispersão (frequência característica, $f_R$ e intensidade dielétrica, $\Delta\epsilon$ ) com a temperatura para as amostras PLT-15 com e sem tensão uniaxial aplicada.....	100

Figura 5.3-3. Resposta dielétrica da cerâmica PLT-15 à temperatura ambiente, para três níveis diferentes de pressão. $\sigma_1$ : sem tensão uniaxial; $\sigma_2$ : tensão uniaxial intermediária, e $\sigma_3$ : tensão máxima aplicada.....	103
Figura 5.3-4. Dependência com a frequência da componente real e imaginária da permissividade dielétrica para as amostras PLT-15, não polarizada e polarizada nas direções paralela (//) e perpendicular ( $\perp$ ) à direção de medida.....	107
Figura 5.3-5. Ajuste das curvas experimentais da componente real e imaginária da permissividade dielétrica para as amostras PLT-15, polarizada nas direções paralela (A) e perpendicular (B) à direção de medida.....	108
Figura 5.3-6. Dispersão dielétrica à temperatura ambiente para a cerâmica PLT-15, não polarizada e polarizada na direção paralela e perpendicular à direção de medida, na região de 100 Hz – 2 GHz. ....	116

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5-1. Dependência dos parâmetros característicos da dispersão com a tensão uniaxial.....	104
Tabela 5-2. Parâmetros característicos da ressonância para as amostras não polarizada, polarizadas na direção paralela e polarizada na direção perpendicular.....	109

## RESUMO

Nas últimas décadas a resposta dielétrica de altas frequências (~GHz) tem sido um dos assuntos mais estudados na área da ferroeletricidade. Sua principal característica dielétrica se constitui em uma forte dependência dos parâmetros dielétricos (componente real e imaginária da permissividade dielétrica) com a frequência em um amplo intervalo de temperatura (dispersão dielétrica). Dentre os ferroelétricos mais investigados, encontramos basicamente sistemas compostos por estruturas perovskitas tais como, titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), titanato zirconato de chumbo puro ou modificado com lantânio (PZT e PLZT, respectivamente), entre outros. Com o intuito de explicar o comportamento dos parâmetros dielétricos na região de altas frequências, muitos modelos têm sido propostos. No entanto, a discussão a respeito do verdadeiro mecanismo responsável por tal comportamento permanece ainda em aberto. Neste trabalho, desenvolvemos um sistema experimental otimizado para obter medidas dielétricas em materiais ferroelétricos na região de frequências de microondas. O sistema é composto por uma linha coaxial acoplada a um suporte de amostra controlado por pressão uniaxial que permite a caracterização dielétrica em um amplo intervalo de temperatura. O processo de dispersão dielétrica em microondas foi investigado em cerâmicas de titanato de chumbo modificado com lantânio para composições com características de transição de fase normal e relaxora. Os resultados obtidos foram discutidos considerando um oscilador harmônico amortecido, sendo a vibração do contorno das regiões polares, de forma geral, o mecanismo responsável pelas anomalias dielétricas observadas (dispersão dielétrica e ressonância) nos sistemas ferroelétricos, independente de sua estrutura.

## ABSTRACT

In the last decades, the high frequency dielectric response has been one of the most studied issues in the ferroelectricity area. The main dielectric characteristic is the strong dependence of the dielectric parameters (real and imaginary component of the dielectric permittivity) with the measuring frequency (dielectric dispersion). Among them, the perovskite-structured family, such as barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ), pure and modified lead zirconate titanate (PZT and PLZT, respectively), and some others similar compounds can be emphasised. In order to explain such phenomenon some theoretical models have been proposed, nevertheless a major discussion about the true mechanism responsible for the microwave dielectric dispersion remains still open. In this work, a pressure-controlled sample holder for microwave dielectric measurements is presented. The experimental set-up involves a coaxial line coupled to a pressure-controlled sample holder able to obtain the dielectric characterization as a function of the temperature. On the other hand, the microwave dielectric dispersion process was investigated in the relaxor and normal ferroelectric compositions of lanthanum modified lead titanate ceramics. The obtained results were discussed concerning a damped harmonic oscillator, considering the vibration of the boundaries of the polar regions, independently of their structure, as the mechanism responsible for the high frequency dielectric anomalies (dielectric dispersion and resonance) in ferroelectric systems.

# 1 Introdução

---

---

O interesse pela obtenção e caracterização física de materiais ferroelétricos para aplicações em altas frequências se intensificou grandemente nas últimas duas décadas [1]. Isto se deve tanto às suas excelentes propriedades físicas, quanto a um amplo conjunto de características dielétricas intrigantes, apresentadas especificamente na região de microondas, e que até o momento, não se encontram satisfatoriamente descritas ou explicadas. Na verdade, o entendimento da natureza da resposta dielétrica em altas frequências desses materiais tem-se revelado como um dos maiores problemas enfrentados tanto por físicos teóricos, quanto por experimentais.

A investigação das propriedades dielétricas em microondas em materiais ferroelétricos tem-se convertido em uma das principais prioridades na área de ferroeletricidade durante os últimos 15 anos, o que tem proporcionado sua inserção em dispositivos de altas frequências, para sistemas microeletrônicos de comunicação em alta velocidade [2]. Dentre os ferroelétricos que têm sido profundamente estudados e apontados como possíveis candidatos para aplicações em altas frequências, tais como filtros e deslocadores de fase, podemos encontrar sistemas com estrutura perovskita, por exemplo: titanato de bário (BT) [3], titanato de estrôncio e chumbo (SPT) [4,5,6], titanato de estrôncio e bário (SBT) [7,8,9] e titanato zirconato de chumbo modificado com La (PLZT) [10,11], entre outros.

Na verdade, as investigações concernentes às propriedades dielétricas e ferroelétricas dos materiais ferroelétricos quase sempre estão relacionadas ou são direcionadas para uma interpretação atrelada às suas características micro-estruturais.

Dentro desse contexto, nos propusemos neste trabalho de tese estudar o comportamento dielétrico com a frequência do titanato de chumbo modificado com lantânio (PLT). O estudo do sistema PLT se justifica pelo fato de estarmos trabalhando com um material ferroelétrico que possui estrutura perovskita cuja resposta dielétrica na região de altas frequências tem sido pouco explorada, e que por sua vez apresenta propriedades físicas altamente relevantes em termos de aplicações tecnológicas. Dentre elas se destaca em primeiro lugar o fato de apresentarem moderada permissividade dielétrica ( $\sim 1000$ ) assim como baixas perdas dielétricas, o que nos permite diminuir consideravelmente as limitações encontradas em termos de instrumentação. Em segundo lugar, o fato de apresentarem o comportamento de ferroelétrico normal ou relaxor segundo a composição analisada. Esta característica é de fundamental importância, pois com a mudança das características da transição de fase, a temperatura de transição do material muda consideravelmente e nos permite investigar as propriedades dielétricas em microondas do material na temperatura ideal para uma posterior aplicação.

Nossa intenção é aproximar os entendimentos relacionados às propriedades dielétricas desses materiais com as teorias correntes para a explicação dessas propriedades em sistemas com estruturas tipo perovskitas. Essas teorias ou descrições microscópicas, que serão apresentadas sucintamente no capítulo 2 e 3, nem sempre atrelam a resposta dielétrica do



material às características micro-estruturais, mesmo tendo consciência da importante ligação entre as duas.

Iniciaremos nosso trabalho com uma revisão da resposta dielétrica em materiais dielétricos, introduzindo conceitos relativos à permissividade dielétrica complexa assim como os mecanismos de polarização presentes (capítulo 2). Neste capítulo, será também apresentada uma descrição da dispersão dielétrica com a frequência, considerando os fundamentos teóricos a respeito dos mecanismos de polarização por deslocamento (iônico e eletrônico) e por orientação (dipolar).

No capítulo 3, é apresentada uma breve revisão bibliográfica acerca do fenômeno da ferroeletricidade. Como se poderá perceber, essa revisão bibliográfica tanto descreve as peculiaridades relativas à classificação destes materiais assim como o tipo de transição de fase em materiais ferroelétricos. Esse capítulo é apresentado de maneira detalhada a fim de que o leitor possa ser introduzido ao mundo dos materiais ferroelétricos de forma gradual, e que ao mesmo tempo consiga perceber as evoluções concernentes a essa área de conhecimento que tem recebido a cada dia mais adeptos, interessados em lançar-se em seus desafios. Este capítulo apresenta também uma revisão bibliográfica relacionada aos mais “populares” modelos teóricos dedicados à explicação da dispersão dielétrica em microondas nos materiais ferroelétricos.

O capítulo 4 apresenta o procedimento experimental utilizado na elaboração desta tese. Ele divide-se em uma parte relacionada à instrumentação implementada para a obtenção da resposta dielétrica de altas frequências e em outra parte concernente às caracterizações físicas empregadas neste trabalho. Neste capítulo, foram utilizados materiais convencionalmente reportados na

literatura, como materiais de calibração do nosso sistema experimental, a fim de validar as medidas dielétricas de altas frequências para materiais ferroelétricos.

Os resultados referentes à determinação das propriedades dielétricas do sistema PLT são apresentados e discutidos no capítulo 5. Neste capítulo apresentamos um estudo detalhado com relação à resposta dielétrica de altas frequências. Esse estudo engloba tanto os efeitos relacionados à incorporação de La pela estrutura do PLT, quanto à influência de uma tensão mecânica nas características dielétricas de microondas. Além disso, um estudo concernente ao efeito promovido pela aplicação de um campo elétrico de polarização durante a caracterização dielétrica desse material é apresentado, levando-se ainda em consideração a sua influência na direção paralela e perpendicular à direção de medida. Nesse estudo, uma especial atenção é dada à evolução do fenômeno de dispersão em função da influência do dipolo elástico na resposta dielétrica do material. As conclusões referentes ao nosso trabalho, assim como as sugestões para trabalhos futuros, são finalmente apresentadas no capítulo 6.

## 2 Resposta elétrica em dielétricos. Generalidades

---

---

### 2.1 Introdução

A resposta dielétrica de uma substância em um campo elétrico externo, pode-se descrever mediante uma função dielétrica apropriadamente definida. Esta função é comumente conhecida como permissividade dielétrica e, usualmente, é obtida a partir de um capacitor plano-paralelo sob um campo elétrico aplicado [12]. O maior interesse reside em considerar campos alternados, incluindo ondas eletromagnéticas que variam no espaço e no tempo. Nesses casos é importante definir uma função dielétrica complexa que leve em conta a diferença de fase entre o campo aplicado e a resposta do material, ou seja, que leve em conta a polarização induzida, assim como as perdas do material dielétrico [13].

Neste capítulo, apresentaremos os conceitos básicos das propriedades dielétricas de uma substância dielétrica, para campos estáticos e para campos alternados, obtidos a partir de uma teoria puramente clássica, considerando no primeiro caso uma descrição macroscópica da permissividade dielétrica estática e, no segundo caso, apresentamos o comportamento com a frequência das propriedades dielétricas incluindo as perdas dielétricas e propriedades ópticas. É importante salientar que com o auxílio da mecânica quântica, a teoria de dispersão desenvolvida por Kramers e Heisenberg [14,15] permite também obter excelente aproximação com os resultados experimentais. O problema é essencialmente tratado como uma perturbação dependente do tempo, devido à

influência de uma onda eletromagnética. No entanto, os resultados são similares aos obtidos seguindo a teoria clássica de dispersão. Esta última, que está baseada em um modelo de partículas ligadas elasticamente, concorda em boa aproximação com os resultados experimentais.

## **2.2 Polarizabilidade e permissividade dielétrica estática. Teoria macroscópica**

Uma substância dielétrica pode aumentar consideravelmente a habilidade de um capacitor de armazenar carga. Quando um dielétrico uniforme é colocado entre as placas de um capacitor o fenômeno de armazenamento da carga é independente da geometria.

Na presença de um campo elétrico, uma substância dielétrica se polariza pela ação do campo. Alguns sólidos possuem dipolos que podem ser levados ao alinhamento espacial, preferencialmente na direção do campo, nesse caso costuma-se falar de polarizabilidade por orientação. Em outros casos, aparece só o efeito da polarização induzida, por exemplo, o deslocamento do centro de cargas eletrônicas com respeito ao do núcleo do átomo [16].

No presente capítulo apresentaremos os conceitos básicos estudados e obtidos a partir da teoria de eletromagnetismo [17] a fim de examinar o significado físico dos parâmetros dielétricos microscópicos e macroscópicos, baseado na resposta de um meio material sob um campo elétrico externo. De maneira geral, para materiais sólidos, considerando só fenômenos lineares (campos aplicados de baixa intensidade), pode-se relacionar a polarização induzida ( $\vec{P}$ ) com o campo elétrico interno ( $\vec{E}$ ) mediante uma relação linear, cuja constante de proporcionalidade é conhecida como susceptibilidade dielétrica ( $\chi$ ).

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad 2.2-1$$

Se levamos em conta a definição do deslocamento dielétrico,  $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ , obtida a partir da teoria de eletromagnetismo e que expressa a relação entre os vetores fundamentais ( $\vec{D}$ ,  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$ ), e definindo  $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ , obtemos:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad 2.2-3$$

O parâmetro  $\varepsilon$  é conhecido como permissividade dielétrica do meio dielétrico isolante e relaciona as grandezas físicas  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$ . De modo geral, para sólidos  $\varepsilon$  é um tensor de ordem 2. Para meios anisotrópicos, o deslocamento elétrico e o campo elétrico não têm necessariamente a mesma direção [18], portanto o sistema pode ser descrito mediante a relação  $D_i = \varepsilon_{ij}E_j$ , sendo  $i, j = 1, 2, 3$  as direções de  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$ , respectivamente.

A teoria macroscópica da permissividade dielétrica estática permite-nos expressar uma relação entre os parâmetros microscópicos e macroscópicos mediante a expressão 2.2-4, conhecida como relação de Clausius–Mossotti [19].

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i \quad 2.2-4$$

Nesta equação,  $\alpha_i$  representa a polarizabilidade de um átomo no cristal e se define como,  $\alpha_i = \frac{\vec{p}_i}{\vec{E}_{loc}^i}$ , onde  $i$  representa o tipo particular de átomo (íon),  $p_i$  é a

contribuição do momento de dipolo individual de um elemento e  $\vec{E}_{loc}^i$  representa o campo local num ponto correspondente a um átomo do dielétrico.

É importante salientar que a relação 2.2-4 foi obtida levando em conta que o campo local,  $E_{loc}^i$  é significativamente diferente do campo elétrico macroscópico. A diferença está dada por um termo que representa a contribuição da polarização de outros átomos, ou seja, a polarização dos demais átomos da rede e, portanto,  $\vec{E}_{loc} = \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)\vec{E}$ . A relação 2.2-4 também leva em conta que para um sólido isolante o campo local resulta principalmente da polarização dos átomos ou íons; portanto, se consideramos que existem  $N_i$  átomos por unidade de volume, a polarização pode-se expressar como,  $\vec{P} = \vec{E}_{loc} \sum_i N_i \alpha_i$ . Este fenômeno é característico em gases de elevada densidade, líquidos não polares e cristais monoatômicos e diatômicos, de modo que a relação de Clausius–Mossotti é válida.

A relação de Clausius–Mossotti representa a ligação entre os parâmetros microscópicos ( $\alpha$ ) e macroscópicos ( $\varepsilon$ ) e fornece a polarizabilidade do material a partir de magnitudes mensuráveis. No caso específico da região de frequências ópticas, a permissividade dielétrica pode-se relacionar com o índice de refração do meio mediante a relação de Maxwell  $\varepsilon = n^2$  [14]. Neste sentido a equação 2.2-4 pode-se expressar em função do índice de refração, dando lugar à relação conhecida como Lorentz-Lorentz [12] (2.2-5).

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i \quad 2.2-5$$

## 2.3 Dependência da permissividade com a frequência

### 2.3.1 Mecanismos de polarização

Em um dielétrico ideal, a polarização ou polarizabilidade dielétrica total é o resultado de todas as contribuições no dielétrico e pode-se, de forma geral, separar em termos que representam os diferentes mecanismos de polarização: eletrônica (*e*), atômica ou iônica (*a*) e dipolar (*d*) (ver Figura 2.3-1).

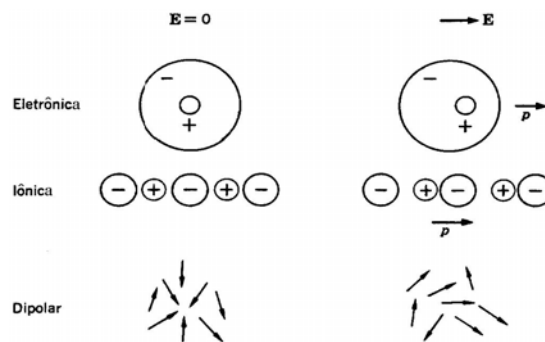


Figura 2.3-1. Diferentes contribuições à polarização num material dielétrico.

Assim a polarização total está dada por  $\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_a + \vec{P}_d$ . O aporte à polarização nos dois primeiros mecanismos é fundamentalmente devido ao deslocamento relativo das partículas participantes, no entanto, no terceiro é principalmente devido à rotação dos dipolos presentes no material [20]. Nesse sentido, a polarização dos dois primeiros mecanismos é comumente conhecida como polarização por deslocamento elástico, e a terceira contribuição costuma-se denominar polarização orientacional. Cada uma dessas contribuições pode ser analisada em separado mediante análise espectroscópica se considerarmos o comportamento da resposta do material sob um campo elétrico alternado. Estudando a resposta elétrica do sistema com a frequência é possível

acompanhar cada mecanismo (contribuição) que ocorre em uma faixa de frequência característica (Figura 2.3-2). Aquelas regiões onde  $\varepsilon$  varia fortemente com a frequência são denominadas regiões de dispersão e cada uma está associada com um mecanismo de polarização.

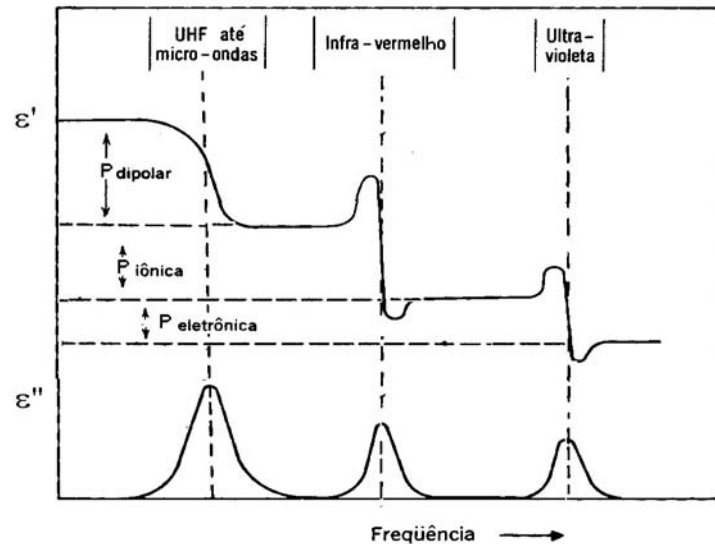


Figura 2.3-2. Dependência da permissividade com a frequência.  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  representam a permissividade dielétrica real e imaginária (ver item 2.3.2) [21].

### 2.3.2 Função dielétrica complexa e perdas dielétricas

As relações descritas anteriormente não serão totalmente corretas se consideramos a permissividade como uma magnitude somente real pois estariam incompletas, especialmente nas regiões de dispersão. Neste caso resulta mais apropriado definir a permissividade como uma função complexa, fato que nos permite levar em conta as perdas dielétricas no material. No caso analisado até agora, a polarização possui um valor estacionário em um campo elétrico estático. Esse valor é adquirido instantaneamente e segue rapidamente as possíveis



variações de  $\vec{E}$ . Por tanto se mantermos  $\varepsilon$  como um número real, significaria que quando aplicado um campo elétrico alternado,  $\vec{D}$  deve seguir imediatamente as variações de  $\vec{E}$  sem nenhuma diferença de fase.

No entanto, o deslocamento não pode seguir instantaneamente o campo elétrico devido aos efeitos inerciais e perdas associadas com entes polarizáveis do dielétrico, existindo uma diferença de fase entre o campo aplicado e a resposta do sistema. Essas perdas podem ser provenientes de várias origens, tais como atrito entre dipolos em um processo de reorientação, relaxação de cargas espaciais, assim como ao movimento de portadores de carga livres devido à existência de defeitos ou impurezas. Portanto, as perdas estão essencialmente associadas à presença de moléculas e defeitos que podem orientar-se espacialmente, assim como absorção ressonante para certas frequências, não só devido aos processos eletrônicos no ultravioleta, mas também aos processos iônicos no infravermelho. O amortecimento associado a esses processos pode ser desprezível em um domínio amplo de frequência, mas em determinadas frequências as perdas são tão importantes que a dispersão (variação de  $\varepsilon$  com frequência) é facilmente observável [14]. As considerações concernentes às perdas de energia em um dielétrico são de extrema importância quando estamos interessados em aplicações tecnológicas.

Considerando um dielétrico em um campo elétrico alternado, podem-se definir os parâmetros  $\varepsilon_1 = \varepsilon'$  e  $\varepsilon_2 = \varepsilon''$ , que representam as componentes real e imaginária da permissividade dielétrica, respectivamente, e portanto, pode-se introduzir uma função dielétrica complexa da forma  $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ . Desta forma, a diferença de fase  $\delta$  pode ser obtida pelo quociente entre as componentes imaginária e real da permissividade dielétrica e está dada por:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

2.3-1

Esta relação é comumente conhecida como perdas dielétricas do material e está diretamente relacionada com a potência média dissipada no dielétrico. O ângulo de fase  $\delta$  mede justamente a defasagem entre  $D$  e  $E$ , de maneira que a perda de energia é proporcional à parte imaginária da permissividade dielétrica. Portanto, costuma-se chamar  $\varepsilon''$  e  $\delta$  como fator de perdas e ângulo de perdas, respectivamente. Para facilitar a nossa análise, na seqüência denotaremos o parâmetro  $\varepsilon$  como a permissividade dielétrica complexa em lugar de  $\tilde{\varepsilon}$ . Desta forma, substituindo a permissividade real da equação 2.2-4, pela contraparte complexa, teremos uma expressão em sua forma mais geral que descreve satisfatoriamente o comportamento da polarização nas regiões de dispersão.

## 2.4 Dispersão dielétrica. Fundamentos teóricos.

### 2.4.1 Polarização por deslocamento elástico. Polarizabilidade eletrônica e iônica

Primeiramente centraremos a nossa discussão nos mecanismos de polarização por deslocamento elástico (eletrônica e iônica). A polarização eletrônica é um processo de polarização comum em todos os dielétricos. Em sua forma pura (sem presença de outras contribuições), este tipo de polarização é típico de cristais com rede composta por moléculas não polares (diamante, naftalina, parafina, etc.) e outros sólidos orgânicos poliméricos. O processo de polarização desses dielétricos é descrito satisfatoriamente pela equação de

Clausius-Mossotti (2.2-4) e satisfaz a relação de Maxwell ( $\varepsilon = n^2$ ) para todas as frequências de modo que, de forma geral, a relação de Lorentz-Lorentz (2.2-5) pode descrever o fenômeno de polarização neles presente [22]. A origem deste tipo de polarização está dada pelo deslocamento relativo da nuvem eletrônica com respeito ao núcleo. Neste sentido, assume-se um modelo simplificado onde os átomos do cristal são considerados como uma distribuição esférica uniforme de carga elétrica negativa de radio  $r$ , e um núcleo massivo de carga  $+Ze$  no centro. Quando um campo elétrico é aplicado, se produzirá um deslocamento da nuvem eletrônica com respeito ao núcleo, de forma que os centros de carga não coincidem. Em condições de equilíbrio, um momento dipolar induzido pelo campo aparecerá como resultado do deslocamento elástico da distribuição de carga eletrônica relativa ao núcleo [23]. O tempo necessário para o estabelecimento da polarização por deslocamento eletrônico é comparável com o período de oscilações eletromagnéticas na região óptica ( $10^{-14} - 10^{-15}$  s).

Por outro lado, a polarizabilidade iônica se origina como resultado do deslocamento relativo entre íons, característica de cristais iônicos ou de natureza predominantemente iônica, como haletos alcalinos [24]. Nesses cristais observa-se uma marcada diferença entre os valores da permissividade dielétrica de baixas ( $\varepsilon_s$ ) e altas ( $\varepsilon_\infty$ ) frequências na região de dispersão característica da região do infravermelho ( $10^{12} - 10^{13}$  s<sup>-1</sup>).

Quando uma onda eletromagnética de frequência  $\sim 10^{12} - 10^{13}$  s<sup>-1</sup>, se propaga em um sólido, a permissividade dielétrica recebe a influência devido à contribuição eletrônica assim como a influência da contribuição iônica. Nestes mecanismos, para valores de frequências acima de uma determinada frequência característica, os íons não podem acompanhar as oscilações do campo e, como

resultado, a permissividade decresce consideravelmente. Este efeito de dispersão da permissividade está intimamente relacionado com os modos óticos de vibração [21].

Com esta frequência ( $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ), uma onda luminosa que incide sobre um cristal, excita os fônons óticos transversais. O vetor de onda destes fônons deve ser próximo de zero, devido à pequena quantidade de movimento associada aos fótons incidentes. Portanto, para frequências correspondentes ao limite de comprimento de ondas longo ( $k \rightarrow 0$ ) dos modos óticos transversais, ocorre uma forte absorção e reflexão (raios residuais). Em geral, os sólidos que possuem mais de um tipo de átomo, mas não dipolos permanentes (cristais iônicos), exibem não só polarização eletrônica, mas também iônica (atômica).

Uma análise da polarização devida ao deslocamento elástico relativo entre os elementos participantes pode ser levada em conta considerando o modelo de um oscilador harmônico. No primeiro caso (contribuição eletrônica), o problema pode-se analisar considerando um elétron ligado ao núcleo, segundo a teoria clássica de um oscilador harmônico, onde a força de restauração é proporcional (em primeira aproximação) ao deslocamento e o sistema com amortecimento. No segundo caso, o problema pode-se analisar considerando oscilações harmônicas para o par de íons. Em ambos os casos, quando um campo elétrico alternado é aplicado, o movimento dos elétrons ou íons pode ser descrito por uma equação do tipo:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + \beta x = -eE_0 e^{i\omega t} \quad 2.4-1$$

Procurando a solução da forma  $x = x_o e^{i\omega t}$ , a amplitude das oscilações harmônicas estará dada por:

$$x_o = \frac{-eE_o}{m(\omega_o^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad 2.4-2$$

onde  $\omega_o$  é a freqüência de oscilação natural dada por  $\omega_o = \sqrt{\frac{\beta}{m}}$ ,  $m$  é a massa da partícula,  $\beta$  a constante de força de restauração e,  $\gamma$  é o coeficiente de amortecimento. Desta forma a polarizabilidade complexa terá a forma [25]:

$$\tilde{\alpha} = \frac{e^2}{m(\omega_o^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad 2.4-3$$

Esta relação é obtida para aproximação harmônica principalmente apropriada para campos de intensidade moderada. Os termos de ordem superior que levam em conta contribuições anarmônicas do potencial  $(\lambda x^2, \eta x^3)$  são geralmente usados para fenômenos ópticos não lineares que conduzem a uma expressão diferente e de maior grau de complexidade para a polarizabilidade e uma dependência de ordem superior com o campo elétrico.

Para freqüências  $\omega \ll \omega_o$  (campo estático),  $x_{os} = \frac{-eE_o}{m\omega_o^2}$  ou  $\alpha_s = \frac{ex}{E_o} = \frac{e^2}{m\omega_o^2}$ ,

onde  $\alpha_s$  representa a polarizabilidade estática associada às partículas elasticamente ligadas.

É importante salientar que nesta análise deve-se levar em conta que é considerado, para um caso, um elétron ligado na aproximação harmônica e, no

caso iônico, oscilações harmônicas para o par de íons. Embora o problema possa ser descrito a partir do mesmo fenômeno, e a solução conduz às mesmas equações, deve-se ressaltar que existe uma grande diferença entre a massa das partículas envolvidas, assim como a constante de restauração dos sistemas considerados. Por exemplo, para o caso eletrônico, se  $e$  e  $m$  representam a carga e a massa do elétron, respectivamente, esta expressão corresponderia à contribuição de um elétron particular à polarizabilidade eletrônica.  $\alpha_e$ , é aproximadamente da ordem de  $10^{-40} \text{ Fm}^2$ , e, portanto, a frequência natural  $\nu_o = \frac{\omega_o}{2\pi} \approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Deste modo, até para frequências correspondentes com o espectro visível a polarizabilidade eletrônica pode ser considerada constante.

Por outro lado, para o caso iônico a massa do sistema está representada pela contribuição do par de íons, portanto a massa do sistema está dada pela relação  $\left( \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$ , sendo  $m_1$  e  $m_2$  a massa dos átomos envolvidos e  $\mu$ , representa a massa reduzida do sistema de átomos [21]. De modo que para a contribuição à polarização iônica a frequência natural de oscilação está dada por

$$\omega_o' = \sqrt{\frac{\beta'}{\mu}}.$$

A partir da equação 2.4-3, e usando a relação de Clausius-Mossotti, pode-se calcular a permissividade complexa junto com os termos  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$ , levando em conta as perdas dielétricas. Assim, efetuando algumas operações matemáticas, a contribuição à permissividade dielétrica adota a forma da relação 2.4-4, conhecida como formula de dispersão da física clássica.

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_o^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad 2.4-4$$

Este resultado se corresponde satisfatoriamente com a resposta de um sistema harmônico amortecido, cujo comportamento ressonante obedece à representação da Figura 2.4-1, de maneira que pode-se obter as componentes real e imaginária da permissividade dielétrica da forma:

$$\varepsilon' = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \left[ \frac{\omega_o^2 - \omega^2}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right] \quad 2.4-5$$

$$\varepsilon'' = \frac{4\pi N e^2}{m} \left[ \frac{\gamma\omega}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right]$$

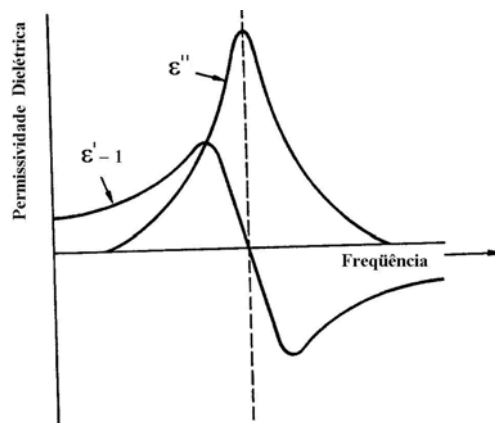


Figura 2.4-1. Contribuição eletrônica para a parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da freqüência [12].

