

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

David Antonio Barbosa Quiroga

**PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES DO SISTEMA FERROELÉTRICO LIVRE
DE CHUMBO (Bi, Na)TiO₃—(Bi, K)TiO₃—BaTiO₃**

SÃO CARLOS - SP

MARÇO/2015

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

David Antonio Barbosa Quiroga

**PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES DO SISTEMA FERROELÉTRICO LIVRE
DE CHUMBO (Bi, Na)TiO₃—(Bi, K)TiO₃—BaTiO₃**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr.

SÃO CARLOS - SP

MARÇO/2015

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

B238pp

Barbosa Quiroga, David Antonio.

Processamento e propriedades do sistema ferroelétrico livre de chumbo $(\text{Bi, Na})\text{TiO}_3\text{—}(\text{Bi, K})\text{TiO}_3\text{—BaTiO}_3$ / David Antonio Barbosa Quiroga. -- São Carlos : UFSCar, 2015. 94 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Cerâmicas ferroelétricas. 2. Contorno de fase morfotrópico. 3. Anelasticidade. 4. Transição de fase. I. Título.

CDD: 530.474 (20ª)

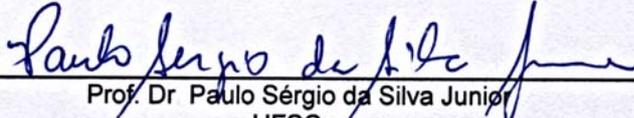


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

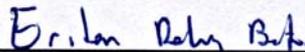
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

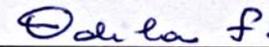
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato David Antonio Barbosa Quiroga, realizada em 09/03/2015:



Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Junior
UFSCar



Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero
UFGD



Profa. Dra. Odila Florencio
UFSCar

À minha mãe
Maria Edith
à minha esposa, amiga e colega
Angélica Maria
e à meus dois filhos
Juan Antônio e Sarahí

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a Deus pela força para poder conquistar esta meta e por colocar no meu caminho a cada uma das pessoas que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

À minha mãe Maria Edith, por nunca deixar de acreditar e pelo apoio durante minha vida.

À minha Esposa, amiga e colega Angélica Maria, porque com sua dedicação, ajuda e constância, conseguimos fazer realidade esta meta, além de que sem ela não haveria conseguido fazer este mestrado no Brasil.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr. por receber-me como seu aluno de mestrado, pela ajuda na interpretação dos resultados, pela correção deste trabalho, pela orientação e confiança durante o mestrado.

Ao Prof. Dr. Michel Venet Zambrano, pela confiança na manipulação dos equipamentos, pela ajuda dada quando mais precisamos, pelas discussões e correções na interpretação dos resultados.

Ao Prof. Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues pela colaboração com as medidas Raman e as discussões dos resultados.

À Profa. Dra. Odila Florêncio por me receber no grupo.

Aos colegas do Grupo de Metalurgia Física e de Espectroscopia Mecânica, o Dr. Paulo Wilmar, o Dr. Javier, o estudante de doutorado Ricky, a minha esposa e estudante de mestrado Angélica e o estudante de doutorado Julio Cesar Camilo, pela ajuda oferecida, conversas, correções, momentos de descontração e discussões dos resultados.

Aos técnicos do DF-UFSCar pela ajuda oferecida.

Ao DF-UFSCar pela utilização de sua infraestrutura para a realização deste mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro a esta pesquisa por meio do Auxílio Regular à Pesquisa Processo No. 2012/08457-7.

RESUMO

Neste trabalho, os pós-cerâmicos livres de chumbo de $xBi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - (0,7186 - 0,7143x)Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3 - (0,2814 - 0,2857x)BaTiO_3$ com $x = 0,8200; 0,8625; 0,8792, 0,9126$ e $0,9300$ (BNBK1000x) foram obtidos através do método de reação de estado sólido, seguido por densificação convencional. Os corpos cerâmicos obtidos apresentaram elevada densificação, sendo maior que 95% nas amostras produzidas. Para todas as cerâmicas foram realizadas caracterizações estruturais, microestruturais, elétricas e anelásticas. As análises por difração de raios-X (DRX) indicaram a formação da estrutura cristalina tipo perovskita complexa para todas as composições analisadas, sem a presença de fases espúrias. O refinamento estrutural, pelo método de Rietveld, dos resultados de DRX e os resultados de espectroscopia Raman apontam que para as composições BNBK930 e BNBK912 a simetria predominante em temperatura ambiente é romboédrica ($R3c$), enquanto que a composição BNBK820 apresenta a simetria cristalina tetragonal ($P4mm$). Já as composições BNBK879 e BNBK862 apresentaram uma mistura de fases, possivelmente com simetrias romboédrica e tetragonal, evidenciando o contorno de fase morfotrópico (CFM) deste sistema. A microestrutura das cerâmicas de BNBK1000x foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde a morfologia apresentada pelas diferentes composições estudadas possuíam grãos com tamanhos e formatos irregulares, sendo que o aumento dos teores dos íons de K^+ e Ba^{2+} inibiram o crescimento dos grãos. A caracterização por espectroscopia Raman, em temperatura ambiente, apresentou modos Raman amplos, mostrando um elevado grau de desordem química e/ou estrutural devido à substituição dos elementos Bi e Na por Ba e K . As caracterizações ferroelétricas, também em temperatura ambiente das cerâmicas de BNBK1000x mostraram que todas as composições estudadas possuem propriedades ferroelétricas. Através da comparação entre as medidas de impedância elétrica e anelástica, levando em consideração as caracterizações estruturais e ferroelétricas com temperatura, foi possível identificar diferentes transições de fase estruturais e elétricas, que foram empregadas na construção de um pseudo-diagrama de fases para as composições de BNBKx.

Palavras-chave: Cerâmicas ferroelétricas livre de chumbo, contorno de fase morfotrópico (CFM), ferroeletricidade, anelasticidade, estrutura do tipo perovskita e transições de fases.

ABSTRACT

In this work, the lead-free ceramic powders of $x\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - (0,7186 - 0,7143x)\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3 - (0,2814 - 0,2857x)\text{BaTiO}_3$ with $x = 0,8200; 0,8625; 0,8792, 0,9126$ and $0,9300$ (BNBK1000 x) were prepared by the solid state reaction method, followed by conventional densification. The ceramic bodies showed high density, which was higher than 95% in obtained samples. For the all ceramics were performed structural, micro structural, electric and anelastic characterizations. The X-ray diffraction (XRD) analysis indicated the formation of the complex perovskite type crystalline structure for all compositions analyzed without the presence of spurious phases. By the structural refinement by the Rietveld method of XRD data and by Raman spectroscopy were observed that for BNBK912 and BNBK930 compositions, at room temperature, the predominant symmetry is rhombohedral ($R3c$), while the BNBK820 composition exhibits a tetragonal crystalline symmetry ($P4mm$). For the BNBK879 and BNBK826 compositions presented a mixture of phases, possibly with rhombohedral and tetragonal symmetry, revealing the morphotropic phase boundary (MPB) of this system. The microstructure of BNBK1000 x ceramics was investigated by scanning electron microscopy (SEM), where the morphology grains with irregular sizes and shapes, where the increased levels of K^+ and Ba^{2+} ions suppressed the growth of the grains. The characterizations by Raman spectroscopy at room temperature showed broad Raman modes, due to the chemical and/or structural disorder related to the substitution of elements Bi and Na for Ba and K . The ferroelectric characterizations at room temperature of the BNBK1000 x ceramics showed that all compositions studied are ferroelectric. Through the comparison among the measurements of electrical impedance and mechanical spectroscopy, was possible to identify the different structural and electric phase transitions that were employed in the construction of a pseudo-diagram of phases for the BNBK1000 x compositions.

Keywords: Lead-free ferroelectrics ceramics, morphotropic phase boundary (MPB), ferroelectricity, anelasticity, perovskite structure and phase transitions.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** *Publicações em temas relacionados aos piezoelétricos livres de chumbo a partir de 1975, obtidos a partir de dados do Google Acadêmico, data de acesso: 15 de fevereiro de 2015.*14
- Figura 1.1.** *Representação esquemática da estrutura tipo perovskita ideal e seus correspondentes sítios A, B e O: (a) estrutura ideal, (b) representação da estrutura perovskita com base nos octaedros de oxigênio. Adaptado de [5, 28].*17
- Figura 1.2.** *Representação esquemática dos deslocamentos dos íons positivos nas fases: (a) ferroelétrica e (b) antiferroelétrica. Adaptado de [31].*20
- Figura 1.3.** *Representação esquemática de uma curva de histerese característica do comportamento ferroelétrico. Adaptado de [28, 32].*21
- Figura 1.4.** *Dependência da polarização (P) em função do campo elétrico (E) aplicado: (a) dielétricos; (b) antiferroelétricos e (c) ferroelétricos relaxores. Adaptado de [33].*22
- Figura 1.5.** *Transição de fase de primeira ordem no BaTiO₃: (a) polarização espontânea em função da temperatura, (b) permissividade dielétrica em função da temperatura. Adaptado de [31].*24
- Figura 1.6.** *Comportamento relaxor da parte real da permissividade elétrica em função da temperatura para um monocristal de Pb(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O₃. Adaptado de [23].*26
- Figura 1.7.** *Espectro Raman do BNT, em temperatura ambiente, junto com a decomposição espectral mediante Lorentzianas. Adaptado de [37].*27

Figura 1.8. <i>Espectro Raman do BKT em temperatura ambiente junto com a decomposição espectral mediante Lorentzianas. Adaptado de [38].</i>	29
Figura 1.9. <i>Espectro Raman do BT junto aos diferentes modos relacionadas à fase tetragonal. Adaptado de [46].</i>	30
Figura 1.10. <i>Diagrama ternário do sistema BNBK com os contornos de fase morfotrópico propostos por Trelcat (linha vermelha) e Takenaka (linha preta). Adaptado de [13, 15].</i>	32
Figura 2.1. <i>Diagrama ternário do sistema BNBK1000x, onde os pontos em azul são as composições em estudo neste trabalho e as linhas vermelha e preta são as regiões de CFM propostas na literatura [13, 15].</i>	35
Figura 2.2. <i>Fluxograma do método convencional de reação de estado sólido e as caracterizações feitas no sistema ternário BNBK1000x.</i>	37
Figura 2.3. <i>Princípio da difração de raios-X. Adaptado de [31].</i>	39
Figura 2.4. <i>Perfis de difração de raios-X da amostra BNBK820 sem tratamento térmico (linha vermelha) e com tratamento térmico (linha azul).</i>	40
Figura 2.5. <i>Estudo do efeito da temperatura para revelar o contorno de grãos para a amostra BNBK862 no modo SEI: (a). 1000 °C, (b). 1050 °C e (c)1100 °C.</i>	42
Figura 2.6. <i>Diagrama dos níveis de energia presentes nas dispersões Raman e Rayleigh. Adaptado de [59].</i>	43
Figura 2.7. <i>Comportamento de um sólido elástico real. (a) diferença de fase ϕ entre a tensão T e a deformação S, (b) representação fasorial da tensão T e da deformação S, sendo observada a diferença de fase ϕ. Adaptada de [60].</i>	46
Figura 2.8. <i>Formato da amostra BNBK879 e a configuração de flexão de três pontos no DMA.</i>	47

Figura 2.9. <i>Arranjo da porta-amostra para medidas de impedância elétrica e seu circuito equivalente.....</i>	<i>48</i>
Figura 2.10. <i>Circuito para obtenção de uma curva de histereses, (a) Sawyer e Tower, (b) circuito equivalente. Adaptado de [62, 63]......</i>	<i>50</i>
Figura 3.1. <i>Perfis de difração dos raios-X do sistema BNBK1000x; (a) 2θ entre 10° e 90°, (b) 2θ entre 39° e 48°.....</i>	<i>53</i>
Figura 3.2. <i>Resultados do refinamento Rietveld da amostra BNBK820, onde os traços em rosa indicam a posição das reflexões da fase P4mm.....</i>	<i>54</i>
Figura 3.3. <i>Resultados do refinamento Rietveld da amostra BNBK912, onde os traços em rosa indicam a posição das reflexões da fase R3c.....</i>	<i>56</i>
Figura 3.4. <i>Resultados do refinamento Rietveld da amostra BNBK930, onde os traços em rosa indicam a posição das reflexões da fase R3c.....</i>	<i>56</i>
Figura 3.5. <i>Fotomicrografias por MEV no modo SEI das amostras BNBK1000x: (a) BNBK930, (b) BNBK912, (c) BNBK879, (d) BNBK862 e (e) BNBK820....</i>	<i>60</i>
Figura 3.6. <i>Fotomicrografias por MEV no modo BEI das amostras BNBK1000x: (a) BNBK930, (b) BNBK912, (c) BNBK879, (d) BNBK862 e (e) BNBK820....</i>	<i>61</i>
Figura 3.7. <i>Espectros Raman em temperatura ambiente das amostras BNBK1000x.</i>	<i>62</i>
Figura 3.8. <i>Decomposição do espectro Raman em temperatura ambiente mediante Lorentzianas para as amostras: (a)BNBK820, (b) BNBK930.</i>	<i>64</i>
Figura 3.9. <i>Curvas de histerese ferroelétrica (P vs E) das cerâmicas BNBK1000x em temperatura ambiente.</i>	<i>67</i>
Figura 3.10. <i>Curvas de histerese ferroelétrica em função da temperatura: (a) BNBK930, (b)BNBK912 e (c) BNBK820.....</i>	<i>68</i>

Figura 3.11. Dependência com a temperatura do campo elétrico coercitivo (E_c) e da Polarização remanente (Pr).....	68
Figura 3.12. Campo elétrico coercitivo e polarização remanente em função da composição x , comparado com os valores do BNT puro[73].....	69
Figura 3.13. Espectros de relaxação dielétrica (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e anelástica (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, para diferentes frequências, do cerâmico BNBK930.....	70
Figura 3.14. Espectros de relaxação dielétrica (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e anelástica (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, para diferentes frequências, do cerâmico BNBK912.....	73
Figura 3.15. Espectros de relaxação dielétrica (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e anelástica (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, para diferentes frequências, do cerâmico BNBK879.....	75
Figura 3.16. Espectros de relaxação dielétrica (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e anelástica (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, para diferentes frequências, do cerâmico BNBK862.....	77
Figura 3.17. Espectros de relaxação dielétrica (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e anelástica (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, para diferentes frequências, do cerâmico BNBK820.....	78
Figura 3.18. Pseudo-diagrama de fases proposto para o sistema BNBK1000x.....	79

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.1.** *Propriedades de cerâmicas de BNBK: constantes dielétricas relativas (ϵ'), polarização remanente (P_r), campo elétrico coercitivo (E_c), temperatura de depolarização (T_d), temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m), coeficiente piezoelétrico (d_{33}) e fator de acoplamento eletromecânico (k_p).....33*
- Tabela 2.1.** *Nomenclatura das amostras de acordo com as concentrações do BNT.35*
- Tabela 2.2.** *Precursores empregados nos processamentos por reação de estado sólido deste trabalho.36*
- Tabela 3.1.** *Parâmetros cristalográficos obtidos do refinamento estrutural pelo método Rietveld das amostras BNBK820, BNBK912 e BNBK930.57*
- Tabela 3.2.** *Posições atômicas e fração de ocupação da estrutura cristalina obtidos por refinamento estrutural pelo método Rietveld das amostras BNBK820, BNBK912 e BNBK930.58*
- Tabela 3.3.** *Densidades das amostras sinterizadas obtidas pelo método de Arquimedes e sua correspondente densidade relativa.59*

Sumário

INTRODUÇÃO	13
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	17
1.1. A ESTRUTURA DO TIPO PEROVSKITA	17
1.2. FERROELETRICIDADE	19
1.2.1. HISTERESE FERROELÉTRICA	21
1.3. TRANSIÇÕES DE FASES EM MATERIAIS FERROELÉTRICOS	23
1.4. COMPORTAMENTO RELAXOR.....	25
1.5. O TITANATO DE BISMUTO E SÓDIO	26
1.6. O TITANATO DE BISMUTO E POTÁSSIO	28
1.7. O TITANATO DE BÁRIO	30
1.8. SISTEMA TERNÁRIO $A(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-B}(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-CBATiO}_3$	31
2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	34
2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS: MÉTODO DE REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO.....	34
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	38
2.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	38
2.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	40
2.2.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	42
2.2.4. ESPECTROSCOPIA MECÂNICA	44
2.2.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA	48
2.2.6. CARACTERIZAÇÃO FERROELÉTRICA.....	49
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
3.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DAS CERÂMICAS BNBK1000x.....	52
3.1.1. ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	52
3.1.2. MEDIDAS DE DENSIDADE	58
3.1.3. ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	59
3.1.4. ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	62
3.2. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICA E MECÂNICA DAS CERÂMICAS BNBK1000x	66
3.2.1. ANÁLISES FERROELÉTRICAS	66
3.2.2. ANÁLISES DAS RESPOSTAS DIELETRICA E ANELÁSTICA	69
CONCLUSÕES	80
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
REFERÊNCIAS	84

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos piezoelétricos e ferroelétricos são atualmente empregados em diversas aplicações tecnológicas como *atuadores, transdutores, aceleradores, sensores, filtros, osciladores, sistemas de microposicionamento, motores piezoelétricos, memórias não voláteis*, entre outros [1, 2]. As cerâmicas piezoelétricas mais amplamente usadas nestas aplicações são as da família do titanato zirconato de chumbo (PZT), de fórmula química básica $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, com $0 \leq x \leq 1$, e estrutura cristalina do tipo perovskita (ABO_3), onde A e B são cátions de diferentes tamanhos e valências [3]. Uma característica do PZT é a presença de uma região de composições (em torno de $x = 0,48$) denominada de contorno de fase morfotrópico (CFM), onde se verifica a coexistência das fases cristalinas *tetragonal, ortorrômbica e monoclinica*, que propicia a maximização de suas propriedades piezoelétrica e dielétrica [4-6].

No entanto, este grande sucesso do PZT em suas diversas aplicações tecnológicas, assim como a utilização de diversos outros materiais tóxicos na produção de equipamentos eletroeletrônicos, tem-se mostrado um grande problema ambiental e também de saúde, pois desde as primeiras etapas de produção até o incorreto descarte destes resíduos tem contribuído para a contaminação do meio ambiente e dos seres vivos. Por exemplo, particularmente o elemento tóxico chumbo pode gerar grandes problemas para a saúde humana como: retardo mental na primeira infância, câncer de pulmão e de rim, além dos problemas ambientais devido à acumulação de resíduos no solo, que contamina plantas e animais [7-9].

Em consideração aos problemas anteriores, desde 1 de julho de 2006 [5], o parlamento europeu adotou diretrizes que aplicam restrições para a utilização de determinadas substâncias perigosas, permitindo concentrações máximas de 0,1%-p em materiais homogêneos que contenham *chumbo, mercúrio, cromo hexavalente, difenila polibromados (PBB) e éteres de difenila polibromados (PBDE)* e porcentagem menores de 0,01%-p para o uso do *cádmio* em equipamentos eletroeletrônicos (RoHS) [10]. Outras normativas foram geradas na mesma época para o controle dos resíduos dos equipamentos eletroeletrônicos (WEEE) [11] e para a utilização de substâncias perigosas na produção e vida útil de veículos (ELV) [12]. Tais normativas visam a não utilização destas substâncias tóxicas e estabelecendo critérios para a reciclagem e a substituição por substâncias alternativas amigáveis com o meio ambiente e que, por sua vez, protejam a saúde de seus usuários. A norma prevê exceções para algumas

aplicações específicas quando a eliminação da substância perigosa é técnica ou cientificamente impraticável. O uso do PZT em aplicações piezoelétricas faz parte destas exceções, as quais são revisadas cada quatro anos, e tende à eliminação assim que seja encontrada uma substância não tóxica para substituição.

A adoção das diretrizes europeias RoHS, WEEE e ELV têm alavancado um crescimento exponencial nas pesquisas científicas relativas à obtenção e propriedades de cerâmicas piezoelétricas ecologicamente corretas, onde tem se buscado novos materiais que possam ser substitutos do PZT [13, 14] em suas atuais aplicações tecnológicas. Este crescimento nas pesquisas pode ser observado na Figura 0.1, onde se apresenta o número de publicações em temas relacionados aos materiais piezoelétricos livres de chumbo desde 1975 até 2014 (de acordo com dados disponíveis na base de dados Google Acadêmico do dia 15 de fevereiro de 2015).

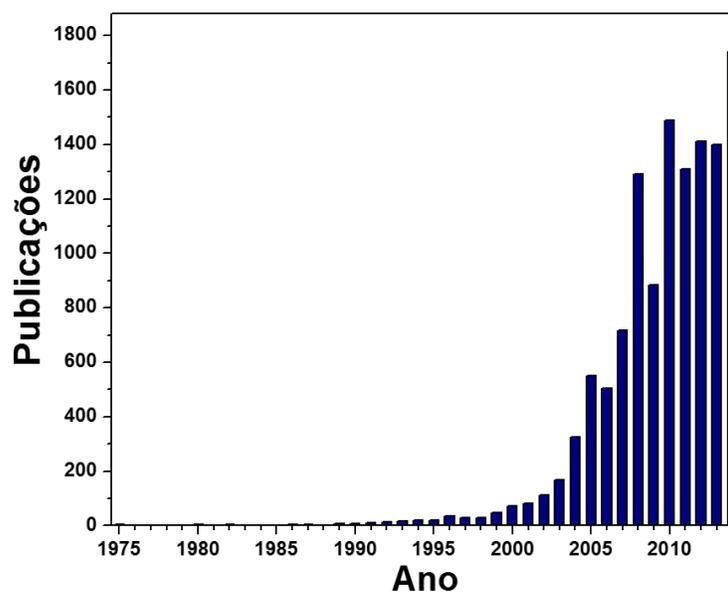


Figura 1. Publicações em temas relacionados aos piezoelétricos livres de chumbo a partir de 1975, obtidos a partir de dados do Google Acadêmico, data de acesso: 15 de fevereiro de 2015.

De modo geral, deseja-se que os materiais cerâmicos livres de chumbo, candidatos a substituir o PZT, apresentem certas características principais como *baixo custo, baixa ou nenhuma toxicidade e estruturas cristalina e eletrônica que sejam similares ao PZT*, e apresentem uma região de CFM, onde suas propriedades dielétricas, piezoelétricas e eletromecânicas sejam intensificadas [5].

Entre os materiais piezoelétricos livres de chumbo que apresentam tais propriedades, destacam-se as famílias dos cerâmicos ferroelétricos $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT), $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT), BaTiO_3 (BT), KNbO_3 (KN) e $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ (KNN) que apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita e boa resposta piezoelétrica. No entanto, tais materiais também apresentam baixa temperatura de Curie e alto campo coercitivo o que tem limitado sua utilização em aplicações tecnológicas [5, 15, 16].

Especificamente o BNT puro, que foi inicialmente estudado por Smolenskii e colaboradores em 1960 [15, 17], é um material ferroelétrico de estrutura perovskita à temperatura ambiente, que apresenta transições de fases estruturais e elétricas. O BNT é geralmente reportado como sendo um ferroelétrico relaxor com transição de fase difusa entre as fases romboédrica (fase ferroelétrica) e tetragonal (fase paraelétrica) na faixa de temperatura entre 220°C e 400°C, e entre as fases tetragonal e cúbica (fase paraelétrica) em torno de 540°C [5]. Além disso, o BNT puro possui uma baixa constante piezoelétrica $d_{33} = 98\text{pC/N}$, alta polarização remanente $P_r = 38\mu\text{C/cm}^2$ e alto campo coercitivo $E_c = 73\text{kV/cm}$, o que limita sua aplicabilidade em comparação ao PZT [16, 18]. Porém, o BNT pode apresentar melhoras em suas propriedades ferroelétricas, dielétricas, piezoelétricas e eletromecânicas através da adição e/ou substituição de íons em sua cela unitária, formando diversas soluções sólidas, como os sistemas binários $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ (BNBT) [19] e $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT) [20], o sistema ternário $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ (BNT-BKT-BT ou BNBK) [15] e o sistema quaternário $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{Bi}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ (BNT-BKT-BLT-BT ou BNKLBT) [21].