Como citado anteriormente, a energia absorvida por unidade de volume é proporcional a  $\varepsilon''$ . Note-se que  $\varepsilon''$  contém o termo de amortecimento, o qual

possui dimensão de frequência, e o efeito observado é característico de uma ressonância. Portanto, este tipo de absorção é chamada de absorção ressonante. Sem o termo de amortecimento, não teríamos absorção. Observa-se que na região de absorção  $\epsilon'$  depende fortemente da frequência  $\omega$ , portanto, esta região é conhecida como região de dispersão anômala. Se necessário, as constantes ópticas  $n$  (índice de refração do meio) e  $k'$  (coeficiente que mede a atenuação da onda dentro do meio) podem ser obtidas a partir das expressões obtidas em 2.4-5 [14]. Esta notação é apropriada para fazer uma breve discussão das propriedades ópticas de um sistema clássico de osciladores. Na região de frequências  $\omega \ll \omega_0$ , as equações 2.4-5 indicam que  $\epsilon'$  é positivo e superior à unidade, por tanto  $\epsilon' = n^2 - k'^2 > 1$ . A constante  $\epsilon''$  é muito pequena, e por tanto  $\epsilon'' = 2nk' \rightarrow 0$ , de modo que  $k' \cong 0$ . O coeficiente de extinção é zero e o cristal é transparente com índice de refração  $n = \epsilon'^{1/2} > 1$ . Esta característica é típica dos haletos alcalinos no visível e ultravioleta. Quando a frequência aproxima-se à  $\omega_0$ , aumenta a parte imaginária da permissividade dielétrica  $\epsilon''$ , e por tanto, a absorção. O índice de refração também aumenta sendo, de forma geral,  $n > \epsilon'^{1/2}$ . No mesmo máximo da linha de absorção, a polarizabilidade tende a zero de forma que  $\epsilon' = n^2 - k'^2 = 1$  e por tanto  $n^2 = 1 + k'^2$ . Para frequências muito maiores à  $\omega_0$ , a permissividade real é positiva, mas inferior à unidade.

Por outro lado a componente imaginária  $\epsilon'' \rightarrow 0$ , de modo que novamente a constante de atenuação se comporta como  $k' \cong 0$ , e por conseguinte  $n = \epsilon'^{1/2} < 1$ . Nesta região de frequências, a velocidade de fase da vibração é maior no meio que a velocidade de fase no vácuo. Este fato está em concordância com resultados experimentais, onde para muitas substancias o índice de refração é inferior à unidade para regiões acima da frequência característica de absorção.



Observa-se que segundo o comportamento das constantes ópticas existem duas regiões de dispersão. A primeira é caracterizada por um aumento do índice de refração com o aumento da frequência e ocorre nas regiões de mínima absorção ( $\omega \rightarrow 0$  e  $\omega \rightarrow \infty$ ). Esta dispersão é comumente conhecida como dispersão normal. A segunda região é caracterizada por uma diminuição do índice de refração segundo aumenta a frequência e ocorre a frequências próximas à frequência característica de absorção, de modo que este efeito é sempre acompanhado por um máximo de absorção. Este tipo de dispersão é conhecida como dispersão anômala. Esta combinação de dispersão normal e anômala, descrita qualitativamente pela teoria clássica de dispersão, é típica de um fenômeno de ressonância.

Deve-se destacar, que no caso da contribuição iônica observa-se uma ligeira diferença nas equações da componente real e imaginária devido ao fato que neste caso estão presentes as duas contribuições à polarização, iônica e eletrônica. Neste caso a relação 2.4-4, adotaria a forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega_o'^2}{\omega_o'^2 - \omega^2 + i\gamma'\omega} \quad 2.4-6$$

Observe-se que neste caso, se extrapolarmos a teoria para o caso tridimensional, levando em conta que em um cristal iônico, o volume por molécula é  $2 a^3$ , onde  $a$  representa a distância entre vizinhos mais próximos,  $\varepsilon_s$  representa a contribuição de baixa frequência (ou estática) da permissividade dielétrica, dada por  $\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty} = \left(\frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{3}\right) \frac{2\pi(e^*)^2}{\omega_o'^2 a^3} \frac{1}{\mu}$ .  $\varepsilon_{\infty}$  representa a contribuição eletrônica à

polarização a qual está dada pelo termo  $\varepsilon_{\infty}=n^2$  (permissividade nas freqüências ópticas). A freqüência  $\omega'_o$  (freqüência natural de oscilação dos íons) está relacionada com a freqüência de vibração dos modos ópticos transversais de comprimento de onda longo ( $\omega_t$ ), e pode ser obtida do máximo da absorção no infravermelho. O seu significado está dado pelo fato de que em cristais iônicos, os processos de absorção característicos em freqüências próximas de  $\omega_t$  estão acompanhados por fortes reflexões à mesma freqüência, de modo que esta freqüência pode ser denominada como freqüência de *Reststrahlen* (raio residual) [21]. Ou seja, ondas eletromagnéticas, em particular ondas luminosas no infravermelho, devido à sua natureza transversal interagem com os modos ópticos transversais em um cristal iônico [21].

Segundo a equação 2.4-6, a parte real da permissividade será negativa para uma faixa de freqüências superior à  $\omega_t$ . Nesta faixa de freqüência a permissividade dielétrica será negativa e como conseqüência o índice de refração seria imaginário. De modo que ondas eletromagnéticas não serão propagadas em uma região proibida de freqüências  $\omega_t^2 < \omega^2 < \omega_L^2$ . O limite superior dessa banda proibida ( $\omega_L$ ), é definido pela relação conhecida como formula de Lyddane-Sachs-Teller (LST) [26], e está relacionada com a freqüência de vibração óptica longitudinal ( $\omega_L$ ), a qual para um sólido iônico é superior à freqüência dos modos ópticos transversais.

Separando a permissividade dielétrica nas componentes real e imaginária da equação 2.4-6 (de forma análoga às relações 2.4-5), observa-se que a variação da permissividade dielétrica real, com o aumento da freqüência, obedece ao comportamento de um oscilador harmônico amortecido similar à resposta da contribuição eletrônica em altas freqüências (ultravioleta).

Comparando ambos resultados, um sólido onde os dipolos podem ser induzidos devido à contribuição iônica, experimenta um pico de absorção na componente imaginária ( $i\varepsilon''$ ) centrado em  $\omega_t$ , a partir do qual obtemos informação sobre as propriedades ópticas nesta região do espectro. Note-se que esta frequência característica está dada pela relação  $\omega'_o = \sqrt{\frac{\beta'}{\mu}}$ , similar à obtida no caso da contribuição eletrônica  $\omega_o = \sqrt{\frac{\beta}{m}}$ , de modo que o fenômeno de ressonância embora seja análogo para ambas contribuições, deve ser distinguido pelas características de cada contribuição como a massa e a constante de restauração.

#### **2.4.2 Polarização orientacional ou de relaxação. Polarizabilidade dipolar.**

Em dielétricos polares, além da contribuição da polarização por deslocamento (iônica e eletrônica) os processos de polarização são caracterizados por processos típicos de relaxação (orientacional), onde o estabelecimento ou destruição da polarização está associado com o movimento térmico dos dipolos permanentes e requer um determinado tempo, conhecido como tempo de relaxação  $\tau$ . A polarização orientacional é primariamente devida às variações na orientação de dipolos livres ou fracamente correlacionados, assim como à polarização devido ao movimento de íons fracamente ligados. Esses dois tipos de polarização estão relacionados com o movimento térmico das partículas e, portanto, são denominados comumente como polarização térmica orientacional e polarização térmica iônica, respectivamente.

Segundo observado no início deste capítulo, a polarização por deslocamento elástico aparece em um tempo comparável com o período de oscilações de frequências ópticas correspondentes à região ultravioleta do espectro ( $10^{-14}$ – $10^{-15}$  s), para o caso eletrônico, ou em um tempo comparável com o período de oscilação natural dos íons ao redor de suas posições de equilíbrio, observada na região infravermelho do espectro ( $10^{-12}$ – $10^{-13}$  s), caso iônico. Neste sentido, a polarização por deslocamento (eletrônico ou iônico) é estabelecida em um tempo muito curto se comparado com o período de oscilações de campos elétricos usados em frequências de rádio, incluindo microondas, de modo que a contribuição da polarização por deslocamento para esta faixa de frequências, não origina dissipação de energia apreciável. As perdas dielétricas de materiais que exibem polarização por deslocamento são muito baixas. Agora, dielétricos que exibem polarização orientacional (dielétricos dipolares) podem apresentar perdas extremamente elevadas em radio frequências, devido ao tempo para o estabelecimento da polarização. Este tempo é agora comparável com o período do campo elétrico externo. No entanto, devido ao movimento térmico dos dipolos, a situação torna-se mais complicada em dielétricos polares, pois a frequência de dispersão é marcadamente dependente da temperatura.

Para descrever o comportamento de um dielétrico polar, em um campo estático ou campos alternados de frequências relativamente baixas, uma teoria relacionada com a dispersão dielétrica foi desenvolvida por Debye em 1929 [27], especificamente em gases e líquidos polares. A aproximação clássica do tratamento de dipolos em fases condensadas, líquida e sólida, consiste em considerar moléculas polares em rotação em um meio viscoso.

A abordagem principal desta teoria está baseada em considerar uma equação diferencial similar à equação 2.4-1, sem levar em conta a componente inercial (primeiro termo da esquerda da equação 2.4-1,  $m \frac{d^2 x}{dt^2}$ ), de maneira que a dependência com a frequência da polarizabilidade orientacional pode-se expressar segundo a equação 2.4-8,

$$\alpha_d = \frac{\alpha_o}{1 + i\omega\tau} \quad 2.4-8$$

onde  $\alpha_o$  representa a polarizabilidade orientacional estática que pode ser obtida levando em conta o compromisso entre o torque exercido pelo campo elétrico aplicado e a agitação térmica aleatória ( $\alpha_o = \frac{p^2}{3kT}$ ).

Devemos levar em conta agora, que a polarização total representa a contribuição causada por um deslocamento das partículas, assim como a contribuição causada pela rotação dos dipolos permanentes. Portanto, se  $\alpha$  representa a polarizabilidade total, devido às contribuições iônica e eletrônica ( $\alpha_e + \alpha_a$ ), a polarização pode-se escrever da forma:

$$P = P_\alpha + P_d = \sum_i N_i \alpha_i (E_l)_i + \sum_i N_i \bar{p}_i \quad 2.4-9$$

e portanto,

$$P = \sum_i N_i [\alpha_i (E_l)_i + \alpha_{di} E_i] \quad 2.4-10$$

onde  $N$  representa o número de partículas por unidade de volume;  $\alpha$  a polarizabilidade média de uma partícula;  $E_i$  o campo local que atua sobre cada partícula;  $\bar{p}$  o valor médio do vetor dipolo permanente e  $i$  o índice correspondente à  $i$ -ésima partícula.  $E^i$  representa o campo que origina a orientação dipolar em uma direção determinada, e não é necessariamente igual ao campo aplicado.

Deste modo, fazendo uso da relação de Clausius-Mossotti e substituindo a equação 2.2-3 em 2.4-10, obtemos uma equação geral que relaciona os parâmetros macroscópicos e microscópicos.

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left( \alpha + \frac{p^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \quad 2.4-11$$

Observe-se que nesta equação incluem-se os termos da contribuição da polarização por deslocamento (eletrônica e iônica) representados pela polarizabilidade total  $\alpha$ , assim como a contribuição à polarização orientacional (segundo termo da direita da equação 2.4-11). Portanto, considerando os casos limites  $\omega \rightarrow 0$  e  $\omega \rightarrow \infty$ , para baixas e altas frequências, respectivamente, obtemos:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left( \alpha + \frac{p^2}{3kT} \right) \quad 2.4-12$$

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha$$

Estas relações correspondem à forma generalizada da relação de Clausius-Mossotti para materiais dielétricos em sentido geral. Observe-se que na ausência

de dipolos permanentes, a relação 2.4-12 se reduz à expressão de Clausius-Mossotti para dielétricos não polares, como observado na equação 2.2-4. Combinando as relações 2.4-12, e substituindo na equação 2.4-11, obtemos a formulação da permissividade dielétrica complexa conhecida como equação de Debye:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\theta} \quad 2.4-13$$

onde  $\theta$  representa um novo tempo de relaxação dado por  $\theta = \frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_{\infty} + 2} \tau$ .

Experimentalmente, observamos que o tempo de relaxação de Debye ( $\tau$ ) é diferente do tempo para o estabelecimento da polarização do dielétrico ( $\theta$ ) e a origem está dada na interpretação molecular do tempo de relaxação segundo a teoria de Debye. Deste modo, o fundamento do modelo de Debye é postular que a orientação de moléculas polares em líquidos e sólidos conduz espectroscopicamente a um simples espectro de dispersão, mas de forma geral pode ser usado só para descrever o estabelecimento da polarização em soluções de baixa concentração de moléculas polares.

Separando a permissividade complexa da equação 2.4-13 em suas componentes real e imaginária obtemos as relações 2.4-14,

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\theta)^2} \quad 2.4-14$$

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

cujos comportamentos são apresentados na Figura 2.4-2:

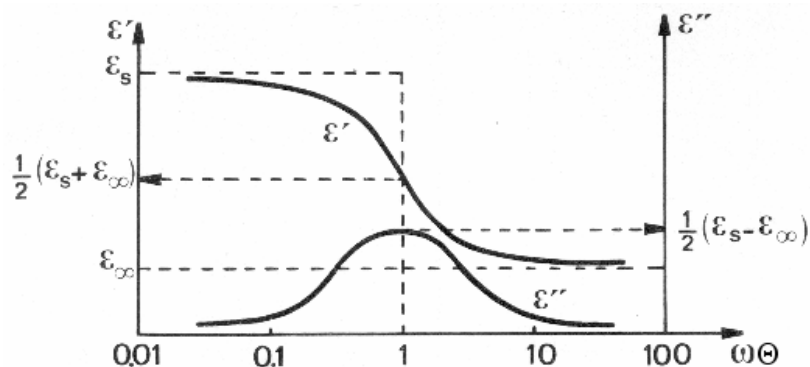


Figura 2.4-2. Espectro de dispersão dielétrica característico das perdas de Debye.

Pode-se observar que as perdas dielétricas, as quais são proporcionais à componente imaginária da permissividade dielétrica, como observado na equação 2.3-1, exibem o valor máximo para  $\omega\theta = 1$ , ou seja, na frequência característica de dispersão  $\omega_o = \theta^{-1}$ . Para frequências apreciavelmente inferiores a  $\omega_o$  a parte real de  $\varepsilon$  representa o valor da permissividade dielétrica estática. Portanto, para baixa frequência é de se esperar que as perdas dielétricas sejam extremamente pequenas e os dipolos permanentes contribuem em maior parte à polarização. Por outro lado, para frequências muito maiores a  $\omega_o$  os dipolos não são capazes de acompanhar as variações do campo elétrico e, como consequência,  $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_\infty$ .

Uma formulação geral da permissividade dielétrica complexa, análoga à equação 2.4-14, pode ser obtida (por analogia elétrica) se consideramos um circuito RC em série [19]. A resposta de um circuito RC obedece satisfatoriamente a formulação geral da permissividade dielétrica para um espectro dispersivo similar ao mostrado na Figura 2.4-2. Portanto, pode-se apontar que em termos gerais, a fórmula de dispersão da física clássica obedece



à resposta de partículas ressonantes de forma análoga à resposta de um circuito *RLC*. Neste caso, o tratamento clássico de dipolos em fases condensadas líquidas e sólidas que consiste em considerar moléculas em rotação em um meio viscoso pode-se relacionar com a resposta de um circuito *RC*, que resulta de uma redução do termo da aceleração na equação de movimento de um oscilador harmônico, ou analogamente, eliminar o termo indutivo de um circuito *RLC*. Assim, o espectro de ressonância é transformado por um espectro de dispersão, onde os parâmetros  $\epsilon_s$  e  $\epsilon_\infty$  representam a permissividade de baixas frequências (estática) e altas frequências (óptica), respectivamente para este mecanismo em particular. Deste modo, podemos unificar a teoria clássica de dispersão mediante uma expressão geral, que leve em conta as diferentes contribuições à polarização total, levando em conta o acoplamento entre os osciladores individuais mediante a equação 2.4-15:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i [\alpha_{ei} + \alpha_{ai} + \alpha_{di}] \quad 2.4-15$$

## 2.5 Conclusões do capítulo

Neste capítulo, apresentamos o formalismo básico necessário para um entendimento no estudo de processos, especificamente referidos à dispersão dielétrica em materiais dielétricos. Deste modo foi usado o tratamento clássico para descrever os diferentes mecanismos de polarização envolvidos em cada processo. Foi estabelecida uma notação para descrever as propriedades dielétricas quando existe um atraso entre a perturbação incidente e a resposta do material. Em particular, observa-se que a parte real da função dielétrica complexa

varia com a frequência em certas regiões do espectro denominadas regiões de dispersão, acompanhadas por fenômenos de absorção associados com perdas de absorção e caracterizados pela componente imaginária. Obtivemos que a absorção está associada à dispersão sobre a base de um modelo de oscilador harmônico para as contribuições eletrônica e iônica, características da região ultravioleta e infravermelho do espectro, respectivamente, cuja relação está dada pelas conhecidas relações de dispersão. Por outro lado, observamos como materiais dielétricos podem exibir perdas em baixa frequência, se comparado com as frequências características da dispersão ultravioleta e infravermelho. Deste modo, utilizando o modelo da teoria clássica de Debye é possível determinar as características da dispersão em dielétricos polares.

Neste sentido, as perdas nos dielétricos causadas por um atraso entre a resposta do material e a perturbação incidente (onda eletromagnética) foram caracterizadas como: a- perdas devidas aos processos ressonantes, característicos dos deslocamentos elásticos de elétrons e íons e b- perdas de Debye, devidas à reorientação de um momento dipolar em um campo aplicado ou deslocamento dos íons entre duas posições de equilíbrio. Os primeiros casos (contribuição iônica e eletrônica) ocorrem em frequências, mais ou menos independente da temperatura. No entanto, o último processo depende fortemente da temperatura. O comportamento da permissividade dielétrica com a frequência depende de forma diferente da frequência nos dois casos, e a diferença está em que o sistema se comporta como um sistema oscilador amortecido cujo efeito de amortecimento é menos apreciável para frequências mais altas, devido à inércia das partículas participantes.

## 3 Materiais ferroelétricos. Conceitos básicos

---

### 3.1 Introdução

Os materiais ferroelétricos diferenciam-se dos demais dielétricos polares pelo fato de possuírem uma polarização espontânea e principalmente pela característica de que o vetor polarização pode ser alterado sob a ação de um campo elétrico externo. Diferente dos materiais dielétricos “convencionais”, nos quais a polarização é uma função linear do campo elétrico aplicado, os materiais ferroelétricos são caracterizados por possuir uma dependência não linear entre o vetor polarização e o campo elétrico conhecida como curva de histerese [28]. Na histerese ferroelétrica, caracterizada pela curva apresentada na Figura 3.1-1, uma polarização remanescente ( $P_s$ ) permanece no material na ausência de um campo elétrico e pode ser invertida sob aplicação de um campo elétrico de amplitude superior à amplitude de um campo denominado coercitivo ( $E_c$ ). O termo ferroeletricidade foi sugerido pela analogia entre o comportamento elétrico dos materiais dielétricos e o comportamento magnético de compostos ferromagnéticos, de modo que um material ferroelétrico poderia ser considerado como um ímã elétrico.

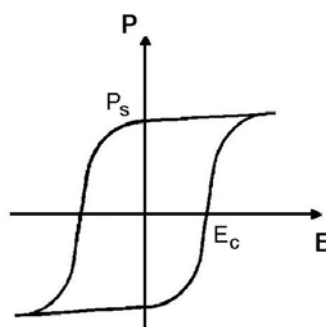


Figura 3.1-1. Histerese ferroelétrica.

De uma maneira geral, os materiais ferroelétricos displacivos, a baixas temperaturas, possuem uma estrutura distorcida (a qual origina a chamada fase polar) em relação à fase não-polar de altas temperaturas, que por sua vez possui uma simetria mais elevada (fase paraelétrica). A fase polar de baixas temperaturas surge devido a pequenos deslocamentos relativos de íons dentro da cela unitária, que dão origem a momentos de dipolos permanentes com direção reversível. As propriedades ferroelétricas destes materiais aparecem basicamente só abaixo da temperatura  $T_c$ , temperatura característica da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica e denominada temperatura de Curie, acima da qual o material se encontra no estado paraelétrico ou estado de altas temperaturas. Na região ferroelétrica o cristal ferroelétrico é composto por regiões com polarização uniforme (em direção e sentido) de espessura aproximadamente da ordem dos  $\mu\text{m}$ , denominadas domínios ferroelétricos, e cuja configuração pode exercer forte influência sobre as propriedades físicas do material ferroelétrico.

Os ferroelétricos que têm sido talvez mais estudados são aqueles que apresentam estrutura perovskita ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ , PMN, etc) [29], como a ilustrada na Figura 3.1-2. Essa estrutura possui uma fórmula química geral muito simples, dada na forma  $\text{ABO}_3$ , sendo A um metal mono ou divalente e B outro metal tetra ou pentavalente. Como podemos observar nessa figura, os átomos A ocupam os vértices do cubo, enquanto os átomos B estão localizados em seu centro. Por sua vez, os átomos de oxigênio estão localizados nas faces do cubo, formando uma estrutura na forma de um octaedro com os átomos do sítio B. Vale ressaltar que os átomos do centro dos octaedros são os que sofrem o deslocamento que dá origem à ferroeletricidade nesses materiais, como ilustrado na Figura 3.1-2 (direita) para o titanato de bário, que é sem dúvida o material

ferroelétrico usado como protótipo nos estudos relacionados à transições de fase ferroelétricas. A polarização espontânea é uma consequência do posicionamento dos íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  dentro da célula unitária da estrutura perovskita.

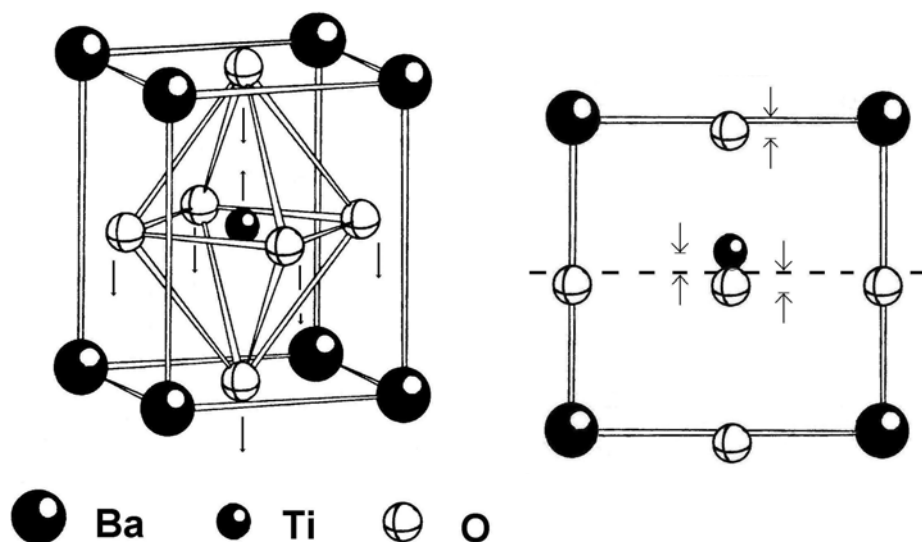


Figura 3.1-2. Estrutura perovskita típica do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) [29].

Observa-se que no caso específico do  $\text{BaTiO}_3$ , os íons  $\text{Ba}^{2+}$  estão localizados nos vértices da célula unitária, que apresenta simetria tetragonal na fase ferroelétrica ( $288 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ ). Esta simetria é uma simples representação de um cubo alongado (ou deformado) levemente ao longo de uma direção específica. O momento de dipolo resulta do deslocamento relativo dos íons  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  de suas posições simétricas. Os íons oxigênio estão localizados, levemente deslocados abaixo dos centros de cada uma das faces, ao mesmo tempo em que o íon  $\text{Ti}^{4+}$  encontra-se localizado acima do centro da célula unitária. Assim, um momento de dipolo permanente está associado com cada uma das células unitárias. No entanto, quando o material é submetido às altas temperaturas, acima da temperatura de Curie ( $\sim 400 \text{ K}$ ), a célula unitária torna-se cúbica e todos os íons assumem suas posições centrossimétricas dentro da célula unitária. O material agora possui uma estrutura cristalina perovskita de maior simetria e o

comportamento ferroelétrico desaparece. A polarização espontânea resulta como consequência das interações entre dipolos permanentes adjacentes, os quais estão alinhados todos na mesma direção. No exemplo mostrado anteriormente, o deslocamento relativo dos íons  $O^{2-}$  e  $Ti^{4+}$  é na mesma direção para todas as células unitárias contidas dentro de um volume determinado.

## **3.2 Transição de fase em materiais ferroelétricos**

### **3.2.1 Ferroelétricos normais e relaxores**

Os materiais ferroelétricos podem-se classificar atendendo ao tipo de transição de fase em ferroelétricos normais e relaxores. Ferroelétricos “normais”, tais como o titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) ou titanato de chumbo ( $PbTiO_3$ ), apresentam transições de fase de primeira ou segunda ordem [30] entre as fases paraelétrica e ferroelétrica em temperaturas bem definidas. A temperatura na qual se dá essa transição de fase é chamada temperatura de Curie,  $T_C$ . Além disso, a mudança com a temperatura da polarização espontânea do material também é outra característica muito importante desses materiais. Especificamente, com o aumento da temperatura, da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, a curva de permissividade dielétrica em função da temperatura apresenta uma anomalia em  $T_C$  (assumindo seu máximo valor nessa temperatura,  $\sim T_m$ ), enquanto a curva de polarização espontânea em função da temperatura decai a zero abruptamente, ou lentamente, em transições de fase de primeira ou segunda ordem, respectivamente, nessa mesma temperatura. Vale ressaltar que as curvas da partes imaginária da permissividade dielétrica, nas quais estão embutidas as perdas de energia relacionadas com a reorientação da polarização espontânea (e

conseqüentemente ao movimento de paredes de domínios), também apresentam uma anomalia em  $T_m$ , alcançando seus máximos valores nessa temperatura. É importante salientar que, nos ferroelétricos normais, a temperatura de transição de fase não experimenta variação com a freqüência do campo aplicado. Este comportamento pode-se observar explicitamente na Figura 3.2-1. Ainda, as curvas de  $1/\epsilon'$  vs  $T$  seguem um comportamento linear (tipo Curie-Weiss) para temperaturas superiores à  $T_m$ .

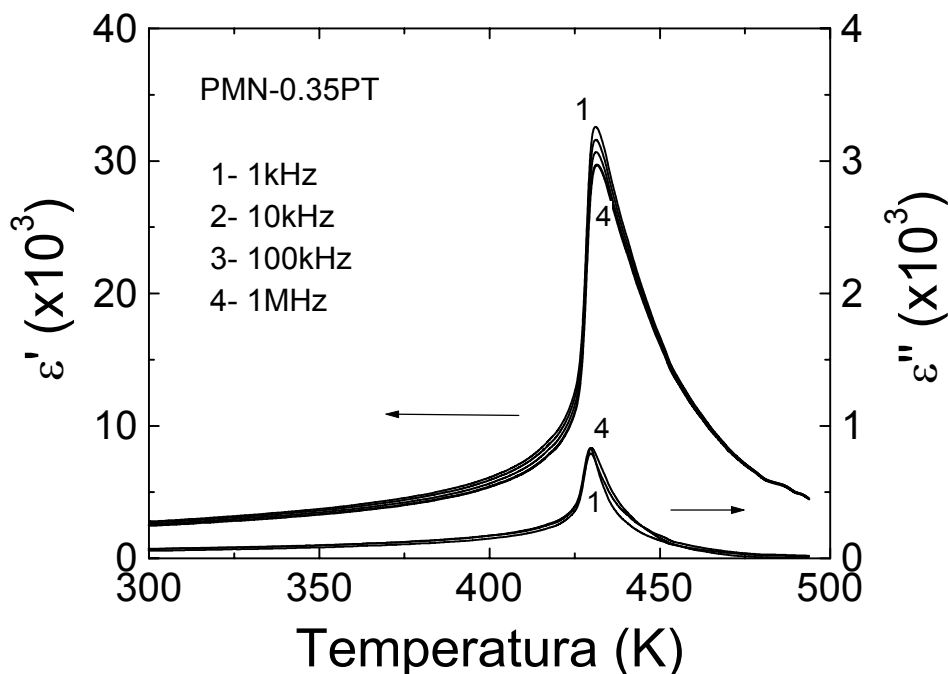


Figura 3.2-1. Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da freqüência para o ferroelétrico normal PMN-PT [31].

Por outro lado, ferroelétricos “relaxores” apresentam a chamada *transição de fase difusa* (TFD). Como podemos perceber na Figura 3.2-2, nesses materiais podemos definir uma permissividade dielétrica máxima,  $\epsilon'_m$ , com sua correspondente temperatura de máximo,  $T_m$ . Esse tipo de transição estende-se num amplo intervalo de temperaturas distribuído em torno da temperatura de

máxima permissividade dielétrica. Dentro desse intervalo de temperaturas, esses materiais têm suas propriedades físicas intensificadas, o que os torna altamente visados para aplicações tecnológicas [29,32].

Além disso, dentro da região de TFD, as curvas de permissividade dielétrica (partes real e imaginária), dentro do regime de resposta linear (baixos campos elétricos), apresentam uma considerável dispersão com a frequência. Essa dispersão ocorre de maneira distinta nas curvas de permissividade dielétrica.

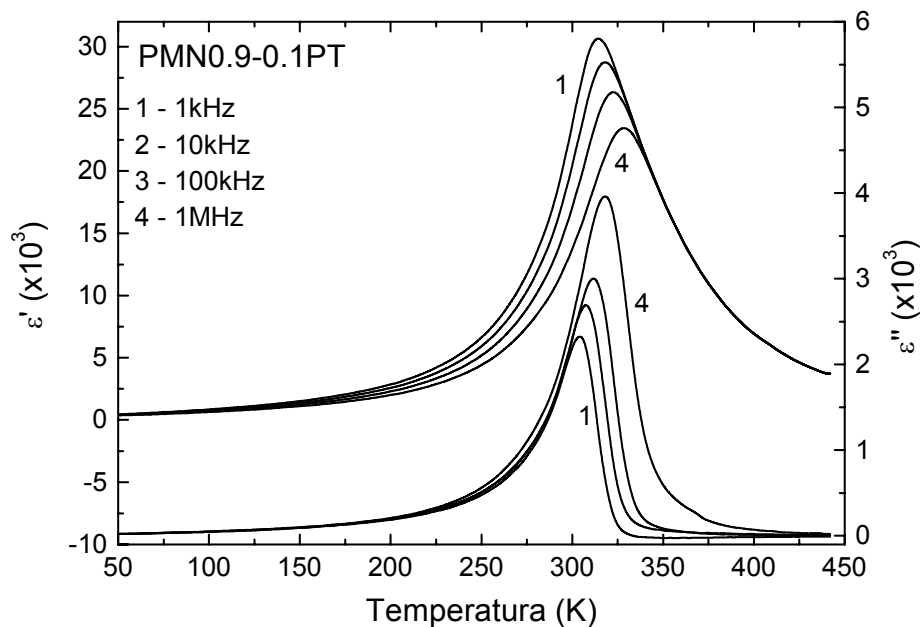


Figura 3.2-2. Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para o ferroelétrico relaxor PMN-PT [33].

O comportamento das partes real e imaginária da permissividade, em função da temperatura e frequência, está exemplificado na própria Figura 3.2-2 para uma amostra cerâmica de 0,9PMN-0,1PT. Podemos observar que na parte real a dispersão com a frequência acontece a temperaturas inferiores a  $T_m$ , enquanto na parte imaginária ela é verificada a temperaturas superiores àquelas



nas quais a curva  $\epsilon''$  versus T apresenta seu máximo valor ( $T_m'$ ). Ainda, com o aumento da frequência de medida, dentro da região de dispersão dielétrica, os valores de  $\epsilon'$  diminuem enquanto os valores de  $\epsilon''$ ,  $T_m$  e  $T_m'$  aumentam. Nos relaxores, um comportamento do tipo Curie-Weiss para as curvas de  $1/\epsilon'$  vs T só é observado para temperaturas muito superiores a  $T_m$ . Com o resfriamento, um desvio muito acentuado desse comportamento é usualmente observado, principalmente na medida em que a temperatura se aproxima de  $T_m$ .

Nesses materiais, o comportamento da polarização versus campo elétrico apresenta características similares aos ferroelétricos normais somente para temperaturas muito inferiores a  $T_m$ , ou seja, típicas curvas de histerese ferroelétrica são obtidas nessa região. A identificação da origem da transição de fase difusa, assim como do comportamento relaxor, têm sido objeto de intensas pesquisas nas últimas décadas [33,34,35], e a causa tem sido relacionada às características estruturais associadas principalmente com flutuações na composição.

### **3.2.2 Transição de fase displaciva e ordem-desordem**

Outra propriedade importante que experimentam os materiais ferroelétricos está relacionada às características displaciva (TFD) e/ou ordem-desordem (OD) da transição de fase, as quais possuem propriedades significativamente diferentes relacionadas com o deslocamento dos íons fora do centro de simetria [36,37,38]. Em transições de fase do tipo displaciva, ambas as fases acima e abaixo da temperatura de transição são ordenadas, porém com diferentes simetrias. A modo de exemplo poderíamos citar o sistema  $Ba_2KNb_5O_{15}$  e o  $BaTiO_3$  com estruturas do tipo tetragonal bronze tungstênio (TTB) e perovskita,

respectivamente, onde os cátions  $\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ , na fase paraelétrica encontram-se situados no centro de simetria do octaedro que formam os íons oxigênio. Já na fase ferroelétrica o caráter polar está caracterizado por pequenos deslocamentos dos íons fora do centro de simetria do octaedro (Figura 3.2-3).

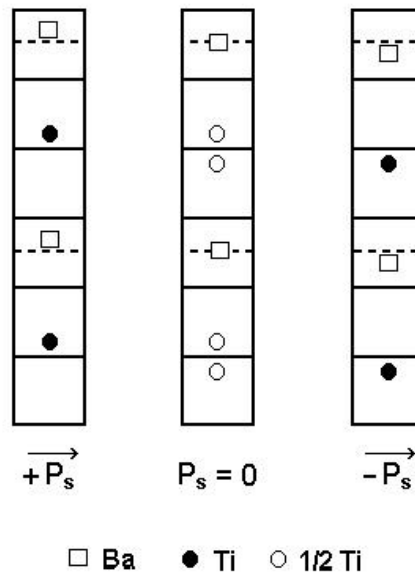


Figura 3.2-3. Disposição dos íons bário e titânio ao longo do eixo polar para as fases ferroelétrica e paraelétrica do  $\text{BaTiO}_3$ .

No caso de sistemas ferroelétricos com transição de fase do tipo OD o cristal encontra-se desordenado acima da temperatura de transição e parcialmente ordenado para  $T < T_m$ . Ou seja, para transições de fase tipo OD, os átomos estão fora do centro de simetria (ou posição de equilíbrio) na região paraelétrica, originando assim uma polarização local e por tanto a existência de algumas regiões polares dentro da fase paraelétrica. Resultados mais recentes [39] mostram, por medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura, a existência de uma transição do tipo OD em materiais convencionalmente

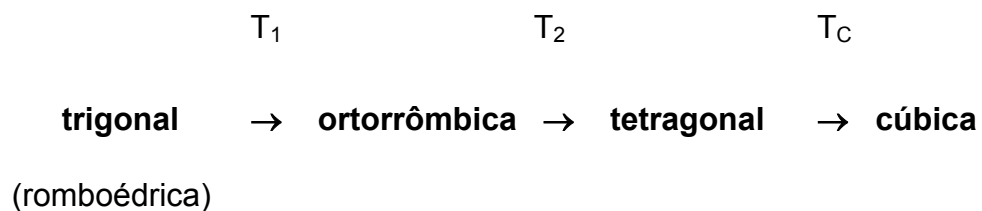
caracterizados por possuir características displacivas na transição de fase, o que sugere, como regra geral, que a transição estrutural não é completamente nem displaciva nem do tipo ordem-desordem, mas sim uma combinação de ambos os tipos na grande maioria dos compostos ferroelétricos, principalmente devido à desordem composicional.

Quando se dopa um sistema ferroelétrico com átomos de diferente natureza (raio atômico, valência, etc.), a presença de íons com diferentes características (raio iônico e valência), referente a um sítio cristalográfico determinado, pode induzir pequenas distorções da rede cristalina que são refletidas em algum outro tipo de transição em relação a variáveis tais como temperatura e composição. Neste sentido, muitos materiais ferroelétricos apresentam transições cristalográficas que estão associadas com o comportamento elástico da rede e, conseqüentemente, apresentam um forte acoplamento entre suas propriedades elétricas e elásticas. Estes materiais são conhecidos tipicamente como cristais ferróicos [40]. Dentre os cristais ferróicos comumente conhecidos encontramos não só os materiais ferroelétricos, mas também os ferroelásticos, que possuem dois ou mais estados de orientação de domínios, que pode ser mudada sob aplicação de uma tensão mecânica.

A ferroelasticidade, analogamente à ferroeletricidade, manifesta-se pela existência de dois ou mais estados estáveis orientados na ausência de uma tensão (stress) mecânica [40]. Aplicando uma tensão mecânica é possível mudar reversivelmente a orientação de um estado a outro em direções definidas, existindo portanto uma histerese elástica de deformação ou strain ( $\epsilon$ )-tensão ou stress ( $\sigma$ ) com uma deformação espontânea  $e_s$  e um stress coercitivo  $\sigma_c$ . Se existe um acoplamento entre as propriedades ferroelásticas e ferroelétricas,  $e_s$

pode ser modificado pela aplicação de um campo elétrico assim como  $P_s$  pode ser mudado pela aplicação de uma tensão mecânica [41].

Tomando como exemplo o titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) e olhando para a estrutura perovskita apresentada na Figura 3.1-2, observa-se que o volume da célula unitária deve-se à presença do cátion  $Ba^{2+}$  (de grande tamanho) no sítio de número de coordenação 12, o que provoca um grande volume do octaedro de oxigênio dentro do qual o íon  $Ti^{4+}$  pode-se deslocar do seu centro de simetria. Este efeito origina distorções cristalográficas e, portanto, uma mudança no sistema cristalino em cada transição característica do titanato de bário, apresentadas na seqüência e ilustrado na Figura 3.2-4.



$T_C$  representa a temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica enquanto as outras duas transições de baixas temperaturas ( $T_1$  e  $T_2$ ) correspondem com transições ferroelétricas-ferroelásticas [41]. Em cada temperatura de transição, o vetor  $P_s$  muda sua direção de modo que para cada região a direção está caracterizada pelas contribuições [111] para a fase romboédrica (trigonal), [110] para a fase ortorrômbica e [100] para a fase tetragonal.

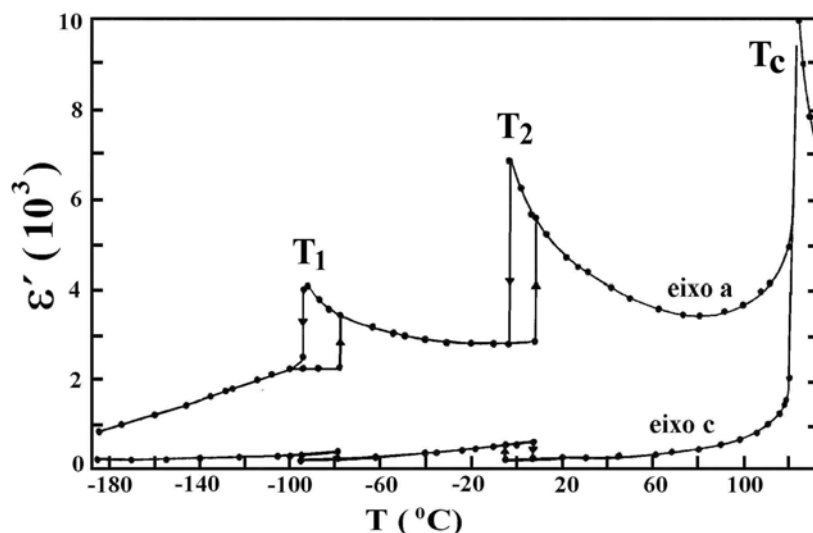


Figura 3.2-4. Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica para o sistema titanato de bário [42].

As propriedades dielétricas do sistema BT assim como a temperatura de transição torna-se gradualmente dependente da composição quando usado outro elemento como aditivo. Neste exemplo, a substituição homovalente de  $Ba^{2+}$  por  $Ca^{2+}$  modifica certamente a  $T_m$  [41]. No entanto, as outras temperaturas de transição  $T_1$  e  $T_2$  permanecem invariáveis. Por outro lado a substituição de  $Ba^{2+}$  por  $Pb^{2+}$  conduz a uma única transição de fase ferroelétrica-paraelétrica (tetragonal-cúbica) sem a aparição das transições em  $T_1$  e  $T_2$  [41]. Desta maneira é importante salientar que a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica é grandemente influenciada pela natureza do íon substitucional, e a mudança nas propriedades está sujeita principalmente a fatores químicos tais como configuração, tamanho e número de coordenação.

### 3.3 Dispersão dielétrica em microondas

Medidas dielétricas em microondas em materiais dielétricos de alta permissividade ( $>100$ ) certamente contribuem na seleção de materiais para

aplicações de altas frequências, principalmente em dispositivos dielétricos ressonantes e microeletrônicos com alta velocidade de transmissão de dados [43]. Especificamente os materiais ferroelétricos, os quais possuem permissividade dielétrica relativamente alta, têm estimulado um interesse ascendente de novos estudos na região de microondas e incitaram a pesquisa para aplicação em dispositivos de microondas devido às excelentes propriedades dielétricas manifestadas nessa região de frequências [44].

Mecanismos físicos de dispersão em materiais ferroelétricos têm sido estudados sistematicamente através de medidas de permissividade dielétrica complexa ( $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ ) em função da frequência e temperatura [3,10]. Os resultados mostram que a permissividade em baixas frequências,  $\varepsilon'_s$ , e em altas frequências,  $\varepsilon'_\infty$ , apresentam valores bem diferentes e, portanto, é razoável supor que a permissividade dielétrica do material possa estar afetada por vários mecanismos intrínsecos responsáveis por tais anomalias [45]. Como apontado no segundo capítulo, na medida que variamos a frequência obtemos diferentes regiões de dispersão associadas a cada mecanismo (ultra-som,  $<10^7$  Hz; microondas,  $\sim 10^9$  Hz; infravermelho,  $\sim 10^{12}$  Hz, ultravioleta  $\sim 10^{15}$  Hz, etc.) cuja contribuição pode ser analisada em separado, mediante análise espectroscópica, se consideramos o comportamento da resposta do material sob um campo elétrico alternado [46]. Estudando a resposta dielétrica em função da frequência do campo elétrico aplicado e temperatura é possível obter maiores informações a respeito do mecanismo microscópico dinâmico, característico de uma faixa de frequência do espectro, assim como mostrar a região de frequência na qual os materiais podem ter propriedades independentes da frequência, como se requer para algumas aplicações tecnológicas. Neste sentido, e aliado à necessidade

crescente de transmitir dados em grande volume e altas velocidades, tem se priorizado as pesquisas na região de microondas e em materiais ferroelétricos. A investigação das propriedades dielétricas em microondas em materiais ferroelétricos tem se convertido em um dos principais desafios na área de ferroeletricidade durante os últimos anos [1], o que tem proporcionado sua inserção em dispositivos de microondas, relacionados principalmente com sistemas microeletrônicos de comunicação em alta velocidade. Em forma de corpos cerâmicos, se destaca o uso em capacitores, para neutralizar efeitos indutivos produzidos por sinais espúrios, assim como em memórias de acesso aleatório (FRAMs e DRAMs) para garantir a transmissão de dados de mais alta velocidade [47,48]. Porém, na atualidade, devido às dificuldades apresentadas no sistema de medidas em microondas, fundamentalmente relacionadas à calibração do sistema, poucos grupos de pesquisa a nível mundial têm conseguido obter eficientemente resultados que permitam realizar uma descrição completa do comportamento dielétrico de materiais ferroelétricos em microondas. Os poucos resultados reportados estão baseados em medidas por cavidade ressonante o que não permite investigar rigorosamente o fenômeno físico envolvido.

Por outro lado, progressos mais recentes na área de comunicação sem fio, usando sistemas de alta integração e nanotecnologia têm estimulado o uso de materiais ferroelétricos em forma de filmes finos para aplicações de microondas, tais como radares, filtros de frequência, deslocadores de fase para serem usados em antenas de multielementos (em inglês: phased array antennas). [49]. Portanto, os filmes ferroelétricos são hoje em dia de grande popularidade devido à miniaturização e integração em circuitos para a indústria eletrônica e optoeletrônica [50,51,52]. As principais vantagens devem-se principalmente a sua

capacidade para serem usados com campos elétricos baixos e seu potencial para serem usados em estruturas compostas de escala nanométrica. No entanto, algumas dificuldades como as técnicas usadas para sua obtenção (evaporação, sputtering, deposição, ablação laser, etc.), determinação e controle dos parâmetros geométricos assim como fatores químicos (estequiometria e homogeneidade) aumentam consideravelmente o custo de produção. Por outro lado, existe uma grande dificuldade em relação à caracterização de filmes finos ferroelétricos em altas frequências, devido aos elevados valores de permissividade dielétrica, assim como limitações de ordem experimental, motivo pelo qual deve prestar-se especial atenção quanto ao tipo de caracterização utilizada. Embora sem sucesso algum, este fato tem despertado o interesse de muitos centros de pesquisas para o desenvolvimento de novos sistemas e técnicas de medidas capazes de obter medidas reprodutíveis e confiáveis na caracterização de filmes finos.

### **3.3.1 Modelos teóricos**

Em razão das aplicações apontadas anteriormente, o uso de materiais ferroelétricos em dispositivos de altas frequências tem despertado um grande interesse na comunidade científica por apresentarem peculiaridades nas propriedades dielétricas, tais como alta estabilidade dos parâmetros dielétricos com a frequência (componente real,  $\epsilon'$ , e imaginária,  $\epsilon''$ , da permissividade dielétrica) em uma ampla faixa, e baixas perdas dielétricas ( $\tan\delta$ ), assim como, o caráter dispersivo da polarização apresentado por uma região de dispersão dielétrica em torno de 1GHz [53]. A Figura 3.3-1 mostra o espectro de dispersão medido no BaTiO<sub>3</sub>, o qual está caracterizado por uma diminuição da componente



real da permissividade dielétrica, acompanhada por um pico na componente imaginária em torno de 1GHz. A explicação da resposta dielétrica na região de microondas tem-se convertido em um desafio.

Dentre os ferroelétricos que têm sido profundamente estudados e apontados como possíveis candidatos para aplicações em microondas, podemos encontrar sistemas com estrutura perovskita ( $ABO_3$ ), por exemplo: titanato de bário (BT), titanato de estrôncio e chumbo (SPT), titanato de estrôncio e bário (SBT) e titanato zirconato de chumbo modificado com La (PLZT), entre outros.

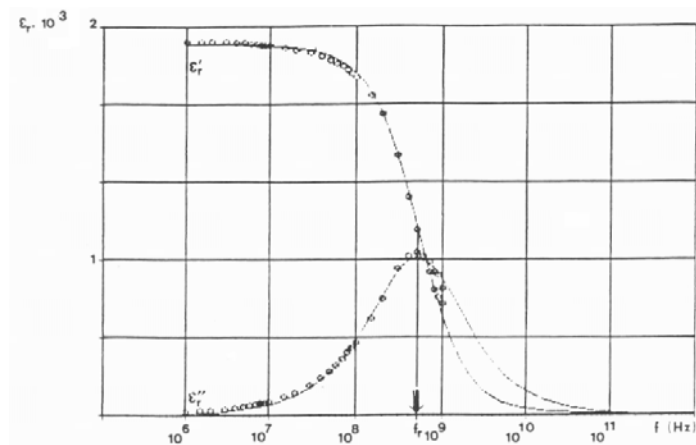


Figura 3.3-1. Dispersão dielétrica em microondas para o sistema ferroelétrico  $BaTiO_3$ , à temperatura ambiente [54].

Eles apresentam uma anomalia dielétrica comumente conhecida como dispersão dielétrica de altas frequências em torno de 1 GHz associada a um mecanismo microscópico de polarização, e caracterizada por um decréscimo da componente real da permissividade dielétrica e um pico na componente imaginária [55,56], como mencionado anteriormente e mostrado na própria Figura 3.3-1.

Alem do mais, este fenômeno se apresenta não só nos ferroelétricos “normais”, mas também nos materiais relaxores. A ocorrência de tal processo de dispersão em tipos tão diferentes de materiais ferroelétricos (normais e relaxores) conduziu ao desenvolvimento de vários modelos para explicar este fenômeno físico. A dinâmica das paredes de domínios ferroelétricos tem sido considerada como a causa fundamental de muitos efeitos dispersivos em altas frequências e, em particular, da anomalia dielétrica apresentada na faixa de frequências de microondas nos materiais ferroelétricos, contribuindo consideravelmente à permissividade e perdas dielétricas nesses materiais [57]. Por exemplo, para ferroelétricos normais a anomalia tem sido modelada em termos de um oscilador harmônico cuja frequência característica ( $f_R$ ) é ditada pela relação entre a constante de força e a massa efetiva de paredes de domínio [58].

Outros modelos consideram uma desordem estrutural em escala atômica, assumindo um poço potencial múltiplo para os íons da rede [55,59,60,61,62], e sugerem a ressonância piezoelétrica de grãos ou de paredes de domínios como a causa principal da anomalia dielétrica de microondas. Porém, nenhum modelo quantitativo tem sido proposto para os materiais relaxores.

A dispersão dielétrica em microondas foi inicialmente atribuída à ressonância piezoelétrica de domínios, como resultado de deformações piezoelétricas dos domínios sob um campo elétrico alternado [63]. Por outro lado, a origem da forte dispersão dielétrica observada em cerâmicas de  $\text{BaTiO}_3$  foi atribuída à ressonância piezoelétrica de grãos e relacionada com a microestrutura [59]. Outros autores [61] atribuíram a resposta dielétrica do  $\text{BaTiO}_3$  em forma de monocristal estar relacionada à ressonância piezoelétrica de domínios individuais, cuja característica prevalece em torno de 1 MHz – 100 MHz. Em medidas

dielétricas realizadas em cerâmicas de niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ), o qual possui só domínios de  $180^\circ$ , a dispersão dielétrica foi explicada com base na emissão piezoelétrica de ondas de som originadas pelos grãos da cerâmica [64].

A dispersão dielétrica na região de 30 MHz – 3 GHz tem sido também relacionada com as paredes de domínios ferroelásticos [65]. O deslocamento de domínios ferroelásticos de  $90^\circ$  produz uma deformação do material. Em um campo elétrico alternado o movimento vibracional das paredes de domínios de  $90^\circ$  criam ondas elásticas e portanto a parede de domínio comporta-se como um transdutor de ondas de cisalhamento [65]. Deste modo, uma outra contribuição à dispersão dielétrica de microondas foi atribuída à emissão de ondas de som piezoelétricas por domínios. Em ambos os sistemas poli- (cerâmicos) e monocristalinos, a deformação de domínios laminares sob um campo elétrico alternado é excitada por efeito piezoelétrico. Como resultado, a onda de som emitida origina a dispersão dielétrica. Tal dispersão pode aparecer até mesmo em ferroelétricos que não possuem paredes de domínios ferroelásticos [66].

Outro modelo, que está baseado no efeito de saltos de íons fora do centro de simetria, tem sido proposto por alguns autores [55]. Segundo observações estruturais, a relaxação dos dipolos pode ser designada a cadeias de íons ferroelétricamente ativos ( $\text{Ti}^{4+}$ , para o  $\text{BaTiO}_3$ ;  $\text{Nb}^{5+}$ , para o  $\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ ), os quais estão posicionados fora do centro do octaedro de oxigênio da estrutura perovskita. Uma relaxação correlacionada dessas cadeias induz uma dispersão em radio freqüência macroscópica.

Como se pode observar, a maioria dos modelos mencionados anteriormente envolvem mecanismos baseados na ressonância piezoelétrica de grãos, domínios, assim como a emissão de ondas de som de paredes de

domínios ferroelásticas. Naturalmente, todos estes modelos estão estritamente relacionados com a microestrutura. Como resultado, outros trabalhos mais recentes têm sido direcionados ao estudo da influência do tamanho de grão nas propriedades dielétricas em microondas. Por exemplo, estudos em cerâmicas de  $\text{BaTiO}_3$  (tamanho de grão  $\sim 0.26 \mu\text{m}$ ) e compostos poliméricos baseados em  $\text{BaTiO}_3$  (tamanho de partícula  $\sim 66 \text{ nm}$ ) revelaram um comportamento dispersivo ou ressonante nas propriedades dielétricas de altas frequências [45]. A frequência característica mostrou um aumento com a diminuição do tamanho de grão (partículas). Foi sugerido neste caso que a largura do domínio desempenha o papel fundamental no controle da frequência característica. A influência da frequência característica com o tamanho do grão tem sido também estudada por outros autores em cerâmicas de PZT [67]. Neste trabalho os defeitos são considerados como fontes da dispersão dielétrica por causa da sua influência na mobilidade da parede de domínio.

Por outro lado, com o intuito de estudar a influência da ressonância piezoelétrica do domínio na dispersão dielétrica, medidas dielétricas em função da temperatura foram realizadas em amostras cerâmicas e monocristalinas de  $\text{BaTiO}_3$  polarizadas e não polarizadas [68]. Os resultados revelaram um comportamento típico de ressonância piezoelétrica na região de 1 MHz – 10 MHz para as amostras polarizadas na região de fase ferroelétrica. No entanto, foi observado que para temperaturas superiores à temperatura de transição de fase só prevalece o comportamento de uma dispersão dielétrica, a qual foi observada para valores de superiores frequências a aproximadamente 700 MHz. Este resultado nos revela que os conceitos associados à ressonância de grãos ou domínios não podem ser a origem da dispersão dielétrica em altas frequências.

Todos os casos são puramente qualitativos, portanto o desenvolvimento de um modelo mais geral capaz de explicar a resposta dielétrica em microondas de sistemas ferroelétricos normais e relaxores permanece ainda em aberto. Embora a dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos já constitui uma questão intensamente discutida, resultados experimentais mais recentes têm mostrado novas evidências de um comportamento dielétrico ressonante, diferente ao comportamento de dispersão anteriormente discutido [69,70,71]. Em alguns casos a resposta dielétrica é governada por um comportamento de dispersão e/ou ressonância para o mesmo material. Estas novas evidências não permitem decidir a validade dos vários modelos existentes na atualidade. Por isso o estudo do verdadeiro mecanismo responsável relacionado à anomalia dielétrica na região de gigahertz ainda é debatido.

### **3.4 Conclusões do capítulo**

Neste capítulo foi apresentada uma revisão bibliográfica acerca do fenômeno da ferroeletricidade, onde foram descritas as peculiaridades relativas à classificação destes materiais assim como o tipo de transição de fase em materiais ferroelétricos de forma geral. Foi também apresentada uma revisão bibliográfica detalhada, relacionada aos mais “populares” modelos teóricos dedicados à explicação da dispersão dielétrica em microondas nos materiais ferroelétricos.

## 4 Procedimento Experimental

---

---

### 4.1 Introdução

Com o objetivo de explorar as propriedades dielétricas em um amplo espectro de frequências em materiais dielétricos, medidas com variação contínua de frequência (CVF) que envolvem o uso do método de reflectometria e, por conseguinte a utilização de uma linha coaxial para a determinação das propriedades dielétricas, são as mais apropriadas [3,72]. A linha coaxial, incluindo os conectores semi-rígidos comerciais, proporciona uma ligação satisfatória entre a porta de medida (saída) do equipamento a utilizar e o suporte, onde se localiza a amostra a ser caracterizada. Para efetuar medidas dielétricas precisas, principalmente para materiais com alta permissividade, como observado nos materiais ferroelétricos, este método apresenta algumas desvantagens. Dentre elas se destacam: a- o modulo do coeficiente de reflexão  $|\Gamma|$  se torna  $\approx 1$  e sua fase  $\phi$  se aproxima de zero segundo o aumento da frequência de medida. Portanto, o modulo assim como a fase, tornam-se difícil de serem medidos e a qualidade dos resultados depende integralmente do procedimento de compensação inicial do equipamento; b- eventuais camadas de ar, formadas entre a amostra e os condutores internos ou externos da linha coaxial causam erros de medida muito grandes se a amostra não for manipulada corretamente; c- para valores muito baixos ou altos de temperatura (ou seja, inferiores ou superiores à temperatura ambiente) diferentes coeficientes de expansão térmica entre a amostra e os condutores podem produzir também grandes erros de

medida, gerados pela formação de camadas de ar durante o processo de contração ou pelo stress compressional sofrido sob a amostra.

## 4.2 Descrição da técnica de medida

A caracterização dielétrica em microondas foi realizada usando um analisador de rede responsável pela geração e recepção de sinais, escolhendo a técnica de reflectometria como a técnica principal devido às características e vantagens que apresenta, sendo amplamente citada na literatura [73]. Dentre as principais vantagens destacam-se: geometria da amostra sob teste de fácil confecção; larga faixa de frequência da medida e intervalo de temperaturas (-50 °C – 250 °C) de medida. O sistema experimental é composto por um gerador de sinais de microondas, um sistema de detectores e divisores de sinais englobados no analisador de rede e um conector coaxial de 50  $\Omega$  acoplado à linha coaxial contendo no extremo o material a ser estudado.

A resposta dielétrica é obtida usando a técnica de reflectometria, a partir do coeficiente de reflexão (componente real,  $\Gamma'$  e imaginária,  $\Gamma''$ ) medido em função da frequência. O coeficiente de reflexão medido  $\tilde{\Gamma}$  ( $=\Gamma'+i\Gamma''$ ) é afetado fundamentalmente pela absorção e mudança de fase do sinal dentro da linha coaxial. Portanto, para determinar a dependência com frequência do coeficiente de reflexão da amostra, a linha coaxial deve ser previamente calibrada. Neste sentido, procedimentos prévios de compensação devem ser efetuados para eliminar, (i) reflexões espúrias que podem resultar de descontinuidades na linha de transmissão e (ii) resistências e capacitâncias parasitas no suporte da amostra.

Terminais convencionais (aberto, curto e  $50 \Omega$ ) são usados para a compensação do sistema em toda a faixa de frequência de operação à temperatura ambiente. É importante salientar que as dimensões da amostra devem ser idênticas às dimensões dos componentes convencionais usados no procedimento de calibração para evitar erros produzidos por diferentes planos de medidas e por campos espúrios não desejados. Assim, os dados corrigidos do coeficiente de reflexão durante o processo de compensação da linha coaxial são obtidos como função da frequência e transferidos até um micro-computador acoplado ao analisador de rede como mostrado na Figura 4.2-1.