Do ponto de vista da estrutura cristalina destas soluções sólidas, tem sido reportada na literatura que tais sistemas apresentam estruturas do tipo perovskita, geralmente complexa, em temperatura ambiente, caracterizadas por possuírem anisotropia nas propriedades piezoelétricas [15, 22]. No sistema binário BNBT tem sido reportado a presença de um contorno de fase morfotrópico (CFM) entre as fases tetragonal do BT e romboédrica do BNT, além de apresentar um comportamento relaxor nas proximidades da temperatura de depolarização (T_d) o qual é mais visível que o BNT puro e que tem sido relacionado à existência de nano regiões polares que são incrementadas em temperaturas próximas da temperatura de máxima permissividade (T_m) [23]. No BNKT também tem sido reportado um CFM e o estado relaxor é estabilizado em altas temperaturas. No entanto, o estado ferroelétrico é estabilizado à baixas temperaturas com uma mistura de fases de simetrias $R3c$ e $P4mm$ [23]. Estes dois comportamentos estão reportados para o sistema ternário BNBK onde

a região de CFM é muito mais ampla, obtendo-se elevados valores de coeficiente piezoelétrico d_{33} , baixos valores para T_d , e elevadas deformações unipolares, além de altas permissividades dielétricas relativas, o que faz dele um sistema cerâmico promissor para substituir o PZT em algumas aplicações, como em capacitores de alta capacitância, dispositivos eletromecânicos, transdutores ultrassônicos e acelerômetros [5, 23].

Além disto, o sistema BNBK, por ser piezoelétrico, apresenta uma resposta elétrica e mecânica acoplada. No entanto, a análise da resposta mecânica deste sistema tem sido pouco estudada. Assim, a técnica de espectroscopia mecânica, que é uma técnica muito sensível a processos dinâmicos, como transições de fase e processos de relaxação [24-26], contribuirá para uma melhor compreensão da fenomenologia e do comportamento das propriedades intrínsecas no BNBK, em função da composição e do teor de dopantes para diferentes variáveis externas.

Neste sentido, entre os sistemas acima mencionados, destaca-se o sistema ternário BNBK, e propõe-se neste trabalho realizar a obtenção e a caracterização estrutural, ferroelétrica, dielétrica e mecânica deste sistema visando a obtenção de um material livre de chumbo, com potencial para a substituição do PZT em suas aplicações tecnológicas.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. A ESTRUTURA DO TIPO PEROVSKITA

Os materiais com estrutura cristalina do tipo perovskita tem sido amplamente empregados em diversas aplicações tecnológicas como *catalisadores de gases em automóveis, eletrodos com baixa perda ôhmica, sensores, filtros, capacitores, osciladores, transdutores*, entre outros [1, 27]. Alguns materiais com este tipo de estrutura cristalina, como, por exemplo, BaTiO_3 , LaCoO_3 , CaTiO_3 , LiNbO_3 e YAlO_3 apresentam interessantes propriedades físicas como *ferroeletricidade, supercondutividade, magnetoresistência colossal e transições de fase do tipo metal-isolante* [27].

Fundamentalmente, a estrutura perovskita ideal pode ser representada como uma cela unitária cúbica, com composição química ABO_3 , onde os íons A estão localizados nos vértices do cubo e íons B se localizam no interior de um octaedro centrado no corpo, formado pelos íons de oxigênio que se encontram posicionados no centro das faces do cubo [5, 27, 28]. Um diagrama esquemático da estrutura perovskita ideal é apresentado na Figura 1.1.

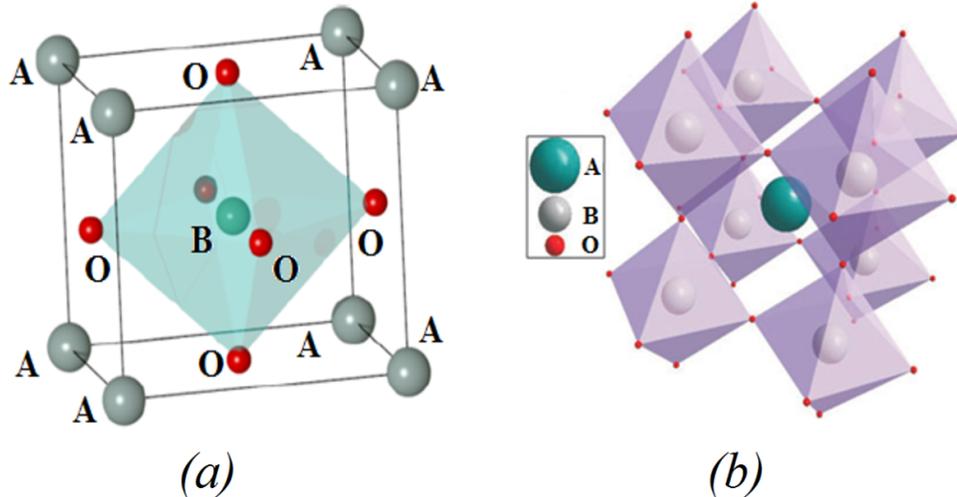


Figura 1.1. Representação esquemática da estrutura tipo perovskita ideal e seus correspondentes sítios A , B e O : (a) estrutura ideal, (b) representação da estrutura perovskita com base nos octaedros de oxigênio. Adaptado de [5, 28].

Outra maneira de visualizar esta estrutura é com os íons A no centro do cubo e os íons B nos vértices da cela unitária [27], neste caso os átomos de oxigênio ficam dispostos no centro das arestas. Para que a estrutura do tipo perovskita seja estável, é necessário que os íons A e B

tenham um número de coordenação 12 e 6, além de raios iônicos $\gamma_A > 0,9\text{\AA}$ e $\gamma_B > 0,51\text{\AA}$, respectivamente. Outro método empregado para estudo da estabilidade da estrutura é mediante o fator de tolerância de Goldsmidt (t), onde uma estrutura do tipo perovskita estável é usualmente obtida na faixa de $0,75 < t < 1,1$ [5, 27], sendo t definido mediante a expressão:

$$t = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{\gamma_A + \gamma_O}{\gamma_B + \gamma_O} \right) \quad (1)$$

onde γ_A , γ_B e γ_O são os raios dos íons A , B e oxigênio, respectivamente.

O valor do fator de tolerância também pode fornecer uma primeira aproximação do sistema cristalino dos materiais em análise na temperatura ambiente. Por exemplo, quando $t < 1$, a estrutura é deformada, levando a um número de coordenação menor para o sítio A , favorecendo assim, uma distorção romboédrica (trigonal) com possíveis simetrias $R-3c$, $R-3m$ ou $R-3$ dependente da natureza dos deslocamentos dos íons. Se os deslocamentos são devido a uma rotação cooperativa dos octaedros BO_6 , a simetria $R-3c$ deve ocorrer. Por outro lado, se mediante os deslocamentos é gerado dois tipos de sítios B , a simetria $R-3m$ é gerada. Quando os deslocamentos das simetrias $R-3c$ e $R-3m$ são geradas simultaneamente a simetria $R-3$ é favorecida [5, 27]. Agora se $t \approx 0,75$, as distorções da cela unitária favorecerão a simetria ortorrômbica, como ocorre com o $GdFeO_3$ ou estruturas que contenham terras raras [5].

Os valores $t > 1$ geralmente são ligados a íons no sítio A muito grandes, os quais favorecem distorções tetragonais [5] ou fases onde os octaedros estão centrados nas faces do cubo, ao invés dos vértices da estrutura. Porém, um grande número de estruturas do tipo perovskita que apresentam $t > 1$ são cúbicas e não ferroelétricas na temperatura ambiente. Por fim quando $t \approx 1$, são gerados deslocamentos dos sítios B no interior dos octaedros, os quais são responsáveis pelas polarizações espontâneas nos materiais.

Uma característica importante da estrutura do tipo perovskita é que ela permite diferentes distorções na cela unitária e, dependendo das dimensões dos raios iônicos dos elementos localizados nos sítios A e B , pode-se gerar diferentes propriedades no material. Íons A maiores, como os de K^+ ($\gamma=1,33\text{\AA}$), Ba^{2+} ($\gamma=1,36\text{\AA}$) e Pb^{2+} ($\gamma=1,32\text{\AA}$), tendem a gerar um maior espaçamento no interior dos octaedros, permitindo que os íons menores B , como Ti^{4+} ($\gamma=0,605\text{\AA}$), Nb^{5+} ($\gamma=0,70\text{\AA}$) e Ta^{5+} ($\gamma=0,64\text{\AA}$), tenham maior mobilidade no interior do

octaedro, podendo assim ser deslocados do centro de simetria, gerando dipolos elétricos nas celas unitárias. Este deslocamento do centro de simetria pelos íons B também é responsável pelo comportamento *piezoelétrico* no material [27]. Esta característica das perovskitas é a mais utilizada comercialmente, quando comparada a piezoelétricos comuns como o quartzo, uma vez que, tendem a aumentar sua piezoeletricidade aproveitando melhor seu comportamento ferroelétrico [5].

1.2. FERROELETRICIDADE

Os materiais *dielétricos* possuem como característica a capacidade de armazenar carga elétrica devido à sua polarização dielétrica, que pode ser definida como o dipolo elétrico induzido por unidade de volume [28]. Esta polarização dielétrica pode ocorrer em uma subclasse de materiais dielétricos quando estes forem submetidos a uma tensão mecânica, sendo denominados de *piezoelétricos*.

Entre as 32 classes cristalinas existentes, somente 20 delas apresentam a característica dos piezoelétricos. Uma subclasse dos cristais piezoelétricos, que tem por característica a pré-existência de polarização espontânea, dependente da temperatura, é denominada de cristais *piroelétricos*. No entanto, somente 10 das 20 classes de cristais piezoelétricos são piroelétricos.

Alguns cristais piroelétricos apresentam uma polarização espontânea para um determinado intervalo de temperatura, sendo denominados de cristais polares [27]. Uma classe pertencente a estes materiais pode ter sua polarização espontânea invertida sob a ação de um campo elétrico. Os estados de polarização são idênticos, diferindo somente na direção do vetor polarização [5]. Tal fenômeno descoberto em 1921 no sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), foi denominado de *ferroeletricidade* por analogia com o ferromagnetismo, exibido por materiais ferromagnéticos [28, 29].

De modo geral, na ferroeletricidade exibida por cerâmicas, como o PZT, a polarização espontânea exibida por esses materiais reside em sua estrutura cristalina. Assim, um cristal que apresenta polarização espontânea pode ser visualizado como sendo um composto de íons positivos e negativos, onde em certo intervalo de temperatura a posição de equilíbrio desses íons é *não centrossimétrica*, formando, assim, um dipolo elétrico [30].

No intervalo de temperatura em que a posição de equilíbrio dos íons é não centrossimétrica, diz-se que o cristal está na fase *ferroelétrica*. Fora deste intervalo, as cargas positivas e negativas são centrossimétricas e o cristal não apresenta polarização, sendo tal fase denominada *paraelétrica*. A temperatura que separa as fases ferroelétrica - paraelétrica é denominada de temperatura de Curie (T_c) [31].

Os materiais ferroelétricos também podem apresentar um intervalo de temperatura em que a posição de equilíbrio de seus íons é não centrossimétrica, mas a orientação entre os dipolos elétricos adjacentes é oposta (antiparalela), o que gera uma polarização total nula. Essa fase é denominada de *antiferroelétrica*, por analogia ao comportamento antiferromagnético. Geralmente associa-se a temperatura de depolarização (T_d) a separação entre as fases ferroelétrica e antiferroelétrica exibidas pelo cristal. A Figura 1.2 representa esquematicamente a diferença entre os estados ferroelétrico e antiferroelétrico que o cristal pode exibir.

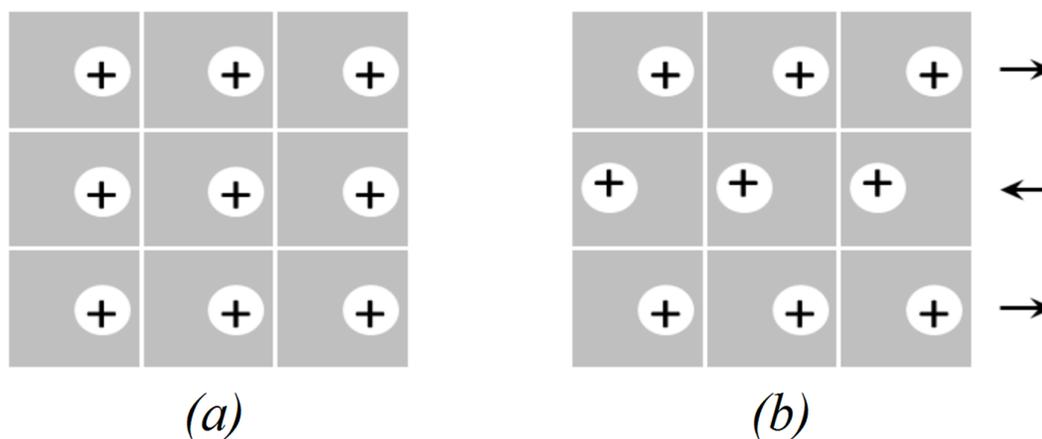


Figura 1.2. Representação esquemática dos deslocamentos dos íons positivos nas fases: (a) ferroelétrica e (b) antiferroelétrica. Adaptado de [31].

Um material ferroelétrico é basicamente constituído por regiões denominadas domínios ferroelétricos, onde os dipolos elétricos estão orientados numa direção comum de tal forma que somente sob um campo elétrico aplicado estas regiões podem-se alinhar, incrementando a polarização no sistema. Uma característica dos materiais ferroelétricos é o comportamento exibido pela dependência de sua polarização em função do campo elétrico externo aplicado, conhecida como ciclo de histerese ferroelétrica.

1.2.1. HISTERESE FERROELÉTRICA

A histerese ferroelétrica está relacionada com a resposta dos dipolos elétricos ao campo elétrico externo aplicado ao material. Para um material que, inicialmente, apresente uma distribuição aleatória de seus domínios ferroelétricos (ponto O na Figura 1.3), a aplicação de um campo elétrico (E_a) externo faz com que seus domínios ferroelétricos comecem a se alinhar até chegar numa configuração onde todos os dipolos ficam na mesma direção do campo elétrico, ponto A na Figura 1.3[28, 32]. No entanto, se o campo elétrico aplicado continuar a ser incrementado observa-se que o valor da polarização (P) não se altera, ou seja, o sistema alcança uma *polarização de saturação* (P_{sat}), linha AB na Figura 1.3, onde o prolongamento desta linha até o eixo da polarização determina a *polarização espontânea* (P_s) do material.

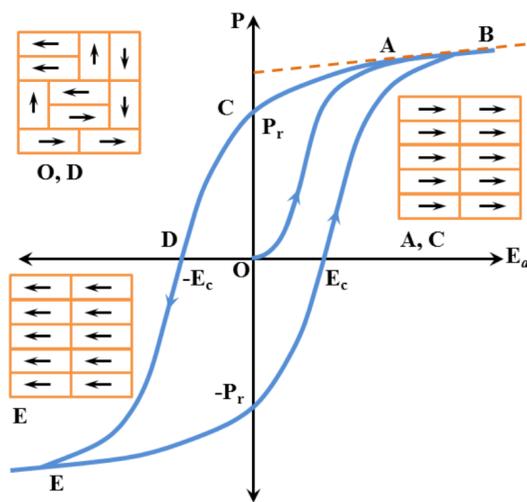


Figura 1.3. Representação esquemática de uma curva de histerese característica do comportamento ferroelétrico. Adaptado de [28, 32].

Após a saturação, se o campo elétrico aplicado for invertido e variado, a polarização apresentará um valor não nulo quando o campo elétrico for novamente nulo, ou seja, o material manterá certo grau de ordenamento de seus dipolos elétricos, sendo esta polarização denominada de *polarização remanente* (P_r). Nesse caso o material fica permanentemente polarizado, mesmo na ausência de campo elétrico. Continuando a aplicação do campo elétrico no mesmo sentido, deve-se obter um valor deste cujo material apresente novamente uma polarização nula, sendo este valor de campo elétrico denominado *campo coercitivo* (E_c), ponto D da Figura 1.3. Ao continuar incrementando o campo na direção oposta, os dipolos elétricos são deslocados novamente, e alinhados na direção do campo, atingindo a polarização

de saturação, mas agora com sinal oposto ($-P_{\text{sat}}$), ponto E da Figura 1.3. Quando o campo elétrico é novamente invertido e variado, a curva da histerese é fechada, sendo este o comportamento típico de um material ferroelétrico convencional. A área da curva de histerese ferroelétrica fornece informação relativa à energia necessária para variar a polarização do material de uma direção para outra [31].

No entanto, o comportamento da dependência entre a polarização (P) do material e o campo elétrico (E) externo aplicado é diferente para os materiais puramente *dielétricos*, onde se encontra uma dependência linear entre a polarização e o campo elétrico. Já para materiais que se encontram no estado *antiferroelétrico*, com a orientação de seus dipolos elétricos adjacentes é oposta resultando em um momento dipolar elétrico total nulo, o ciclo de histerese observado para estes materiais não é notada a presença de uma polarização remanente e um campo coercitivo. Já os materiais ferroelétricos *relaxores*, por sua vez, apresentam um ciclo de histerese ferroelétrica característico, denominado de “*slim-loop*”, onde os valores de polarização remanente e de campo elétrico coercitivo são baixos quando comparados aos ferroelétricos convencionais. A Figura 1.4 é uma representação esquemática destas diferentes respostas da polarização em função do campo elétrico aplicado exibido por materiais em diferentes estados: dielétrico, antiferroelétrico e relaxor [33].

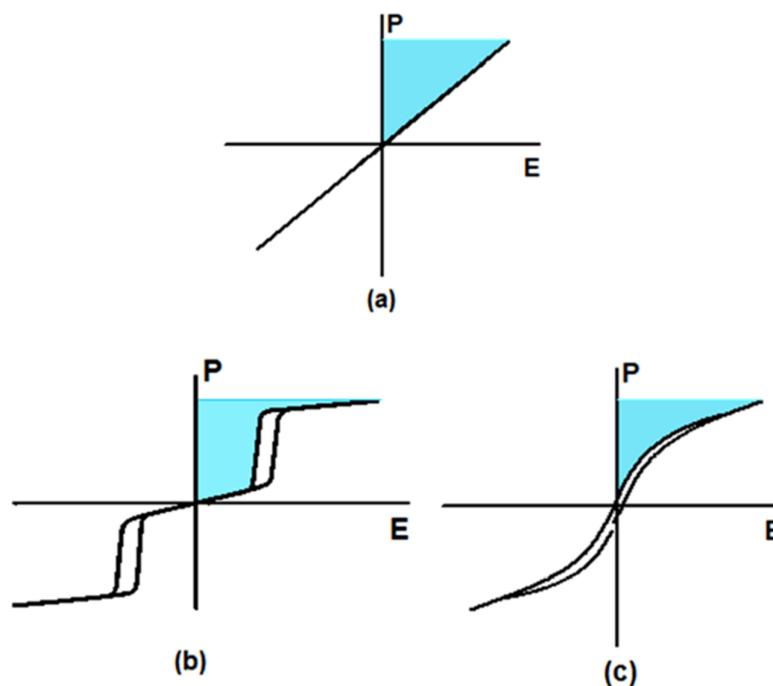


Figura 1.4. Dependência da polarização (P) em função do campo elétrico (E) aplicado: (a) dielétricos; (b) antiferroelétricos e (c) ferroelétricos relaxores. Adaptado de [33].

1.3. TRANSIÇÕES DE FASES EM MATERIAIS FERROELÉTRICOS

Do ponto de vista termodinâmico, qualquer transição de fase é classificada de acordo com a continuidade das n -ésimas derivadas da energia livre de Gibbs (G). Esta energia livre é dependente de parâmetros externos como a temperatura (T), a pressão (p) e o volume (V), sendo mais empregada a energia livre de Gibbs por unidade de volume, $g = g(T, p)$, com a seguinte condição de equilíbrio [34]:

$$g_i(T_c) = g_f(T_c) \quad (2)$$

onde para temperaturas menores que uma dada temperatura crítica (T_c), se o g_i é menor que g_f a fase i é mais estável que a fase f , já para $T > T_c$, a fase f fica estável.

Uma transição de fase é classificada como de primeira ordem se sua energia livre de Gibbs for contínua, e sua primeira derivada for descontínua, o que gera diferenças entre as fases tanto quantitativas, quanto qualitativas. Exemplos deste tipo de transições são

- i) A transição de um sólido para um líquido.
- ii) A transição de um líquido para um gás.
- iii) A transição ferroelétrica-paraelétrica para o BaTiO₃ (Figura 1.5).

Em materiais ferroelétricos, as variáveis internas ou parâmetros de ordem mais empregados, nos estudos de transições de fase, são a *polarização espontânea* e a *permissividade dielétrica*. Os comportamentos da polarização espontânea e da permissividade dielétrica em função da temperatura para o BaTiO₃ são apresentados na Figura 1.5, onde uma singularidade é gerada numa temperatura T_c conhecida, neste caso, como temperatura de Curie, onde as energias livres de Gibbs da fase paraelétrica e ferroelétrica são iguais.

Uma transição de fase é classificada como de segunda ordem ou contínua, se a energia livre de Gibbs e suas derivadas de primeira ordem forem contínuas, mas suas derivadas de segunda ordem forem descontínuas. As transições de fase de segunda ordem também, podem ocasionar uma transformação entre duas fases, que diferem em alguma outra propriedade de simetria que não sejam necessariamente devido a mudança na simetria da configuração atômica, como por exemplo fases ferroelétrica e antiferroelétrica [28, 34].

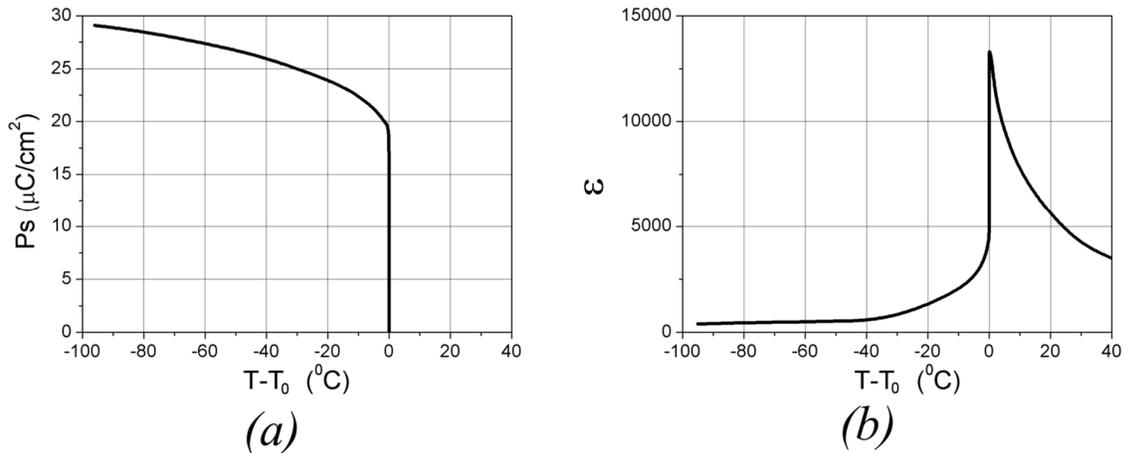


Figura 1.5. Transição de fase de primeira ordem no BaTiO_3 : (a) polarização espontânea em função da temperatura, (b) permissividade dielétrica em função da temperatura. Adaptado de [31].