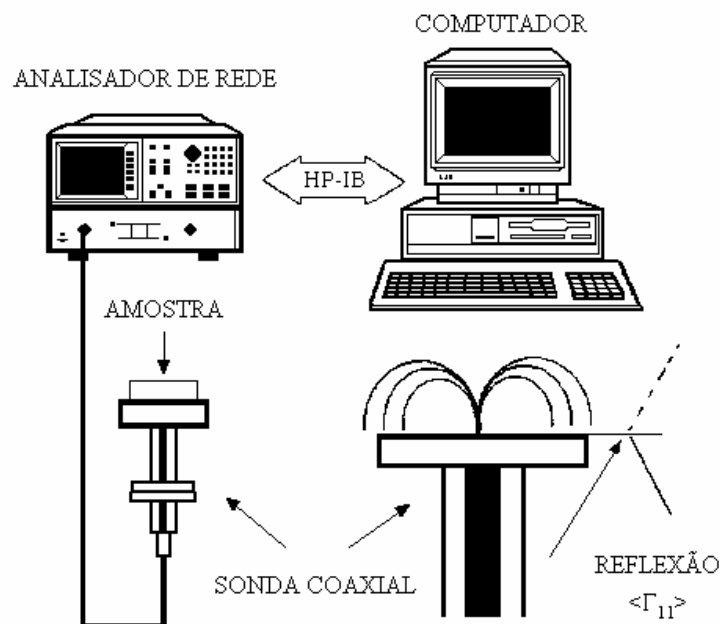


Figura 4.2-1. Montagem experimental usada nas medidas dielétricas de altas frequências em materiais dielétricos, à temperatura ambiente.

Usando a relação entre a admitância da linha coaxial  $Y = Y_0 \frac{1 - \Gamma^*}{1 + \Gamma^*}$  (com

$Y_0 = 1/Z_0$ ) e levando em conta a permissividade dielétrica complexa ( $\tilde{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon''$ ), a



componente real e imaginária da permissividade dielétrica são obtidas usando as relações 4.2-1 e 4.2-2, respectivamente [74],

$$\varepsilon' = \frac{1}{Af} \left[ \frac{-2\Gamma''}{(1+\Gamma')^2 + \Gamma''^2} \right] \quad 4.2-1$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{Af} \left[ \frac{1-\Gamma'^2 - \Gamma''^2}{(1+\Gamma')^2 + \Gamma''^2} \right] \quad 4.2-2$$

sendo  $f$  a frequência de medida;  $A$  é determinada pela impedância característica  $Z_o$  do analisador ( $A = 2\varepsilon_o \frac{\pi^2 r^2}{t} Z_o$ );  $r$  e  $t$  são o raio e espessura da amostra, respectivamente, e  $\varepsilon_o$  é a permissividade dielétrica do vácuo ( $8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m). Para obter medidas mais precisas, as dimensões da amostra devem ter (de preferência) simetria cilíndrica com diâmetro menor que o diâmetro do condutor central da linha coaxial (descrita a seguir), com o objetivo de evitar efeitos de campo não homogêneo nos limites extremos da amostra e garantir o campo elétrico só na direção uniaxial na amostra.

### 4.3 Procedimento de medidas

Devido às dificuldades encontradas no sistema de medidas convencional, (que inclui como principal componente do sistema uma sonda coaxial ou guia de ondas, como mostrado na Figura 4.2-1), como por exemplo, dimensão da amostra, faixa de temperatura limitada, e limitações no software utilizado para a aquisição de dados, foi desenvolvida, em uma fase inicial, uma técnica experimental baseada na construção de uma linha coaxial com um suporte de

amostra capaz de obter, em primeira aproximação, a resposta dielétrica de microondas em materiais ferroelétricos em função da frequência e temperatura. Este trabalho, que foi apresentado como parte de uma tese de doutorado no grupo de cerâmicas ferroelétricas (GCFerr) da UFSCar, permitiu caracterizar os materiais ferroelétricos em uma ampla faixa de frequência e temperatura. Os resultados obtidos revelaram um comportamento anômalo caracterizado por uma resposta ressonante que prevalece em toda a faixa de temperatura analisada e cuja origem poderia estar influenciada pela aplicação de um stress uniaxial, devido fundamentalmente ao tipo do suporte de amostra utilizado. Este efeito, sem dúvida poderia influenciar na resposta dielétrica dos ferroelétricos em altas frequências se levarmos em conta que os materiais ferroelétricos possuem uma resposta piezoelétrica pronunciada.

Portanto, como passo preliminar, para superar as limitações apontadas anteriormente e caracterizar satisfatoriamente materiais dielétricos livres de stress, uma linha coaxial alternativa foi desenvolvida neste trabalho. A Figura 4.3-1 esquematiza uma linha coaxial acoplada a um suporte de amostra, com pressão uniaxial controlada que permite um ajuste do contato elétrico entre a amostra e a linha coaxial. Deste modo, o método de sonda coaxial (Figura 4.2-1) foi usado como técnica auxiliar na calibração da técnica de reflectometria devido ao fato de que os materiais ferroelétricos na sua grande maioria possuem alta permissividade dielétrica ( $\epsilon > 100$ ).

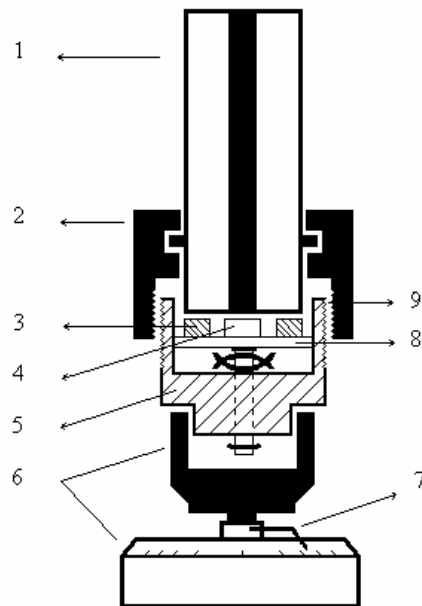


Figura 4.3-1. Diagrama esquemático de uma linha coaxial com suporte de amostra adaptado, utilizado para a caracterização dielétrica em microondas baseado na técnica de reflectometria.

As principais adaptações e componentes do sistema apresentado na Figura 4.3-1, para efetuar medidas dielétricas em função da frequência serão descritas no seguinte parágrafo.

A amostra (4) é colocada no centro da base móvel (8) do suporte da amostra (5) que, por sua vez, está acoplado à linha coaxial (1) mediante o ajuste do fixador externo da linha coaxial (2) com a parte superior (9) do suporte da amostra. A conexão entre os componentes (2) e (9) é feita através de roscas internas e externas nos dois elementos, respectivamente. Deste modo, ajustando o fixador externo (2), a base do suporte da amostra se desloca para baixo enquanto o suporte da amostra se desloca para cima, procurando sempre manter uma pressão estável na amostra. Portanto, o melhor controle na posição da amostra pode-se obter neste sistema por ajuste de pressão. O nível de pressão é qualitativamente controlado usando um torquímetro (6), construído no próprio

laboratório, acoplado à base do suporte da amostra. Este elemento permite-nos identificar as mínimas variações de pressão do sistema. Quando o fixador externo é acoplado à parte superior do suporte da amostra e manipulado, o suporte da amostra começará a girar junto com a parte superior do torquímetro. Um marcador de agulha (7), fixado à parte superior do torquímetro, serve como referência indicando assim as diferentes posições mediante uma escala graduada localizada na base do torquímetro e que são associadas aos diferentes níveis de pressão na amostra. Uma arruela metálica (3) é usada para garantir o contato inferior da amostra com a linha coaxial.

As medidas dielétricas de microondas foram obtidas usando um analisador de rede (*HP-8719C*) na faixa de frequência de 50 MHz – 2 GHz. Por razões técnicas associadas à configuração do nosso sistema, medidas precisas para frequências acima do intervalo antes mencionado foram limitadas a intervalos discretos de frequência, embora o sinal gerado pelo equipamento possa atingir valores de frequências até 13 GHz. Para eliminar possíveis camadas de ar entre a amostra e os contatos elétricos da linha coaxial, e garantir amostras com faces planas e paralelas, um processo de polimento da amostra é levado a cabo utilizando pó de alumina de 1  $\mu\text{m}$ . Eletrodos de ouro são depositados nas faces opostas das amostras, com 2.0 mm de diâmetro e 0.5 mm de espessura, utilizando um “sputtering”.

Nesta etapa, materiais com baixa permissividade amplamente reportados na literatura como a alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon \cong 8$ ) foram medidos com ambas técnicas (a- sonda coaxial, que foi adquirida junto com o analisador de rede *HP-8719C* e o programa de aquisição de dados *HP-9000* e b- linha coaxial) de modo a fornecer parâmetros de comparação (valor da permissividade e o comportamento com a

frequência) para determinar a eficácia do procedimento de calibração desenvolvido para linha de reflexão desenhada. Como mencionado no item 4.2, medidas de calibração são procedimentos feitos para compensar os erros do sistema que causam incertezas nas medidas feitas nos materiais sob teste. Depois de feita a calibração, as amostras a serem medidas podem ser usadas para efetuar a caracterização.

Por outro lado, as medidas de baixas frequências foram realizadas utilizando um analisador de impedância *Impedance Analyzer (HP-4194A)* na faixa de frequência de 100 Hz – 10 MHz. As amostras submetidas à análise dielétrica geralmente são preparadas na forma de discos. Sendo assim, podemos considerá-las como capacitores de placas paralelas. Nesse caso, a capacitância das amostras fica dada por:

$$C = \epsilon\epsilon_0 \frac{S}{d} \quad 4.3-1$$

sendo  $S$  a área do eletrodo (faces do disco cerâmico),  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$  são a permissividade do material e do vácuo, respectivamente, e  $d$  a distância entre os eletrodos (espessura da amostra). Portanto, podemos obter  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  se considerarmos a amostra como um circuito RC paralelo, no qual medimos a admitância, dada por:

$$Y = G + iB \quad 4.3-2$$

onde,  $G$  é a condutância e  $B$  a susceptância. As partes real e imaginária da permissividade dielétrica podem então ser escritas na forma:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega S \varepsilon_0}$$

4.3-3

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega S \varepsilon_0}$$

O analisador de impedâncias *HP-4194A* nos fornece a admitância da amostra. Como suas dimensões são conhecidas, efetuamos os cálculos e obtivemos os valores de  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  tanto em função da frequência quanto da temperatura.

É importante salientar que em todos os casos (medidas dielétrica de altas e baixas frequências), as componentes real e imaginária da permissividade dielétrica,  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$ , respectivamente, apresentados em nossa discussão são parâmetros relativos ( $\varepsilon^* = \varepsilon/\varepsilon_0$ ). Portanto, para facilitar a nomenclatura em nossa discussão, nos referiremos às componentes real e imaginária da permissividade dielétrica, em lugar de permissividade dielétrica relativa ou constante dielétrica real e imaginária, respectivamente.

#### **4.3.1 Método de sonda coaxial**

Os resultados obtidos para alumina mostraram uma resposta bastante irregular em toda a faixa de frequência de medida (50 MHz – 13 GHz), como é mostrado na Figura 4.3-2A. Este comportamento é contrário à dependência que seria esperada, onde a permissividade dielétrica ( $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ) independeria da frequência, característica de um material não dispersivo.

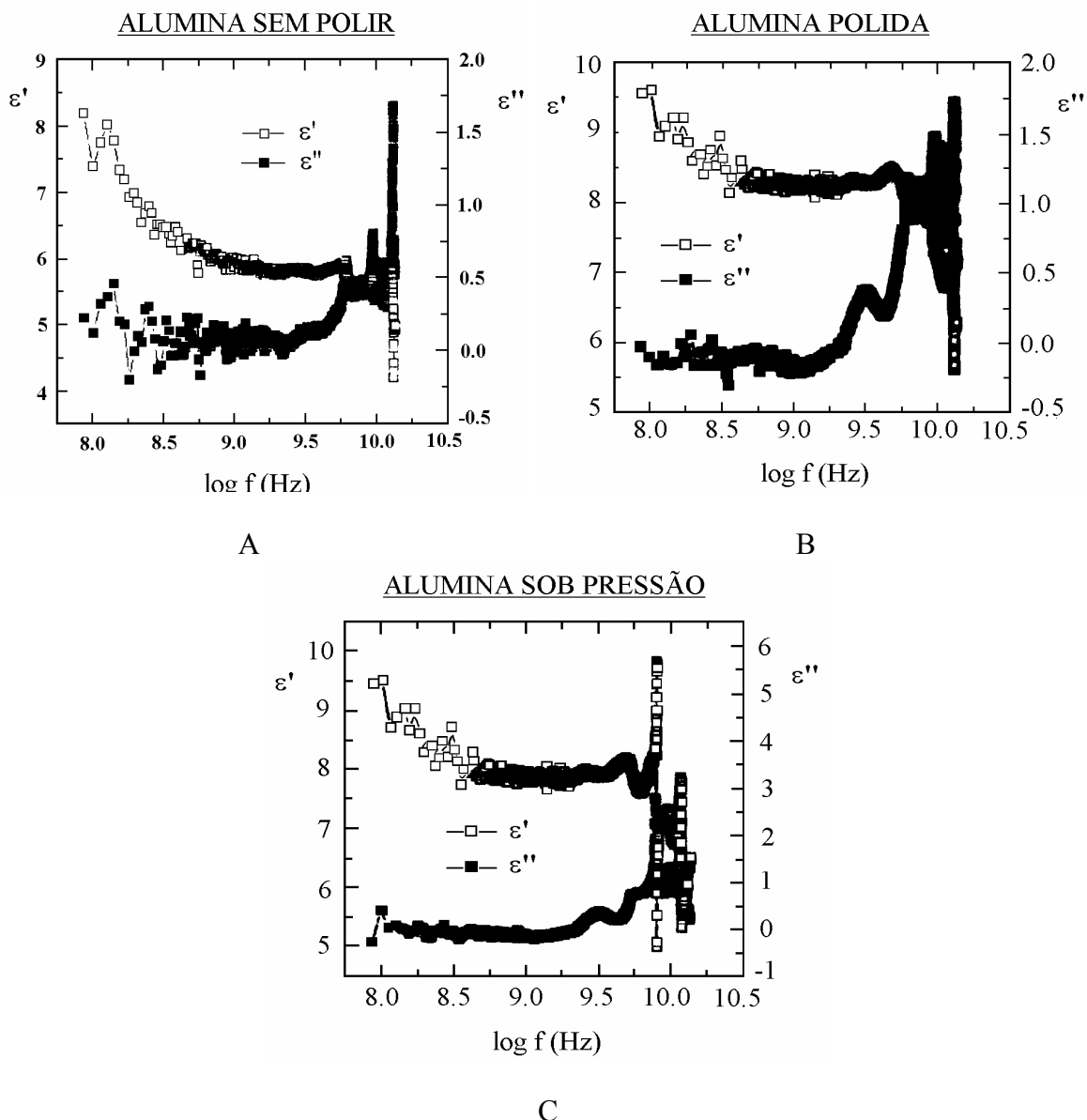


Figura 4.3-2. Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) em função da frequência para: A- alumina sem processo de polimento, B- alumina após processo de polimento e C- alumina sob pressão uniaxial.

Entretanto, é conhecida a dificuldade para obter uma boa resposta na faixa de microondas, motivo pelo qual é preciso otimizar as medidas de calibração [74]. Para isto foram realizadas algumas variações no sistema que permitiram um melhor comportamento nas curvas obtidas. Foi realizado um processo de polimento na amostra, para garantir uma superfície o mais plana e paralela

possível. Na Figura 4.3-2B mostra-se o efeito da segunda calibração na resposta do material: a redução do ruído da medida, no entanto observa-se ainda um leve aumento no fator de dissipação ( $\epsilon''$ ) para valores de frequência superiores a 1 GHz, fato contraditório ao comportamento normal.

Esta variação de  $\epsilon''$  foi eliminada mudando a pressão da amostra sob os eletrodos para garantir a maior superfície de contato entre estes, o que impede que apareçam espaços de ar que influem negativamente sobre os resultados. A Figura 4.3-2C mostra a resposta do material depois da última correção da pressão na amostra. Observa-se uma maior estabilidade com a frequência dos parâmetros dielétricos em uma ampla faixa, comportamento que era esperado.

Os valores obtidos de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  são da ordem dos reportados na literatura [75], confirmando a confiabilidade dos mesmos. A distorção apresentada nas altas frequências deve-se a efeitos de ressonância produzidos pelo sistema nessa faixa de frequências. Nosso objetivo é aplicar a técnica aos materiais ferroelétricos que possuem elevada permissividade. Portanto, na seqüência, utilizou-se o método de linha coaxial para o qual foi empregado o suporte mostrado na Figura 4.3-1.

### **4.3.2 Método de linha coaxial**

Neste método, foram levados em conta os procedimentos de pressão e polimento na amostra como citados no item anterior evitando assim possíveis comportamentos espúrios do sistema de medida.



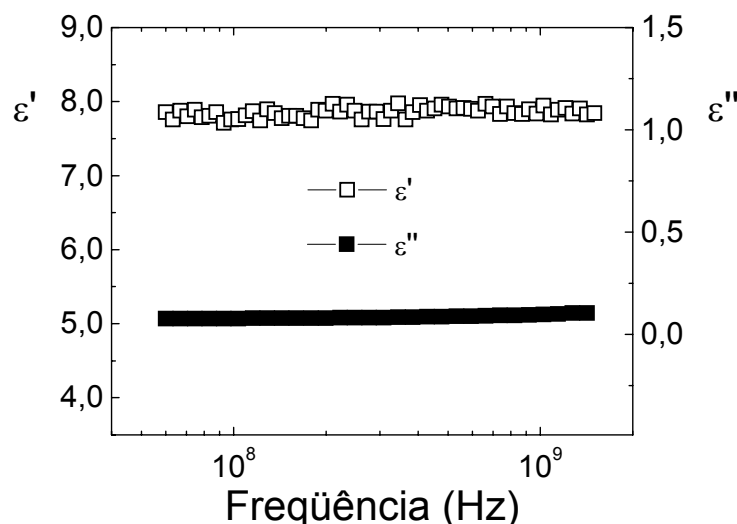


Figura 4.3-3. Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) em função da frequência para a alumina sob pressão.

A partir do resultado mostrado na Figura 4.3-3, obtido pelo método da linha coaxial, observou-se como as características dielétricas em microondas da alumina foram eficientemente reproduzidas, mantendo uma independência com a frequência em toda a faixa estudada e concordância com os valores reportados na literatura [75].

Este resultado nos permitiu proceder à realização da caracterização dielétrica de um material ferroelétrico utilizando a mesma linha coaxial anteriormente descrita. Neste sentido, foi realizada a caracterização do material ferroelétrico correspondente ao sistema PLTM (solução sólida de titanato de chumbo modificado com lantânio e manganês). Utilizou-se para tanto uma composição que presumivelmente não experimenta propriedades dispersivas com a frequência. Portanto, espera-se que o comportamento da permissividade dielétrica, real e imaginária, seja independente da frequência, sem presença de anomalias em toda a faixa analisada [76].

Conjuntamente com a análise realizada na faixa de freqüência de microondas, foram comparados estes resultados com a dispersão da permissividade dielétrica em baixa freqüência. Para tanto, utilizou-se um analisador de impedância *Impedance Analyzer (HP-4194A)* na faixa de freqüência de 100 Hz – 10 MHz. Os resultados são mostrados na Figura 4.3-4.

Pode-se observar uma continuidade dos valores obtidos tanto para a componente real, quanto para a componente imaginária da permissividade dielétrica em baixas e altas freqüências. Este resultado confirma a exatidão, eficácia e confiabilidade do sistema experimental utilizado para a obtenção das propriedades dielétricas em microondas em materiais com alta permissividade dielétrica.

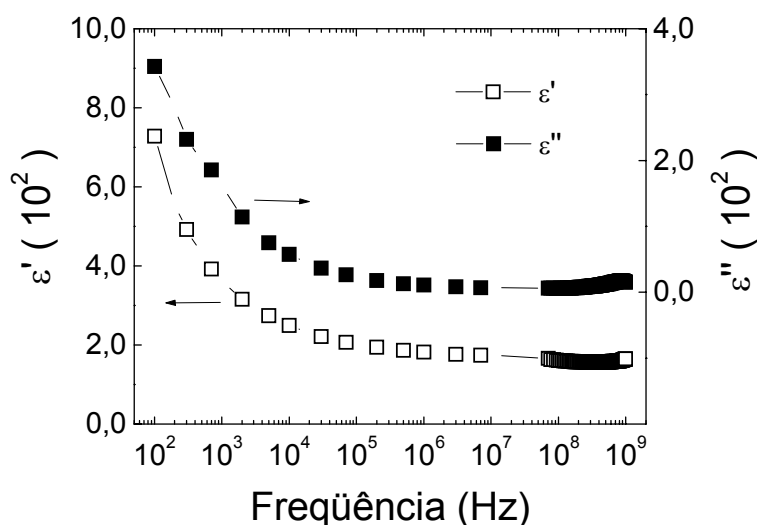


Figura 4.3-4. Dependência com freqüência das componentes real e imaginária da permissividade dielétrica para o sistema PLTM [ $\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}(\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})\text{O}_3$ ].

Nos materiais ferroelétricos, em particular, deve-se prestar uma maior atenção especificamente ao controle do sistema de pressão, devido à dependência das propriedades físicas com campos (elétricos ou mecânicos)

nesses materiais, principalmente em regiões de temperaturas em torno da temperatura de transição de fase, onde as propriedades dielétricas são ainda mais sensíveis. Novamente, os resultados estão em concordância com os reportados na literatura [76] para este material.

Podemos concluir que esta configuração experimental permite caracterizar materiais com alta permissividade dielétrica e, em particular, os ferroelétricos na faixa de frequência de microondas através de estudos de dispersão dielétrica, fato pouco reportado na literatura. É importante destacar que numa primeira etapa as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e as curvas foram reproduzíveis em todos os casos, desde que mantidas as mesmas condições.

#### **4.4 Resposta dielétrica em função da temperatura**

O sistema descrito anteriormente nos permitiu obter a resposta dielétrica em materiais dielétricos em uma ampla faixa de frequência à temperatura ambiente, uma vez garantido o controle da pressão na amostra. No entanto, nos materiais ferroelétricos, os quais apresentam peculiaridades nas propriedades dielétricas em torno da temperatura de transição de fase, estas propriedades devem ser investigadas analisando a dependência da permissividade dielétrica real e imaginária em função da frequência e temperatura. Para medidas com temperaturas, inferiores ou superiores à temperatura ambiente, por exemplo, diferentes coeficientes de expansão térmica entre a amostra e os condutores podem produzir efeitos de perdas de contato entre a amostra e os condutores ou uma correspondente compressão uniaxial na amostra, o que reflete grandemente na resposta dielétrica do material. Por limitações de configuração, o nosso sistema experimental não nos permitia controlar a tensão mecânica na amostra

para temperaturas inferiores ou superiores à temperatura ambiente, de maneira que precisávamos de uma alternativa que nos permitisse controlar e reproduzir a pressão na amostra em cada temperatura de medida. Para tanto foi implementada uma variação no sistema anteriormente proposto, mantendo em princípio a mesma configuração. A descrição dos principais componentes e modificações realizadas ao sistema anterior é apresentada na Figura 4.4-1 e será discutida a seguir.

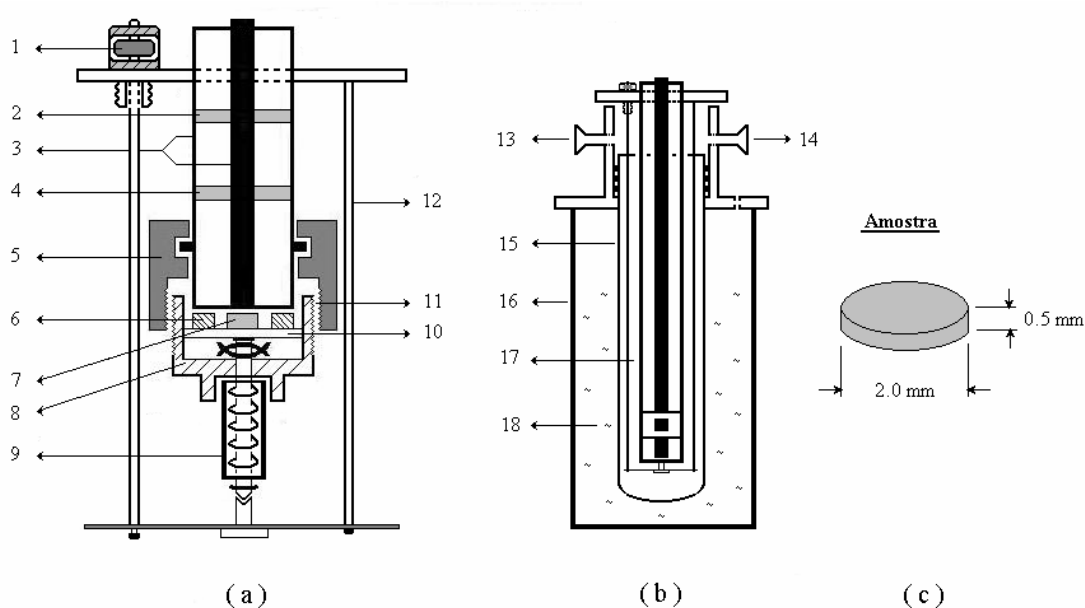


Figura 4.4-1. Representação esquemática do suporte de amostra desenvolvido para a caracterização dielétrica em microondas na região de temperaturas de 100 K – 450 K; (a): Linha coaxial incluindo suporte de amostra, (b): sistema criogênico e (c): dimensões da amostra.

O sinal de medida é conduzido através da linha composta por dois tubos concêntricos de aço inox (3), cujas dimensões foram selecionadas para garantir o acoplamento de impedâncias ao sistema, mantendo a impedância característica do equipamento ( $Z_0$ ) invariável. Dois anéis de teflon (2 e 4) foram usados para

garantir o alinhamento entre os condutores central e externo, permanecendo os dois concêntricos. A amostra (7) é colocada em um suporte (8) de pressão variável que é controlada por um sistema de ajuste (1) localizado na seção final da linha coaxial. Este sistema de ajuste de pressão é fixado à linha coaxial acoplando o fixador externo da linha coaxial (5) com a parte superior do suporte da amostra (11). O nível de pressão é garantido usando o sistema de ajuste e controle de pressão (1) localizado no final da linha coaxial. Três barras de aço inox que conformam uma configuração triangular (12) são usadas para acoplar a base do suporte da amostra (10) com o sistema de ajuste de pressão. Quando manipulado o sistema de ajuste de pressão, a parte inferior do suporte da amostra desloca-se ao longo da direção axial junto com a base do suporte da amostra, garantindo o contato entre a amostra e o condutor interno da linha coaxial (3). Portanto, durante o processo de resfriamento (ou aquecimento) da amostra, o nível de pressão na amostra pode ser ajustado, permitindo manter constante (e reproduzível) a pressão em cada temperatura de medida.

É importante salientar que um controle preciso de ajuste de pressão deve ser garantido, especialmente quando investigados materiais ferroelétricos devido à alta sensibilidade das propriedades físicas com uma tensão mecânica aplicada. Portanto, a função principal do suporte da amostra desenvolvido para obter a caracterização dielétrica de materiais ferroelétricos em altas frequências é prover um nível de pressão na amostra, ajustável e reproduzível em cada temperatura, tanto para evitar perdas de contato entre a amostra e os condutores (interno e externo) da linha coaxial assim como evitar compressão uniaxial não desejada na amostra; ambos efeitos originados por diferentes processos de contração ou expansão térmica durante o procedimento de esfriamento ou aquecimento na

amostra, respectivamente. Uma arruela metálica (6) em forma de anel é usada para garantir a conexão entre a amostra e o condutor externo da linha coaxial.

A construção e formato do sistema experimental permitem-nos validar a calibração obtida à temperatura ambiente para ser usada em toda a faixa de temperatura de medida.

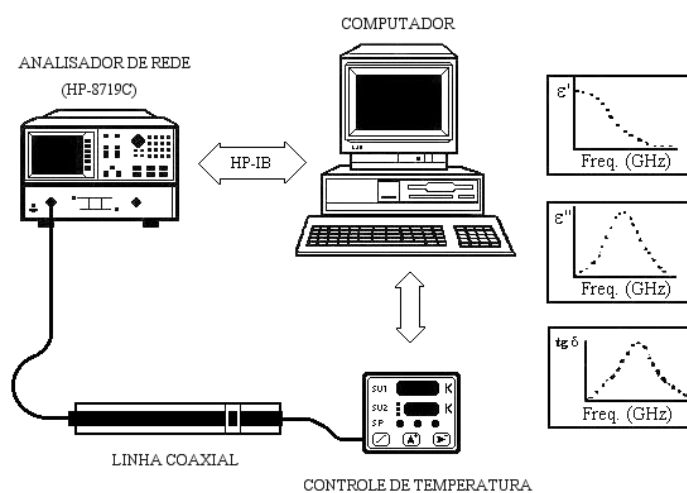


Figura 4.4-2. Configuração final da montagem experimental usada para a obtenção de medidas dielétricas em altas frequências em materiais ferroelétricos.

O processo de aquecimento da amostra pode ser alcançado usando um aquecedor em forma de resistor convencional, representado pelo item 9 na Figura 4.4-1a, que pode ser acoplado a um controlador de temperatura *Flyever FE50RP*, como mostrado na Figura 4.4-2. Finalmente, este sistema de medidas pode ser inserido em um sistema criogênico (16), representado na Figura 4.4-1b, que nos permite executar experiências com atmosfera de nitrogênio e/ou de alto vácuo para cobrir a região de baixa temperatura. Para medidas em baixas temperaturas a linha coaxial é inserida dentro de um tubo de vidro de boro silicato (15) situado no interior do sistema criogênico e assim atingir altos níveis de vácuo (14) no

sistema e isolar a linha coaxial do nitrogênio líquido (18). Gás nitrogênio (17) é colocado no interior do tubo de vidro, via entrada de nitrogênio gasoso (13), para obter o melhor controle dos processos de esfriamento e aquecimento da amostra.

Ressaltamos novamente, que as dimensões da amostra devem ter (de preferência) simetria cilíndrica com diâmetro menor que o diâmetro do condutor central da linha coaxial, de modo a garantir um campo homogêneo nos limites extremos da amostra. Analogamente, utilizamos neste caso amostras com 2.0 mm de diâmetro e 0.5 mm de espessura (como mostrado na Figura 4.4-1c).

Novamente, neste caso a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi o material de estudo usado como referência para validar as medidas dielétricas do sistema proposto, agora em função da temperatura. A caracterização dielétrica foi obtida em uma faixa de frequência e temperatura de 50 MHz – 2 GHz e 100 K – 300 K, respectivamente. As medidas dielétricas de microondas foram comparadas com os resultados de baixa frequência, obtidas seguindo o mesmo procedimento descrito no item 4.3.2. Os resultados são mostrados na Figura 4.4-3.

Pode-se observar, como a resposta dielétrica foi novamente caracterizada por uma alta estabilidade dos parâmetros dielétricos com a frequência em todo o intervalo analisado. Por sua vez, a componente real da permissividade dielétrica resultou ser  $\epsilon' \approx 9$ , em correspondência com os dados reportados previamente na literatura [77,78]. Adicionalmente, valores reportados na literatura para frequências superiores às frequências atingidas por nosso equipamento [77,78], foram acrescentadas à resposta dielétrica de microondas. Estes resultados confirmam mais uma vez que o nosso sistema e procedimento de calibração estão adequados para a obtenção de medidas dielétricas não só com frequência, mas também com temperatura.

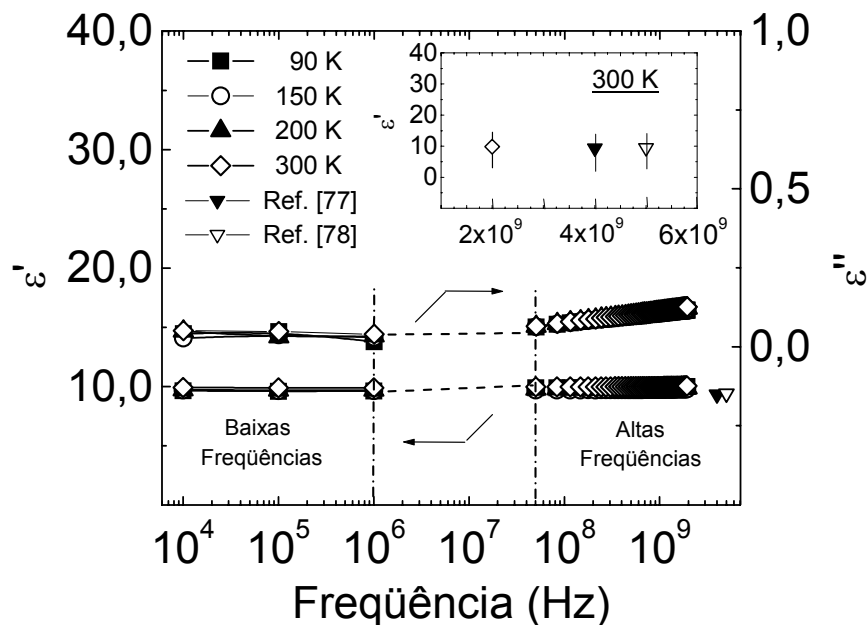


Figura 4.4-3. Dependência com a temperatura da componente real e imaginária da permissividade dielétrica para a Alumina incluindo baixas e altas frequências (100 Hz – 2 GHz), para varias temperaturas.

## 4.5 Preparação das amostras

### 4.5.1 Cerâmicas ferroelétricas

As amostras utilizadas para o desenvolvimento de nosso trabalho foram preparadas no próprio grupo de cerâmicas ferroelétricas (CGFerr). Portanto, os métodos de preparação das amostras estudadas nesta tese serão descritos de maneira sucinta, uma vez que não achamos que esse seja de fato o principal escopo do nosso trabalho. Para maiores esclarecimentos relacionados à preparação de amostras cerâmicas de PLT, o leitor pode consultar as referências do final da tese, nas quais esses procedimentos estão descritos e discutidos em detalhes.



As amostras de titanato de chumbo modificado com lantânio (PLT) foram obtidas através do método cerâmico convencional, por mistura de precursores óxidos de alta pureza [79]. Os materiais utilizados como precursores foram o PbO, Aldrich (99.9 %); TiO<sub>2</sub>, Vetec (99.6 %) e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aldrich (99.9 %). As composições nominais utilizadas para a síntese dos pós foram Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, com x=0.15 e 0.27. Os pós de PLT foram calcinados a 900 °C durante 3.5 h. As amostras foram conformadas no formato de discos de 25 mm de diâmetro e 3 mm de espessura utilizando os métodos de prensagem uniaxial e isostática, e sinterizados a 1100 °C por 5 h em forno convencional. Nomeamos as amostras de PLT como PLT-15 e PLT-27 para as composições Pb<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>TiO<sub>3</sub> e Pb<sub>0.73</sub>La<sub>0.27</sub>TiO<sub>3</sub>, respectivamente.

Discos com diâmetro de 2.0 mm e espessura de 0.5 mm (Figura 4.4-1c), foram conformados utilizando uma máquina de corte de ultra-som *SBT SoniCut-380* com uma broca cilíndrica de 2.0 mm de diâmetro interno. Os 0.5 mm de espessura foram garantidos mediante um processo de polimento utilizando pó de alumina de 1 µm. Posteriormente, as amostras foram tratadas termicamente a 600 °C por 30 min para eliminar tensões internas produzidas durante o processo de corte.

Para evitar movimentos aleatórios da amostra durante o processo de aquecimento, ou esfriamento, a mesma foi fixada no centro de uma lamina fina e flexível de cobre com 18 mm de diâmetro (dimensão similar ao diâmetro interno do suporte da amostra) utilizando tinta prata Ticon e curada em uma estufa a 80 °C por 30 min. As laminas de cobre foram limpas em banho de acetona durante 1 h em uma máquina de ultra-som *Cole-Palmer 8890*. Um banho de ouro foi depositado para garantir o melhor contato elétrico entre a amostra e o condutor

externo. Os discos de cobre são usados como suporte para as amostras cerâmicas a serem caracterizadas, garantindo que as mesmas fiquem localizadas bem no centro do condutor central da linha coaxial.

#### **4.5.2 Amostras padrão utilizadas no sistema de calibração**

As amostras padrão foram adquiridas junto com o analisador de redes subdivididas em três elementos, denominados “kit de calibração” e caracterizados como aberto, curto e  $50 \Omega$ . A amostra em aberto é constituída por uma pequena amostra padrão de teflon embutida em um elemento do tipo *Open HP-85031*. O outro extremo deste mesmo elemento (*Short HP-60001*) é usado para o padrão curto, usando neste caso uma amostra metálica. O terceiro padrão é constituído por uma amostra de  $50 \Omega$  embutida em um elemento do tipo *50  $\Omega$  Terminator HP-909F*, usado para o casamento de impedância. É importante salientar que em todos os casos as dimensões das amostras usadas como padrão de calibração são idênticas às dimensões usadas nas amostras a serem medidas.

### **4.6 Conclusões do capítulo**

Neste capítulo foi apresentado o procedimento experimental utilizado para a caracterização dielétrica na região de frequências de 100 Hz – 2 GHz (incluindo frequências de microondas), assim como o método de preparação das cerâmicas ferroelétricas estudadas. Foi descrita detalhadamente a instrumentação implementada para a obtenção da resposta dielétrica de altas frequências nas composições estudadas para as cerâmicas de titanato de chumbo modificado

com lantânio. Por outro lado, com o intuito de validar as medidas dielétricas de altas frequências para materiais ferroelétricos, foram utilizados materiais convencionalmente reportados na literatura, tais como alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e titanato de chumbo modificado com lantânio e manganês (PLTM), como materiais de calibração do sistema experimental.

O sistema experimental descrito, desenvolvido usando um sistema de ajuste e controle de pressão, revelou-se uma ferramenta poderosa capaz de obter com boa exatidão e reprodutibilidade a resposta dielétrica em materiais tanto com alta quanto com baixa permissividade dielétrica, em uma ampla faixa de temperatura e frequência. Particularmente os materiais ferroelétricos poderão ser caracterizados e os resultados poderão proporcionar sem dúvida estudos mais detalhados nestes e outros materiais similares que possuem uma posição significativa na indústria eletroeletrônica para aplicações tecnológicas, especificamente na região de microondas.

## 5 Resultados

---

---

### 5.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados e discussões da análise dielétrica nas cerâmicas ferroelétricas de titanato de chumbo modificado com lantânio (PLT). Iniciaremos a apresentação dos resultados, e conseqüente discussão em torno dos mesmos, considerando os aspectos relacionados ao fenômeno de dispersão dielétrica em torno da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, apresentando ainda um estudo detalhado concernente às anomalias dielétricas observadas nesses materiais. Os efeitos promovidos pela polarização da amostra, assim como a aplicação de campos mecânicos estáticos moderados (ou stress compressional), na permissividade dielétrica são apresentados e discutidos no final do capítulo.

O sistema PLT foi escolhido para iniciar os nossos estudos na região de freqüências de microondas por ser um material de fácil obtenção, por apresentar características conhecidas na região de baixa freqüência, tais como temperatura de transição, características da transição de fases, etc., e pelo fato de existirem poucos trabalhos anteriormente reportados na literatura na região de microondas utilizando este sistema ferroelétrico.

## 5.2 Dispersão dielétrica em função da temperatura

### 5.2.1 Medidas em baixas frequências (100 Hz – 10 MHz)

Inicialmente foi realizada a caracterização dielétrica (permissividade dielétrica real e imaginária) em baixas frequências (100 Hz – 10 MHz). Estas medidas são de grande importância pois fornecem propriedades importantes tais como temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, assim como o caráter da transição.

Os resultados são apresentados na Figura 5.2-1 para a cerâmica PLT-15.

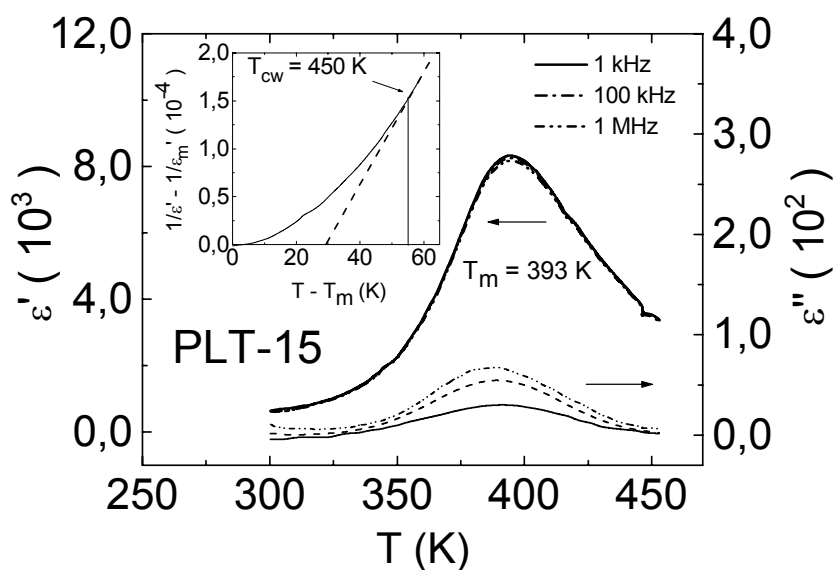


Figura 5.2-1. Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real e imaginária para a cerâmica PLT-15, na região de baixas frequências.

Dependência de  $1/\epsilon'$  vs.  $T-T_m$  (figura inserida).

Como se pode perceber, a dependência da componente real e imaginária da permissividade dielétrica com a temperatura apresenta características de uma

transição de fase normal, evidenciando uma independência da temperatura de transição de fase  $T_C=393$  K com a frequência do campo aplicado (1 kHz, 100 kHz e 1 MHz).

No entanto o aparecimento de uma ligeira dispersão dielétrica com a frequência foi observada na cerâmica PLT-27 (Figura 5.2-2) para temperaturas inferiores à temperatura do máximo de permissividade dielétrica ( $T_{\varepsilon'_{\max}}$ ). Para esta mesma composição, a temperatura de transição de fase  $T_m=253$  K (100 kHz) experimentou um deslocamento para altas temperaturas com o aumento da frequência, característico de materiais relaxores.

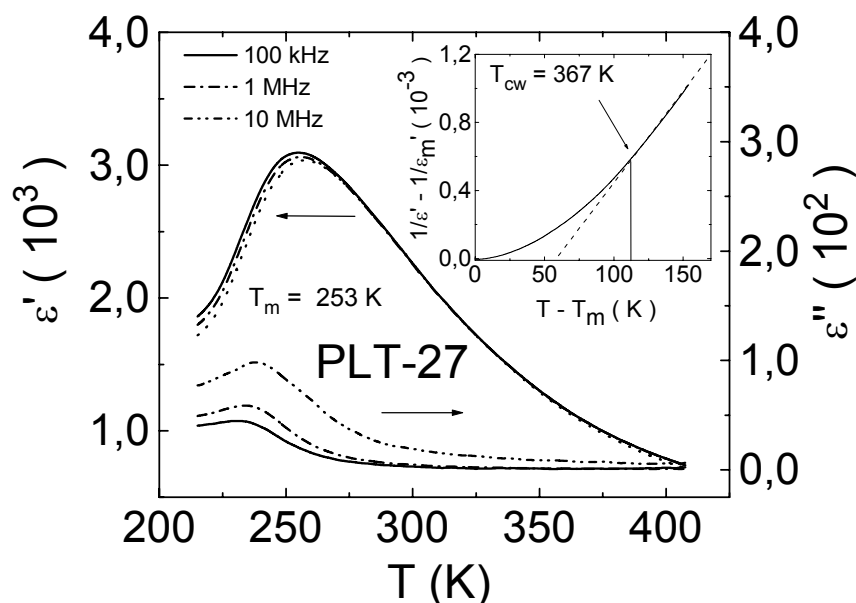


Figura 5.2-2. Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real e imaginária para a cerâmica PLT-27, na região de baixas frequências.

Dependência de  $1/\varepsilon'$  vs.  $T-T_m$  (figura inserida).

Por outro lado, as diferentes temperaturas do máximo da componente imaginária da permissividade dielétrica ( $T_{\varepsilon''_{\max}}$ ) e  $T_{\varepsilon'_{\max}}$ , assim como o

alargamento da resposta dielétrica da cerâmica PLT-27, em relação à resposta dielétrica da cerâmica PLT-15, é um forte indicativo de que o PLT-27 é um material relaxor, com características de uma transição de fase difusa.

Deste modo, observou-se como com o aumento do conteúdo de lantânio, além de serem incrementadas as características relaxoras e a evolução para uma transição de fase difusa, ocorre uma redução não só da temperatura de transição, mas também do valor máximo da permissividade dielétrica. Estas variações observadas nas propriedades dielétricas em baixas frequências, sem dúvida, estão associadas à redução nas distorções estruturais provocadas pelo aumento da concentração de lantânio no sistema PLT, fato que foi alvo de estudo em trabalhos anteriores [79] e portanto não será escopo deste trabalho.

Por outro lado, a Figura 5.2-1 e Figura 5.2-2 (inseridas em escala reduzida) mostram a dependência de  $\frac{1}{\epsilon'} - \frac{1}{\epsilon'_{\max}}$  vs.  $T - T_m$  para as respectivas composições, revelando claramente que as cerâmicas PLT-27 e PLT-15 apresentam um desvio discernível da lei de Curie-Weiss nas temperaturas  $T_{CW} \approx 367$  K e  $T_{CW} \approx 450$  K, respectivamente, as quais são marcadamente superiores à temperatura de transição  $T_{\epsilon'_{\max}}$  e  $T_C$ , respectivamente. A determinação de tais desvios em  $T_{CW}$  constitui um procedimento experimental clássico para identificar a aparição de regiões nano-polares em materiais ferroelétricos relaxores [35,80,81].

## **5.2.2 Medidas em altas frequências (50 MHz – 2 GHz)**

### **5.2.2.1 Propriedades dielétricas na região de microondas para o PLT-15 (com transição de fase normal)**

### 5.2.2.1.1 Resposta dielétrica à temperatura ambiente

As medidas dielétricas na região de microondas foram realizadas inicialmente nas cerâmicas PLT-15. Procedemos, como passo preliminar similar ao descrito no item 4.3 do capítulo anterior, à realização da caracterização da resposta dielétrica à temperatura ambiente incluindo as medidas de baixas e altas frequências com o intuito de assegurar a confiabilidade das medidas obtidas na região de microondas. Os resultados são mostrados na Figura 5.2-3. A coincidência dos valores de  $\epsilon'$ , para 1 MHz e 100 MHz, é um indicativo de que as medidas na região de microondas estão consistentes. É importante salientar que todos os resultados foram reproduzíveis em toda a faixa de frequência de microondas analisada.

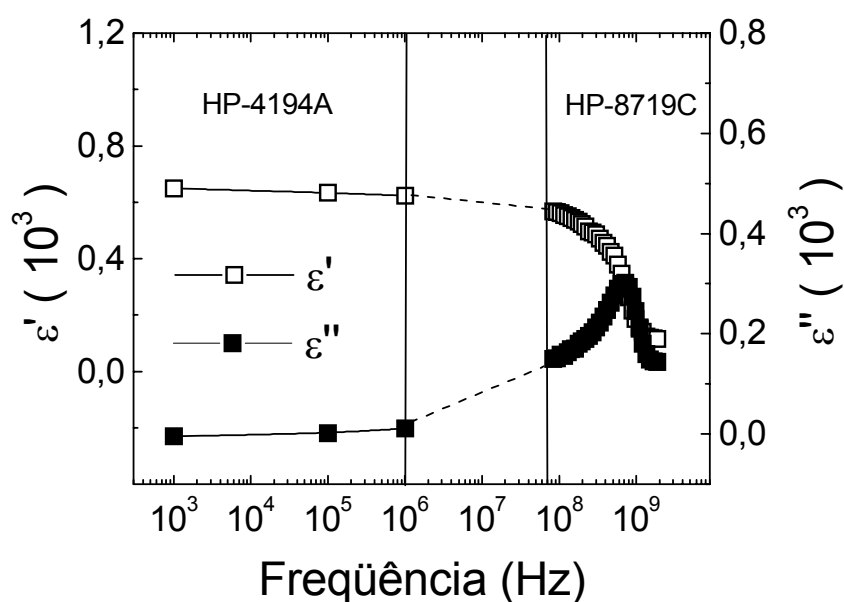


Figura 5.2-3. Dispersão dielétrica à temperatura ambiente para a cerâmica PLT-15 em baixas e altas frequências.



A Figura 5.2-3 revela todavia uma anomalia dielétrica em altas frequências para o material estudado. Pode-se observar como na faixa de frequências de 100 Hz – 100 MHz, a componente real não varia com o aumento da frequência. Acima de 100 MHz,  $\epsilon'$  diminui enquanto que a componente imaginária possui um máximo em torno de 700 MHz, considerada como frequência característica. O valor obtido para  $f_R$  está na faixa de valores obtidos em outros materiais comumente usados em aplicações de microondas, como são os derivados do BaTiO<sub>3</sub>, PZT, PLZT entre outros [11,82,83]. Investigações prévias em materiais cerâmicos e monocristalinos de BaTiO<sub>3</sub> [84] e outros materiais ferroelétricos com estrutura do tipo perovskita e tetragonal bronze tungstênio (TTB) [85,86,87] sugerem a presença de um fenômeno dispersivo de caráter dipolar na região de gigahertz.

A origem desta dispersão dielétrica foi atribuída à vibração das paredes de domínios ferroelétricos do material ferroelétrico, de maneira que o movimento das paredes de domínios poderia constituir um mecanismo de polarização que contribui consideravelmente à permissividade dielétrica de uma cerâmica ferroelétrica [57]. A vibração dessas paredes possui uma frequência característica na faixa de frequências de microondas (GHz) que pode ser observada mediante um campo elétrico alternado em altas frequências.

Para as baixas frequências os domínios ferroelétricos podem se orientar facilmente com o campo elétrico aplicado, de modo que os parâmetros dielétricos permanecem estáveis sem perdas dielétricas adicionais. À medida que se aumenta continuamente a frequência do campo elétrico, aumenta a frequência de oscilação dos domínios ferroelétricos e conseqüentemente aumenta a componente imaginária da permissividade dielétrica (associada à dissipação). Acima de uma frequência limite (frequência característica) os domínios não têm

tempo suficiente para acompanhar as variações do campo elétrico provocando um efeito de congelamento das oscilações. Como resultado a componente real da permissividade dielétrica diminui abruptamente e, conseqüentemente, a componente imaginária atravessa um máximo e diminui continuamente para valores superiores de freqüência. Este comportamento revela claras evidências de um mecanismo de polarização típico de Debye, como descrito no segundo capítulo.

A origem deste fenômeno tem sido associada à dinâmica de domínios ferroelétricos [58], cuja resposta com um campo elétrico alternado aplicado pode contribuir consideravelmente à permissividade e perdas dielétricas dos materiais ferroelétricos. Neste sentido, como apontado anteriormente, o movimento vibracional das paredes de domínios ferroelétricos [88] poderia ser a causa principal da anomalia apresentada na região de altas freqüências ( $\sim$ GHz) e poderia ser a base para muitos efeitos dispersivos nesta faixa de freqüência. Este fenômeno de dispersão dielétrica tem sido sucessivamente modelado em termos de um oscilador harmônico [58,89]. Neste modelo, o movimento de paredes de domínio de  $90^\circ$  pode ser considerado como uma membrana oscilante cuja freqüência característica ( $f_R$ ) é ditada pela razão entre a constante de força (ou constante de interação) e a massa efetiva da parede de domínio ( $f_R \sim \sqrt{k/m}$ ).

Desta forma, se considerarmos um sistema oscilador harmônico amortecido, como apontado no segundo capítulo, a resposta dielétrica adquire a forma similar à apresentada na equação 2.4-6, de maneira que as componentes real e imaginária da permissividade dielétrica poderiam ser descritas pelas relações [90]:

$$\varepsilon' = A + \frac{B\omega_R^2(\omega_R^2 - \omega^2)}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

5.2-1

$$\varepsilon'' = \frac{B\omega_R^2\gamma\omega}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

$A$  e  $B$  são constantes que estão diretamente relacionadas com os parâmetros de dispersão  $\varepsilon_\infty$  e  $\varepsilon_S - \varepsilon_\infty$ , respectivamente. Fazemos lembrar que  $\varepsilon_S$  e  $\varepsilon_\infty$  representam a contribuição da permissividade dielétrica de baixas frequências (estática) e altas frequências, respectivamente, para este mecanismo de polarização analisado. Parâmetros importantes como  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty$ ,  $f_R = \frac{\omega_R}{2\pi}$  e  $\gamma$ , conhecidos como intensidade dielétrica, frequência característica de dispersão e coeficiente de amortecimento, respectivamente, podem ser obtidos através do ajuste das curvas experimentais (dependência de  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  com a frequência) e serão, sem dúvida, um ponto crucial na tentativa de se determinar o mecanismo envolvido nesta anomalia dielétrica. Tomando como base a resposta de um sistema oscilador amortecido os dados experimentais foram ajustados utilizando as relações 5.2-1. Os valores obtidos para os parâmetros característicos da dispersão e a sua dependência com a temperatura serão apresentados e discutidos posteriormente.

#### 5.2.2.1.2 Resposta dielétrica com temperatura

A resposta dielétrica em altas frequências foi obtida em um amplo intervalo de temperatura, acima e abaixo da temperatura de transição de fase ferroelétrica-

paraelétrica e os resultados são mostrados na Figura 5.2-4 para a cerâmica PLT-15.

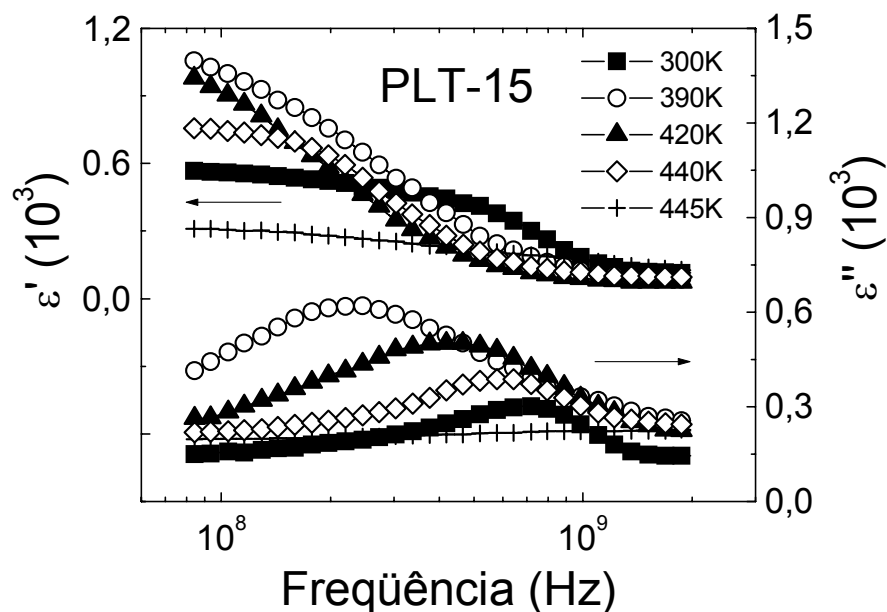


Figura 5.2-4. Dependência com a frequência e temperatura da permissividade dielétrica real e imaginária para a cerâmica PLT-15.

Pode-se observar como a dispersão dielétrica ocorre não só na fase ferroelétrica mas também na região paraelétrica em torno de  $T_m$  ( $\sim 393$  K). Isto poderia sugerir a existência no material de regiões polares para temperaturas superiores à temperatura de transição de fase e, portanto, pode ser mais uma evidência de um sistema com uma transição de fase com características do tipo “ordem-desordem”. Já na década dos anos 60, especulava-se acerca do caráter unicamente “displacivo” da transição de fase em cerâmicas de  $\text{BaTiO}_3$  [91,92]. Estudos realizados utilizando medidas de difração de raios-x, revelaram sinais de desordem na fase paraelétrica, cúbica, do titanato de bário [91]. A estrutura microscópica na fase cúbica podia ser descrita em termos de uma correlação polar, sugerindo que a transição cúbica-tetragonal poderia ter também características de ordem-desordem [92]. Recentemente [93], foi reportado para o

BaTiO<sub>3</sub>, por medidas de ressonância magnética, a coexistência das características ordem-desordem e displaciva na transição de fase. Portanto, o comportamento dielétrico dispersivo e temperaturas acima de  $T_m$  em altas frequências mostra-se como uma evidência a mais de uma contribuição que poderia sugerir ou explicar satisfatoriamente o caráter ordem-desordem da transição de fase em sistemas com estruturas perovskitas ABO<sub>3</sub>.

A dispersão dielétrica em altas frequências pode estar associada a um mecanismo microscópico de polarização e, portanto, uma explicação pode estar contida em uma aproximação a nível atômico. Neste sentido pode-se usar o modelo de poço de potencial duplo, no qual o mecanismo desta dispersão estaria associado aos deslocamentos do íon  $B^{n+}$  em relação ao seu centro de simetria dentro do octaedro de oxigênio na estrutura, sob ação de um campo elétrico.

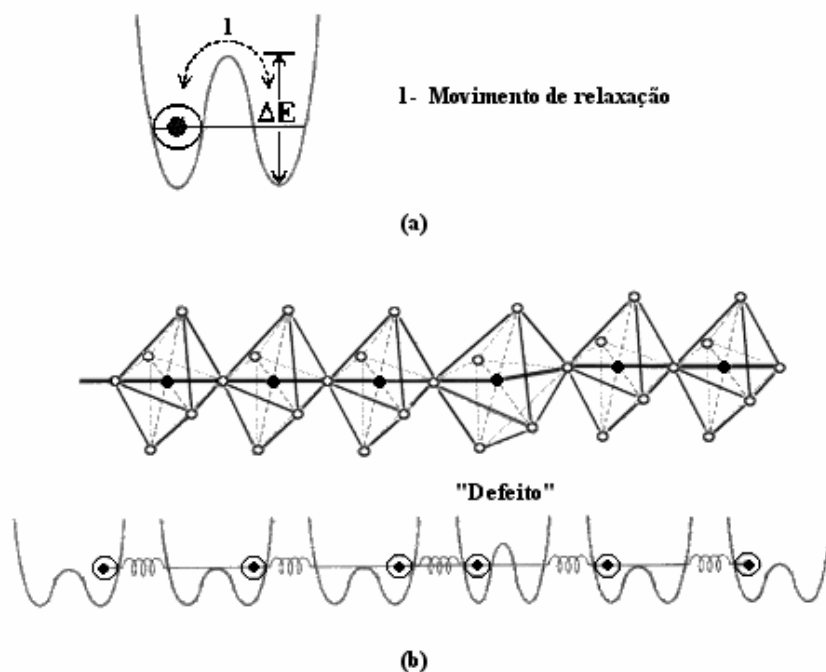


Figura 5.2-5. Modelo de poço de potencial duplo (representação unidimensional).

Acoplamento eletrônico e vibracional das unidades polares.

Os íons envolvidos na dispersão se movem de um mínimo de potencial a outro em um poço de potencial duplo com barreira de altura  $\Delta E$ , e uma certa distancia entre os mínimos, como mostrado na Figura 5.2-5a. Em cristais com estrutura perovskita onde os octaedros podem ser considerados “interligados” nas três direções cristalográficas, as unidades polares que correspondem às células unitárias da estrutura estão acopladas eletrônica e vibracionalmente, como mostrado na Figura 5.2-5b, de maneira que a estrutura microscópica pode ser descrita em termos de uma correlação polar (cadeia, caso unidimensional, ou volume, caso tridimensional) cuja dimensão ( $L_c$  ou  $V_c$ , respectivamente) inclui um grande número de saltos cooperativos de íons  $B^{n+}$ , os quais estão envolvidos no mecanismo de dispersão dielétrica.