Ferroelétricos convencionais, tais como titanato de bário (BaTiO_3) ou titanato de chumbo (PbTiO_3), apresentam transições de fase de primeira ou segunda ordem entre as fases paraelétrica e ferroelétrica em temperaturas bem definidas (temperatura de Curie, T_c). Além disso, a mudança da polarização espontânea do material (que é o parâmetro de ordem para a transição de fase ferroelétrica) com a temperatura também é outra característica 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 , 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.

Além disso, em materiais que apresentam transição de fase de primeira ou segunda ordem as curvas de inverso da constante dielétrica relativa em função da temperatura seguem um comportamento linear (tipo Curie-Weiss [31]) a temperaturas superiores a T_c .

Por outro lado, em materiais ferroelétricos que apresentam *transição de fase difusa* (TFD), onde o pico da permissividade dielétrica relativa em função da temperatura é usualmente mais alargado, e especificamente no caso dos *relaxores ferroelétricos*, o comportamento tipo Curie-Weiss só é observado a temperaturas muito superiores à temperatura de máxima constante dielétrica (T_m). Além disso, as temperaturas de máximo das partes real e imaginária da permissividade dielétrica não são coincidentes [23].

1.4. COMPORTAMENTO RELAXOR

As características físicas que mais diferenciam os materiais ferroelétricos relaxores de outros materiais ferroelétricos como o BaTiO_3 puro, são aquelas relacionadas às suas propriedades dielétricas. De fato, a singularidade observada nas curvas de permissividade dielétrica em função da temperatura em ferroelétricos convencionais não é verificada em curvas similares obtidas para os relaxores. Além disso, geralmente o comportamento relaxor está associado à presença de uma TFD e de uma forte dependência das temperaturas de máxima permissividade dielétrica (T_m) com a frequência, que é a característica mais destacada desse comportamento. Atualmente, associa-se a existência do comportamento relaxor em ferroelétricos com a presença de nano regiões polares imersas no interior de uma matriz com uma simetria macroscopicamente paraelétrica [23].

Na Figura 1.6 é apresentado como exemplo do comportamento relaxor, as curvas da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura, para diferentes frequências, para um monocristal de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ (PMN) [23].

O comportamento relaxor foi descoberto por Smolenskii e colaboradores em 1954 na solução sólida de BaTiO_3 - BaSnO_3 , e desde então diversos experimentos tem sido realizados com o intuito de compreender como as nano regiões polares são geradas e que valores da polarização são desenvolvidos para diferentes temperaturas [23]. Essas nanoregiões polares, são consideradas altamente dinâmicas na vizinhança da temperatura de Burns ($T_B > T_m$), com momentos dipolares termicamente flutuantes entre direções de polarizações equivalentes, e são os responsáveis por elevados valores da permissividade dielétrica relativa e acoplamentos eletromecânicos com estímulos externos relativamente fracos, exibido pelos ferroelétricos relaxores.

Atualmente tem sido propostos diversos modelos fenomenológicos que visam descrever o comportamento relaxor e a transição de fase difusa exibido por alguns materiais ferroelétricos, como tratado em [23] e diversas outras referências.

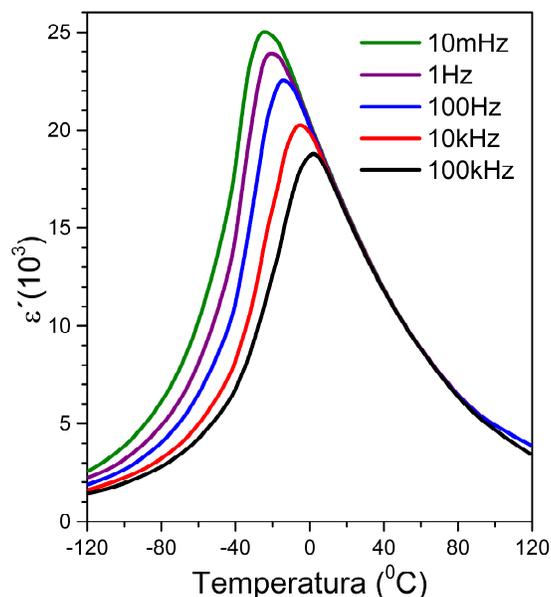


Figura 1.6. Comportamento relaxor da parte real da permissividade elétrica em função da temperatura para um monocristal de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O_3$. Adaptado de [23].

Particularmente para o sistema binário $BNBT_x$ ($x = 0,04; 0,07; 0,11$), os estados entre a temperatura de depolarização (T_d) e a temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m), são permitidos simultaneamente, proporcionando diversas orientações de domínios ferroelétricos, dando origem a um estado conhecido como *estado relaxor frustrado* o qual pode ser induzido pela competição entre as ordens de longo alcance dos estados ferroelétrico (FE) do $BaTiO_3$ (BT) e antiferroelétrico (AFE) do $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT), que é incrementado com a adição de BT. Neste sistema binário, este estado relaxor frustrado faz com que o comportamento relaxor seja exibido até em temperaturas próximas da temperatura de depolarização (T_d) [23].

1.5. O TITANATO DE BISMUTO E SÓDIO

O titanato de bismuto e sódio, cuja fórmula química é $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$, foi inicialmente estudado por Smolenskii e colaboradores em 1960, e, comumente, é designado como BNT ou NBT. O BNT é um material cerâmico com estrutura cristalina do tipo perovskita complexa com íons de Bi^{3+} e Na^+ dispostos nos sítios *A* e íons de Ti^{4+} nos sítios *B* desta estrutura. Atualmente é um forte candidato para substituir o PZT em aplicações ferroelétricas como

atuadores e sistemas de armazenamento de energia, como capacitores [24], possui fácil processo de fabricação, baixo custo nos materiais reagentes e pouca ou nenhuma toxicidade [23].

O titanato de bismuto e sódio, BNT, na temperatura ambiente, é um ferroelétrico com simetria *romboédrica* e grupo espacial $R3c$ [35]. De acordo com estudos de difração de raios-X e de difração de nêutrons com temperatura, o BNT apresenta transições de fases estruturais entre as fases romboédrica ($R3c$), ortorrômbica ($Pnma$) e tetragonal ($P4mm$), em uma faixa de temperaturas entre 255°C e 320°C [23]. Thomas e Jones [35] apontam a existência de outras transições estruturais, como a transição entre as fases romboédrica ($R3c$) e tetragonal ($P4bm$) em torno de 400°C. Finalmente, o BNT apresenta uma transição da fase tetragonal para a cúbica ($Pm-3m$) entre 540°C e 600°C [23, 35]. Estudos realizados através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelaram uma transição de fase do ferroelétrico romboédrico para o antiferroelétrico ortorrômbico na faixa de temperatura entre 200°C até 300°C [5, 36].

Caracterizações mediante a técnica de espectroscopia Raman em conjunto com as análises da teoria de grupos demonstraram que a fase romboédrica possui 18 modos óticos dos quais só 13 são modos Raman ativos. Já para a fase tetragonal ($P4bm$) apresenta-se 15 modos Raman ativos [37]. A Figura 1.7 apresenta o espectro Raman do BNT, obtido à temperatura ambiente, onde são apresentadas as decomposições espectrais [37].

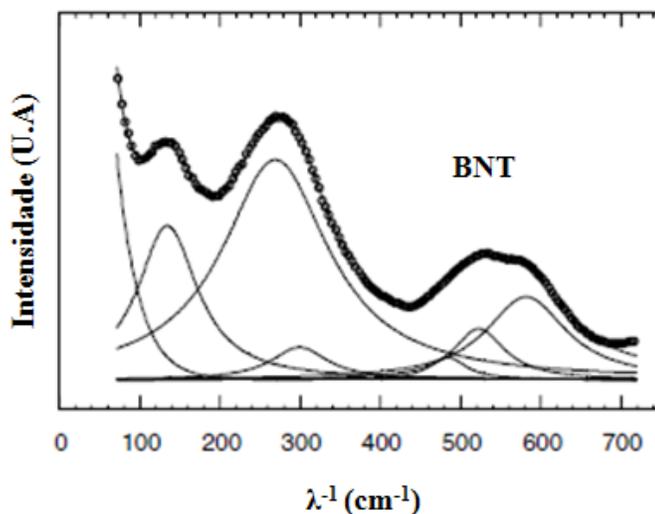


Figura 1.7. Espectro Raman do BNT, em temperatura ambiente, junto com a decomposição espectral mediante Lorentzianas. Adaptado de [37].

Em temperatura ambiente, o espectro Raman do BNT pode ser analisado por meio de cinco modos localizados nas faixas entre $100\text{cm}^{-1} - 200\text{cm}^{-1}$; $200\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}$; $400\text{cm}^{-1} - 700\text{cm}^{-1}$ [36-38]. O primeiro modo está no intervalo de baixas frequências e é denominado de modo transversal ótico $A_1(\text{TO})$ associado a vibrações das ligações Na-O e Bi-O. O segundo modo na faixa de $200\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}$, conhecido como modo B de simetria A_1 a qual é comumente associada a vibrações dos octaedros TiO_6 como uma superposição dos modos transversal ótico (TO) e longitudinal ótico (LO); e por último, os três modos exibidos em altas frequências são dominados por vibrações principalmente de oxigênios e são muitas vezes interpretados como vibrações de Ti-O junto com octaedros de TiO_6 [36-38].

O BNT, na temperatura ambiente, apresenta altas propriedades ferroelétricas e dielétricas, com uma alta polarização remanente de $38\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e um campo coercitivo de $7,3\text{kV}/\text{mm}$, que pode ser considerado elevado quando comparado com outras perovskitas ferroelétricas, além de uma constante dielétrica relativa ($\epsilon = 422$) [23, 36-39].

Do ponto de vista das fases ferroelétricas, o BNT possui uma temperatura de transição de fase entre as fases ferroelétrica a antiferroelétrica na faixa de 180°C a 200°C , conhecida como temperatura de depolarização (T_d) [40], a qual é acompanhada por um decaimento na polarização espontânea [5]. Além disso, também é observada a transição entre as fases antiferroelétrica e paraelétrica em 540°C em monocristais, e de 300°C até 320°C [39, 41] com uma temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) de 320°C [40] em corpos cerâmicos.

A região de temperaturas entre 200°C e 320°C apresenta muita controvérsia na literatura, onde é discutido se esta região apresenta ou não uma faixa de caráter antiferroelétrico ou exibindo uma coexistência das fases romboédrica e tetragonal com regiões polares. Na faixa entre 320°C e 540°C , o BNT é descrito como tetragonal paraelétrico e em temperaturas acima de 540°C torna-se cúbico paraelétrico [5].

1.6. O TITANATO DE BISMUTO E POTÁSSIO

O titanato de bismuto e potássio, $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$, designado pelas siglas BKT ou KBT, foi sintetizado inicialmente por Popper e colaboradores em 1957, mas sua ferroeletricidade foi somente demonstrada por Buhrer e colaboradores [5]. O BKT, à temperatura ambiente,

apresenta uma estrutura cristalina do tipo perovskita ABO_3 com simetria tetragonal ($P4mm$) com íons de Bi^{3+} e K^+ localizados nos sítios A e o íon Ti^{4+} nos sítios B da perovskita. Os parâmetros de rede desta estrutura foram reportados por Yang e colaboradores como sendo $a = 3,913\text{Å}$ e $c = 3,993\text{Å}$, e por Hiruma e colaboradores como $a = 3,925\text{Å}$ e $c = 3,993\text{Å}$ [16, 20, 42] em temperatura ambiente. Este material possui, na faixa de temperaturas entre 270°C e 340°C , uma transição da fase entre as simetrias tetragonal e pseudocúbica [42].

O espectro Raman à temperatura ambiente para o BKT apresenta modos vibracionais relativamente amplos devido, principalmente, à desordem nos sítios A , e pela superposição dos diferentes modos Raman, como pode-se observar na Figura 1.8 [38]. Nesta temperatura, de acordo com a teoria de grupos para estrutura tetragonal, o BKT deve possuir 15 modos Raman ativos, dos quais, somente 7 estão presentes na região entre 100cm^{-1} e 700cm^{-1} [38] como é exposto na decomposição do espectro Raman da Figura 1.8.

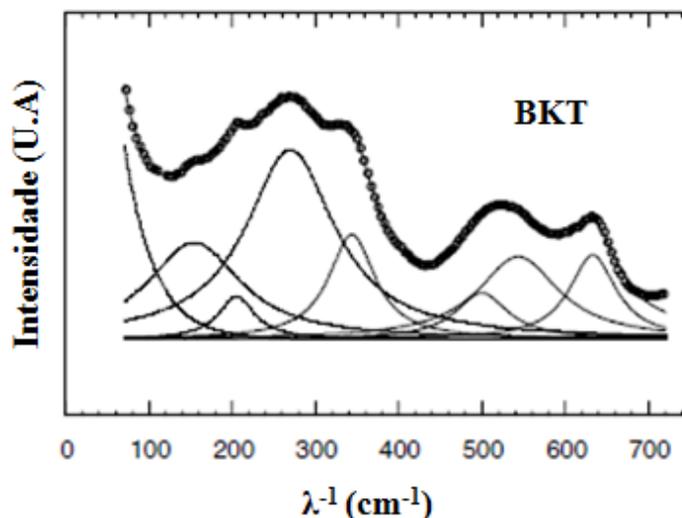


Figura 1.8. Espectro Raman do BKT em temperatura ambiente junto com a decomposição espectral mediante Lorentzianas. Adaptado de [38].

O BKT apresenta uma temperatura de depolarização (T_d) em 310°C , temperatura de Curie (T_c) e de máxima permissividade (T_m) em 370°C e 410°C , respectivamente. Possui uma polarização remanente de $22,2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e um campo coercitivo elevado de $5,25\text{kV}/\text{mm}$, o que gera dificuldades para ser polarizado.

1.7. O TITANATO DE BÁRIO

O titanato de bário, BaTiO_3 , conhecido como BT [23], BIT [15] ou BTO [43], foi o primeiro material piezoelétrico policristalino descoberto como ferroelétrico em 1940 [23]. Atualmente, têm sido muito empregado em aplicações como atuadores, sensores infravermelhos e eletro-óticos, transdutores, capacitores, sonares, entre outros [23, 43, 44]. O BT à temperatura ambiente, possui uma estrutura do tipo perovskita com íons de Ba^{2+} localizados nos sítios *A* e íons de Ti^{4+} nos sítios *B* da estrutura, de simetria tetragonal com parâmetros de rede descritos como sendo $a = 3,9998\text{\AA}$ e $c = 4,0180\text{\AA}$ [45].

Para temperaturas na faixa de 120°C - 130°C , o BT apresenta sua temperatura de Curie (T_c) com fase cúbica e grupo pontual ($Pm-3m$) [23, 28]. Para temperaturas inferiores a T_c , o titanato de bário é um ferroelétrico com três diferentes transições polimórficas: a primeira é da fase cúbica para tetragonal com grupo pontual ($P4mm$), da fase tetragonal para ortorrômbica com grupo pontual ($Pmmm$) entre 5°C e 0°C sendo, às vezes, tratada como monoclínica ($P1m1$), e por último a fase romboédrica ($R3c$) em -90°C [23]. Na temperatura ambiente, as fases tetragonal e ortorrômbica podem coexistir, dependendo do processamento empregado para a obtenção do material cerâmico.

Em 2011, Qi e colaboradores [46] estudaram o comportamento dos modos Raman em nanopartículas tetragonais de BT, associando os 15 modos Raman da fase tetragonal do seguinte forma: seis modos *A1* das quais estão divididos em 3TO e 3LO, um modo *B1* e sete modos Raman *E*. O espectro Raman para o BT tetragonal é apresentado na Figura 1.9.

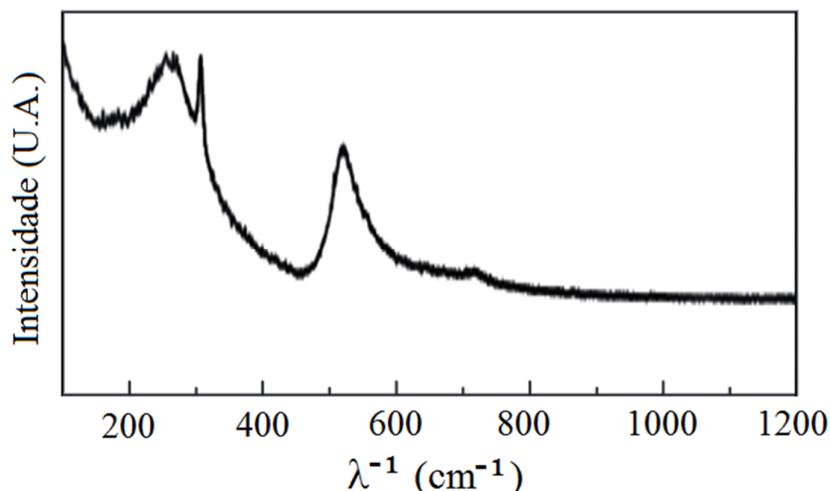


Figura 1.9. Espectro Raman do BT junto aos diferentes modos relacionadas à fase tetragonal. Adaptado de [46].

Jaffe e colaboradores [28], reportaram para um cerâmico de BT valores da constante dielétrica relativa, ϵ , de aproximadamente de 2000 na faixa de temperatura de 20°C à 25°C e $\epsilon > 7000$ na faixa de 120°C à 140°C. A polarização espontânea reportada foi de 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e o campo coercitivo de 1,5kV/cm em temperatura ambiente.

1.8. SISTEMA TERNÁRIO $a(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $b(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $c\text{BaTiO}_3$

O sistema ternário $a\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - $b\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ - $c\text{BaTiO}_3$, conhecido na literatura por diversos nomes como BNKB [47], BNBK $_x$ [39, 48], BNKBT [48, 49], BNT-BKT-BT $_x$ [2, 16, 50, 51] e BNBK100a/100b/100c [50], é constituído por três materiais ferroelétricos, dois com simetria tetragonal $P4mm$ (BKT e BT) e um material com simetria romboédrica $R3c$ (BNT) em temperatura ambiente. Para certas concentrações deste material, tem sido reportado na literatura [13, 15] a presença de uma região contorno de fase morfotrópico (CFM) ampla, onde há coexistência das duas fases, possibilitando encontrar uma concentração no CFM onde as propriedades deste material sejam maximizadas, com o intuito de viabilizar sua utilização em aplicações tecnológicas.

O termo “morfotrópico” tem sido muito empregado para falar das transições de fases devido a mudanças na composição, mas na atualidade, o termo CFM é empregado para transições de fases entre fases ferroelétricas como resposta a uma variação na composição ou uma pressão mecânica [52]. As composições no CFM apresentam elevadas propriedades ferroelétricas, dielétricas, piezoelétricas e eletromecânicas, como resultado do melhoramento na polarizabilidade, que é incrementada pelo acoplamento de dois ou mais estados equivalentes de energia.

A região de CFM para o sistema ternário $a\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - $b\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ - $c\text{BaTiO}_3$ ainda é alvo de controvérsia na literatura, onde existem duas propostas em discussão atualmente. A proposta de CFM feita por Takenaka e colaboradores [15, 50, 53] é construída pelos quatro pontos P1(BNKT20), P2(BNKT16), P3(BNBT6) e P4(BNBT7) que apresentam as melhores propriedades dos sistemas binários BNKT e BNBT, conforme apresentado na Figura 1.10. No entanto, de acordo com Trelcat e colaboradores [13], que estudaram o sistema BNBK por meio de refinamento dos perfis de difração de raios-X pelo método de Rietveld, o CFM deste sistema ternário é mais amplo do que aquele inicialmente proposto por Takenaka. As duas

propostas são apresentadas na Figura 1.10 onde as duas linhas pretas delimitam o CFM descrito Takenaka *et al.* [15], e as vermelhas por de Trelcat e coautores [13].

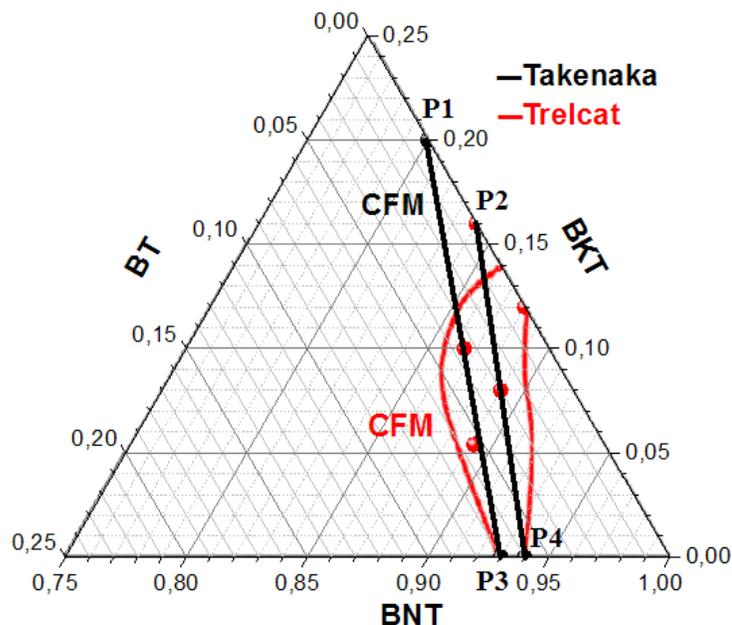


Figura 1.10. Diagrama ternário do sistema BNBK com os contornos de fase morfotrópico propostos por Trelcat (linha vermelha) e Takenaka (linha preta). Adaptado de [13, 15].

Através deste diagrama, Takenaka [15] sugere que os estudos devem ser focados na região tetragonal, devido a seu potencial uso como atuadores, já que exibem um elevado valor para a constante piezoelétrica d_{33} e uma alta temperatura de depolarização T_d . Em contraste, a região de fase romboédrica do diagrama, tem sido pouco pesquisada por apresentar baixos d_{33} e T_d , sem levar em conta que nesta região o material apresenta um elevado fator de qualidade Q_m empregado em processos de alta potência.

Estudos por meio de difração de raios-X em amostras de BNBK próximas ao CFM, demonstram que as estruturas apresentam regiões com possíveis simetrias *pseudocúbica* ($Pm-3m$), *tetragonal* ($P4mm$) e *romboédrica* ($R3c$) similares às pesquisas feitas no sistema binário BNKT [13, 15].

De acordo com a literatura o sistema ternário BNBK apresenta elevadas propriedades piezoelétricas e eletromecânicas no CFM, com altos valores do coeficiente piezoelétrico d_{33} , baixos T_d , altas deformações unipolares e altas permissividades dielétricas relativas, o qual faz dele, um material promissor para aplicações tecnológicas, ou como alternativa para

materiais cerâmicos tóxicos. A Tabela 1.1 apresenta uma compilação das propriedades de diversas composições do BNBK.