Essas cadeias (ou volumes) estão separadas umas das outras por defeitos de diferentes naturezas (vacâncias catiônicas ou aniônicas e impurezas) (Figura 5.2-5b) que, conseqüentemente, mudam o comprimento de correlação, a força de acoplamento entre os octaedros, assim como a natureza dos poços duplos (energia da barreira e distância entre os mínimos). Estes defeitos salientam a simetria dos poços de potenciais para os íons  $B^{n+}$  e, portanto, existe uma tendência de reduzir a correlação polar. Neste modelo, a resposta dinâmica apresenta um processo de dispersão de “baixa frequência” (consideramos baixas frequências, se comparado com processos iônicos ou eletrônicos), associados às oscilações de grande amplitude entre os mínimos de energia, denominado movimento de relaxação (ver Figura 5.2-5a). Este assunto será retomado no próximo item cuja discussão será realizada junto aos resultados analisados para a cerâmica PLT-27.

Por outro lado, como apontado anteriormente, os parâmetros  $\Delta\varepsilon$  e  $f_R$ , característicos da dispersão, foram obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais fazendo uso das relações 5.2-1. Os resultados obtidos para as frequências características e intensidade dielétrica são apresentados na Figura 5.2-6 em função da temperatura.

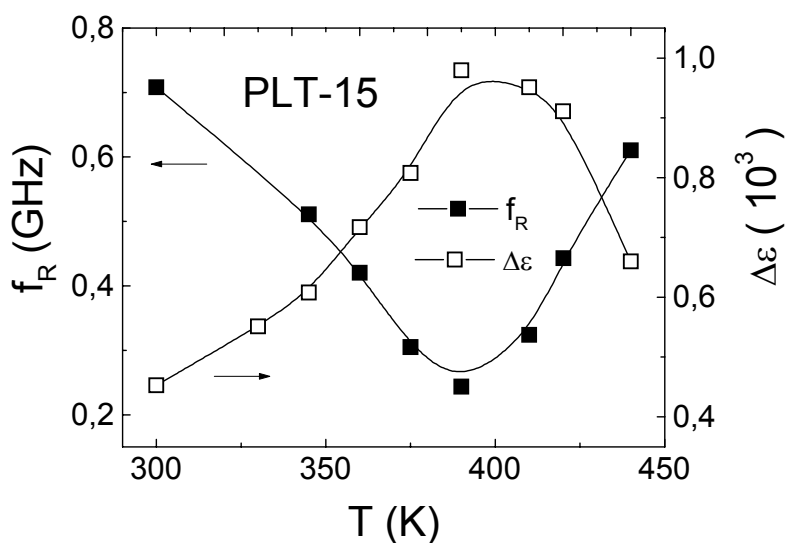


Figura 5.2-6. Dependência com a temperatura dos parâmetros característicos da dispersão dielétrica (frequência característica,  $f_R$ , e intensidade dielétrica,  $\Delta\varepsilon$ ) para a cerâmica PLT-15.

Pode-se observar, a partir da evolução com a temperatura dos parâmetros característicos, que a frequência característica passa por um mínimo em torno de 393 K, enquanto a intensidade dielétrica atravessa um máximo na mesma temperatura. Este resultado, que está coerente com resultados reportados anteriormente para outros sistemas ferroelétricos com estrutura perovskita [11,54], mostra claras evidências de que as anomalias dielétricas em altas frequências ocorrem justamente abaixo e acima da temperatura de transição de

fase do material. A maior contribuição à dispersão dielétrica ocorre em torno de  $T_m$ , e, portanto, as medidas dielétricas em microondas poderiam estar moduladas pela transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

### 5.2.2.2 Propriedades dielétricas na região de microondas para o PLT-27 (com transição de fase difusa)

A Figura 5.2-7 mostra a resposta dielétrica para a cerâmica PLT-27. Observa-se neste caso como a dispersão dielétrica ocorre também para esta composição em uma ampla faixa de temperatura, evidenciando-se não só na fase abaixo de  $T_m$ , mas também numa região acima de  $T_m$ .

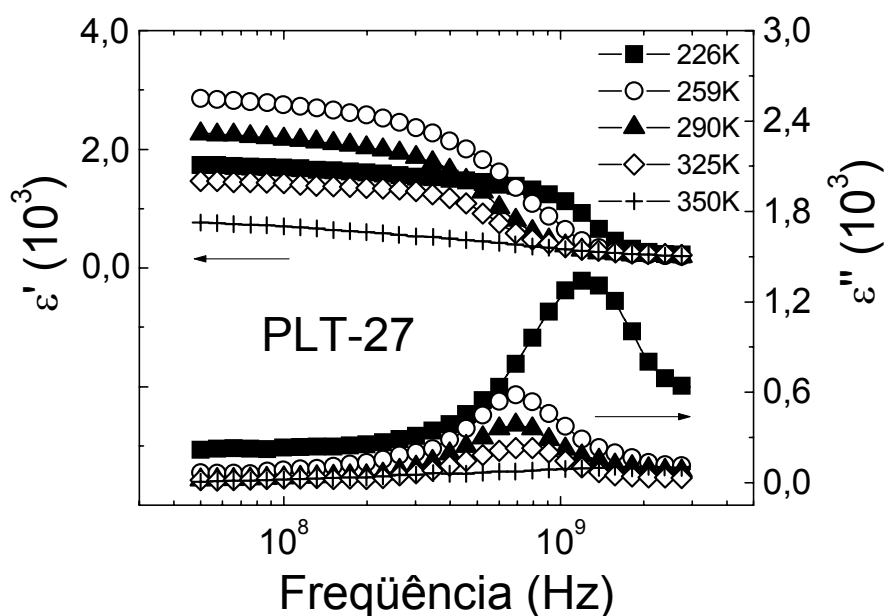


Figura 5.2-7. Dependência com a frequência, para varias temperaturas, da permissividade dielétrica real e imaginária para a cerâmica PLT-27.

Observa-se novamente neste caso como os parâmetros característicos da dispersão dielétrica, obtidos a partir do ajuste das curvas experimentais com as



relações teóricas, evidenciam um comportamento similar ao observado para a cerâmica PLT-15. Este resultado, apresentado na Figura 5.2-8, mostra que a frequência característica alcança seu valor mínimo na temperatura de máxima permissividade dielétrica, enquanto a intensidade dielétrica atravessa um máximo nessa mesma temperatura.

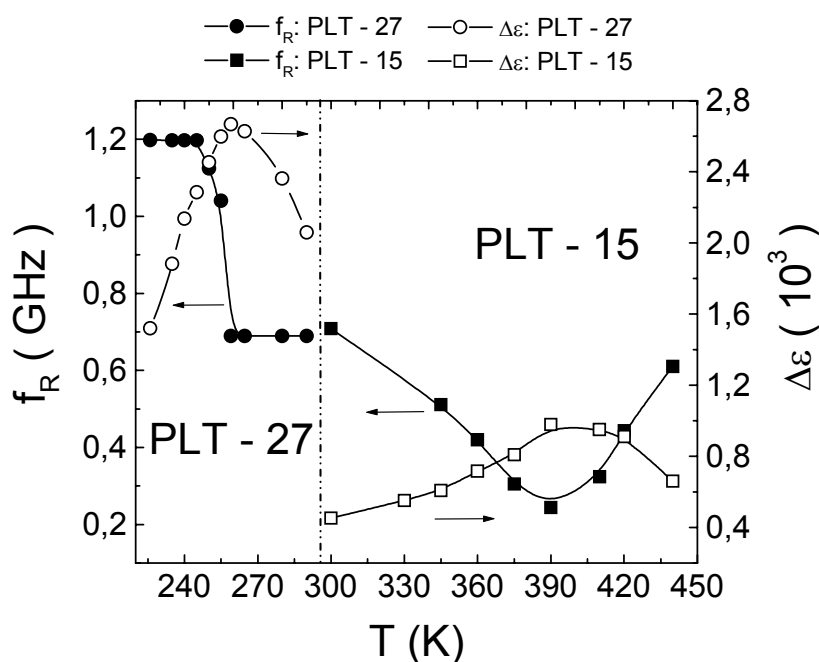


Figura 5.2-8. Dependência com a temperatura dos parâmetros característicos da dispersão dielétrica (frequência característica,  $f_R$  e intensidade dielétrica,  $\Delta\epsilon$ ) para as cerâmicas PLT-15 e PLT-27.

### 5.2.3 Discussão dos resultados

O ponto fundamental que envolve a investigação das propriedades dielétricas em sistemas ferroelétricos está centrado na determinação de uma relação entre a estrutura polar ferroelétrica e sua respectiva resposta dinâmica.

Deste modo, a generalização e unificação dos conceitos a respeito das propriedades dielétricas de materiais ferroelétricos têm sido um dos maiores desafios na área da ferroeletricidade nos últimos tempos.

Os materiais ferroelétricos podem ser classificados segundo o grau de ordem estrutural e tamanho de suas regiões polares. De fato, como mencionado anteriormente, os chamados ferroelétricos “normais” possuem regiões polares de escala micrométrica (domínios e paredes de domínios) com uma ordem de longo alcance. No entanto, os relaxores possuem regiões polares de escala nanométrica (nanodomínios) distribuídos em uma matriz não polar na qual prevalece a ordem de curto alcance. Portanto, a natureza da transição de fase é outro ponto que se deve levar em conta no estudo das propriedades dielétricas em materiais ferroelétricos, uma vez que a resposta dielétrica é extremamente susceptível a mudanças estruturais e dinâmica dos domínios e nanodomínios. Por exemplo, recentes descobertas sobre a coexistência das características displacivas e ordem-desordem da transição de fase de alguns sistemas ferroelétricos tipicamente conhecidos com transição do tipo displaciva [93,94], assim como a caracterização da condensação e nucleação dos nanodomínios abaixo de uma temperatura denominada temperatura de Burns ( $T_B$ ) [95,96], têm permitido a aparição de novas e notáveis discussões na teoria das propriedades dielétricas dos ferroelétricos.

O processo de dispersão dielétrica tem sido insistentemente investigado em materiais ferroelétricos normais e relaxores nos últimos anos [45,97]. A aparição de tal processo em tipos tão diferentes de materiais ferroelétricos tem contribuído ao desenvolvimento de alguns tipos de modelos. Por exemplo, a dispersão dielétrica em ferroelétricos normais, como vimos no item anterior, pode-se

modelar em termos de um oscilador harmônico [58,89], no qual o movimento vibracional de paredes de domínios de  $90^\circ$  é considerado como o de uma membrana oscilante cuja frequência de ressonância está dada pela relação entre a constante de força (constante de interação dipolar) e a massa efetiva das paredes de domínio ( $f_R \sim \sqrt{k/m}$ ).

No entanto, nenhum modelo quantitativo tem sido proposto para explicar o comportamento de dispersão dielétrica em ferroelétricos relaxores. De fato, somente idéias qualitativas baseadas em conceitos usados para descrever as propriedades dielétricas de relaxores na região de microondas têm sido adotadas [97,98]. Portanto, o desenvolvimento de um modelo geral, adequado para explicar a resposta dielétrica em microondas de um sistema cujo comportamento contenha ambas contribuições, nano- e microrregiões polares, ainda permanece em aberto. Neste capítulo pretende-se apresentar um modelo fenomenológico que descreva tal processo dispersivo em sistemas ferroelétricos normais e relaxores em termos da formação, crescimento, comprimento de correlação e a dinâmica dos domínios e nanodomínios.

Referente aos resultados observados, alguns fatos interessantes, que serão de grande importância para nossa discussão, são apresentados a seguir:

- I. Os resultados obtidos para as cerâmicas de PLT estão caracterizados por uma resposta dielétrica altamente dependente não só da frequência, mas também da temperatura, apresentando algumas similaridades com outros sistemas com estrutura perovskita [82,83]: existência de um mecanismo de dispersão na faixa de frequência de microondas não só na região da fase ferroelétrica

( $T < T_m$ ), mas também na fase paraelétrica ( $T > T_m$ ). Por outro lado, pode-se observar que este processo de dispersão persiste em temperaturas superiores à  $T_m$  para ambas composições e desaparece na região a partir da qual a dependência  $1/\epsilon'$  vs.  $T$  satisfaz a lei de Curie-Weiss. Da Figura 5.2-4 pode ser verificado que a dispersão dielétrica em altas frequências para a cerâmica PLT-15 persiste até os 445 K, ou seja, ao redor de 52 K acima da temperatura de transição de fase. Por outro lado, para a composição PLT-27 a dispersão dielétrica desaparece na vizinhança de 350 K (ver Figura 5.2-7), aproximadamente 97 K acima de  $T_m$ .

- II. Um segundo aspecto a ser discutido é o fato da existência de uma anomalia nos parâmetros característicos da dispersão dielétrica, caracterizado por um mínimo da frequência característica na temperatura de transição acompanhado de um máximo da intensidade dielétrica na mesma temperatura  $T_m$ , para ambas composições. Da Figura 5.2-8, é evidente que para temperaturas superiores à  $T_m$ ,  $f_R$  torna-se muito mais dependente da temperatura para a cerâmica PLT-15, passando por um mínimo bem pronunciado, enquanto para a composição PLT-27,  $f_R$  é praticamente independente da temperatura.
- III. Um terceiro ponto a ser mencionado é que, apesar da sutil superioridade nos valores de  $f_R$  para a cerâmica PLT-27, com respeito aos valores obtidos para a cerâmica PLT-15, a magnitude

da frequência característica para ambas composições é considerada comparável, embora a estrutura polar e comprimento de correlação de ambos sistemas difiram significativamente [45,99].

No intuito de explicar tais comportamentos, algumas teorias relacionadas com mecanismos intrínsecos e extrínsecos foram propostas [58,100,101]. No entanto, elas não têm sido suficientemente convincentes para esclarecer satisfatoriamente estes efeitos dispersivos. Para facilitar a nossa discussão dividiremos a análise em três partes, levando em conta a descrição microscópica baseada nas cadeias de correlação polar, na tentativa de elucidar os comportamentos antes mencionados. Os efeitos observados na região de microondas para ambas composições, permitem-nos interpretar os processos dielétricos de altas frequências de acordo com os cenários descritos na seqüência.

Como mencionado no item 5.2.2.1.2, o fenômeno de dispersão observado pode ser associado com o deslocamento de íons do tipo  $B^{n+}$  fora do centro de simetria do octaedro de oxigênio. Especificamente no sistema PLT, podemos associar a forte dispersão dielétrica à existência de cadeias de correlação que envolvem os íons ferroelétricamente ativos, tais como  $Ti^{4+}$ . Neste sentido, o processo de dispersão é associado aos saltos cooperativos dos íons  $Ti^{4+}$  entre diferentes mínimos dos poços de potencial e, conseqüentemente, à formação de cadeias de correlação polar. Os saltos dos íons  $Ti^{4+}$  são coerentes com um comprimento  $L_C$  (comprimento de correlação) correspondente à cadeia de correlação polar e depende grandemente da quantidade de elementos dopantes.

A magnitude da dispersão depende de  $L_C$  e portanto está estreitamente relacionada ao grau de ordem ferroelétrico.

De fato, o tamanho de uma região polar isolada está diretamente relacionado com a repartição (ou distribuição) dos íons  $Pb^{2+}$  e  $La^{2+}$  na estrutura. A substituição de chumbo por lantânio modifica a interação de longo alcance (correlação polar) tanto na fase ferroelétrica quanto na fase paraelétrica de modo que um aumento do conteúdo de lantânio quebra a correlação polar, favorecendo a formação de regiões polares de menor tamanho (clusters polares), os quais prevalecem em temperaturas superiores à temperatura de transição. Como resultado o valor de  $L_C$  diminui, ou seja, a cadeia de correlação de comprimento  $L_C$  será menor.

#### 5.2.3.1 Comportamento dielétrico na fase paraelétrica

O primeiro ponto a ser analisado está relacionado ao fato de que a dispersão dielétrica persiste na fase paraelétrica para ambas composições estudadas, permanecendo justamente para temperaturas inferiores a  $T_B$ . Este resultado demonstra que a simples presença de regiões polares, independentemente do tamanho, estrutura, quantidade e comprimento de correlação, é uma condição fundamental e suficiente para a existência de tal processo de dispersão na região de microondas nos sistemas ferroelétricos. Esta temperatura  $T_B$  está pode ser comparável à temperatura de Curie-Weiss ( $T_{CW}$ ). Se compararmos os resultados de altas e baixas frequências, para ambos sistemas, observa-se que tanto para a cerâmica PLT-15 quanto para a PLT-27 o valor da temperatura a partir da qual o fenômeno dispersivo desaparece,  $T_B$ , está bem

próxima de  $T_{cw}$  (ver Figura 5.2-1 e Figura 5.2-2), a partir da qual considera-se que as regiões polares desaparecem completamente.

Este parece, portanto, ser um fenômeno universal e conseqüentemente nos permite conjecturar que existe pelo menos um mecanismo comum para ambos os sistemas normal e relaxor. Assim, o único mecanismo concebível e possível de existir e, ao mesmo tempo, inerente em estruturas ferroelétricas diferentes, pode estar associado aos contornos de domínios e nanodomínios. Portanto, é proposto que a vibração dos contornos das regiões polares é o mecanismo comum responsável pela dispersão dielétrica em microondas.

#### 5.2.3.2 Comportamento anômalo dos parâmetros característicos da dispersão

Outra questão intrigante a ser analisada está relacionada ao fato de que o fenômeno de dispersão ocorre nos dois sistemas estudados praticamente no mesmo intervalo de frequências, em torno de 1 GHz. Chu e colaboradores [102] sugerem para este efeito que  $f_R$  depende do comprimento de correlação ( $L_C$ ). Por outro lado, Mcneal [45] mostrou que  $f_R$  torna-se também dependente das dimensões da região polar considerada na dispersão. No entanto, esses conceitos não explicam simultaneamente o processo dispersivo em materiais ferroelétricos normais e relaxores devido à sua diferente natureza. Este efeito poderia ser focado, se considerarmos o modelo de uma membrana oscilante, em analogia à teoria sugerida por Arlt [58], e em correspondência com o movimento oscilatório dos contornos das regiões polares discutido anteriormente, onde a frequência característica é governada pela razão entre a constante de força ( $\kappa$ ) e a massa efetiva ( $M_{eff}$ ) do contorno das regiões polares,  $f_R \approx \sqrt{\kappa / M_{eff}}$ , de modo

que a frequência característica poderia estar intimamente relacionada com a razão  $f_R \sim \kappa / L_C$ . Para facilitar a nossa análise, o parâmetro  $\kappa$ , assim como a massa associada com cada mecanismo, foi determinado a partir do ajuste das curvas experimentais com as equações teóricas. Os valores das massas obtidas pelo ajuste foram  $2.4 \cdot 10^{-15}$  kg e  $4.7 \cdot 10^{-21}$  kg para o sistema PLT-15 e PLT-27, respectivamente. A Figura 5.2-9 mostra a dependência de  $\kappa$  com a temperatura, obtida a partir do ajuste com as equações teóricas (5.2-1), para os sistemas PLT-15 e PLT-27.

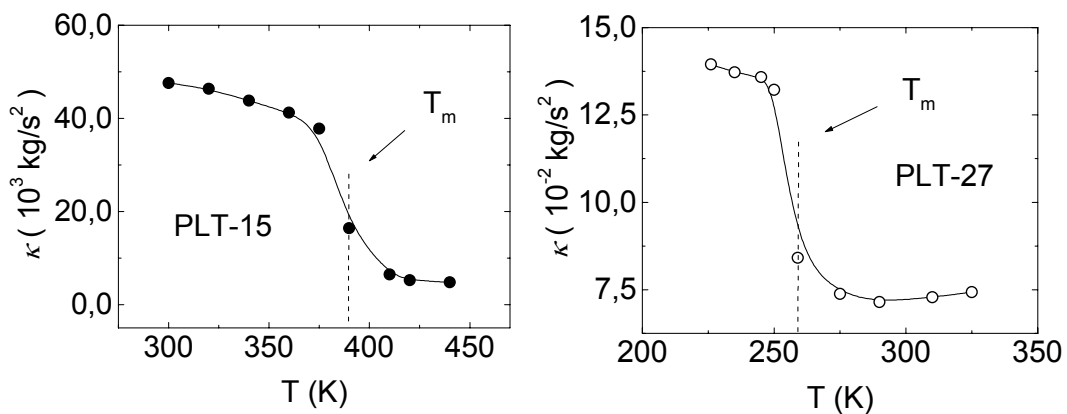


Figura 5.2-9. Dependência com a temperatura da constante de força  $\kappa$ , para as cerâmicas PLT-15 e PLT-27.

Comparando ambos os resultados, pode-se observar que a constante de força varia consideravelmente de um sistema ferroelétrico para outro. Esta diminuição de  $\kappa$  para o sistema PLT-27, com relação aos valores obtidos para o PLT-15, ainda não está muito claro para nós. No entanto, observa-se, desta dependência, como as variações de  $\kappa$  com a temperatura refletem explicitamente a variação da interação dipolar em materiais ferroelétricos. Portanto, este comportamento nos faz pensar que essa diferença observada nos valores de  $\kappa$ ,



esteja relacionada com diferentes mecanismos de interação, associados a cada sistema ferroelétrico. De maneira que, segundo a nossa análise, em sistemas ferroelétricos normais a interação de longo alcance das regiões polares seria compensada por uma alta componente de massa efetiva,  $M_{eff}$ , das paredes de domínio (em virtude do longo comprimento de correlação,  $L_C$ ). Por outro lado, para ferroelétricos relaxores a interação de curto alcance entre as regiões polares será balanceado pelos contornos ou interfaces de massa relativamente pequena (pequeno comprimento de correlação), mantendo assim uma relação  $\kappa / L_C$  relativamente constante. Este raciocínio nos leva a pensar que a principal influência, para manter a frequência característica na mesma ordem de grandeza para os dois sistemas ferroelétricos analisados, estaria dada por uma diminuição da constante de interação em sistemas ferroelétricos relaxores em relação aos ferroelétricos normais. Deste modo, esta relação teria sentido para todos os sistemas ferroelétricos, justificando os valores similares encontrados para  $f_R$  em ambos os sistemas.

Este fato poderia-se analisar, seguindo os modelos de Arlt [57] e Maglione [54], assumindo um acoplamento entre duas regiões polares (domínios ou nanodomínios), associadas aos diferentes sistemas ferroelétricos analisados (normal ou relaxor, respectivamente), separadas por uma distância que está caracterizada pela própria parede de domínio ou pela área efetiva da matriz não polar que separa as nanoregiões polares. A interação entre essas nanoregiões polares, localizadas dentro de uma matriz não polar, vem sendo alvo de estudo nos últimos anos [103], e cujo modelo considera a presença de campos elétricos aleatórios estáticos em sua estrutura (originados por defeitos e heterogeneidades

químicas) que levam à frustração da interação de longo alcance entre as regiões polares, e portanto exercem grande influência em suas propriedades dielétricas.

Esta análise, feita para a frequência característica, poderia também explicar satisfatoriamente o comportamento de  $f_R$  para as altas temperaturas ( $T > T_m$ ). No caso da cerâmica PLT-15 a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica é predominantemente uma transição do tipo displaciva. Conseqüentemente, é esperado um comportamento “abrupto” entre ambas as fases ferroelétrica e paraelétrica, o que causa naturalmente uma mudança significativa do parâmetro de ordem. Se  $f_R$  está intimamente relacionada com  $L_C$ , é razoável atribuir que a forte inclinação de  $f_R$  em  $T > T_m$  reflete diretamente o tipo de transição de fase ferroelétrica. Além disso, se atribuirmos que o comportamento dielétrico em altas frequências mostra-se como uma evidencia a mais da existência de uma componente de ordem-desordem na transição de fase paraelétrica-ferroelétrica do  $\text{PbTiO}_3$  poderia-se justificar a persistência, embora um tanto fraca, da dispersão dielétrica para temperaturas acima de  $T_m$ .

Por outro lado, é basicamente conhecido que os materiais ferroelétricos relaxores não necessariamente experimentam uma transição de fase estrutural através da temperatura de máxima permissividade dielétrica. Portanto, para a composição com características relaxoras (PLT-27), é proposto que a independência de  $f_R$  com a temperatura para  $T > T_m$  (Figura 5.2-8) reflete uma gradual condensação e diminuição das nanorregiões polares entre  $T_m$  e  $T_B$ . Além disso, o fato de que a dispersão dielétrica possa prevalecer em temperaturas muito superiores a  $T_m$  para a cerâmica PLT-27, se comparada com a PLT-15, sugere a existência de nanodomínios em temperaturas bem acima da

temperatura de transição, para a cerâmica PLT-27, os quais desaparecem na temperatura de Burns ( $T_B$ ).

De forma geral, podemos assumir que existe um movimento oscilatório dos íons  $Ti^{4+}$ , deslocados em relação ao centro de simetria (dentro do octaedro de oxigênio), sob a ação de um campo elétrico aplicado, e cuja interação origina a formação das regiões polares, dando origem a um movimento oscilatório correlacionado de comprimento  $L_C$  (comprimento de correlação polar). Para altas temperaturas ( $T \gg T_m$ ), a contribuição da energia térmica ( $kT$ ) é significativamente maior, frente à energia de interação das regiões polares, de maneira que a constante  $\kappa$  é pequena e, conseqüentemente,  $f_R$  torna-se também pequena (como observado na Figura 5.2-9 na região de altas temperaturas). Quando diminui a temperatura, a energia térmica diminui possibilitando o aumento do comprimento de correlação  $L_C$ , que em temperaturas próximas à  $T_m$  deve contribuir para formar os domínios ferroelétricos.

Na região da transição, enquanto diminui  $T$ , se produz um aumento brusco da energia de interação associada à  $\kappa$  (Figura 5.2-9, em torno de  $T_m$ ) e, portanto, o sistema torna-se praticamente ancorado, ou seja, se origina um congelamento das regiões polares, fato que se manifesta por um rápido aumento da frequência característica na região de transição. Este comportamento pode ser observado na Figura 5.2-8. Para temperaturas inferiores à  $T_m$  a energia de interação e, conseqüentemente, o comprimento de correlação polar, devem permanecer ambos praticamente constantes, pois nestas condições os átomos podem estar confinados nos mínimos dos poços de potencial e, portanto, a resposta sob o campo elétrico predomina sobre a flutuação térmica.

Por outro lado, na Figura 5.2-10, apresentamos a dependência com a temperatura para o coeficiente de amortecimento, obtido a partir do ajuste com as equações teóricas, para as cerâmicas PLT-15 e PLT-27 (Figura 5.2-10A e B, respectivamente). Pode-se observar que, na região de baixas e altas temperaturas ( $T < T_m$  e  $T > T_m$ , respectivamente),  $\gamma$  manifesta um ligeiro aumento com a temperatura para ambas composições, o que deve ser uma consequência do aumento da densidade de fônons, segundo aumenta a temperatura. No entanto, na região de transição observa-se uma diminuição contínua com a temperatura, para ambas composições, do coeficiente de amortecimento, o que deve estar associado à diminuição da componente elástica para  $T > T_m$ .

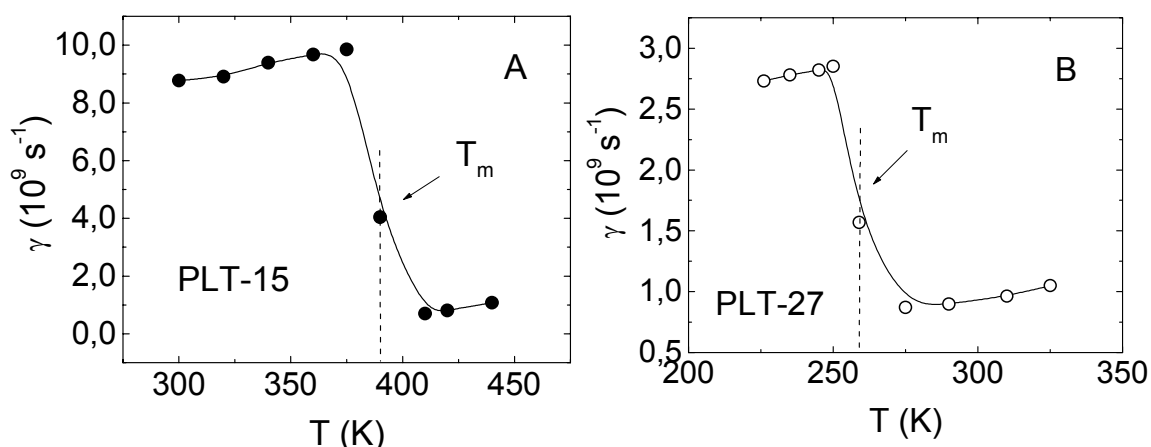


Figura 5.2-10. Dependência com a temperatura do coeficiente de amortecimento ( $\gamma$ ), obtido para as cerâmicas PLT-15 (A), PLT-27 (B).

Esta discussão será retomada no item 5.3.1 no qual será analisada a influência do dipolo elástico na resposta dielétrica da cerâmica. Por outro lado, pode-se apreciar da Figura 5.2-10A e B, se comparados os valores obtidos de  $\gamma$  para os dois sistemas analisados, que nas regiões de temperaturas analisadas para cada composição, a cerâmica PLT-27 experimenta valores do coeficiente de amortecimento significativamente inferiores aos observados para a cerâmica PLT-

15. Este fato poderia-se justificar já que, se associarmos o coeficiente de amortecimento com a meia largura da curva da componente imaginária da permissividade dielétrica (dissipação) (Figura 5.2-7), é possível observar como a resposta dielétrica em microondas para a cerâmica PLT-27 está caracterizada por uma curva de  $\epsilon''$  relativamente estreita, se comparada com a resposta dielétrica da cerâmica PLT-15. Portanto, esperam-se valores inferiores de  $\gamma$  para a cerâmica PLT-27.

Deste modo podemos concluir que a vibração do contorno das regiões polares poderia ser um mecanismo comum e único responsável pelo processo de dispersão em altas frequências em sistemas ferroelétricos. Por outro lado, o comportamento de  $f_R$  para temperaturas acima da temperatura do máximo de permissividade dielétrica reflete o tipo de transição de fase característica de cada sistema.