Tabela 1.1. *Propriedades de cerâmicas de BNBK: constantes dielétricas relativas(ϵ'), polarização remanente (P_r), campo elétrico coercitivo(E_c), temperatura de depolarização (T_d), temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m), coeficiente piezoelétrico (d_{33}) e fator de acoplamento eletromecânico (k_p).*

Composição	ϵ'	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/mm)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	d_{33} (pC/N)	k_p (%)	Referência
(0.95-x)BNT-xBKT-0.05BT (0-0.2)	500- 1050	20-35.9	3-4	150- 200		~110- 250	15-34	Wang et. al.[51, 54]
0.88BNT-0.09BKT-0.03BT		~21.5	~6.75	119	237	141	0.283	Fu et. al. [30]
0.90BNT-0.05BKT-0.05BT	850	30	3.5	102	300	167.5	~3.31	Choy et. al.[21]
0.75BNT-0.20BKT-0.05BT	1306	30.6	3.2	~105	~305	152	0.16	Wang et. al. [16]
0.852BNT-0.11BKT-0.038BT	1030	32	2.6	157	276	200	0.24	
0.8625BNT-0.1025BKT- 0.035BT	1869	33.4	2.78	~130	~280	207	0.309	Dai et. al. [17, 48]
0.8525BNT-0.11BKT- 0.0375BT	1648	30	2.04	150	280	220	0.31	
0.74BNT-0.208BKT-0.052BT	1000			200	~280			Zhu et. al. [47]
0.884BNT-0.08BKT-0.036BT	638	27	11			79		Acharya et. al.[2]
0.884BNT-0.08BKT-0.036BT		34	~3.72	100	~270	122	0.3	Zhang et. al. [50]

2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os diferentes materiais e processamentos empregados para conformação final das amostras do sistema ternário BNBK1000x, e uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas no estudo e análises destes materiais.

2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS: MÉTODO DE REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO

As amostras deste trabalho foram obtidas mediante o método convencional de reação de estado sólido. Este método é caracterizado pela mistura de óxidos e carbonatos, seguido por uma reação em estado sólido dos grãos do material durante as etapas de calcinação e de sinterização. A preparação das amostras por este método é muito empregada nas pesquisas de cerâmicas e na produção no âmbito industrial, devido ao baixo custo na obtenção dos materiais finais, quando comparado com outras técnicas de produção de cerâmicas.

Neste trabalho, foram sintetizadas diferentes composições de BNBK, próximas do CFM reportado na literatura [13, 15], como pode ser observado na Tabela 2.1. As composições estudadas foram escolhidas a partir dos resultados mais promissores reportados na literatura [2, 13, 15-17, 21, 47, 48, 50, 51], seguindo uma dependência linear mediante a esta fórmula:

$$xBi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - (0,7186 - 0,7143x)Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3 - (0,2814 - 0,2857x)BaTiO_3 \quad (2)$$

A partir desta equação foram escolhidas cinco composições para estudo, onde as denominações das composições foram adotadas de acordo com os valores de BNT, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Nomenclatura das amostras de acordo com as concentrações do BNT.

x	Estequiometria	Nomenclatura
0,8200	$0,8200\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,1329\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,0471\text{BaTiO}_3$	BNBK820
0,8625	$0,8625\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,1025\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,0350\text{BaTiO}_3$	BNBK862
0,8792	$0,8792\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,0906\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,0302\text{BaTiO}_3$	BNBK879
0,9126	$0,9126\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,0667\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,0207\text{BaTiO}_3$	BNBK912
0,9300	$0,9300\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,0543\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,0157\text{BaTiO}_3$	BNBK930

A Figura 2.1 apresenta novamente o diagrama de fases do sistema ternário BNBK, com destaque para as composições em estudo neste trabalho e as regiões de contorno de fase morfotrópico que são propostas pela literatura [13, 15].

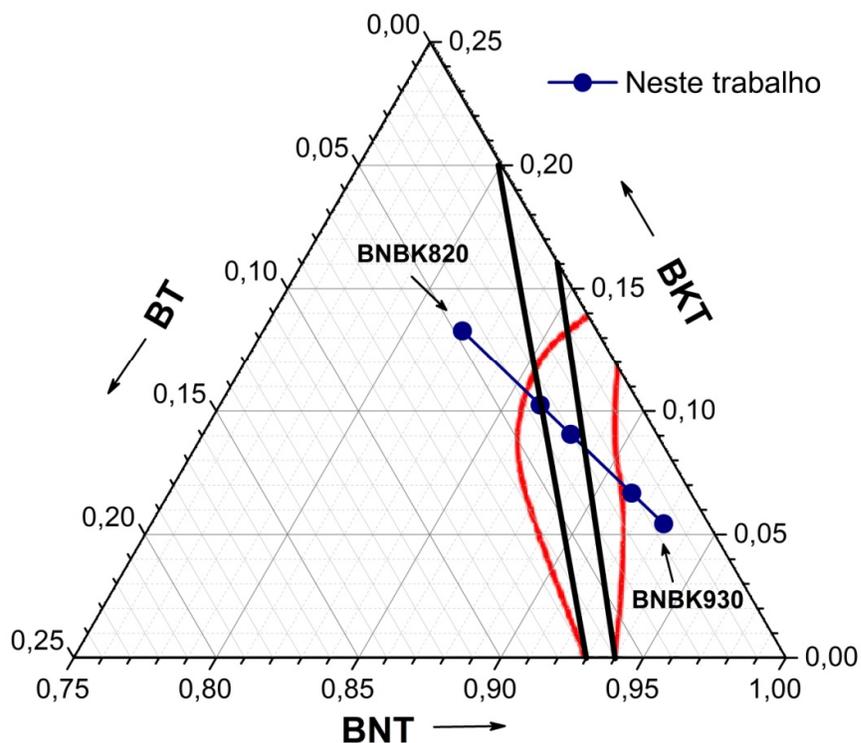


Figura 2.1. Diagrama ternário do sistema $\text{BNBK}1000x$, onde os pontos em azul são as composições em estudo neste trabalho e as linhas vermelha e preta são as regiões de CFM propostas na literatura [13, 15].

Na preparação das amostras foi empregada a infraestrutura disponível nos seguintes grupos de pesquisa do Departamento de Física da UFSCar: Grupo de Metalurgia Física e de Espectroscopia Mecânica (LMFEM) e Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (MAFA).

Os materiais precursores empregados para a obtenção das amostras foram óxidos e carbonatos de alta pureza, conforme ao descrito na Tabela 2.2. Particularmente o TiO_2 utilizado nos processamentos foi inicialmente tratado termicamente, em 1100°C , por 12 horas com o intuito de transformar a fase anatase (inicial) em rutilo, sendo esta última, mais estável e comumente empregada nos processamentos cerâmicos.

Tabela 2.2. *Precursores empregados nos processamentos por reação de estado sólido deste trabalho.*

<i>Precursor</i>	<i>Pureza</i>	<i>Fabricante</i>
TiO_2	99,8%	Sigma-Aldrich
Bi_2O_3	99,9%	AcrosOrganics
BaCO_3	99,8%	Alfa Aesar
Na_2CO_3	99,8%	AcrosOrganics
K_2CO_3	99+%	AcrosOrganics

A rota convencional de obtenção de materiais cerâmicos consiste na realização de diferentes etapas, como ilustrado na Figura 2.2.

Na primeira etapa da rota convencional de processamento cerâmico empregado neste trabalho, *secagem-pesagem e mistura*, os precursores foram mantidos numa estufa por no mínimo 24 horas a 120°C com a finalidade de minimizar a presença de umidade retida nos materiais base. Em seguida, com os reagentes ainda quentes, estes foram pesados numa balança analítica (Shimadzu, modelo AUW220D), sendo que, suas massas devem estar de acordo com os cálculos estequiométricos prévios para que seja alcançada a fórmula estequiométrica final desejada. Após a pesagem, os precursores foram misturados em um moinho de bolas durante 24 horas, dentro de potes de polipropileno com álcool isopropílico (PA) e cilindros de zircônia reforçados com ítria.

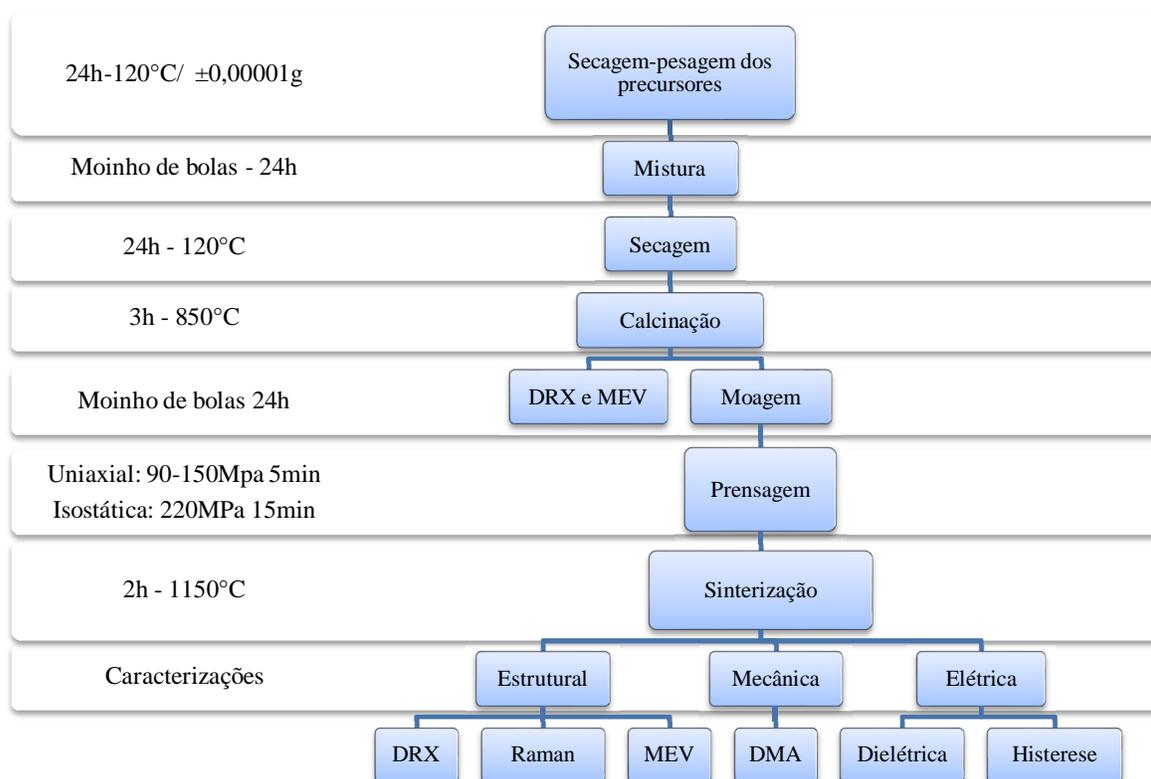


Figura 2.2. Fluxograma do método convencional de reação de estado sólido e as caracterizações feitas no sistema ternário BNBK1000x.

Na segunda etapa, **calcinação**, as amostras foram aquecidas num forno durante três horas a 850°C para a evaporação de carbono e impurezas voláteis, ajudando na interação química dos reagentes [13]. Nesta etapa, a reação de estado sólido ocorre, sendo o produto obtido desta etapa o material cerâmico desejado, mas ainda em pó. Após a calcinação, foram realizadas caracterizações por difração de raios-X (DRX) para constatar a presença da fase cristalina esperada e verificar a eficiência do processo de calcinação realizado. Além disso, a morfologia e a distribuição dos tamanhos das partículas do pó foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Após a calcinação, os pós resultantes foram **moídos** num moinho de bolas por no mínimo 24 horas, com o intuito de uniformizar o tamanho dos particulados obtidos. Os pós moídos e secos foram misturados com 3%-p de PVB (Polivinil Butiral) como agente aglutinante para conformação das amostras.

A conformação empregada foi uma combinação da prensagem *uniaxial* (com pressões entre 90MPa a 150MPa durante 5 min), necessária para obter a geometria desejada e a prensagem *isostática* (200MPa durante 15 min) [48] com o intuito de diminuir as tensões internas das amostras e melhorar sua compactação.

Por último, as amostras verdes (conformadas) foram *sinterizadas* em temperaturas adequadas (para BNT-BKT-BT geralmente emprega-se para sinterização 1150°C por 2 horas) para formação do sólido denso, mas, minimizando a volatilização dos elementos *Bi*, *K* e *Na* [13].

Para a obtenção das dimensões adequadas das amostras para sua utilização nos diferentes equipamentos de medição empregados neste trabalho, as amostras sinterizadas foram cortadas utilizando-se de uma cortadeira de precisão (Pace Technologies, PICO155) com disco diamantado. Além disso, as superfícies das amostras foram polidas mecanicamente utilizando-se de lixas de carvão de silício com diferentes granulometrias.

Com a finalidade de minimizar os efeitos de tensões internas residuais resultantes das diferentes etapas do processamento das amostras, como os cortes e polimentos superficiais, as amostras estudadas foram previamente tratadas termicamente em 600°C por 1h com taxa de 1°C/min.

Para a realização das caracterizações elétricas nas amostras foram colocados eletrodos em suas superfícies, através do uso de tinta condutiva de prata com cura de alta temperatura.

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Nas caracterizações por meio da técnica de difração de raios-X empregadas neste trabalho foi utilizado o difratômetro universal para pó, modelo LabX-XRD-6100 da Shimadzu, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar. Este equipamento possui alvo de cobre e opera com uma tensão de 40kV e corrente de 30mA. Durante o funcionamento, os elétrons do cátodo são acelerados a partir do filamento de tungstênio, e colidem com o alvo de cobre (anodo) gerando raios-X que são colimados e monocromados. A radiação utilizada nestas análises foi a do $\text{Cu}_{K\alpha}$ com comprimento de onda $\lambda = 1,54178\text{Å}$.

O feixe de raios-X monocromático produzido interage com a amostra, sendo ele difratado, produzindo um padrão de interferência característico do material em análise. A Figura 2.3 é uma representação do fenômeno de interferência que ocorre entre os feixes de raios-X incidente e difratados, conhecida como Lei de Bragg [31].

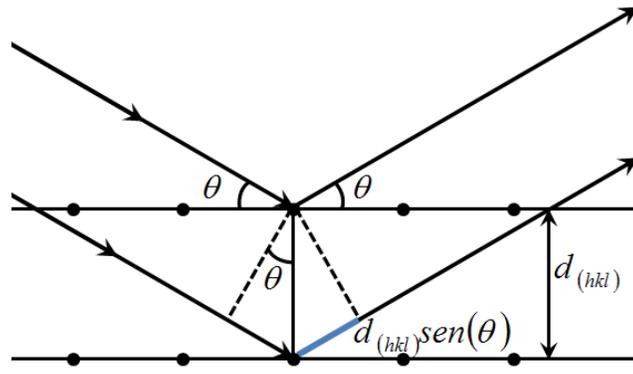


Figura 2.3. Princípio da difração de raios-X. Adaptado de [31].

De acordo com a Lei de Bragg, a condição para que exista interferência construtiva entre os feixes de raios-X incidentes e difratados deve ser igual ao múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) da radiação empregada, ou seja,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3)$$

onde d_{hkl} são as distâncias interplanares para um dado índice de Miller (hkl) [31].

As amostras em estudo foram caracterizadas por DRX em duas condições diferentes: (i) após a sinterização e adequações das dimensões por corte e polimento mecânico da superfície e (ii) após a realização de um tratamento térmico para o alívio de tensões internas residuais em 600°C durante 1h, com taxas de aquecimento e resfriamento da ordem de 1°C/min. A Figura 2.4 apresenta os perfis de difração de raios-X da amostra BNBK820 para as duas condições distintas de estudo, onde pode-se observar um maior alargamento dos picos de difração para a condição (i) da amostra, além de variações das intensidades relativas dos picos indexados para as duas condições.

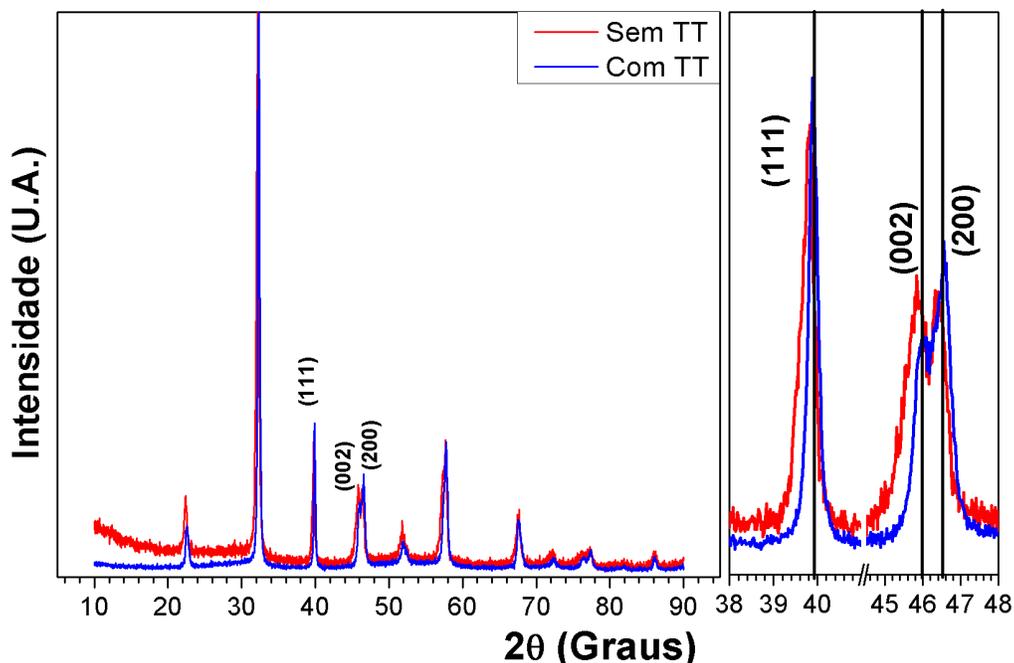


Figura 2.4. Perfis de difração de raios-X da amostra BNBK820 sem tratamento térmico (linha vermelha) e com tratamento térmico (linha azul).

Assim, com base nos resultados observados acima, foi adotado como procedimento padrão para obtenção dos perfis de difração de raios-X e demais caracterizações, a realização de um tratamento térmico para o alívio de tensões provenientes dos processamentos mecânicos (corte e polimento superficial) que são realizados para a adequação das dimensões das amostras necessárias para a realização das diferentes caracterizações deste trabalho.

Aos perfis de difração de raios-X foi aplicado o método de refinamento de Rietveld através da utilização do código GSAS [55, 56] visando analisar as estruturas cristalinas dos materiais em análise.

2.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica capaz de fornecer os aspectos morfológicos e composicionais dos materiais por meio de imagens. O equipamento que foi utilizado neste trabalho é o MEV marca JEOL, modelo JSM 5800 LV, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar. O funcionamento do MEV ocorre mediante a aplicação ponto a ponto de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, acelerados com tensões de 1kV a

50kV até a superfície da amostra, o sinal detectado é transmitido a uma tela cuja varredura está perfeitamente sincronizada com o feixe incidente [57].

As imagens obtidas a partir do MEV são caracterizadas dependendo do tipo de interação dos elétrons com a amostra. Por exemplo, os elétrons secundários (“*secondary electron interaction*” – ou modo SEI), que apresentam baixa energia (<50eV), são gerados por interações elétron-átomo com um caminho livre médio de 2nm a 20nm, formando imagens morfológicas com alta resolução (3-5nm). Outro tipo de caracterização é mediante os elétrons retroespalhados (“*backscattering electron interaction*”- ou modo BEI) que possuem energia a partir de 50eV até o valor da energia do elétron do nível k , sendo este espalhamento elástico, permitindo obter tanto imagens topográficas quanto imagens de composição do material [57], neste modo as imagens apresentam diferentes tonalidades dependendo do número de fases presentes na amostra.

Para a obtenção de fotomicrografias por MEV das amostras, após a sua sinterização, visando analisar a morfologia exibida para as diferentes composições, tais amostras foram submetidas à polimento mecânico de grau ótico de sua superfície, com uso de pasta de diamante de diferentes granulometrias e um posterior tratamento térmico em temperaturas próximas da empregada para a sinterização do material, com o intuito de que seus grãos fossem revelados. No entanto, diversos testes de temperatura de tratamento térmico foram realizados, buscando determinar qual a menor temperatura para que se revelassem satisfatoriamente os grãos, pois deste modo evita-se a perda dos materiais voláteis como potássio, o bismuto e sódio.

A Figura 2.5 apresenta as fotomicrografias por MEV no modo SEI para a amostra BNBK862 em diferentes temperaturas de tratamento térmico, onde pode ser observado que temperaturas da ordem de 1050°C são suficientes para que os grãos fossem revelados satisfatoriamente.

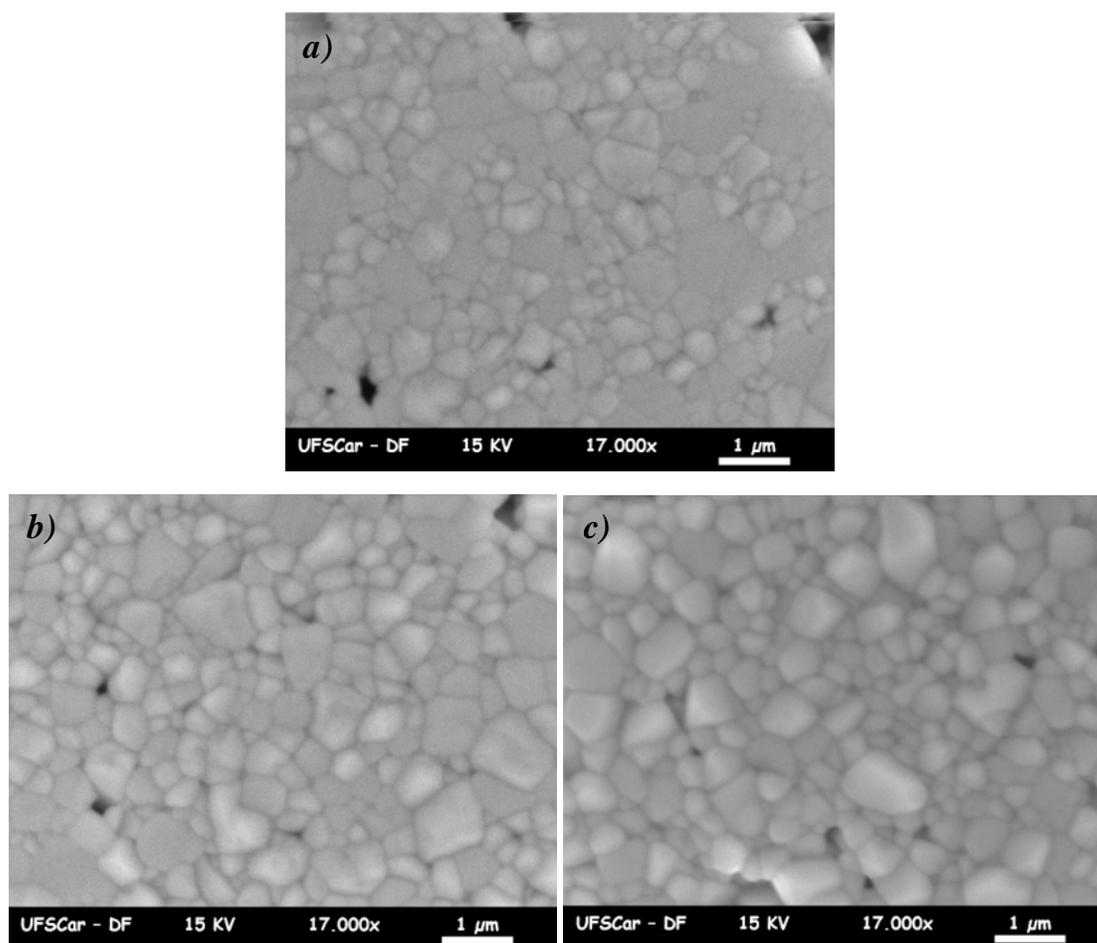


Figura 2.5. Estudo do efeito da temperatura para revelar o contorno de grãos para a amostra BNBK862 no modo SEI: (a). 1000 °C, (b). 1050 °C e (c) 1100 °C.

2.2.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Quando um feixe de luz com energia $h\nu_L$ incide sobre a matéria, podem ocorrer alguns fenômenos de dispersão da radiação. Por exemplo, se a dispersão é feita sem mudança na frequência ν_L da luz incidente, o fenômeno será conhecido como dispersão *Rayleigh*; ou pelo contrário, se a dispersão é inelástica, ou seja, se há mudança na frequência ν_L o fenômeno é conhecido como dispersão *Raman* [58].

Esta mudança na frequência ν_L pode ser compreendida ao considerar como alvo de estudo uma molécula M que apresenta dois níveis de energia vibracional: um estado fundamental com $n = 0$ e $E = h\nu_0$, e outro estado excitado com $n = 1$ e $E = h\nu_1$, sendo a diferença de energia entre os dois estados igual a $E = h\nu_M$ como é apresentado na Figura 2.6.

Quando a molécula está no estado fundamental e interage com o feixe de luz incidente, é induzida uma transição a um nível virtual de oscilação, retornando ao estado excitado $n = 1$ com uma frequência menor ($\nu_L - \nu_M$) do que aquela frequência incidente (ν_L) e gerando um fônon com energia $h\nu_M$, sendo este fenômeno conhecido como dispersão *Raman Stokes*.

Por outro modo, se a molécula está no nível excitado $n = 1$, a frequência de dispersão ($\nu_L + \nu_M$) será maior que a frequência do feixe de luz incidente quando a molécula decai ao estado fundamental, aniquilando um fônon com energia $h\nu_M$, sendo este fenômeno denominado como dispersão *Raman anti-Stokes*.

A dispersão anti-Stokes apresenta menor probabilidade de ocorrência em materiais em temperatura ambiente, já que a maiorias das vibrações moleculares estão no estado fundamental. Deste modo, a dispersão Raman Stokes é mais intensa e, por este motivo, usualmente, os espectros Raman são estudados mediante as linhas ou modos Stokes [58, 59].

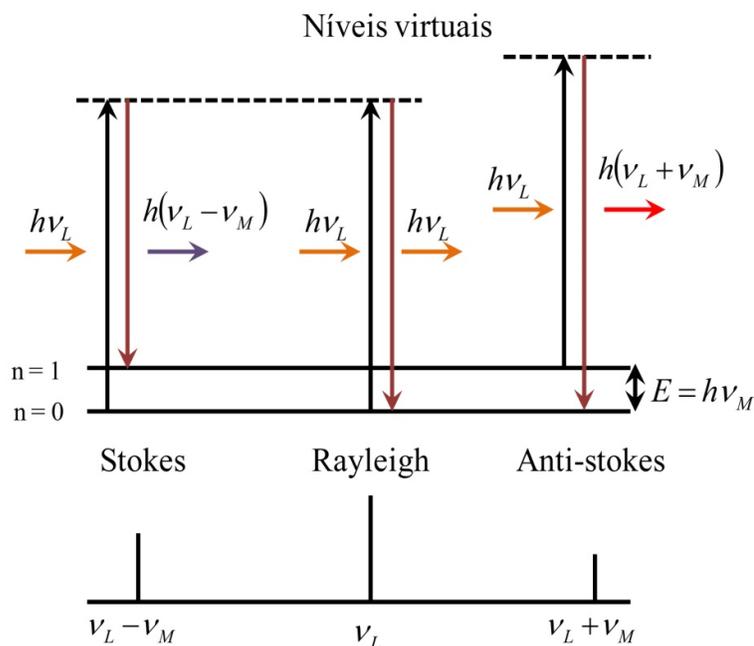


Figura 2.6. Diagrama dos níveis de energia presentes nas dispersões Raman e Rayleigh. Adaptado de [59].

As caracterizações por espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro triplo da marca Jobin Yvon, modelo T64000, pertencente ao grupo de Espectroscopia Raman em Materiais Nanoestruturados do DF-UFSCar, sob a supervisão do Prof. Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues. Neste aparato, o espectro Raman é armazenado por um detector do tipo CCD refrigerado por nitrogênio líquido para evitar interferências do ambiente e ajudar a obter

uma resolução de 1cm^{-1} . Como fonte de excitação, utilizou-se um laser de argônio com comprimento de onda de 514,5nm. As amostras empregadas para esta caracterização foram as mesmas utilizadas nas caracterizações por DRX após a realização do tratamento térmico para alívio de tensões.

2.2.4. ESPECTROSCOPIA MECÂNICA

As caracterizações mecânicas realizadas neste trabalho foram baseadas na técnica de *espectroscopia mecânica* [60-62], que tem como princípio a aplicação de ondas de tensão mecânica dentro do regime elástico em um sólido e por meio da interação desta onda com o material que resultam na absorção de energia mecânica (conhecida como atrito interno Q^{-1}). A espectroscopia mecânica vem sendo amplamente utilizada por várias áreas de investigação científica para a caracterização das propriedades elásticas e anelásticas de materiais, por ser uma técnica muito sensível a transições de fase ou processos dinâmicos, devido ao fato da obtenção simultânea do espectro anelástico (atrito interno e módulo elástico) em função da frequência e da temperatura, ao invés de uma única como a maior parte de outras técnicas [60, 62].

Estas grandezas podem ser obtidas através de um analisador dinâmico mecânico (DMA) em função da temperatura, tempo, frequência, amplitude de tensão mecânica ou uma combinação de todos estes os parâmetros.

Neste trabalho, as caracterizações por espectroscopia mecânica foram realizadas em um analisador dinâmico mecânico, modelo DMA 8000 da *PerkinElmer*, pertencente ao Grupo de Metalurgia Física e de Espectroscopia Mecânica do DF/UFSCar, que opera em frequências entre 0,001Hz e 600Hz, numa faixa de temperatura desde -190°C até 600°C.

Como a espectroscopia mecânica está embasada na resposta elástica de sólidos *reais*, para descrever este comportamento será preciso tratar inicialmente o comportamento elástico ideal, que é dado pela lei de Hooke [60, 61].

Ao aplicar uma tensão mecânica (T_{ij}) dentro do regime elástico à um sólido elástico ideal, imediatamente este apresentará uma deformação (S_{kl}) que será proporcional à tensão mecânica aplicada, ou seja,

$$\mathbf{T}_{ij} = c_{ijkl} \mathbf{S}_{kl} \quad (4)$$

$$\mathbf{S}_{ij} = s_{ijkl} \mathbf{T}_{kl} \quad (5)$$

onde T_{ij} é tensor de tensão mecânica, S_{kl} o tensor de deformação mecânica, c_{ijkl} é tensor módulo elástico de rigidez (“*stiffness*”) e s_{ijkl} é o tensor módulo elástico de flexibilidade (“*compliance*”). Assim, de acordo com a lei de Hooke, o comportamento elástico de um sólido ideal é caracterizado pela existência de uma proporcionalidade direta entre a tensão aplicada e a deformação exibida pelo material. Assim, para o regime elástico *ideal* deve-se observar o cumprimento das seguintes condições implícitas na lei de Hooke [61]:

1. O equilíbrio entre a tensão e a deformação é alcançado instantaneamente;
2. A deformação e a tensão são lineares;
3. Para uma tensão aplicada, existe um único valor de deformação e vice-versa;

Porém, na resposta elástica de sólidos *reais*, a condição 1 acima **não** é satisfeita, resultando em uma dependência no tempo para que o equilíbrio seja alcançado. Este comportamento elástico real (dependente do tempo) é conhecido comportamento *anelástico* ou *anelasticidade* [61].

Quando se aplica a um sólido real uma tensão mecânica (T) alternada, de frequência angular ω , dentro do regime elástico, como resposta o sólido exibirá uma deformação mecânica (S), que também será alternada, e de mesma frequência angular, porém a deformação exibida estará defasada da tensão mecânica aplicada por um ângulo (ϕ), devido à dependência temporal para o alcance do equilíbrio existente na resposta elástica de sólidos reais. Esta diferença de fase é devida a transformação de energia vibracional em energia térmica por meio de processos internos, sendo esta uma manifestação macroscópica destes processos [25]. Matematicamente, temos [60-62]:

$$\mathbf{T} = T_0 \exp(i\omega t) \quad (6)$$

$$\mathbf{S} = S_0 \exp[i(\omega t - \phi)] = (S' - iS'') \exp(i\omega t) \quad (7)$$

onde T_0 e S_0 são as amplitudes da tensão mecânica aplicada e da deformação exibida, respectivamente, S' é a amplitude da deformação em fase com a tensão e S'' é a amplitude da deformação 90° defasada da tensão.

Dividindo a equação 8 pela 7, e lembrando-se da forma simplificada da lei de Hooke, obtêm-se o módulo elástico de flexibilidade (“compliance”) complexo (s^*):

$$s^* = \frac{S(\omega)}{T(\omega)} = s'(\omega) - is''(\omega) \quad (8)$$

sendo $s'(\omega)$ denominado de “compliance” de armazenamento e $s''(\omega)$ de “compliance” de perda.

Um tratamento análogo a este pode ser realizado para o caso do módulo elástico de rigidez (“stiffness”), obtendo-se o módulo elástico de rigidez complexo, $M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$, sendo $M'(\omega)$ denominado de módulo de armazenamento e $M''(\omega)$ de módulo de perda, sendo estas grandezas recíprocas da “compliance” de armazenamento e “compliance” de perda, respectivamente.

O ângulo entre $s'(\omega)$ e $s''(\omega)$, ou entre seus recíprocos $M'(\omega)$ e $M''(\omega)$, é a diferença de fase ϕ , que está relacionada com a dependência no tempo para o alcance de equilíbrio, como pode ser observado na Figura 2.6 (a).

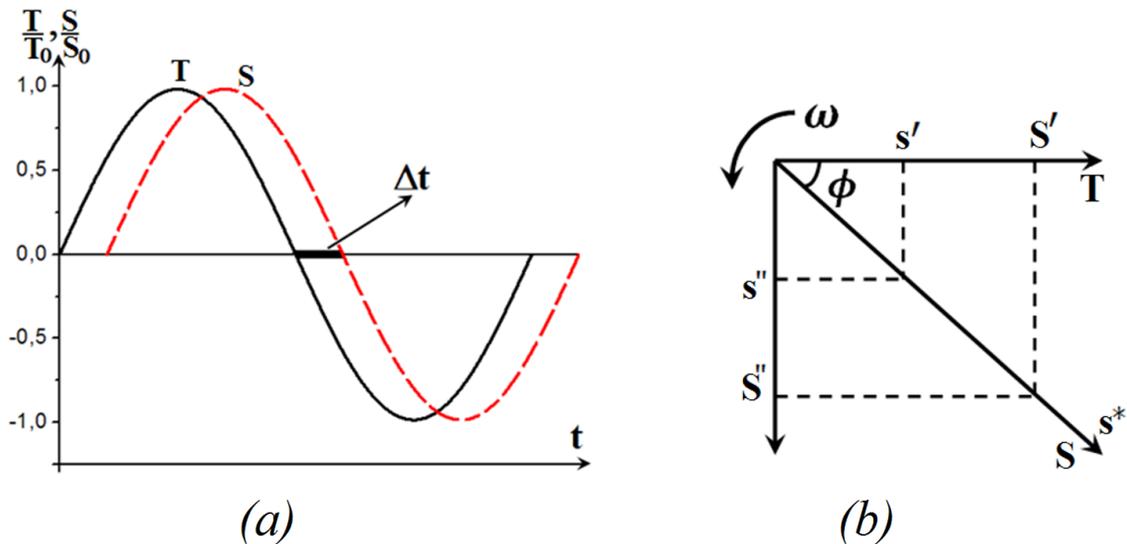


Figura 2.7. Comportamento de um sólido elástico real. (a) diferença de fase ϕ entre a tensão T e a deformação S , (b) representação fasorial da tensão T e da deformação S , sendo observada a diferença de fase ϕ . Adaptada de [60].

A tangente da diferença de fase ϕ que é ilustrada na Figura 2.7(b) fornece a medida da fração da energia dissipada por ciclo que é denominado atrito interno do material (Q^{-1}):

$$Q^{-1} = \tan(\phi) = \frac{s''}{s'} = \frac{M''}{M'} \quad (9)$$

O atrito interno exibido pelo material proporciona informação macroscópica sobre a energia perdida por ciclo devido ao comportamento anelástico [60, 61] e apresenta uma analogia direta entre o fator de perda ($\tan\phi$) que pode ser obtido por meio da técnica de espectroscopia de impedância elétrica. Assim, medindo-se o atrito interno e o módulo de elasticidade (ou a parte real deste) em função da temperatura e frequência obtêm-se o espectro anelástico exibido pelo material, que pode fornecer informações sobre diversos processos dinâmicos, como transições de fases, processos de relaxação devido a defeitos, entre outros mecanismos [60-62].

Os espectros anelásticos do sistema BNBK1000x foram obtidos no regime de oscilações forçadas para cinco frequências distintas (0,5Hz, 1Hz, 5Hz, 10Hz e 20Hz), numa faixa de temperatura desde 25°C até 400°C com taxa de aquecimento/resfriamento de 1°C/min, sob pressão atmosférica e baixa umidade. A configuração do equipamento DMA empregada nestas caracterizações foi o modo de flexão de três pontos (“*three-point bending*”), onde os extremos da amostra são apoiados e na região central da amostra é aplicada uma tensão mecânica. As amostras apresentam um formato de barra com dimensões aproximadas de 1mm de espessura, 6,5mm de largura e 25mm de comprimento como é apresentado na Figura 2.8.

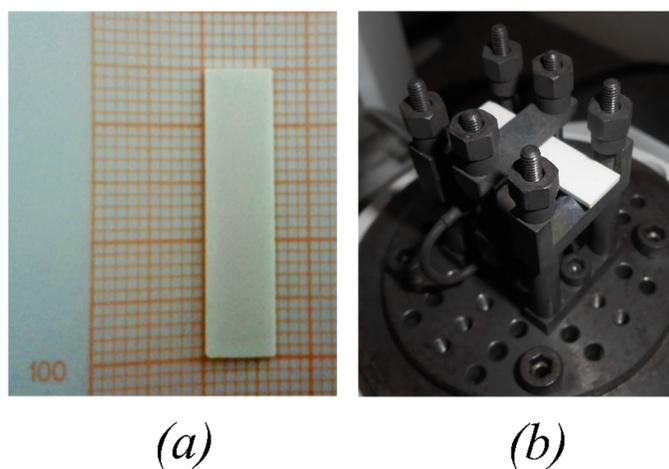


Figura 2.8. Formato da amostra BNBK879 e a configuração de flexão de três pontos no DMA.

2.2.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

As caracterizações por espectroscopia de impedância elétrica foram realizadas em uma ponte LCR modelo 7600 Plus Precision LCR Meter (IET), pertencente ao Grupo de Materiais Funcionais Avançados do DF/UFSCar. Este equipamento permite obter medidas de susceptância e admitância simultaneamente, na faixa de frequência desde 10Hz até 2MHz. O equipamento está conectado a uma célula de impedância, e colocada no interior de um forno elétrico horizontal, no qual, a amostra é acoplada a dois eletrodos metálicos, entre os quais se tem uma diferença de potencial entre 20mV e 5V a pressão atmosférica.

O princípio básico destas caracterizações leva em consideração que amostra e os eletrodos formam um circuito RC [63], como pode ser observado na Figura 2.9, onde R é a resistência da amostra e C sua capacitância geométrica, dada pela expressão $C = \epsilon_0 \frac{A}{l}$, sendo ϵ_0 a permissividade dielétrica do vácuo, l a espessura da amostra e A é a área de contato entre os eletrodos e amostra.

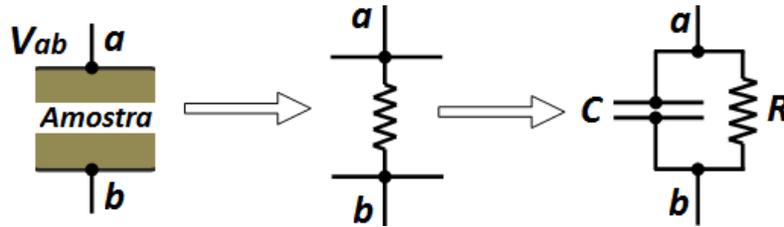


Figura 2.9. Arranjo da porta-amostra para medidas de impedância elétrica e seu circuito equivalente.

A partir dos cálculos de impedância (Z) do circuito RC, $Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$, é obtida a resistência real ($Z'(\omega)$) e a reatância capacitiva ($Z''(\omega)$), dados que são fornecidos pelo equipamento. Utilizando a definição de admitância, $Y = Z^{-1} = G + iB$, e os dados de impedância, a susceptância (B) e a condutância (G) podem ser obtidas através das seguintes expressões [63]:

$$G(\omega) = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (10)$$

$$B(\omega) = -\frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (11)$$

Assim, podem ser calculadas as partes real (ϵ_r') e imaginária (ϵ_r'') da permissividade dielétrica complexa relativa em função de B e G , como são apresentados:

$$\epsilon_r' = \frac{B}{\omega\epsilon_0} \left(\frac{l}{A} \right) \quad (12)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{G}{\omega\epsilon_0} \left(\frac{l}{A} \right) \quad (13)$$

Em resumo, ao se determinar as partes *real* e *imaginária* da permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência, pode-se obter o espectro dielétrico do material em estudo.

Os espectros dielétricos do sistema BNBK-1000x foram obtidos numa faixa de temperatura desde 25°C até 400°C em pressão atmosférica com taxa de aquecimento/resfriamento de 2°C/min. As amostras utilizadas nesta caracterização possuíam um formato de disco com dimensões aproximadas de 1mm de espessura, 6,5mm de diâmetro.

2.2.6. CARACTERIZAÇÃO FERROELÉTRICA

As curvas da histerese ferroelétrica das amostras BNBK1000x foram obtidas a pressão atmosférica mediante um circuito Sawyer e Tower como se apresenta na Figura 2.9, em conjunto com um gerador de alta tensão de marca TREK, modelo 615-10-H-CE no modo amplificador (1000X), um gerador de sinais marca Agilent, modelo 33210A e um osciloscópio Tektronix de dois canais, modelo DPO2012B pertencente ao Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do DF-UFSCar. As amostras possuíam um formato de disco com dimensões aproximadas de 1mm de espessura e 6,5mm de diâmetro, e estas ficam dispostas em um porta-amostra que é submerso em óleo de silicone. Neste aparato também são possíveis estudos de histerese ferroelétrica com temperatura até o limite de 150°C.

O princípio do funcionamento deste circuito é mediante a aproximação das tensões $V_a \approx V_1 \approx V$ que serve de proteção para o osciloscópio, onde V_a , V_1 e V são as tensões elétricas que chegam à amostra, no resistor R_1 e aplicado ao circuito, respectivamente. Aplicando a lei de Ohm neste circuito em paralelo da Figura 2.10b chega-se à seguinte relação:

$$V_1 = \frac{R_1}{R_2} V_x \quad (14)$$

Podendo obter uma condição para a proteção do osciloscópio com relação às resistências $R_1 \gg R_2$, sendo R_1/R_2 o fator de amplificação.

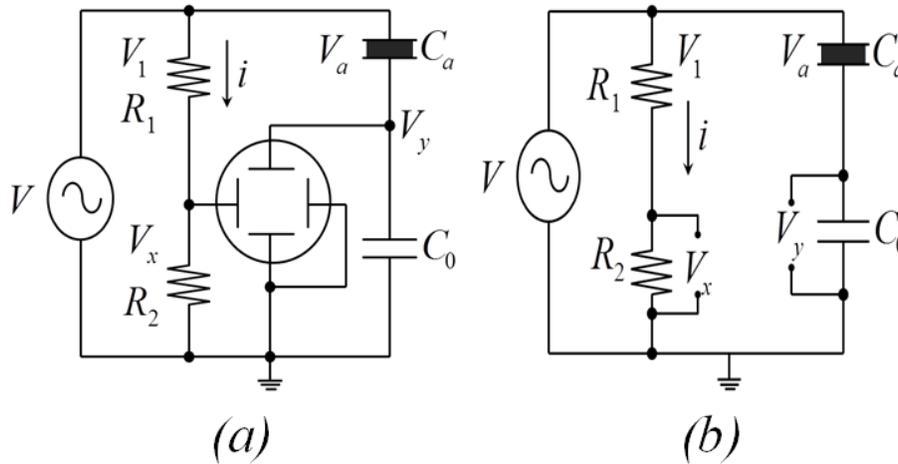


Figura 2.10. Circuito para obtenção de uma curva de histerese, (a) Sawyer e Tower, (b) circuito equivalente. Adaptado de [62, 63].

Agora se considerarmos a definição para um potencial elétrico V , no qual, a amostra é um capacitor plano de placas paralelas sem efeitos de borda, o campo elétrico medido no eixo X do osciloscópio fica

$$E_a = \frac{V_1}{d} = \frac{R_1}{R_2} \frac{V_x}{d} \quad (15)$$

onde d é a espessura da amostra.

Por outro lado, partindo da definição da carga em capacitâncias associadas em série como é apresentado na Figura 2.10b obtém-se:

$$V_a = \frac{C_0}{C_x} V_y \quad (16)$$

Com a segunda condição de proteção para o osciloscópio, $C_0 \gg C_x$ e como a polarização P é definida como carga por unidade de área, obtemos a polarização medida no eixo Y do osciloscópio

$$P = \frac{C_a V_a}{A} = \frac{C}{A} V_y \quad (17)$$

onde A é a área amostra.

Deste modo, pode-se determinar a dependência da polarização (P) do material em função de um campo elétrico (E) externo aplicado, utilizando-se de um circuito Sawyer e Tower, uma fonte de alta-tensão, um gerador de sinais e um osciloscópio, realizando assim a caracterização ferroelétrica deste material.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DAS CERÂMICAS BNBK1000x

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização estrutural que foram empregadas neste trabalho para o estudo das cerâmicas de BNBK1000x: difração de raios-X e refinamento estrutural pelo método Rietveld, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Complementando estes resultados também são apresentados os resultados das medidas de densidade para as amostras em estudo.

3.1.1. ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os padrões de difração de raios-X para todas as composições em estudo do sistema BNBK1000x foram obtidos através do método do pó, para o intervalo de ângulos de Bragg (2θ) entre 10° até 90° em temperatura ambiente. A Figura 3.1(a) apresenta os perfis de difração de raios-X para todas composições de BNBK1000x em análise, onde pode-se observar que todas as composições apresentaram uma estrutura do tipo perovskita, sem a presença de fases espúrias ou secundárias [52], indicando que os íons de K^+ e Ba^{2+} foram totalmente incorporados na rede cristalina do material.

Na Figura 3.1(b) é apresentado em detalhe a evolução dos picos de difração (006) e (202) próximos à 40° , característicos da fase romboédrica ($R3c$) e, (002) e (200) perto de $46,5^\circ$ para a fase tetragonal, considerada inicialmente como $P4mm$ pelo fato da amostra BNBK820 ser tanto tetragonal e ferroelétrica em temperatura ambiente, indicando a presença de fortes regiões polares que é característico deste grupo espacial [35].