### **5.3 Influência da tensão mecânica uniaxial na anomalia dielétrica em altas frequências.**

Visto que a resposta dielétrica em materiais ferroelétricos é fortemente susceptível à influência de campos elétricos e/ou mecânicos, procedemos a um estudo das propriedades dielétricas em microondas sob influência de uma tensão mecânica aplicada na cerâmica PLT-15. Para tanto, o mesmo procedimento de medidas (na mesma faixa de frequência e temperatura) foi realizado na amostra PLT-15, agora aplicando uma tensão mecânica uniaxial na mesma direção do campo elétrico aplicado. A dispersão dielétrica com a frequência para diferentes temperaturas é mostrada na Figura 5.3-1A e B para a componente real e imaginária da permissividade dielétrica, respectivamente.

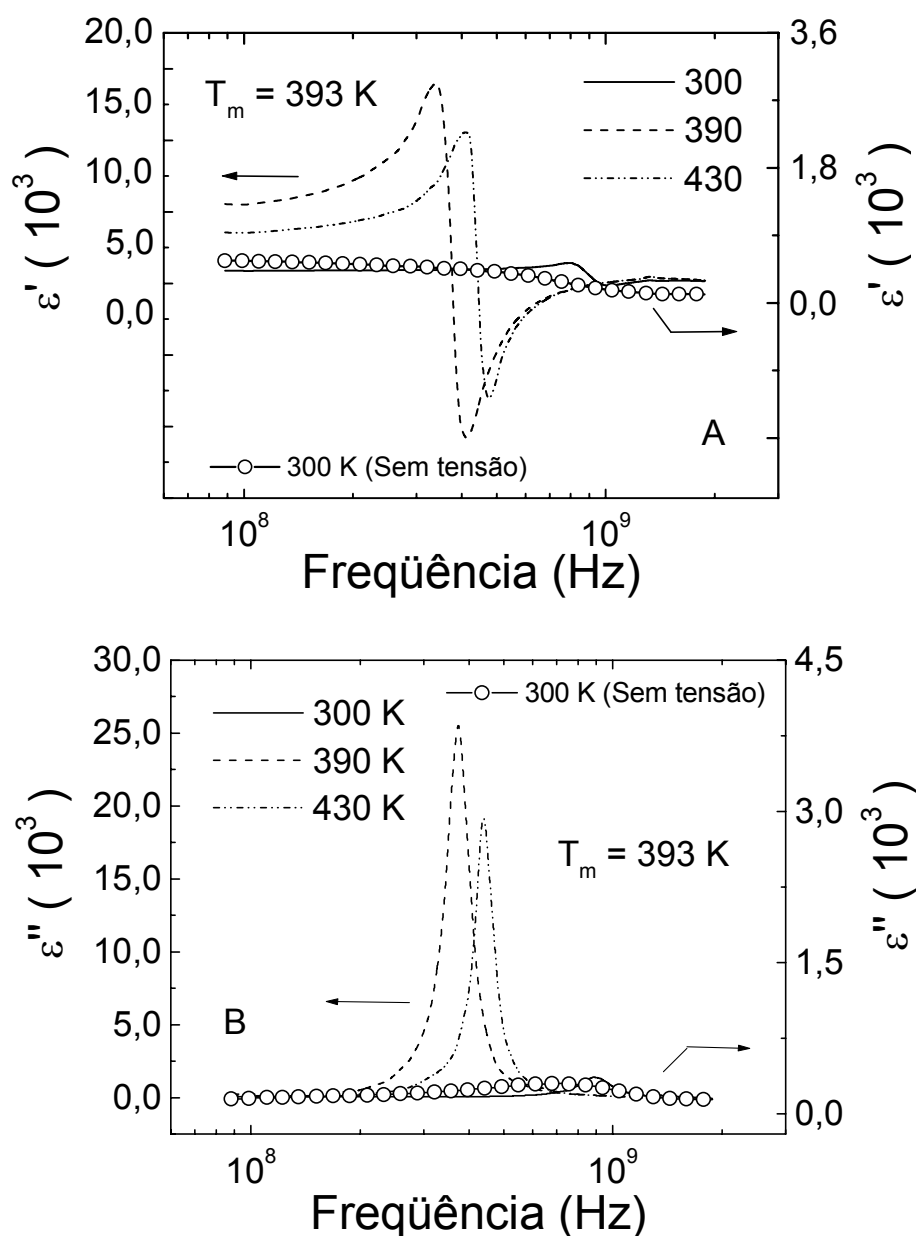


Figura 5.3-1. Dependência com a frequência e temperatura das componentes real, A e imaginária, B da permissividade dielétrica para a cerâmica PLT-15, aplicando uma tensão uniaxial. (-o-: amostra sem tensão uniaxial)

Observe-se que representamos mediante um símbolo (-o-), na Figura 5.3-1A e B, o resultado obtido à temperatura ambiente para o PLT-15 sem tensão uniaxial aplicada. Os resultados, apresentados na Figura 5.3-1A mostram como,

na temperatura ambiente (linha sólida),  $\epsilon'$  permanece praticamente estável em uma ampla faixa de frequência até 700 MHz, valor de frequência a partir do qual aumenta, passando ligeiramente por um máximo e posteriormente diminui até alcançar seu valor mínimo. Pode-se observar também que a amostra sob pressão exhibe altos valores da componente imaginária da permissividade dielétrica (Figura 5.3-1B), mostrando um pico de  $\epsilon''$  sutilmente deslocado para mais altas frequências, quando comparado com os resultados obtidos para a amostra sem stress aplicado. Como observado na própria Figura 5.3-1B o pico da componente imaginária para a amostra sob pressão aparece em torno de 900MHz, à temperatura ambiente. Este comportamento observado na amostra sob uma tensão mecânica uniaxial aplicada corresponde a um mecanismo de ressonância, diferente do processo dispersivo observado nas amostras sem stress aplicado (Figura 5.2-4). Estes efeitos ressonantes poderiam estar originados pelo fenômeno piezoelétrico [28] manifestado nos próprios materiais ferroelétricos quando aplicado um stress compressional.

Por outro lado, é evidente a presença de uma marcada dependência deste efeito ressonante com a temperatura. Similar ao comportamento observado para a PLT-15 sem stress aplicado, as propriedades ressonantes, mostradas na Figura 5.3-1, se intensificam com a temperatura passando por um máximo e logo diminuem. Os parâmetros característicos da dispersão (frequências característica e intensidade dielétrica) foram novamente obtidos a partir do ajuste das curvas experimentais com auxílio das equações teóricas para a amostra pressionada uniaxialmente. Com o objetivo de comparar e analisar a evolução de  $f_R$  e  $\Delta\epsilon$ , os resultados obtidos para a amostra sem tensão uniaxial aplicada foram acrescentados. A dependência dos parâmetros característicos com a temperatura

para as amostras com e sem tensão uniaxial aplicada, é mostrada na Figura 5.3-2.

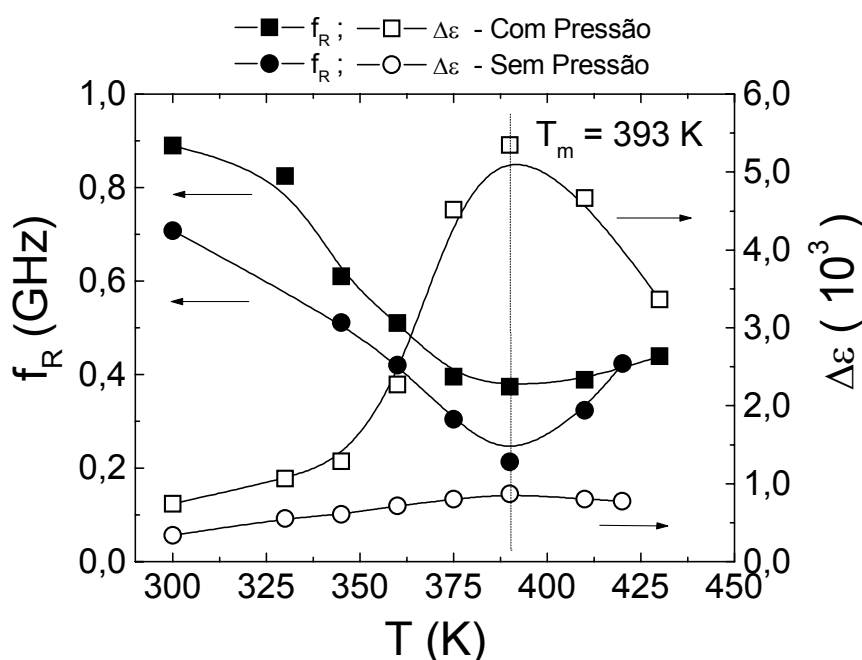


Figura 5.3-2. Dependência dos parâmetros característicos da dispersão (frequência característica,  $f_R$  e intensidade dielétrica,  $\Delta\epsilon$ ) com a temperatura para as amostras PLT-15 com e sem tensão uniaxial aplicada.

Podemos observar que a evolução com a temperatura dos parâmetros característicos da dispersão é claramente similar para ambas amostras, de maneira que com a aplicação de uma tensão mecânica uniaxial a resposta dielétrica de altas frequências, embora evidencie características de um efeito ressonante, permanece modulada pela transição de fase ferroelétrica-paraelétrica. Deste modo, a dependência dos parâmetros característicos da dispersão,  $f_R$  e  $\Delta\epsilon$ , evidenciam um mínimo e um máximo, respectivamente em torno de 393 K, que coincide com a temperatura de transição ( $T_m$ ) para o sistema PLT-15, como observado na resposta dielétrica de baixas frequências (Figura 5.2-1).



### **5.3.1 Discussão dos resultados**

#### **5.3.1.1 Influência da tensão mecânica uniaxial**

O fenômeno da ferroeletricidade, em muitos casos, pode ser acompanhado por um comportamento ferroelástico [104]. Ou seja, uma deformação mecânica (strain) “não intencional” pode estar sempre presente quando aplicado um campo elétrico. Do mesmo modo que os materiais ferroelétricos, um cristal ferroelástico possui dois ou mais estados estáveis de orientação em ausência de um stress mecânico [40]. É possível portanto, provocar uma mudança reversível de um estado a outro aplicando um stress  $\sigma$  em uma direção definida. Deste modo, existe uma histerese elástica strain-stress com uma deformação (strain) espontânea  $e_s$  e stress mecânico coercitivo, como apontado no item 3.2. Neste sentido, uma transição de fase, da fase ferroelástica a uma fase de alta temperatura denominada paraelástica, ocorre por uma mudança de simetria e, conseqüentemente, do sistema cristalino [105]. O stress mecânico “adicional” originado quando aplicado um campo elétrico pode ser suficiente para que ocorra o chaveamento ferroelástico [106]. A suposição básica do modelo de chaveamento da polarização é que um cristal ferroelétrico (embebido em uma cerâmica policristalina), que está sujeita à ação de um campo elétrico [107] ou stress mecânico [108,109], ou ambos inclusive, sofre uma mudança na polarização ou uma correspondente mudança da deformação (strain).

No entanto, pode existir um acoplamento parcial, ou completo, entre as propriedades ferroelétricas e ferroelásticas [110]. Quando tal acoplamento se manifesta,  $e_s$  pode ser modificado pela ação do campo elétrico e conseqüentemente  $P_s$  pode ser modificada pela aplicação de um stress mecânico.

Dependendo do tipo de estrutura cristalina e do parâmetro de ordem, a ferroeletricidade e ferroelasticidade em um cristal podem estar completamente ou parcialmente acoplados, ou inclusive, desacoplados.

Embora o fenômeno de dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos já constitui um assunto muito discutido, resultados experimentais mais recentes têm mostrado novas evidências de um comportamento ressonante, diferente ao processo de dispersão dielétrica estudado anteriormente [69,70]. No entanto, esses novos resultados observados não permitem decidir ou confirmar a validade dos vários modelos apresentados e, portanto, o estudo a respeito do verdadeiro mecanismo responsável por tais anomalias na região de GHz ainda é assunto de debate. Em alguns casos, a resposta dielétrica é governada por um efeito de dispersão e/ou ressonante para o mesmo sistema ferroelétrico estudado [69,71]. Desde o nosso ponto de vista, este comportamento anômalo corresponde a um mecanismo de ressonância sobre-amortecida. Ou seja, a intensidade do amortecimento do sistema origina-se principalmente devido às contribuições elásticas dos dipolos, em lugar da contribuição elétrica dipolar, como ocorre no processo de dispersão dielétrica normal. Já para sistemas livres de (ou com menor) amortecimento, o comportamento anômalo em altas frequências origina-se fundamentalmente devido à contribuição dielétrica dipolar, prevalecendo sobre a contribuição elástica. Neste sentido, com vistas a contribuir para um maior entendimento do mecanismo relacionado à anomalia de altas frequências, as medidas dielétricas foram realizadas na mesma amostra PLT-15 para diferentes níveis de pressão à temperatura ambiente. Para isso utilizou-se o mesmo sistema experimental mostrado no diagrama da Figura 4.4-1. Os resultados são mostrados na Figura 5.3-3.

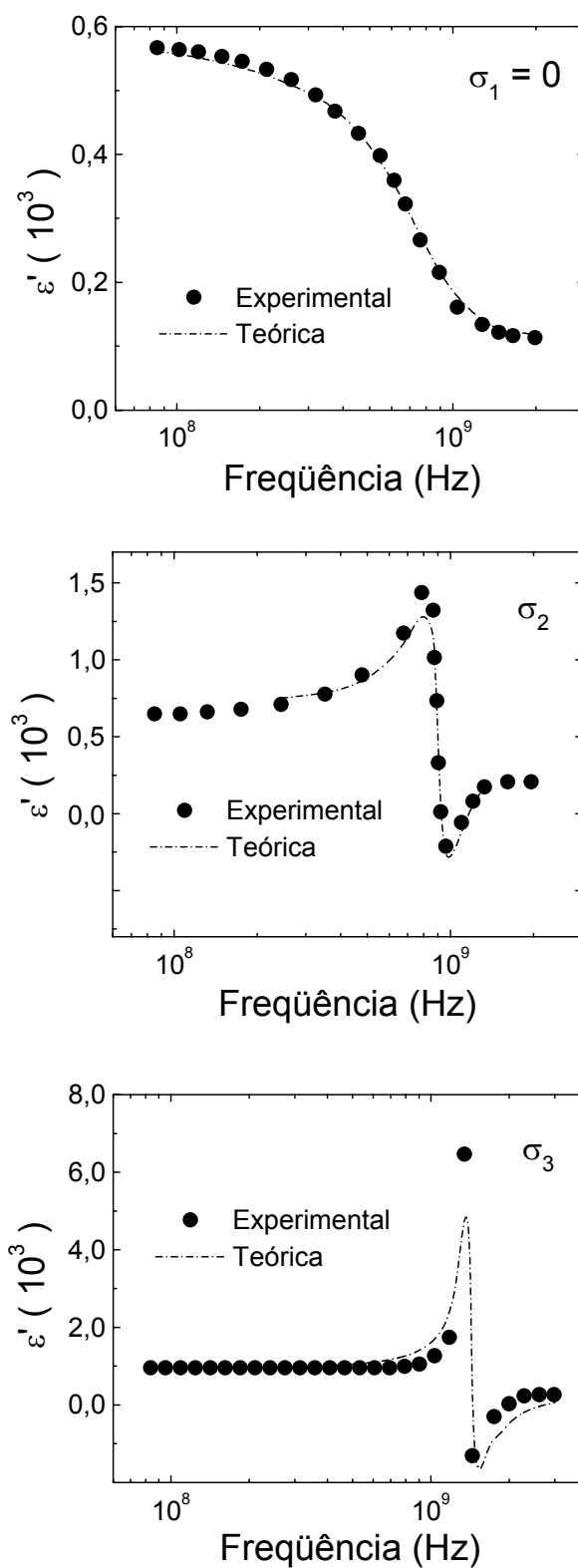


Figura 5.3-3. Resposta dielétrica da cerâmica PLT-15 à temperatura ambiente, para três níveis diferentes de pressão.  $\sigma_1$ : sem tensão uniaxial;  $\sigma_2$ : tensão uniaxial intermediária, e  $\sigma_3$ : tensão máxima aplicada.

Podemos observar que com a aplicação de uma tensão mecânica uniaxial a resposta dielétrica do sistema passa claramente de um processo de dispersão para um de ressonância dielétrica. Este efeito ressonante por sua vez se incrementa com o aumento da pressão aplicada na amostra. Os parâmetros característicos da dispersão foram também obtidos por ajuste das curvas experimentais com as relações teóricas, e são mostrados na Tabela 5-1. Observa-se que segundo aumenta a magnitude da tensão uniaxial (Figura 5.3-3, aumentando a magnitude da tensão uniaxial de  $\sigma_1$  à  $\sigma_3$ ), ao mesmo tempo que as características ressonantes se mostram mais evidentes, ocorre uma mudança nos valores dos parâmetros característicos da dispersão. Esta diferença está caracterizada por uma sutil variação de  $f_R$  e  $\Delta\varepsilon$ , assim como por uma gradual diminuição do coeficiente de amortecimento do sistema,  $\gamma$ .

Tabela 5-1. Dependência dos parâmetros característicos da dispersão com a tensão uniaxial.

Tensão uniaxial	$\varepsilon_\infty$	$\Delta\varepsilon$	$f_R$ (GHz)	$\gamma(10^9 \text{ s}^{-1})$
$\sigma_1$	113	453	0.71	8.80
$\sigma_2$	200	480	0.90	1.20
$\sigma_3$	266	691	1.44	0.45

Ou seja, segundo se aumenta a tensão mecânica uniaxial o sistema se comporta como um sistema que está praticamente “livre” (sem influencia do dipolo elástico). Neste sentido, aparentemente se produz um desacoplamento gradual

entre as componentes ferroelétrica-ferroelástica dos domínios. Este comportamento poderia ser associado à resposta de um sistema harmônico sobre-amortecido, cujo papel fundamental é marcado pelo coeficiente de amortecimento. Na medida que se aumenta a tensão uniaxial, favorece-se uma redução do acoplamento ferroelétrico-ferroelástico passando de um comportamento dispersivo para um comportamento ressonante, e conseqüentemente uma redução de  $\gamma$ .

Por outro lado, podemos observar da Tabela 5-1 como o valor do coeficiente de amortecimento para a amostra sob tensão uniaxial ( $\sigma_2$ ) é bastante similar aos valores obtidos na amostra PLT-15 sem tensão uniaxial na fase paraelétrica (ver Figura 5.2-10;  $1.08 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  à 420 K). Este fato pode estar associado a que na fase paraelétrica desaparece a contribuição elástica e portanto se espera que a resposta seja praticamente governada (maiormente) pela componente elétrica associada com as regiões polares que ainda coexistem para temperatura acima de  $T_m$ . Portanto, podemos assumir que a resposta dielétrica real do sistema analisado está intimamente relacionada com uma ressonância sobre-amortecida do contorno das regiões polares.

Os materiais ferroelétricos são ferróicos híbridos, ou seja, apresentam acoplamento ferroelástico-ferroelétrico [111,112]. Desta forma, ao aplicarmos uma tensão mecânica uniaxial observa-se uma reorientação dos dipolos elétricos e elásticos. Analogamente, ao aplicarmos uma tensão elétrica observa-se uma deformação mecânica no material ferroelétrico. Deste modo, em nosso caso, aplicando uma tensão mecânica na direção paralela à direção de medida, favorece-se à orientação dipolar na direção perpendicular à direção da tensão aplicada, ou seja, aparece uma polarização induzida na direção perpendicular, de

modo que este procedimento seria equivalente à aplicação de um campo elétrico de polarização na direção perpendicular à direção de medida.

### 5.3.1.2 Influência do campo elétrico de polarização

De acordo com o exposto anteriormente, para facilitar a nossa análise, as anomalias observadas em torno da frequência característica (ao redor de ~1 GHz) serão discutidas considerando a influência de um campo elétrico (campo de polarização) aplicado em duas direções, perpendicular e paralela à direção de medida. As amostras de PLT-15 foram polarizadas em duas direções (paralela e perpendicular à direção de medida) aplicando um campo elétrico de 2 kV/mm e os resultados são mostrados na Figura 5.3-4 para a componente real e imaginária da permissividade dielétrica. A dependência com a frequência da componente real e imaginária da permissividade dielétrica para as amostras PLT-15, polarizadas na direção paralela e perpendicular à direção de medida, foi acrescentada a resposta dielétrica da mesma cerâmica sem polarização.

Pode ser observado que para a amostra polarizada na direção paralela, a resposta dielétrica se corresponde com um verdadeiro processo de dispersão dielétrica, similar ao comportamento obtido para a amostra não polarizada, com uma pequena diferença: os valores obtidos na região de dispersão para a magnitude das componentes real e imaginária na amostra polarizada na direção paralela são ligeiramente inferiores e superiores, respectivamente, aos obtidos para a amostra não polarizada. Por outro lado, a resposta dielétrica obtida para a cerâmica polarizada na direção perpendicular à direção de medida manifestou características indistinguíveis de um processo ressonante, contrário ao observado na direção paralela.

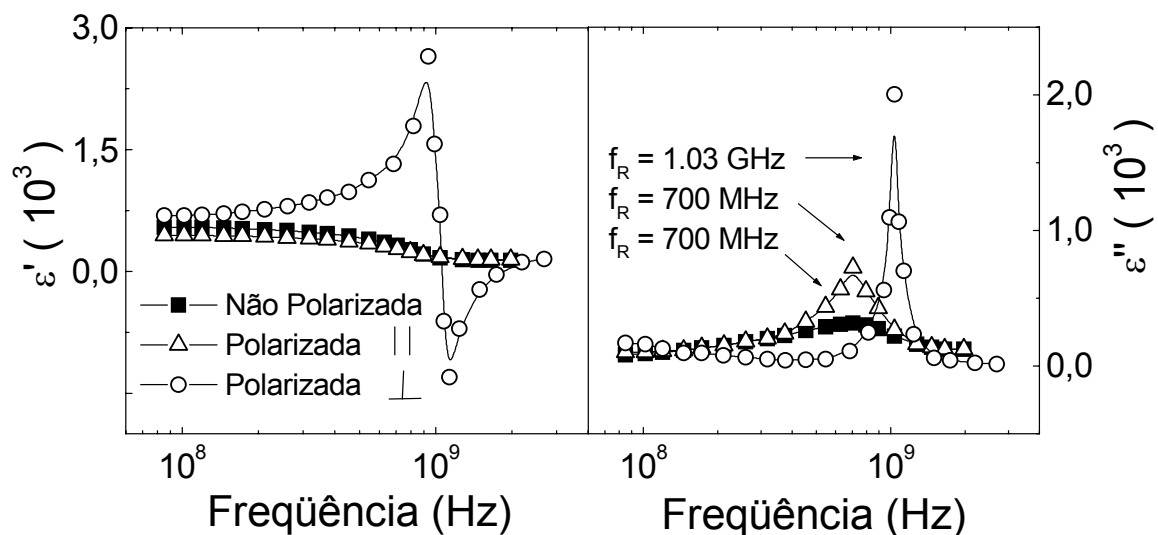


Figura 5.3-4. Dependência com a frequência da componente real e imaginária da permissividade dielétrica para as amostras PLT-15, não polarizada e polarizada nas direções paralela (//) e perpendicular ( $\perp$ ) à direção de medida.

Comparando as curvas experimentais das amostras não polarizada e polarizada na direção paralela, da Figura 5.3-4, é possível notar que o valor máximo da componente imaginária da permissividade dielétrica mostra valores marcadamente superiores para a amostra polarizada na vizinhança da região de dispersão. Este resultado ressalta uma característica muito importante. Embora a resposta dielétrica observada evidencie características de um processo típico de dispersão, não é possível descrever o espectro de dispersão como um mecanismo clássico de Debye, devido aos altos valores apresentados para a componente imaginária da permissividade dielétrica. Na frequência característica ( $f_R \sim 700$  MHz) os valores de  $\epsilon''$  são aproximadamente 1.5 e 4 vezes maior que os valores obtidos pelas relações teóricas previstas no modelo de Debye  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$  [27,113]. Os valores de  $\epsilon''$ , obtidos para as cerâmicas não polarizadas e polarizadas na direção paralela, foram 314 e 624, respectivamente. Este resultado

mostra que o comportamento não corresponde a um processo de dispersão típico de Debye e, portanto, leva a pensar que o espectro dielétrico obtido poderia ser descrito em termos de uma ressonância sobre-amortecida, o que fundamentaria as discussões realizadas anteriormente.

Novamente as curvas experimentais foram ajustadas com as equações teóricas, e os resultados obtidos para as amostras polarizadas na direção paralela e perpendicular são apresentados na Figura 5.3-5A e B, respectivamente. Os valores obtidos para os parâmetros característicos da ressonância, a partir do ajuste das curvas experimentais, das amostras polarizadas na direção paralela e perpendicular são apresentados na Tabela 5-2, junto com os parâmetros obtidos para a amostra não polarizada.

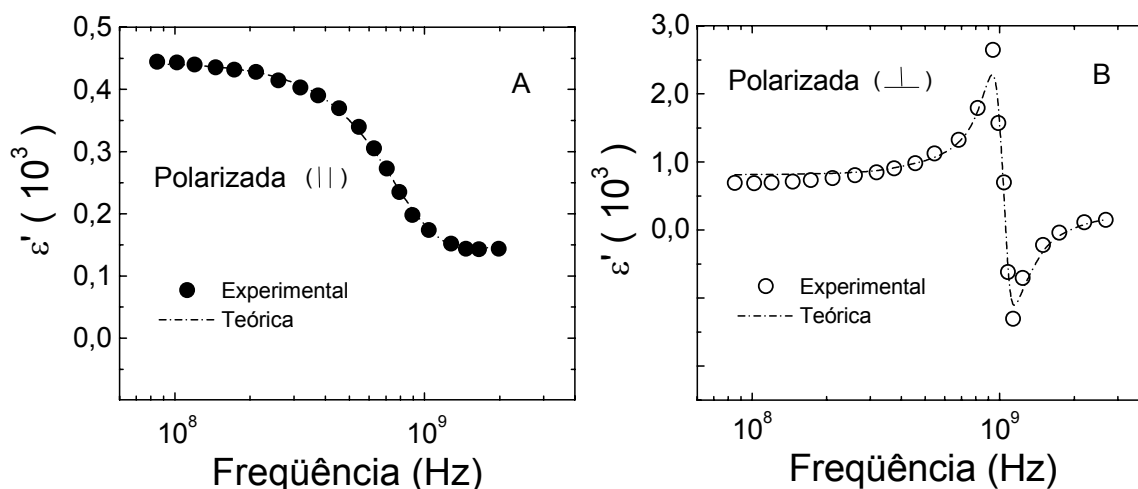


Figura 5.3-5. Ajuste das curvas experimentais da componente real e imaginária da permissividade dielétrica para as amostras PLT-15, polarizada nas direções paralela (A) e perpendicular (B) à direção de medida.



Tabela 5-2. Parâmetros característicos da ressonância para as amostras não polarizada, polarizadas na direção paralela e polarizada na direção perpendicular.

<b>Amostra</b>	$\epsilon_{\infty}$	$\Delta\epsilon$	$f_R$ (GHz)	$\gamma(10^9 \text{ s}^{-1})$
<b>Não Polarizada</b>	113	453	0.71	8.80
<b>Polarizada //</b>	145	300	0.70	8.97
<b>Polarizada <math>\perp</math></b>	149	541	1.04	1.15

Depois de polarizada na direção paralela, a resposta dielétrica da cerâmica PLT-15 mostra como a componente real da permissividade dielétrica experimenta uma ligeira diminuição de 566 (amostra não polarizada) para 445 (amostra polarizada), aproximadamente em 70 MHz, sem mudança significativa da frequência característica,  $f_R$ . Este comportamento foi observado em amostras policristalinas de titanato de bário [54] e está em concordância com outros resultados reportados [66]. É considerada a emissão de ondas acústicas por domínios piezoelétricos como a causa principal para a dispersão dielétrica, onde a emissão originada pela vibração das paredes de domínios é possível só em materiais ferroelétricos que possuem uma forte contribuição dos domínios ferroelásticos. Note-se que o campo de polarização exerce uma grande influência no coeficiente de amortecimento. Novamente, o coeficiente de amortecimento diminuiu consideravelmente com a aplicação do campo de polarização na direção perpendicular, com respeito ao campo aplicado na direção paralela.

Por outro lado, a Figura 5.3-5 mostra claramente como a resposta dielétrica da amostra polarizada na direção perpendicular evidencia um comportamento

ressonante similar ao obtido para a amostra não polarizada sob influência de uma tensão mecânica uniaxial. Pode-se observar a partir da Tabela 5-1 (amostra não polarizada sob tensão uniaxial,  $\sigma_2$ ) e Tabela 5-2 (amostra polarizada perpendicular) que o valor do coeficiente de amortecimento nos dois casos são bastante similares ( $1.20 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  e  $1.15 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente). Ao aplicar uma tensão uniaxial na amostra se produzirá uma orientação da polarização na direção perpendicular à direção da tensão aplicada junto com a componente elástica. Se aplicarmos um campo elétrico alternado na direção paralela à direção da tensão aplicada, a resposta estaria governada por um comportamento ressonante, devido ao desacoplamento ferroelétrico-ferroelástico, prevalecendo assim a influência da componente elétrica. Portanto, o comportamento obtido neste caso seria idêntico ao comportamento obtido para a amostra polarizada na direção perpendicular. Da Tabela 5-2 podemos observar que se compararmos os valores de  $\gamma$  obtidos para as amostras não polarizadas e polarizadas na direção paralelas, eles são bastante similares. De maneira que depois de polarizada a amostra, se aplicarmos um campo elétrico na direção paralela à direção de polarização a resposta dielétrica se corresponde com um comportamento dispersivo (similar ao obtido para a amostra não polarizada), produto do forte acoplamento entre as componentes ferroelétrica-ferroelástica, prevalecendo assim a contribuição elástica. Deste modo, se compararmos estes resultados (ver Tabela 5-2, para as amostras polarizadas) com os obtidos para a cerâmica PLT-15 não polarizada (Figura 5.2-10), a anomalia observada no entorno da região de transição para o coeficiente de amortecimento nas cerâmicas PLT-15 e PLT-27 poderia-se justificar como uma consequência da diminuição da contribuição elástica do sistema para temperaturas acima de  $T_m$ .