Os resultados das análises destes perfis de difração de raios-X sugerem que as amostras que devem estar fora da região de CFM propostos na literatura, apresentam as fases predominantemente tetragonal (BNBK820) ou romboédrica (BNBK930 e BNBK912). Já para composições que devem estar dentro das regiões de CFM propostas por Takenaka [15] e Trelcat [13], as análises destes resultados indicam uma possível coexistência de fases, sendo possivelmente a mistura entre as duas fases iniciais, romboédrica e tetragonal.

Nos sistemas binários BNBT e BNKT além das fases romboédrica e tetragonal, tem sido reportado a presença de uma possível mistura de fases monoclinica ($C1c1$) e pseudocúbica ($Pm-3m$) [13, 15, 35, 64]. No entanto, os resultados dos refinamentos estruturais realizados mediante o método de Rietveld. Para as composições supostamente dentro das regiões de CFM (BNBK862 e BNBK879) não foram conclusivos, devido possivelmente a uma forte correlação dos parâmetros de rede e ao maior grau de liberdade gerado pela presença da mistura de fases pseudocúbica e monoclinica juntamente com as fases tetragonal e romboédrica, o que resultou na não convergência dos resultados numéricos do método de Rietveld.

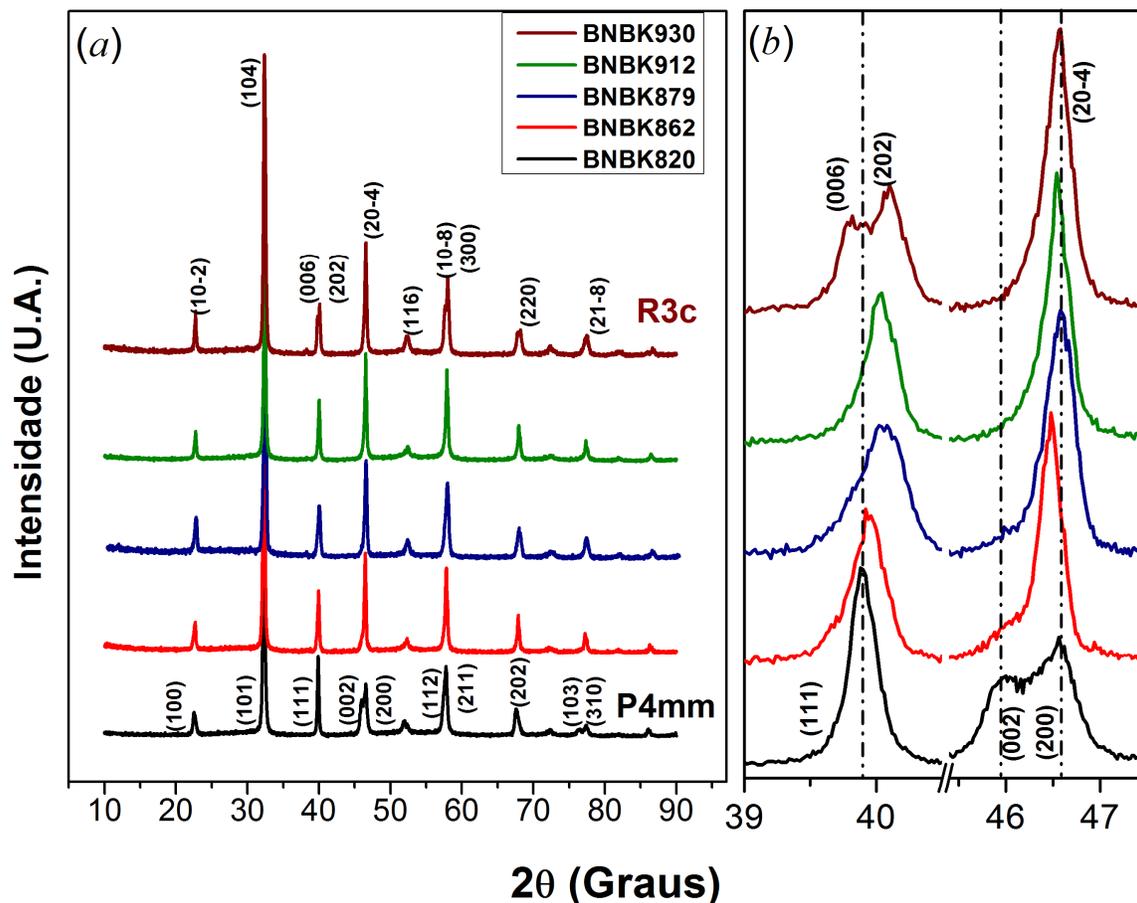


Figura 3.1. Perfis de difração dos raios-X do sistema BNBK1000x; (a) 2θ entre 10° e 90° , (b) 2θ entre 39° e 48° .

A possível mistura de fases na região de CFM e o incremento dos íons de K^+ e Ba^{2+} poderiam ser os fatores geradores das diferenças de intensidade dos picos de difração e seus deslocamentos para 2θ menores, já que os raios iônicos do K^+ ($\gamma = 0,133\text{nm}$) e Ba^{2+} ($\gamma = 0,136\text{nm}$) são maiores que Na^+ ($\gamma = 0,102\text{nm}$) e Bi^{3+} ($\gamma = 0,103\text{nm}$) gerando assim, uma

distorção na rede[2]. Um comportamento similar a este tem sido reportado para os sistemas binários $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNBT) e $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT), onde a adição destes íons promove um incremento da desordem estrutural e química[2, 64-67].

Nos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld para as composições BNBK820, BNBK912 e BNBK930 foram testadas diversas fases, seguindo o padrão proposto por Anton e colaboradores [64] para o sistema ternário BNT-BKT-KNN. Os ajustes obtidos destes refinamentos são apresentados nas Figuras 3.2, 3.3 e 3.4, e os dados cristalográficos refinados são apresentados na Tabela 3.1.

Assim, para a amostra BNBK820 seguindo o padrão proposto de Anton et. al. [64] primeiramente foram escolhidas as fases tetragonal ($P4mm$, ICSD 98057) e pseudocúbica ($Pm-3m$, ICSD 43770), sendo que os resultados obtidos não foram satisfatórios ($\chi^2 = 5,46$), além da não convergência do refinamento devido ao alto grau de liberdade desta fase. Na segunda tentativa de refinamento estrutural para a amostra BNBK820, foi considerada somente a presença da fase tetragonal ($P4mm$), obtendo-se uma rápida convergência e uma excelente estabilidade, conforme pode-se observar nos dados da Tabela 3.1 e qualitativamente na Figura 3.2.

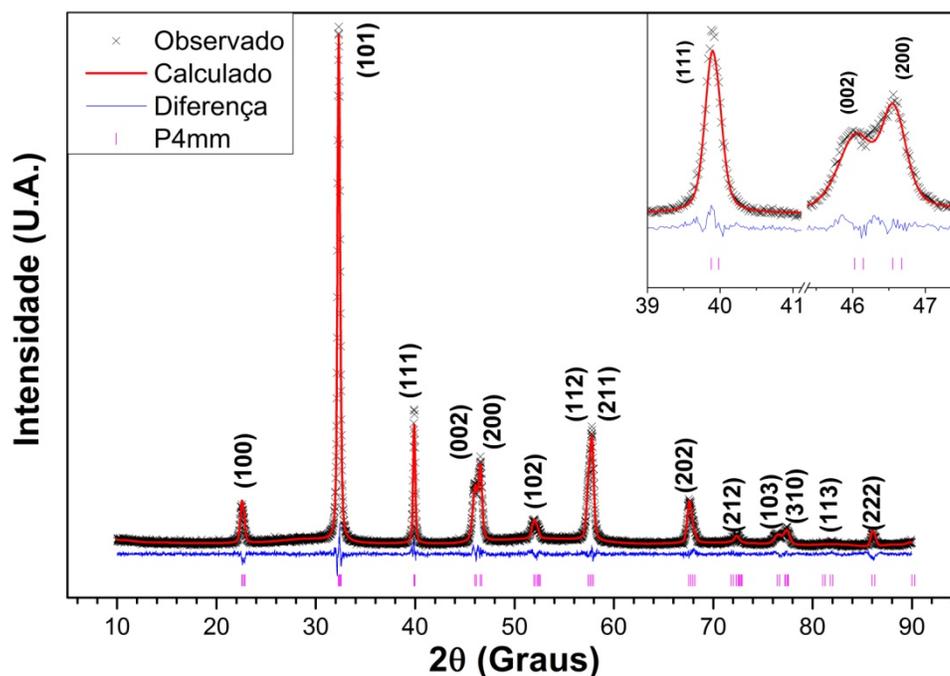


Figura 3.2. Resultados do refinamento Rietveld da amostra BNBK820, onde os traços em rosa indicam a posição das reflexões da fase $P4mm$.

Para a composição BNBK912, que está localizada no diagrama de fases na borda da região de CFM proposto por Trelcat e coautores [13] na parte romboédrica deste, foram testadas quatro combinações de fases para o refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Na primeira combinação, as fases propostas foram: *R3c* (ICSD 280983) e *P4mm* com o intuito de saber esta composição está inserida ou não na região do CFM proposto. No entanto os resultados deste refinamento mostraram uma fase predominante romboédrica (>80%), como esperado, mas ao se analisar a evolução dos picos difração de raios-X refinados pode-se notar que alguns de seus índices de Miller (*hkl*) sofreram uma mudança de posição com respeito à própria fase *R3c*, o que não é possível fisicamente de ocorrer. Logo, esta primeira combinação foi descartada. Na segunda combinação as fases escolhidas foram: *R3c* e *Pm-3m*, na qual foi atingida uma rápida convergência, mas as frações das fases ficaram em 100% para *R3c* e 0% para *Pm-3m*, apontando que neste material a fase *R3c* é a fase predominante. A terceira combinação de fases envolveu as fases *R3c* e monoclinica (*C1c1*, ICSD 181538), onde os resultados obtidos para esta combinação de fases não foram satisfatórios devido à não convergência dos dados numéricos do refinamento estrutural.

Após o fracasso das tentativas anteriores em refinar pelo método de Rietveld a composição BNBK912 foi satisfatoriamente refinada empregando-se uma única fase romboédrica (*R3c*), que resultou em uma rápida convergência e um refinamento estável como pode ser observado na Figura 3.3 e na Tabela 3.1. Deste modo, os resultados de refinamento estrutural realizado na amostra BNBK912 indicam esta composição não está localizada na região de CFM proposto por Trelcat e colaboradores [13], e que o limite deste CFM deve estar localizado nas coordenadas anteriores ao ponto (0,9126; 0,0667; 0,0207) no diagrama ternário do sistema BNBK.

Para a composição BNBK930 as fases iniciais escolhidas para o refinamento foram a romboédrica (*R3c*) e monoclinica (*C1c1*). O refinamento empregando estas duas fases não apresentou convergência, possivelmente devido ao alto grau de liberdade que a fase monoclinica possibilita. No entanto, ao ser empregado no refinamento estrutural da amostra BNBK930 uma fase romboédrica (*R3c*) única, já que esta composição fica próximo da composição BNBK1000 (BNT puro) que teoricamente é romboédrico em temperatura ambiente [38], os resultados obtidos foram satisfatórios, com uma estabilidade da fase e rápida convergência dos dados refinados, como pode ser observado na Figura 3.4 e na Tabela 3.1.

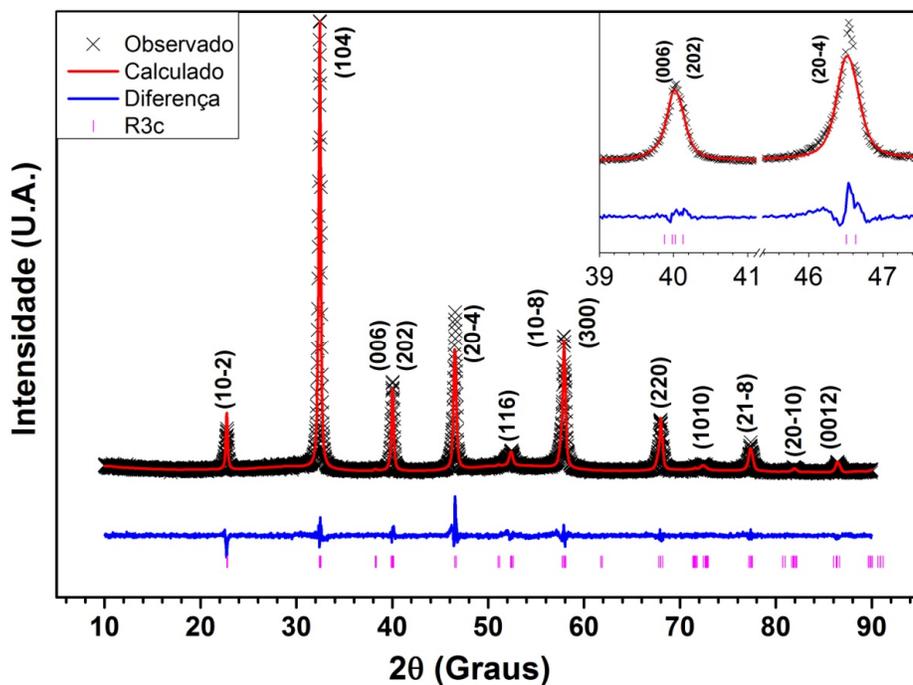


Figura 3.3. Resultados do refinamento Rietveld da amostra BNBK912, onde os traços em rosa indicam a posição das reflexões da fase R3c.

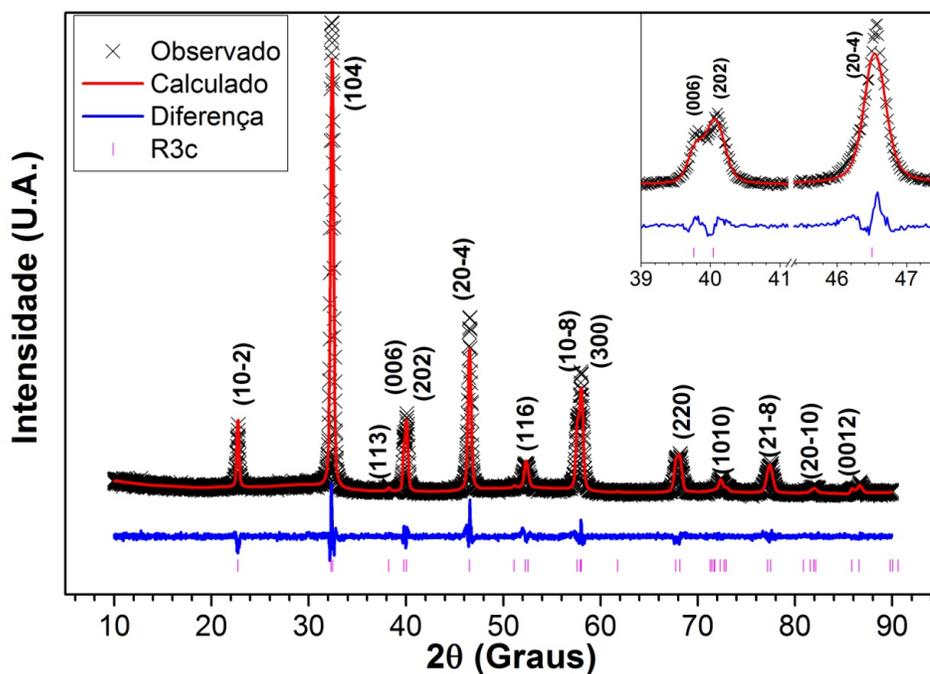


Figura 3.4. Resultados do refinamento Rietveld da amostra BNBK930, onde os traços em rosa indicam a posição das reflexões da fase R3c.

Em resumo, de acordo com os resultados obtidos por meio do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, as amostras BNBK930 e BNBK912 apresentam uma fase predominantemente *romboédrica*, enquanto a amostra BNBK820 mostrou-se ser predominantemente *tetragonal*, resultados estes que estão em concordância com os dados de DRX e sua localização no diagrama ternário do sistema BNBK (vide Figura 2.1). Para as composições BNBK862 e BNBK879, não foram obtidos dados conclusivos a partir de seus refinamentos pelo método de Rietveld, sendo um indicativo da existência de uma proximidade entre as energias das diferentes fases presentes para estas composições e seus graus de liberdade, que caracteriza a presença de um CFM.

Tabela 3.1. Parâmetros cristalográficos obtidos do refinamento estrutural pelo método Rietveld das amostras BNBK820, BNBK912 e BNBK930.

	BNBK820	BNBK912	BNBK930
Sistema Cristalino	Tetragonal	Romboédrico	Romboédrico
Grupo Espacial	P4mm	R3c	R3c
<i>a</i> (Å)	3,898645	5,510879	5,506900
<i>c</i> (Å)	3,940851	13,551847	13,594543
Volume (Å³)	59,899	356,427	357,034
Densidade (g/cm³)	5,931	5,950	5,940
α, β, γ (°)	90, 90, 90	90, 90, 120	90, 90, 120
χ^2	1,46	1,79	1,63
F²	0,0453	0,0534	0,0483

As posições atômicas de cada elemento constituinte do material, assim como sua fração de ocupação na estrutura, são apresentadas na Tabela 3.2, onde se observa que os sítios *A* da estrutura perovskita são preferencialmente ocupados pelos elementos *Bi*, *Na*, *K* e *Ba*, enquanto os sítios *B* são ocupados pelo *Ti*. Além disso, pode-se notar através da fração de ocupação que os elementos *K* e *Ba* foram incorporados na estrutura cristalina como elementos substitucionais ao elementos *Bi* e *Na*.

Tabela 3.2. Posições atômicas e fração de ocupação da estrutura cristalina obtidos por refinamento estrutural pelo método Rietveld das amostras BNBK820, BNBK912 e BNBK930.

Átomo	x	y	z	Ocupação
BNBK820 - Fase Tetragonal (P4mm)				
Bi	0,000000	0,000000	0,030572	0,476437
Na	0,000000	0,000000	0,030572	0,410000
K	0,000000	0,000000	0,030572	0,066437
Ba	0,000000	0,000000	0,030572	0,047126
Ti	0,500000	0,500000	0,500000	1,000000
O(I)	0,500000	0,500000	0,998500	1,000000
O(II)	0,500000	0,000000	0,473000	1,000000
BNBK912 - Fase Romboédrica (R3c)				
Bi	0,000000	0,000000	0,259737	0,489665
Na	0,000000	0,000000	0,259737	0,456300
K	0,000000	0,000000	0,259737	0,033365
Ba	0,000000	0,000000	0,259737	0,020670
Ti	0,000000	0,000000	0,00630	1,000000
O(I)	0,126000	0,336000	0,08300	1,000000
BNBK930 - Fase Romboédrica (R3c)				
Bi	0,000000	0,000000	0,260742	0,492151
Na	0,000000	0,000000	0,260742	0,465000
K	0,000000	0,000000	0,260742	0,027151
Ba	0,000000	0,000000	0,260742	0,015699
Ti	0,000000	0,000000	0,006300	1,000000
O(I)	0,126000	0,336000	0,083000	1,000000

3.1.2. MEDIDAS DE DENSIDADE

As medidas de densidade (ρ) foram realizadas mediante o método de Arquimedes, onde as massas das amostras já sinterizadas foram medidas imersas em um fluido (água destilada em temperatura ambiente) e no ar, sendo a densidade da amostra obtida mediante a seguinte expressão:

$$\rho = \rho_{\text{água}} \left[\frac{m}{m - m_{ap}} \right] \quad (18)$$

onde $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água em uma dada temperatura, m é a massa da amostra medida no ar e m_{ap} é a massa da amostra imersa no fluido. As densidades obtidas para as amostras em estudo estão apresentadas na Tabela 3.3, juntamente com a densidade relativa de cada composição determinada a partir da densidade teórica determinada a partir dos dados cristalográficos obtidos do refinamento pelo método Rietveld.

Tabela 3.3. Densidades das amostras sinterizadas obtidas pelo método de Arquimedes e sua correspondente densidade relativa.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Densidade relativa
BNBK930	5,862 ± 0,006	98,8
BNBK912	5,7930 ± 0,0005	97,6
BNBK879	5,7976 ± 0,0005	97,7
BNBK862	5,7815 ± 0,0005	97,4
BNBK820	5,6776 ± 0,0005	95,6

Segundo os dados apresentados na Tabela 3.3, o processamento das amostras cerâmicas do sistema BNBK1000x pelo método de reação de estado sólido mostrou-se efetivo, onde foram obtidos corpos cerâmicos densos, com densidades relativas maiores que 95%. Além disso, pode-se notar uma dependência entre a densidade e a quantidade dos íons de K^+ e Ba^{2+} , sendo que com o aumento dos teores destes íons houve uma redução na densidade das composições em estudo, em virtude do incremento da desordem química e estrutural gerada pela a incorporação destes elementos na estrutura cristalina.

3.1.3. ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As caracterizações microestruturais das composições de BNBK1000x estudadas foram realizadas mediante a obtenção de fotomicrografias por MEV nos modos SEI e BEI.

Conforme pode ser observado nas Figuras 3.5(a)-(e), do ponto de vista morfológico as diferentes composições em estudo, apresentaram grãos de formato e dimensões irregulares, mas com estrutura compacta e baixa porosidade, refletindo a boa densificação observada para os materiais processados neste trabalho.

No entanto, também pode ser observado nas Figuras 3.5(a)-(e), que o aumento dos teores dos íons de K^+ e Ba^{2+} inibiram o crescimento do tamanho de grãos, sendo este comportamento similar ao reportado para os sistemas binários à base de bismuto: BNBT [30, 68] e BNKT [50].

As fotomicrografias por MEV no modo BEI das amostras de BNBK em estudo são apresentadas nas Figuras 3.6(a)-(e). Estas imagens por MEV indicam que do ponto de vista composicional, as amostras de BNBK1000x estudadas, são compostas por um único material, não tendo sido observado a presença de fases secundárias ou espúrias, corroborando as informações obtidas dos perfis de difração dos raios-X.

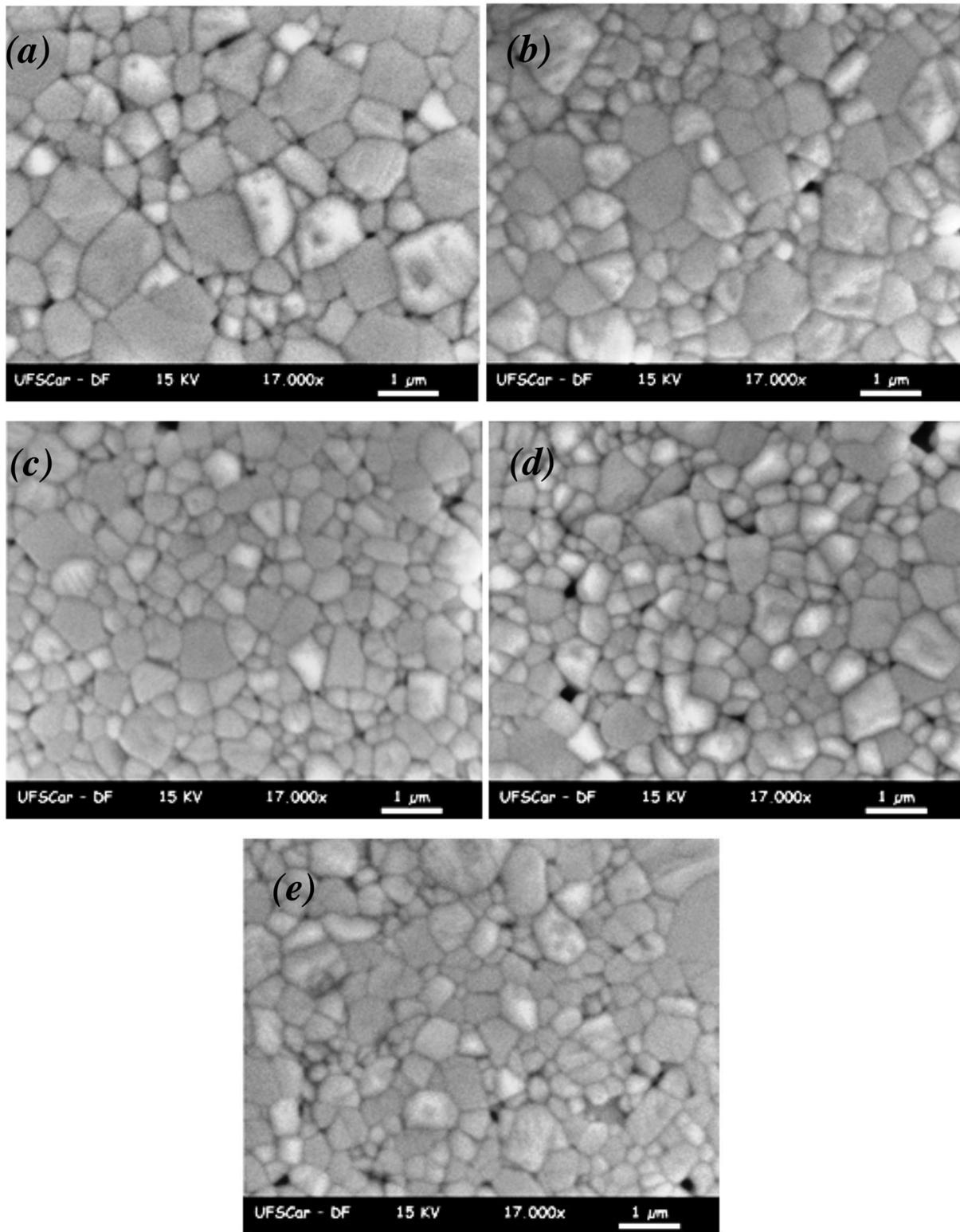


Figura 3.5. Fotomicrografias por MEV no modo SEI das amostras BNBK1000x: (a) BNBK930, (b) BNBK912, (c) BNBK879, (d) BNBK862 e (e) BNBK820.

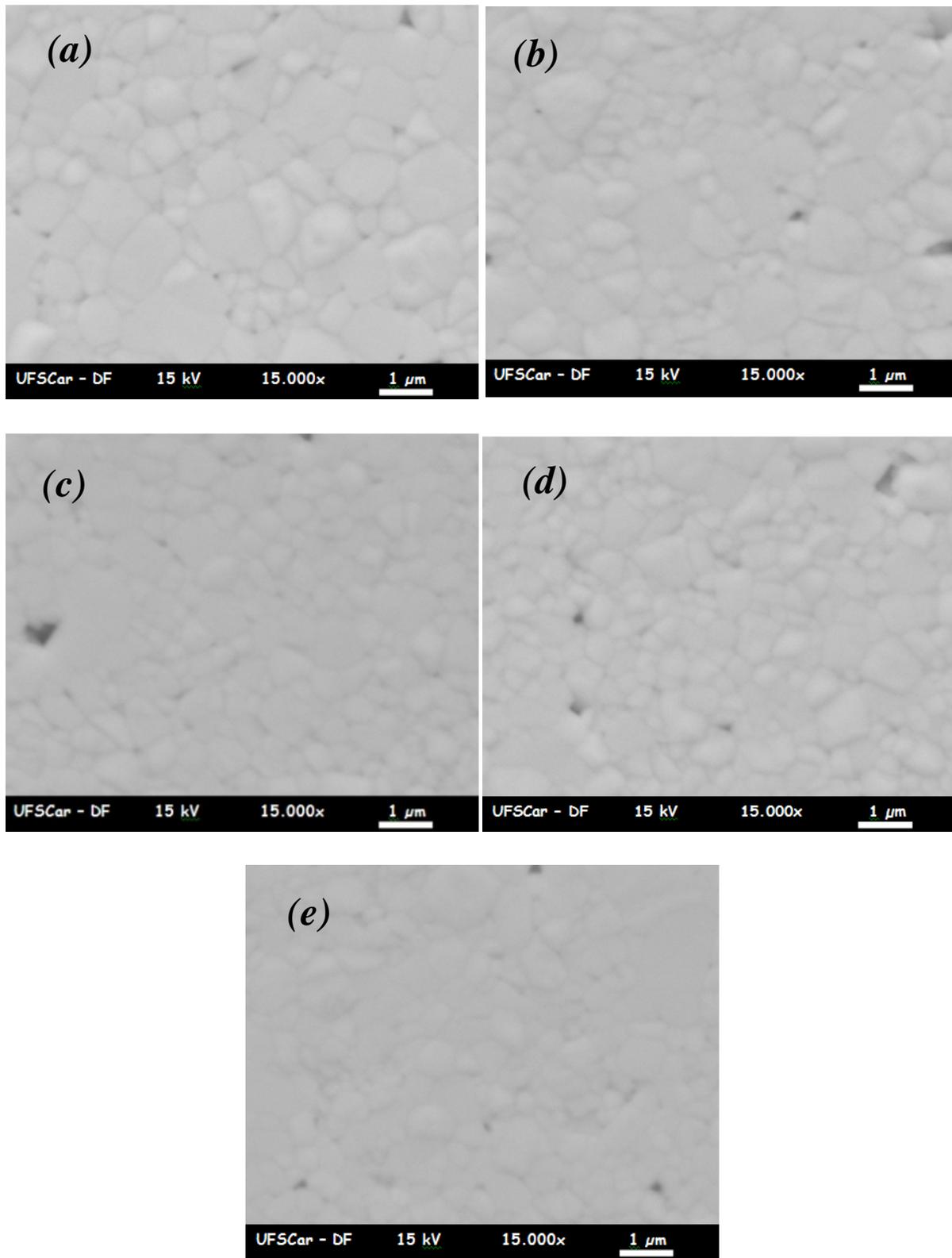


Figura 3.6. Fotomicrografias por MEV no modo BEI das amostras BNBK1000x: (a) BNBK930, (b) BNBK912, (c) BNBK879, (d) BNBK862 e (e) BNBK820.

3.1.4. ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros de deslocamento Raman para as diferentes composições em estudo do sistema BNBK1000x em temperatura ambiente são apresentadas na Figura 3.7. Nestes espectros, os modos Raman observados são amplos, denotando um elevado grau de desordem química e/ou estrutural, como a desordem nos sítios A da estrutura perovskita em virtude da substituição dos elementos *Bi*, *Na* e *Ba* por *K*. Além disso, o alargamento destes modos também pode ser resultado da superposição de diferentes modos Raman [35].

A maneira usual de interpretar os espectros Raman de cerâmicas ferroelétricas baseadas em BNT empregada na literatura [38, 64-67, 69, 70] é separar o comportamento observado em três regiões de deslocamento Raman: (i) entre 25cm^{-1} e 180cm^{-1} , (ii) entre 200cm^{-1} e 400cm^{-1} e (iii) entre 400cm^{-1} e 700cm^{-1} , procedimento este que também será adotado nas análises Raman deste trabalho.

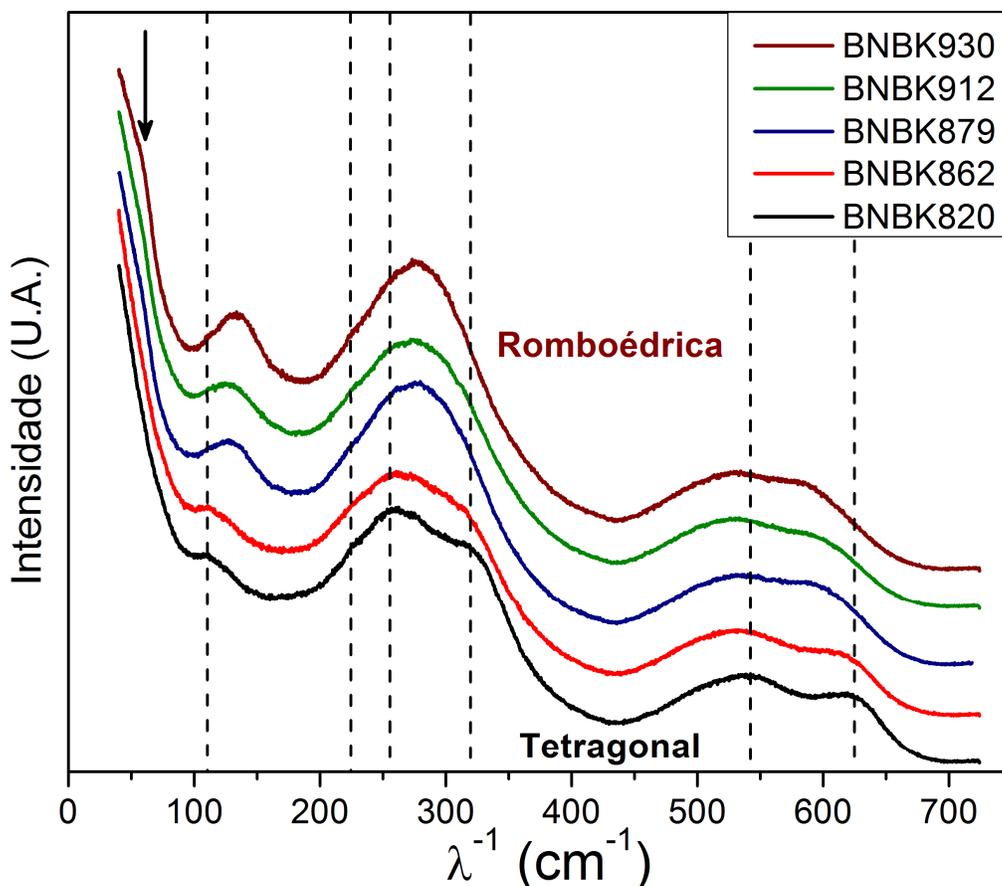


Figura 3.7. Espectros Raman em temperatura ambiente das amostras BNBK1000x.

3.1.4.1. REGIÃO ENTRE 25cm⁻¹ E 180cm⁻¹

Para as concentrações BNBK930, BNBK912 e BNBK879, observa-se na Figura 3.7 que para deslocamentos Raman da ordem de 50cm⁻¹ um modo Raman de baixa intensidade pode ser observado, sendo este modo geralmente mascarado pela dispersão Rayleigh. Este modo Raman está possivelmente associado ao modo E(TO₁), que é observado em monocristais de BNT, correspondente às vibrações antipolares do *Ti* [36]. A ocorrência deste modo para somente três composições de BNBK1000x é um indicativo de uma maior proporção da fase romboédrica nestas amostras, resultado que está em consonância com o diagrama de fase para o sistema BNBK1000x.

O próximo modo Raman observado nos espectros da Figura 3.7 está localizado entre 100cm⁻¹ até 150cm⁻¹, onde pode ser observado um deslocamento deste modo para baixas frequências com o aumento do teor dos íons de K⁺ e Ba²⁺. Este modo Raman foi associado ao modo A₁(TO₁) [71], e seu deslocamento em função da composição estudada pode ser interpretado em termos das massas e dos raios iônicos dos íons que ocupam preferencialmente nos sítios A da perovskita, uma vez que as vibrações provenientes dos sítios B não sejam afetadas pela substituição. Este comportamento é similar ao apresentado nos sistemas binários BNBT [37, 65, 70] e BNKT [38]. Assim, como as massas e os raios dos íons que ocupam preferencialmente os sítios A da estrutura possuem a seguinte relação:

$$m_{Bi} > m_{Ba} > m_K > m_{Na} \quad (19)$$

$$r_{Ba} > r_K > r_{Bi} > r_{Na} \quad (20)$$

A substituição dos íons de Bi³⁺ e Na⁺ por K⁺ e Ba²⁺ incrementa a massa e os raios nos sítios A produzindo distorções consideráveis da estrutura cristalina e mudanças das constantes de rede influenciando os espectros Raman [69]. Outra possível explicação para este modo consiste em assumir que o material é composto por nano regiões ricas em vibrações das ligações Bi-O, Na-O, K-O ou Ba-O, o que produz um modo amplo, como pode ser observado através da decomposição do espectro Raman em seus modos constituintes apresentados nas Figuras 3.8(a) para o BNBK820 e na Figura 3.8(b) para o BNBK930.

Comparando a curvas das Figuras 3.8(a) do BNBK820 com a Figura 1.7 para o BKT e as curvas da Figura 3.9(b) para o BNBK930 com a Figura 1.6 para o BNT pode ser considerado que as composições BNBK820 e o BNBK930 possuem simetrias predominantemente

tetragonal e romboédrica, respectivamente, em concordância com os dados dos perfis dos raios-X discutidos anteriormente.

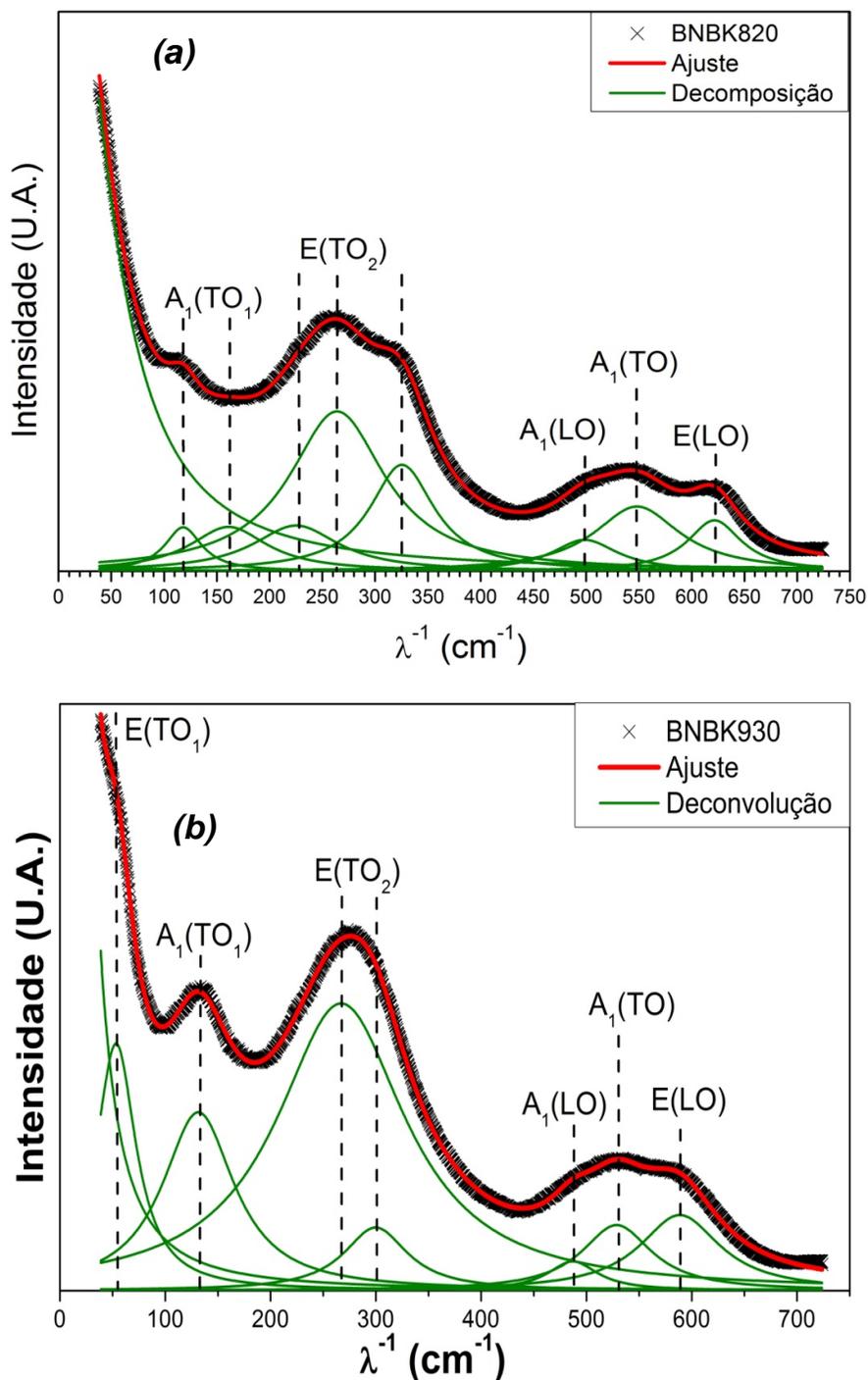


Figura 3.8. Decomposição do espectro Raman em temperatura ambiente mediante Lorentzianas para as amostras: (a)BNBK820, (b) BNBK930.

3.1.4.2. REGIÃO ENTRE 200cm⁻¹ E 400cm⁻¹

Nesta região está localizado um modo Raman que é associado o modo E(TO₂) gerado pelas vibrações das ligações *Ti-O* [38, 64], onde pode ser observada a mudança da fase romboédrica para tetragonal através da separação do modo 267cm⁻¹ em dois outros modos 265cm⁻¹ e 225cm⁻¹, além de um incremento da frequência do modo em 300cm⁻¹ para 325cm⁻¹.

Nesta região as amostras BNBK862 e BNBK879 apresentam um modo Raman amplo indicando uma possível mistura das fases romboédrica e tetragonal, que caracteriza o CFM deste sistema ternário. Porém, o espectro Raman para a amostra BNBK862 apresenta um formato similar ao do BNBK820 indicando que sua fase majoritária ainda seja predominantemente tetragonal. O comportamento inverso é observado para a amostra BNBK879 que apresenta uma tendência a ter uma fase majoritária predominantemente romboédrica.

O espectro Raman da amostra BNBK912 nesta região é similar ao observado para a amostra BNBK930, resultado este que indica que a fase majoritária do BNBK912 é predominantemente romboédrica, o que confirma a informação obtida pelo DRX e refinamento estrutural pelo método Rietveld para esta composição.

3.1.4.3. REGIÃO ENTRE 400cm⁻¹ E 600cm⁻¹

No BNT [65], esta região do espectro Raman é associada ao movimento de octaedros de oxigênio, sendo interpretada em termos das vibrações dos octaedros de *TiO₆*, através da associação de três modos Raman: A₁(LO), A₁(TO), E(LO). Segundo Kreisel e colaboradores [36] e Suchanicz *et al.* [37], estes modos Raman são muito sensíveis á mudanças estruturais geradas no BNKT pela adição de K⁺ no material e no BNBT por meio da adição do íon Ba²⁺ levando a um aumento do raio iônico médio nos sítios A da estrutura, induzindo uma mudança na fase.

Assim, considerando estes argumentos, os possíveis responsáveis por gerar um deslocamento para maiores frequências de três modos Raman: 485cm⁻¹, 528cm⁻¹ e 589cm⁻¹ da amostra romboédrica BNBK930 e de três modos Raman: 498cm⁻¹, 558cm⁻¹ e 622cm⁻¹ da amostra tetragonal BNBK820 é a adição dos íons de K⁺ e Ba²⁺ no sistema ternário BNBK1000x.

3.2. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICA E MECÂNICA DAS CERÂMICAS

BNBK1000x

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para as caracterizações ferroelétrica, dielétrica e anelástica das diferentes composições de BNBK1000x estudadas neste trabalho, com enfoque para a descrição das possíveis transições de fase estruturais e elétricas exibidas por estes materiais em função da temperatura.

3.2.1. ANÁLISES FERROELÉTRICAS

As caracterizações ferroelétricas do sistema BNBK1000x foram realizadas através da determinação das curvas de histerese observadas na dependência da polarização (P) do material em função do campo elétrico (E) externo aplicado. Para essas caracterizações foi empregado um campo elétrico variável, através de sinal triangular com frequência fixa em 100Hz. Os ciclos de histerese ferroelétrica obtidos, em temperatura ambiente, para as diferentes composições estudadas, são apresentados na Figura 3.9. Nestas curvas, pode-se observar que o campo elétrico máximo aplicado para que a saturação fosse obtida variou entre 3,8kV/mm até 6kV/mm, dependendo da composição em estudo. Assim, para todas as composições analisadas, é possível dizer que o comportamento ferroelétrico foi observado. Além disso, para a composição BNBK862 foi observado um leve estreitamento do ciclo de histerese ferroelétrica em sua parte central, comportamento este, que foi associado à tendência do material em se tornar antiferroelétrico, o que efetivamente deveria ocorrer em temperaturas maiores.

A dependência do comportamento ferroelétrico com temperatura foi investigada para as composições BNBK820, BNBK912 e BNBK930, conforme apresentado nas Figuras 3.10(a)-(c), onde pode-se observar a evidência do início do ordenamento antiferroelétrico para as amostras BNBK930 e BNBK912 em temperaturas da ordem de 75°C e 40°C, respectivamente. No entanto, as composições BNBK912 e BNBK820 apresentaram curvas de histerese para temperaturas superiores a 110°C (BNBK820) e a 130°C (BNBK912) típicas de um ferroelétrico relaxor onde, nestas composições, observou-se a mudança de um estado ferroelétrico (ou antiferroelétrico, dependendo da composição) para um estado relaxor, possivelmente frustrado, como já reportado para alguns sistemas binários à base de bismuto

[23]. Neste estado relaxor, o material apresenta uma matriz paraelétrica (não polar) com nano regiões polares imersas nesta matriz.

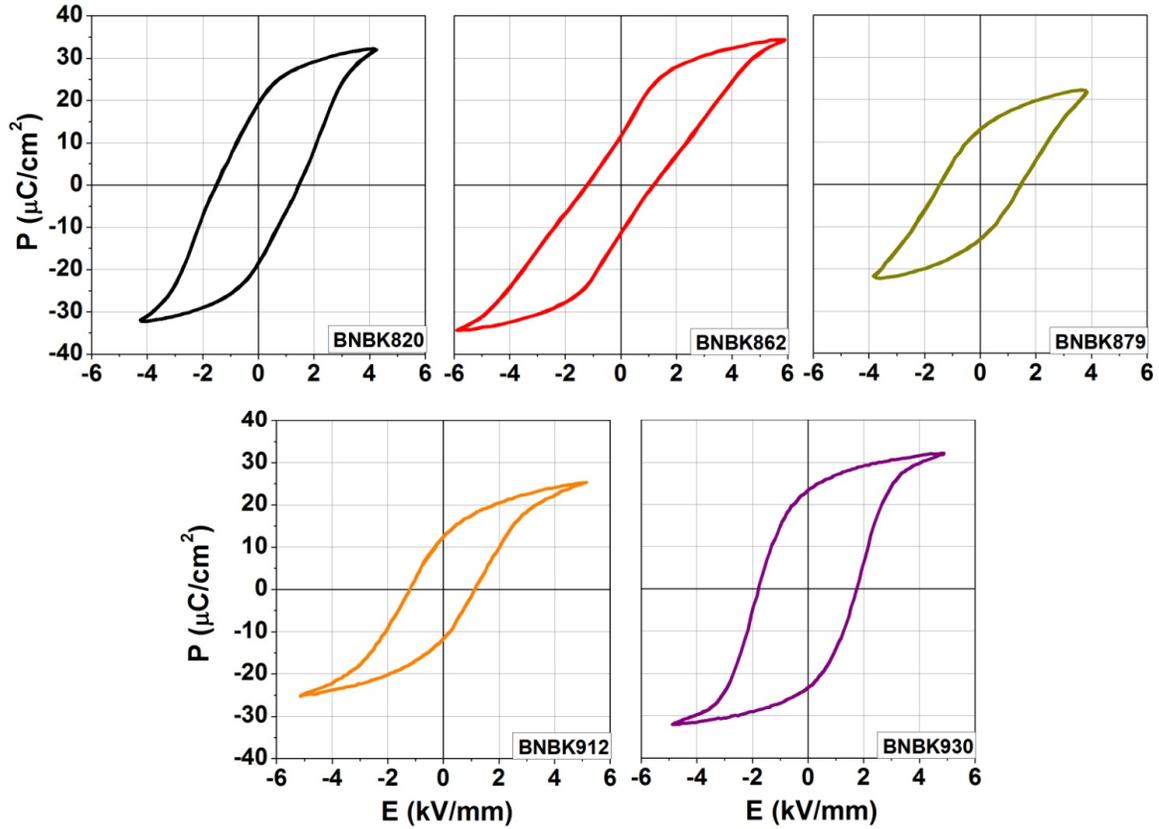


Figura 3.9. Curvas de histerese ferroelétrica (P vs E) das cerâmicas BNBK1000x em temperatura ambiente.