Como observado, adicionalmente à natureza dispersiva do espectro dielétrico, obtivemos experimentalmente um comportamento ressonante na mesma amostra analisada (PLT-15). O fato de considerarmos o espectro de dispersão como uma ressonância sobre-amortecida, é também confirmado, neste caso, pelos elevados valores da componente imaginária da permissividade dielétrica na vizinhança da frequência característica, assim como pela variação do coeficiente de amortecimento do sistema, segundo a direção do campo de polarização. O valor de  $\varepsilon''$ , para a amostra polarizada na direção perpendicular, resultou ser 7 vezes maior ao predito pelas relações teóricas de Debye e o coeficiente de amortecimento sofreu uma diminuição de  $8.80 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  para  $1.15 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  (ou seja, quase 8 vezes menor),

se comparado com a amostra não polarizada.

Em termos do modelo clássico de um oscilador harmônico para o contorno das regiões polares, o comportamento dielétrico anômalo obtido na região de microondas (dispersão ou ressonância), para a cerâmica PLT-15, pode ser descrito de forma geral como um mecanismo ressonante sobre-amortecido, onde os principais parâmetros físicos envolvidos (coeficiente de amortecimento,  $\gamma$  e frequência característica,  $f_R$ ) [114] variam gradualmente de um mecanismo a outro. Os resultados experimentais indicam que  $\gamma$  aumenta segundo a resposta dielétrica do sistema passa paulatinamente de um processo ressonante para um processo de dispersão pura.

Em termos de piezoelectricidade, este comportamento anormal (dispersão/ressonância) pode ser discutido desde o ponto de vista da influência do campo elétrico no dipolo elástico da cerâmica. Se levarmos em conta as equações piezoelétricas, considerando as duas componentes de campo aplicado

(elétrico e mecânico) para o efeito piezoelétrico inverso, a tensão mecânica (stress) total para uma cerâmica polarizada está caracterizada por duas componentes (equação 5.3-1). Em primeiro lugar, a tensão mecânica aplicada produziria a deformação (strain) correspondente se consideramos  $E=0$ ; Em segundo lugar, teríamos a componente de tensão mecânica causada piezoelétricamente por um campo elétrico aplicado. Ou seja, o segundo termo da equação 5.3-1 seria igual e de sinal oposto à tensão mecânica externa que teria que ser adicionada à tensão mecânica responsável pelo primeiro termo da equação, para manter a deformação constante quando aplicado um campo elétrico. Assim, tendo o campo e a deformação, a componente total da tensão mecânica externa  $\sigma$  é portanto expressa de forma matricial segundo a relação,

$$\sigma_{\nu} = c_{\nu\mu}^E e_{\mu} + u_{m\nu} E_m \quad 5.3-1$$

onde  $c$  e  $u$ , são o inverso da compliança piezoelétrica  $[c^E]=[s^E]^{-1}$  (comumente conhecido como “elastic stiffness”) e o tensor piezoelétrico, definido como  $[u]=[d][c^E]$ , respectivamente. Os símbolos  $\nu$ ,  $\mu$  e  $m$  representam os índices condensados usados na notação tensorial:  $\nu, \mu=1,2,\dots,6$ ;  $m=1,2,3$ .

Para o efeito inverso, os termos da equação 5.3-1 representam as contribuições à tensão mecânica e deformação devido a um campo elétrico aplicado, sobre os quais podem ser superpostas as contribuições devidas às forças mecânicas.

Levando em conta que trabalhamos com um sistema (PLT) com simetria tetragonal (4mm), polarizado, podemos reescrever as relações piezoelétrica por expansão dos dois termos da equação 5.3-1. Do mesmo modo que foi tratado nos

resultados experimentais, escreveremos as equações piezoelétricas considerando um campo elétrico aplicado nas direções paralela e perpendicular à direção de polarização. Portanto, a expansão da equação 5.3-1 conduz a seis componentes da tensão mecânica total, representadas pelas relações 5.3-2 à 5.3-7 e 5.3-8 à 5.3-13, considerando o campo elétrico na direção paralela e perpendicular, respectivamente.

Campo de medida aplicado na direção paralela:

$$\sigma_1 = c_{11}e_1 + c_{21}e_2 + c_{31}e_3 + u_{31}E_3 \quad 5.3-2$$

$$\sigma_2 = c_{12}e_1 + c_{22}e_2 + c_{32}e_3 + u_{32}E_3 \quad 5.3-3$$

$$\sigma_3 = c_{13}e_1 + c_{23}e_2 + c_{33}e_3 + u_{33}E_3 \quad 5.3-4$$

$$\sigma_4 = c_{44}e_4 \quad 5.3-5$$

$$\sigma_5 = c_{55}e_5 \quad 5.3-6$$

$$\sigma_6 = c_{66}e_6 \quad 5.3-7$$

Campo de medida aplicado na direção perpendicular:

$$\sigma_1 = c_{11}e_1 + c_{21}e_2 + c_{31}e_3 \quad 5.3-8$$

$$\sigma_2 = c_{12}e_1 + c_{22}e_2 + c_{32}e_3 \quad 5.3-9$$

$$\sigma_3 = c_{13}e_1 + c_{23}e_2 + c_{33}e_3 \quad 5.3-10$$

$$\sigma_4 = c_{44}e_4 \quad 5.3-11$$

$$\sigma_5 = c_{55}e_5 + u_{15}E_1 \quad 5.3-12$$

$$\sigma_6 = c_{66}e_6 \quad 5.3-13$$

Podemos observar a partir das relações 5.3-2 à 5.3-7, que a principal influência do campo elétrico aplicado na direção paralela ( $E_3$ ) atua sobre as três principais componentes da tensão mecânica:  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$  (tensão mecânica compressional) sem alguma contribuição nas componentes de cisalhamento. No entanto, observamos das relações 5.3-8 à 5.3-13, que a influência do campo elétrico aplicado na direção perpendicular permanece só na componente de cisalhamento  $\sigma_5$ , sem nenhuma contribuição das componentes principais da tensão mecânica.

Em base a nossa discussão, as anomalias dielétricas obtidas em altas frequências (comportamento dispersivo ou ressonante) poderiam estar associadas com a influência do campo elétrico no dipolo elástico. Neste sentido, para maior esclarecimento, faz-se necessário o uso de alguns conceitos básicos de elasticidade. O comportamento de um dipolo elástico sob ação de uma tensão mecânica pode ser caracterizado pela relação  $\sigma_\nu = c_{\nu,\mu} \lambda_\mu$ , sendo  $\lambda$  o tensor de deformação, que determina a interação do dipolo elástico com a tensão mecânica aplicada [115]. Formalmente,  $\sigma$  se define como a tensão mecânica negativa necessária para manter constante a deformação por unidade de concentração de dipolos elásticos. Como  $\lambda$  representa o tensor de deformação, deve ser simétrico e, portanto, pode ser caracterizado por uma deformação do tipo elipsoidal com três eixos principais mutuamente perpendiculares. Portanto, expresso em um sistema de coordenadas, contendo os eixos principais, o tensor  $\lambda$  representa um tensor diagonal cujas componentes  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  seriam os valores próprios principais. Expandindo a relação da definição do dipolo elástico, é possível notar que os resultados independem das componentes de cisalhamento da tensão mecânica. Isto sugere que o comportamento ressonante obtido para a amostra

polarizada na direção perpendicular é governado justamente pelas componentes elétricas da equação 5.3-1, ou seja, os termos de cisalhamento não atuam no dipolo elástico. No entanto, o comportamento de dispersão dielétrica, observado na amostra polarizada na direção paralela, está marcadamente influenciado, não só pela componente elétrica, mas também pela componente elástica do dipolo, e como consequência contribui para um aumento significativo do coeficiente de amortecimento do sistema. É possível afirmar, portanto, que este efeito ressonante se manifesta não só pela aplicação de um campo elétrico de polarização na direção perpendicular à direção de medida, mas também com a aplicação de uma tensão mecânica uniaxial como consequência de um desacoplamento das componentes ferroelétricas-ferroelásticas, o que produz uma gradual diminuição do coeficiente de amortecimento do sistema.

Assim, é possível concluir que a origem de tais processos (dispersão ou ressonância) é uma consequência de uma mudança substancial no coeficiente de amortecimento do sistema oscilador sobre-amortecido, e está influenciada pela contribuição da componente dipolar elétrica e/ou elástica no fenômeno obtido, o qual é característico em todos os sistemas ferroelétricos. Certamente, este fato está relacionado com um arranjo da orientação dipolar com respeito à direção de medida. Analogamente à condição apresentada na amostra não polarizada, onde os domínios ferroelétricos estão orientados em direções aleatórias, depois de polarizada na direção paralela, ambas componentes dos dipolos (elétricas e elásticas) estão presentes, existindo um acoplamento ferroelétrico-ferroelástico. No entanto, a principal influência à resposta da dispersão dielétrica, observada nestes casos, é atribuída basicamente à componente ferroelástica dos domínios. A partir das equações 5.3-2 à 5.3-7 é possível observar que ambas componentes

dos domínios (ferroelétricos e ferroelásticos) estão sempre presentes, predominando assim a contribuição elástica. No caso da amostra polarizada na direção perpendicular, a principal influência à resposta dielétrica (equações 5.3-8 à 5.3-13) está dada pela componente ferroelétrica das paredes de domínio, sem contribuição alguma da tensão mecânica compressional (componente dipolar elástica), refletindo-se em uma resposta característica de um processo puramente ressonante. Existe portanto um desacoplamento das componentes ferroelétrica-ferroelástica.

Para finalizar, a Figura 5.3-6 mostra a dispersão dielétrica para a cerâmica PLT-15, não polarizada e polarizada na direção paralela e perpendicular à direção de medida, à temperatura ambiente na região de 100 Hz – 2 GHz, mostrando assim uma coerência entre os resultados obtidos em alta e baixa frequência.

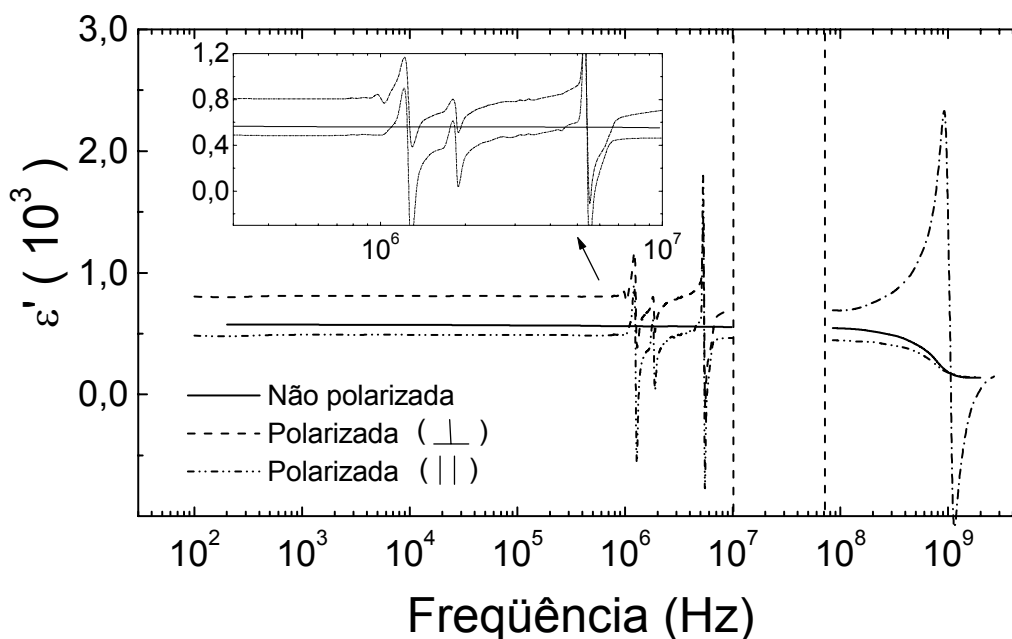


Figura 5.3-6. Dispersão dielétrica à temperatura ambiente para a cerâmica PLT-15, não polarizada e polarizada na direção paralela e perpendicular à direção de medida, na região de 100 Hz – 2 GHz.



## 6 Conclusões e propostas de trabalhos futuros

---

---

Neste trabalho de tese, um sistema de ajuste e controle de pressão, adaptado à linha coaxial, foi construído para a obtenção da resposta dielétrica em altas frequências. Este sistema revelou ser uma ferramenta poderosa que permite efetuar a caracterização dielétrica de materiais em uma ampla faixa de frequência e temperatura. Particularmente os materiais ferroelétricos, cuja caracterização dielétrica em microondas na atualidade tem se convertido num desafio, devido aos elevados valores de permissividade dielétrica e limitações na parte de instrumentação, foram satisfatoriamente caracterizados e os resultados podem sem dúvida promover estudos mais detalhados neste e outros sistemas similares que possuem uma posição significativa na indústria eletroeletrônica.

Um estudo sistemático, relacionado à determinação das propriedades dielétricas em altas frequências do ferroelétrico titanato de chumbo modificado com lantânio (PLT), foi realizado sob a óptica das teorias correntes para a dispersão dielétrica de microondas em materiais ferroelétricos. As propriedades dielétricas em microondas foram investigadas em cerâmicas ferroelétricas cuja transição de fase evidenciou características de um material com transição de fase normal (PLT-15) e relaxor (PLT-27). Dessa análise foi verificado que as propriedades dielétricas do PLT são fortemente dependentes da concentração de La, o qual favorece gradualmente a formação de regiões polares de escala nanométricas na estrutura. A dopagem com La favorece à formação de defeitos interligados ao contorno de grão, os quais induzem uma fase polar dentro do

próprio grão. Portanto, o conceito de aparecimento, crescimento e comprimento de correlação das regiões polares foi o ponto central para o entendimento do processo de dispersão dielétrica em microondas. Neste sentido, um modelo fenomenológico cuja descrição microscópica está baseada nas cadeias de correlação polar foi apresentado na tentativa de elucidar o processo dispersivo em sistemas ferroelétricos normais e relaxores em termos da formação, crescimento, comprimento de correlação e as respectivas dinâmicas dos domínios e nanodomínios.

Foi concluído que a vibração do contorno das regiões polares (domínios e nanodomínios, respectivamente) é o mecanismo único comum e responsável pelo processo de dispersão dielétrica de altas frequências em todos os sistemas ferroelétricos em geral. O comportamento da frequência característica da dispersão em torno da transição de fase foi discutido em virtude da razão entre a constante de força (ou de interação) e a massa efetiva (relacionada com o comprimento de correlação polar) de tais contornos e portanto o comportamento da frequência característica para temperatura superiores à temperatura de transição reflete o tipo de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

Por outro lado, um comportamento com características de ressonância (diferente ao processo de dispersão dielétrica) foi observado para a amostra PLT-15, aplicando uma tensão mecânica uniaxial na direção paralela ou um campo elétrico de polarização na direção perpendicular à direção de medida. Levando em conta o modelo clássico de um oscilador harmônico para o contorno das regiões polares, o comportamento dielétrico anômalo obtido na região de microondas (dispersão ou ressonância), para a cerâmica PLT-15, foi descrito de forma geral como um mecanismo ressonante sobre-amortecido, onde os

principais parâmetros físicos envolvidos (coeficiente de amortecimento,  $\gamma$  e frequência característica,  $f_R$ ) variam gradualmente de um mecanismo a outro. Os resultados experimentais indicaram que  $\gamma$  aumenta segundo o sistema passa paulatinamente de um processo ressonante para um processo de dispersão pura. Portanto, é possível afirmar que a origem destes comportamentos anômalos (dispersão ou ressonância) é uma consequência de uma mudança substancial do coeficiente de amortecimento do sistema e está influenciada pela contribuição da componente dipolar elétrica e/ou elástica no fenômeno obtido, o qual é característico em todos os sistemas ferroelétricos.

No entanto, muitas lacunas permanecem ainda em aberto com respeito ao fenômeno de dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos. Mesmo sendo amplamente estudado o comportamento dielétrico em microondas em materiais ferroelétricos, as análises feitas neste trabalho com respeito aos parâmetros característicos da dispersão não têm sido levadas em conta (ou apresentadas) em trabalhos anteriores, de modo que um estudo mais detalhado que nos permita obter uma descrição completa concernente à variação destes parâmetros, precisa ser levado em conta.

Portanto, sugerimos como trabalhos futuros uma extensão do estudo relacionado às propriedades dielétricas de microondas desses materiais, para outros sistemas ferroelétricos, incluindo as medidas dielétricas em filmes finos ferroelétricos. Essas medidas, aliadas à própria determinação das propriedades dielétricas de altas frequências em outros sistemas ferroelétricos, podem ajudar a elucidar e estabelecer, visando as teorias correntes para ferroelétricos normais e relaxores, quais são os entes responsáveis pela resposta dielétrica desses

materiais, visto que essa resposta é altamente sensível e dependente da dinâmica das regiões polares.

Visto que os resultados experimentais sugerem que tais anomalias dependem somente da existência das regiões polares, a pista para tal processo dispersivo pode ser promovida e conseqüentemente extensamente investigada através de medidas dielétricas em materiais ferroelétricos em ausência de defeitos (em forma de monocristal). Este quadro, que está sendo investigado no momento, será conferido e estendido em trabalhos futuros. Em particular, a influência de tamanho de domínio e, por conseguinte, a ordem de curto e de longo alcance na estrutura do espectro dielétrico de ferroelétricos normais e relaxores pode ser comparada.

## 7 Bibliografia

---

---

- [1] J. Grigas, *Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials*, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam (1996).
- [2] M. T. Lanagan, Ph.D. thesis, The Pennsylvania State University, 1987.
- [3] P. Dubernet, J. L. Miane e J. Ravez, *Mater. Sci. Eng. B*, **48**, 261 (1997).
- [4] Y. Somiya, A. S. Bhalla e L. E. Cross, *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 709 (2001).
- [5] Y. Somiya, A. S. Bhalla e L. E. Cross, *Ferroelectrics Lett.*, **30**, 81 (2003).
- [6] Y. Somiya, A. S. Bhalla e L. E. Cross, *Mater. Lett.*, **58**, 290 (2004).
- [7] L. Wu, Y. C. Chen, C. L. Huang, Y. P. Chou e Y. T. Tsai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1713 (2000).
- [8] K. H. Yoon, J. C. Lee, J. Park, D. H. Kang, C. M. Song e Y. G. Seo, *Jpn. J. Appl. Phys. I*, **40**, 5497 (2001).
- [9] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A. S. Bhalla, *Mater. Lett.*, **57**, 2927 (2003).
- [10] V. Bovtun, J. Petzelt, V. Porokhonsky, S. Kamba e Y. Yakimenko, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21**, 1307 (2001).
- [11] A. Mouhsen, M. E. Achour, J. L. Miane e J. Ravez, *Eur. Phys. J. App. Phys.*, **15**, 97 (2001).
- [12] F. F. Y. Wang, *Introduction to Solid State Electronics*, North-Holland, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1989).
- [13] J. F. Nye, *Physical properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1977).
- [14] A. V. Hippel, *Dielectric Material and Applications*, The Technology Press of MIT: John Wiley & Sons Inc., New York; Chapman & Hall LTD., London (1954).
- [15] M. Venet, *Interação da Radiação com a Matéria*, Exame de Qualificação. UFSCar, 2004.
- [16] B. Tareev, *Physics of Dielectric Materials*, Mir Publishers, Moscow (1979).
- [17] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York (1962).
- [18] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-New York (1952).

- 
- [19] J. de los Santos Guerra, *Interação da Radiação com a Matéria*, Exame de Qualificação. UFSCar, 2002.
- [20] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics (Fourth Edition)*, John Wiley and Sons, New York-London (1971).
- [21] J. S. Blackmore, *Solid State Physics*, Cambridge University Press, USA (1995).
- [22] I. S. Zheludev, *Physics of Crystalline Dielectrics. Electrical Properties - Vol.2*, Plenum Press, New York-London (1971).
- [23] A. V. Hippel, "Dielectrics and Waves", John Wiley & Sons Inc., New York; Chapman & Hall LTD., London (1954).
- [24] F. C. Brown, *The Physics of Solids: Ionic Crystals, Lattice Vibrations, and Imperfections*, W. A. Benjamin, New York-Amsterdam (1967).
- [25] S. Wang, *Solid State Electronics*, McGraw-Hill Inc., USA (1966).
- [26] R. H. Lyddane, R. G. Sachs e E. Teller, *Phys. Rev.*, **59**, 673 (1941).
- [27] P. Debye, *Polar molecules*, Chem. Cat. Company, New York (1929).
- [28] B. Jaffe, W. R. Cook e H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London-New York (1971).
- [29] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and their Applications*, Elsevier Science Publisher, The Netherlands (1991).
- [30] A. Devonshire, *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949).
- [31] M. H. Lente, A. Zanin, E. R. M. Andreetta, I. A. Santos, D. Garcia e J. A. Eiras, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 982 (2004).
- [32] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcell Dekker Inc., New York (2000).
- [33] I. A. Santos e J. A. Eiras. *J. Phys. Cond. Matter.*, **13**, 11733 (2001).
- [34] G. A. Smolenski, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **28**, 26 (1970).
- [35] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **1**, 1 (1987).
- [36] W. Zhong, D. Vanderbilt e K. M. Rabe, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1861 (1994).
- [37] W. Zhong, D. Vanderbilt e K. M. Rabe, *Phys. Rev. B.*, **52**, 6301 (1995).
- [38] A. Bussmann-Holder, *J. Phys. Chem. Sol.*, **57**, 1445 (1996).
- [39] N. Baskaran, A. Hule, C. Bhongale e R. Murugan *J. Appl. Phys.*, **91**, 10038 (2002).
- [40] R. Jiménez, A. Castro e B. Jiménez, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3350 (2003).
- [41] J. Ravez, *Chemistry*, **3**, 267 (2000).

- 
- [42] W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **76** (1949) 1221.
- [43] R. Babbitt, T. Koscica, W. Drach e L. Didomenico, *Integrated Ferroelectrics*, **8**, 65 (1995).
- [44] F. Zimmermann, M. Voigts, C. Weil, R. Jakoby, P. Wang, W. Menesklou e E. Ivers-Tiffée, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2019 (2001).
- [45] M. P. McNeal, S.-J. Jang e R. E. Newnham, *J. Appl. Phys.*, **83**, 3288 (1998).
- [46] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Ed. Revolucionaria, Havana (1971).
- [47] M. T. Lanagan, J. H. Kim, D. C. Dube, S. J. Jang e R. E. Newnham, *Ferroelectrics*, **82**, 91 (1988).
- [48] J. Obhi and Anil Patel, *Integrated Ferroelectrics*, **5**, 155 (1994).
- [49] R. E. Treece, J. B. Thompson, C. H. Mueller, T. Rivkin e M. W. Cromar, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **7**, 2363 (1997).
- [50] D. Galt, J. Piece, J. A. Beall e R. H. Ono, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3078 (1993).
- [51] D. S. Korn e H. D. Wu, *Integrated Ferroelectrics*, **24**, 215 (1999).
- [52] K. W. Tay, C. L. Huang e L. Wu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 1122 (2004).
- [53] I. Bunget e M. Popescu, *Physics of Solid Dielectrics*, Elsevier Science, Amsterdam, 282 (1984).
- [54] S. Kazaoui, J. Ravez, C. Elissalde e M. Maglione, *Ferroelectrics*, **135**, 85 (1992).
- [55] M. Maglione, R. Böhmer, A. Loidl e U. Höchli, *Phys. Rev. B*, **40**, 11441 (1989).
- [56] J. de los Santos Guerra e J. A. Eiras, *Rev. Cub. Fís.*, **19**, 101 (2002).
- [57] G. Arlt, U. Böttger e S. Witte, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 602 (1993).
- [58] G. Arlt e N. A. Pertsev, *J. Appl. Phys.*, **70**, 2283 (1991).
- [59] A. V. Hippel, *Z. Phys.*, **133**, 158 (1952).
- [60] C. Kittel, *Phys. Rev.*, **83**, 458 (1951).
- [61] A. V. Turik e G. I. Khasabova, *Ferroelectrics*, **18**, 91 (1978).
- [62] A. V. Turik e N. B. Shevchenko, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **95**, 585 (1979).
- [63] A. Devonshire, *Phil. Mag.* **42**, 1065 (1951).
- [64] Y. Xi, H. McKinstry e L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 637 (1983).
- [65] G. Arlt, U. Böttger e S. Witte, *Ann. Phys.*, **3**, 578 (1994).
- [66] G. Arlt, U. Böttger e S. Witte, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1097 (1995).
- [67] G. Arlt, *Electroceramics IV - vol. 1*, Verlag-Aachen-Germany (1994).

- 
- [68] S. Kasaoui, Tese de Doutorado, Universidade de Bordeaux, França (1991).
- [69] L. A. Bássora e J. A. Eiras, *Ferroelectrics*, **223**, 285 (1999).
- [70] S. Tappe, U. Böttger e R. Waser, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 624 (2004).
- [71] J. de los Santos Guerra e J. A. Eiras, *Ferroelectrics*, **294**, 25 (2003).
- [72] J. de los Santos, D. Garcia e J. A. Eiras, *Mater. Res.*, **6** (1), 97 (2003).
- [73] R. Böhmer, M. Maglione, P. Lunkenheimer e A. Loidl, *J. Appl. Phys.*, **65**, 901 (1989).
- [74] L. A. Bássora, *Caracterização dielétrica de materiais ferroelétricos na região de microondas*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Tese de Doutorado, 1999.
- [75] E. T. Thostenson e T. W. Chou, *Composites A*, **30**, 1055 (1999).
- [76] D. García e J. A. Eiras, *Ferroelectrics*, **123**, 51 (1991).
- [77] G. Q. Jiang, W. H. Wong, E. Y. Raskovich e W. G. Clark, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 1614 (1993).
- [78] G. Q. Jiang, W. H. Wong, E. Y. Raskovich e W. G. Clark, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 1622 (1993).
- [79] E. N. Moreira, *Transição de fase difusa e comportamento relaxor em materiais ferroelétricos cerâmicos*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Dissertação de mestrado, 1997.
- [80] W. Westphal, W. Kleemann e M. D. Glinchuk, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 847 (1992).
- [81] J. de los Santos Guerra, A. Peláiz Barranco, O. Pérez Martínez, F. Calderón Piñar e J. A. Eiras, *Ferroelectrics*, **270**, 197 (2002).
- [82] S. Kazaoui e J. Ravez, *Phys. Stat. Sol. A*, **125**, 715 (1991).
- [83] U. Böttger e G. Arlt, *Ferroelectrics*, **127**, 95 (1992).
- [84] Y. M. Poplavko, V. G. Tsykalov e V. I. Molchanov, *Sov. Phys. Sol. State.*, **10**, 2708 (1969).
- [85] O. Kersten, A. Rost e G. Schimidt, *Phys. Stat. Sol. (a)* **75**, 495 (1983).
- [86] S. Kamba, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Rychetsky, R. Mizaras, A. Brilingas, J. Banys, J. Grigas e M. Kosec, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 497 (2000).
- [87] V. Hornebecq, C. Elissalde, V. Porokhonsky, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Gregora, M. Maglione e J. Ravez, *J. Phys. Chem. Sol.*, **64**, 471 (2003).
- [88] F. Devonshire, *Phil. Mag.* **42**, 1065 (1951).



- 
- [89] J. Fousek e B. Brezina, J. Phys. Soc. Jpn., **19**, 830 (1964).
- [90] R. P. Feynman, R. B. Leighton e M. Sands, *Física*, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington (1987).
- [91] R. Comes, M. Lambert e A. Guinier, Solid State Comm., **6**, 719 (1968).
- [92] M. Lambert e R. Comes, Solid State Comm., **7**, 305 (1969).
- [93] B. Zalar, V. V. Laguta e R. Blinc R., Phys. Rev. Lett., **90**, 037601 (2003).
- [94] T. Miyanaga, D. Diop, S. I. Ikeda e H. Kon, Ferroelectrics, **274**, 41 (2002).
- [95] G. Burns e F. H. Dacol, Phys. Rev. B, **28**, 2527 (1983).
- [96] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross e M. Wuttig, Phys. Rev. B., **46**, 8003 (1992).
- [97] S. Kamba, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Rychetsky, R. Mizaras, A. Brilingas, J. Banys, J. Grigas e M. Kosec, J. Phys.: Condens. Matter, **12**, 497 (2000).
- [98] A. K. Tagantsev e A. E. Glazounov, Phys. Rev. B, **57**, 18 (1998).
- [99] D. Bolten, U. Böttger e R. Waser, J. Eur. Ceram. Soc., **24**, 725 (2004).
- [100] W. P. Mason e B. T. Matthias, Phys. Rev., **74**, 1622 (1948).
- [101] A. Von Hippel, Rev. Mod. Phys., **22**, 221 (1950).
- [102] F. Chu, N. Setter, C. Elissalde e J. Ravez, Mater. Sci. Eng. B, **38**, 171 (1996).
- [103] R. Pirc, R. Blinc e V. Bobnar, Phys. Rev. B, **63**, 54203 (2001).
- [104] A. S. Bhalla, G. Raina e S. K. Sharma, Mater. Lett, **35**, 28 (1998).
- [105] K. Aizu, J. Phys. Soc. Jpn., **27**, 387 (1969).
- [106] M. Abplanalp, J. Fousek e P. Günter, Phys. Rev. Lett., **86**, 5799 (2001).
- [107] S. Hwang, C. Lynch e R. McMeeking, Acta Metall. Mater., **43**, 2073 (1995).
- [108] S. C. Hwang, J. Huber, R. M. McMeeking e N. Fleck, J. Appl. Phys., **84**, 1530 (1998).
- [109] W. A. Wooster e N. Wooster, Nature, **157**, 405 (1946).
- [110] S. A. Kukushkin e M. A. Zakharov, Phys. Sol. State, **44**, 2298 (2002).
- [111] W. Lu, D. N. Fang, C. Q. Li e K. C. Hwang, Acta Mater., **47**, 2913 (1999).
- [112] S. C. Hwang e R. Waser, Acta Mater., **48**, 3271 (2000).
- [113] K. S. Cole e R. H. Cole, J. Chem. Phys., **9**, 341 (1941).
- [114] A. S. Barker, Phys. Rev., **145**, 391 (1966).
- [115] A. S. Nowick e B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, London and New York (1972).