A dependência do campo coercitivo exibido e de sua polarização remanente com a composição das cerâmicas de BNBK1000x é apresentada na Figura 3.12, onde se observa uma forte dependência destes valores com a introdução dos íons de K^+ e Ba^{2+} . Esta adição, possivelmente, gera vacâncias de cargas adicionais de V_K' , V_{Ba}'' , V_{Na}' , V_{Bi}''' , produzindo por sua vez vacâncias de oxigênio como uma forma de compensação de cargas. Estas vacâncias de oxigênio, em sistemas cerâmicos baseados em KNN, fixam as paredes de domínios incrementando o campo coercitivo deste material [72]. Porém, quando no material apresenta um alto grau de desordem nos sítios A da estrutura, são originados dipolos elétricos de curto alcance entre as vacâncias dos sítios A e as vacâncias de oxigênio. Isso, possivelmente, induz a redução do campo coercitivo observado para as composições de BNBK1000x estudadas neste trabalho em relação ao BNT puro [73].

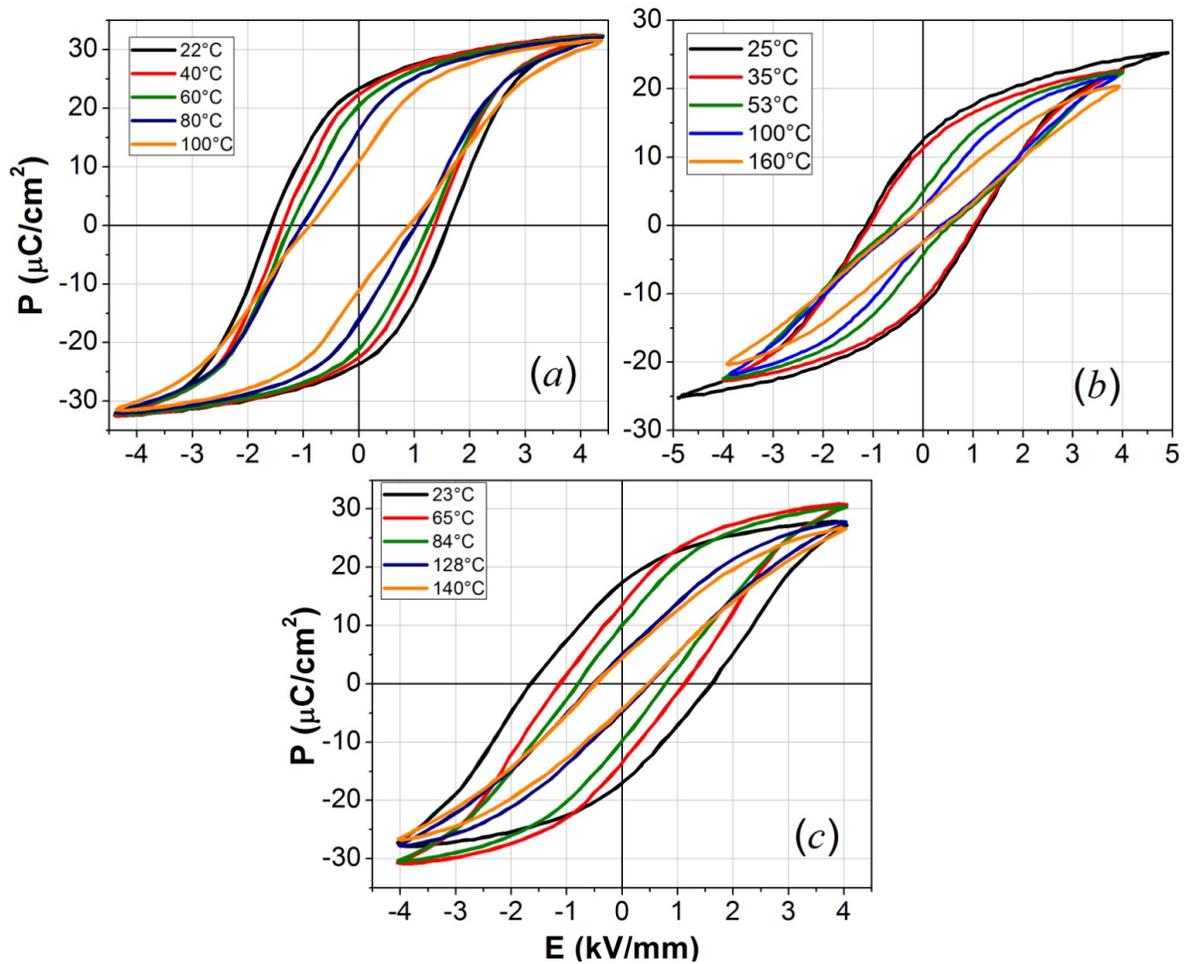


Figura 3.10. Curvas de histerese ferroelétrica em função da temperatura: (a) BNBK930, (b) BNBK912 e (c) BNBK820.

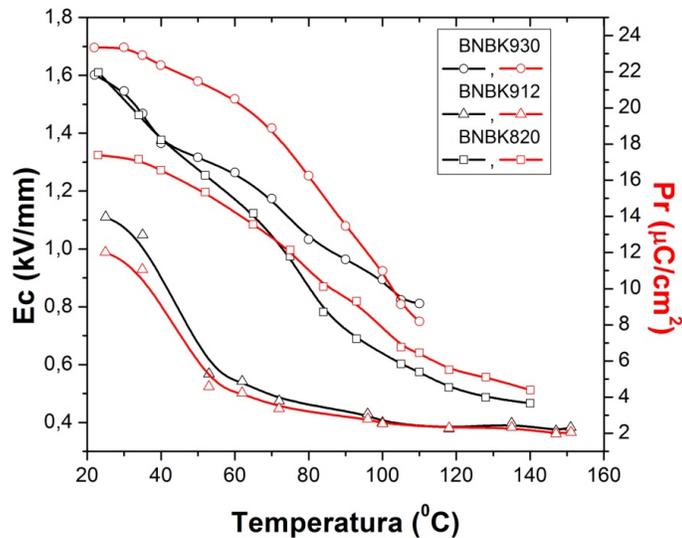


Figura 3.11. Dependência com a temperatura do campo elétrico coercitivo (E_c) e da Polarização remanente (P_r).

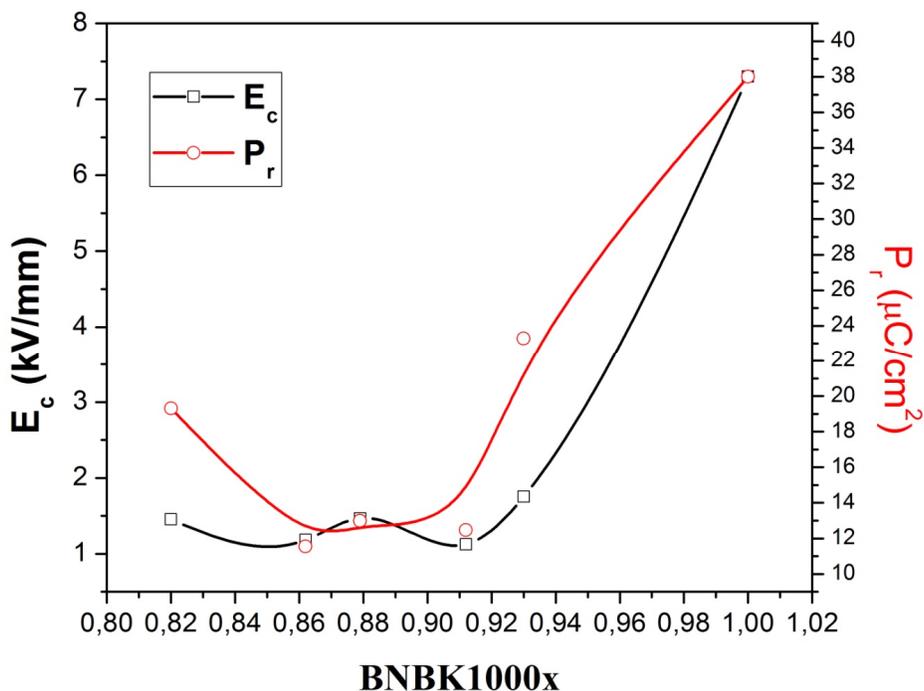


Figura 3.12. Campo elétrico coercitivo e polarização remanente em função da composição x , comparado com os valores do BNT puro[73].

3.2.2. ANÁLISES DAS RESPOSTAS DIELÉTRICA E ANELÁSTICA

O sistema ternário BNBK é um material piezoelétrico com boas propriedades dielétricas. Esta característica piezoelétrica, faz com que as respostas elétrica e mecânica (anelástica) sejam acopladas nestes materiais, o que torna estas caracterizações complementares, possibilitando a obtenção de informações sobre transições de fases elétricas e estruturais, além de outros mecanismos que são desacoplados destas propriedades. Deste modo, as caracterizações por espectroscopia de impedância elétrica e por espectroscopia mecânica, deste trabalho, serão tratadas de maneira comparativa, o que possibilitará uma melhor compreensão das anomalias observadas nestas respostas.

Na Figura 3.13 são apresentados os espectros dielétrico (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e anelástico (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, em diferentes frequências, para a amostra BNBK930. Na faixa de temperaturas deste 25°C até 180°C, não são observadas anomalias em ambas as caracterizações. No entanto, de acordo com os resultados prévios de DRX e espectroscopia

Raman à temperatura ambiente e da caracterização ferroelétrica em função da temperatura para esta composição, o BNBK930 é um ferroelétrico de simetria romboédrica à temperatura ambiente, sendo que a partir de 75°C (designado como T_0 na Figura 3.13) foi observado uma mudança no ordenamento elétrico, passando para um estado antiferroelétrico de com a mesma simetria, pois não foram observadas anomalias no espectro anelástico (que é muito sensível à transições de fase estruturais) nesta faixa de temperaturas. Este comportamento é possivelmente devido à desordem gerada nos sítios A da estrutura perovskita pela adição dos íons K^+ e Ba^{2+} juntamente com o aumento da temperatura.

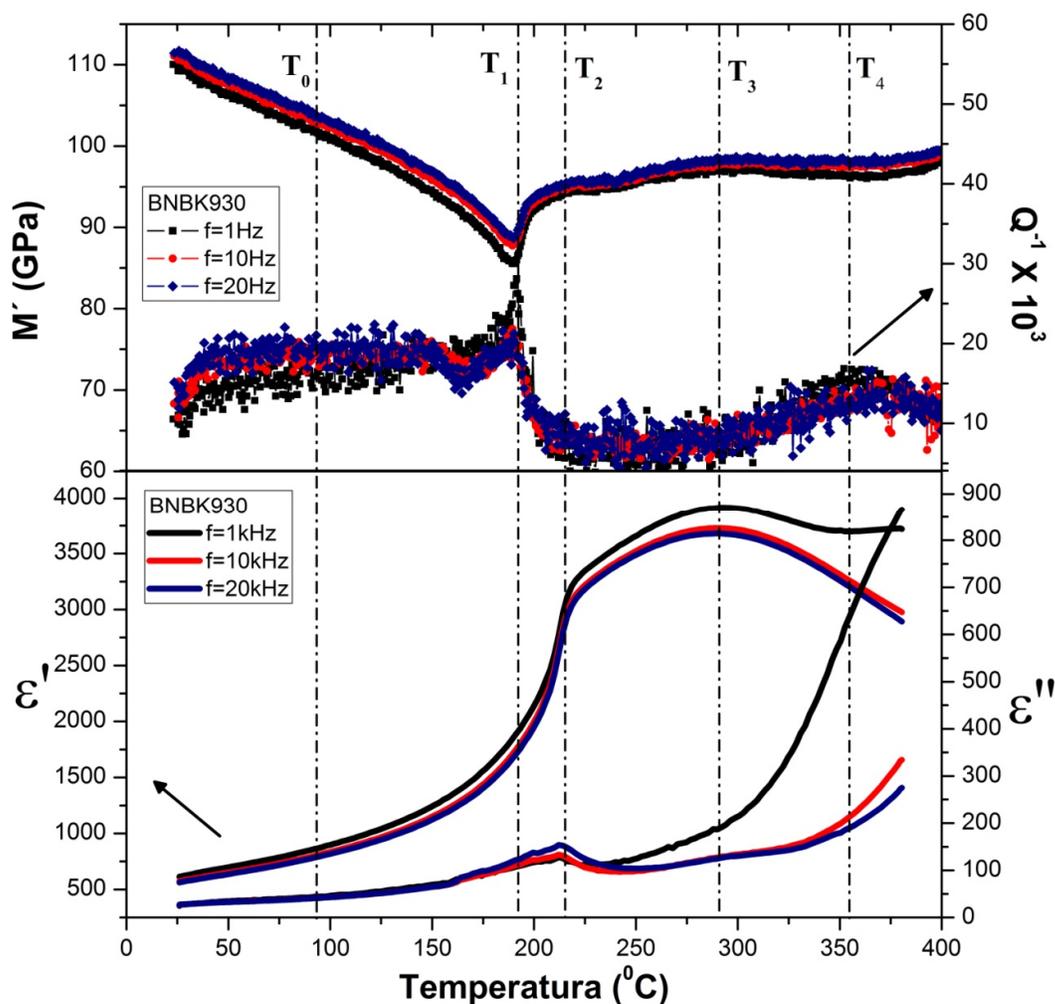


Figura 3.13. Espectros de relaxação dielétrica (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e anelástica (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, para diferentes frequências, do cerâmico BNBK930.

No entanto para a temperatura da ordem de 180°C, o espectro anelástico para o BNBK930 apresentou uma anomalia, denotada por T_1 , caracterizada por uma mudança abrupta no módulo de armazenamento e um pico assimétrico na curva de atrito interno, que não é influenciada pela frequência de vibração forçada aplicada pelo equipamento ao material, sendo característico de uma transição de fase estrutural. Na faixa de temperatura de T_1 , a parte imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica apresenta o início da separação de suas curvas para diferentes frequências. Uma terceira anomalia, denominada T_2 , foi observada para temperaturas da ordem de 210°C, correspondente a um pico na parte imaginária da permissividade e a uma mudança de inflexão na parte real (ϵ') da permissividade, seguido por uma minimização da dissipação de energia elástica (atrito interno). As temperaturas entre as anomalias T_1 e T_2 delimitam, possivelmente, uma região de comportamento ferroelétrico relaxor frustrado, onde em T_1 ocorre uma transição de fases estrutural entre as simetrias romboédrica ($R3c$) e tetragonal ($P4mm$), sendo esta última uma fase centrossimétrica. Este comportamento relaxor é caracterizado pela existência de nano regiões polares imersas em uma matriz macroscopicamente paraelétrica [23].

Para temperaturas superiores a T_2 , na composição BNBK930 o estado paraelétrico de simetria tetragonal é alcançado, se mantendo até temperaturas da ordem de 290°C, onde se observa o valor máximo para a parte real da permissividade dielétrica (T_3), sem serem observadas alterações significativas no espectro anelástico nesta temperatura. A ausência de alterações no espectro mecânico em T_3 é um indicativo que a diferença estrutural entre as fases exibidas em temperaturas abaixo e acima de T_3 é muito pequena, a ponto de não serem detectadas alterações no módulo de elasticidade complexo do material (que é proporcional ao módulo de armazenamento). Deste modo, em temperaturas superiores a T_3 , a fase tetragonal $P4bm$ deve possivelmente ocorrer, uma vez que, esta fase também é classificada como pseudocúbica, sendo descrita por Thomas e colaboradores [35] para o BNT puro (BNBK1000 na nomenclatura adotada neste trabalho), em altas temperaturas, como uma fase debilmente polar e caracterizada por apresentar um baixo grau de distorção tetragonal. Portanto, T_3 foi considerada como a temperatura de transição de fase entre as fases tetragonais paraelétricas $P4mm$ e $P4bm$. A última anomalia (T_4) destacada nos espectros de relaxação anelástica e dielétrica para o BNBK930, ocorre para temperaturas da ordem de 360°C e é caracterizada por apresentar variações tanto na resposta mecânica como na dielétrica deste material. Em sistemas binários à base de bismuto e no próprio BNT esta anomalia tem sido associada com a transição da fase entre as simetrias $P4bm$ (pseudocúbica) para uma simetria cúbica ($Pm-3m$)

[35, 50, 64]. Deste modo, T_4 corresponde, possivelmente, a esta mesma transição de fase já reportada na literatura para o BNT e alguns sistemas binários.

Utilizando como base a discussão anterior para o BNBK930, serão analisados os demais resultados obtidos para as outras composições estudadas neste trabalho.

A Figura 3.14 apresenta a comparação entre os espectros de relaxação dielétrica (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e anelástica (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, para diferentes frequências de análises, do cerâmico BNBK912. De acordo com as análises de DRX e espectroscopia Raman desta composição, em temperatura ambiente o BNBK912 possui uma estrutura cristalina com simetria predominantemente romboédrica ($R3c$) e, de acordo com os resultados obtidos para as curvas de histerese ferroelétrica com temperatura, próximo de 40°C foi observada uma mudança de ordenamento elétrico, do estado ferroelétrico para o antiferroelétrico. No entanto, na mesma região de temperatura, denotado por T_0 na Figura 3.14, não foram detectadas alterações nas respostas dielétrica e anelástica para o BNBK912, sendo este comportamento associado a uma não alteração da simetria cristalina durante a transição do estado ferroelétrico para o antiferroelétrico.

Para temperaturas da ordem de 100°C, observa-se a presença da anomalia T_1 , associada com a transição de fase de estrutura romboédrica polar ($R3c$) para a fase tetragonal ($P4mm$) centrossimétrica. Além disso, na faixa de temperatura entre as anomalias T_1 e T_2 (200°C), as curvas de permissividade dielétrica apresentam um comportamento típico da ocorrência de uma transição de fase difusa com comportamento relaxor, resultado este que está em consonância com as curvas de histerese ferroelétrica com temperatura, onde foi observado, para esta faixa de temperatura, a mudança de ordenamento antiferroelétrico para um estado característico de comportamento relaxor, através da observação de ciclos de histerese ferroelétrico do tipo “*slim-loop*”. Próximo a 200°C, as curvas dielétricas se juntam e a dissipação de energia elástica atinge um valor mínimo, indicando o final da resposta relaxora e o início de uma fase predominantemente tetragonal $P4mm$ paraelétrica. Este comportamento relaxor observado para o BNBK912 é similar aos resultados obtidos para o sistema binário BNBT [23], onde os ordenamentos antiferroelétrico de longo alcance do BNT estão competindo com os ordenamentos ferroelétricos do BT. Neste caso, além destas competições entre BNT e BT, deve ser levado em conta a contribuição do BKT, induzindo um estado denominado relaxor frustrado entre T_d e T_m , fazendo com que o comportamento relaxor seja

levado a temperaturas inferiores. Nas temperaturas de 250°C e 330°C foram detectadas a presença das anomalias T_3 e T_4 , respectivamente, que foram associadas similarmente ao caso do BNBK930, as transições de fase entre as simetrias $P4mm$ (tetragonal) e $P4bm$ (pseudocúbica) em torno de 250°C e entre as fases pseudocúbica e cúbica ($Pm-3m$) em 330°C.

Em temperaturas acima de 330°C, a resposta do módulo de armazenamento para o BNBK912 (Figura 3.14) apresentou uma alteração, que não foi seguida por mudanças no atrito interno exibido pelo material. Já as curvas dielétricas nessa faixa de temperatura apresentam uma maior dispersão com frequência. No entanto, como os resultados empregando outras técnicas complementares como DRX e Raman não estão disponíveis para auxiliar a descrição deste comportamento, a associação de qualquer mecanismo a esta anomalia torna-se impossível neste momento.

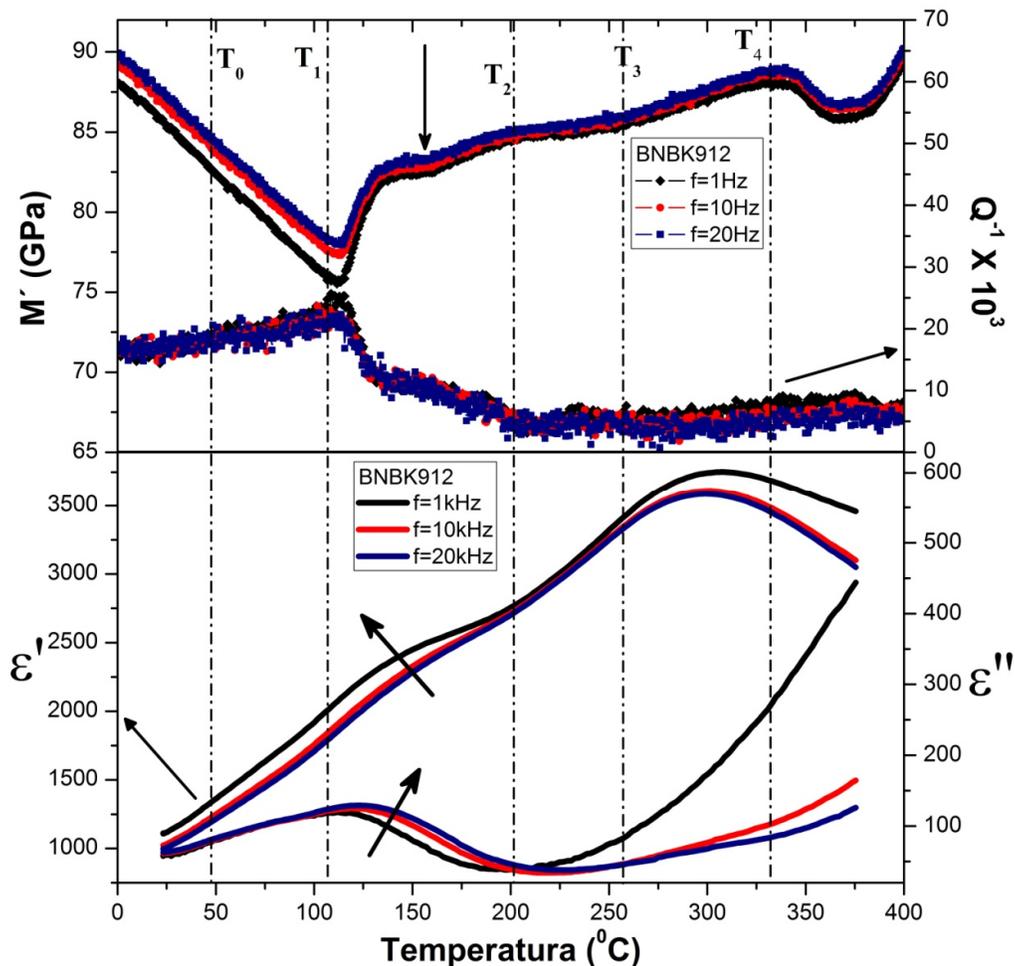


Figura 3.14. Espectros de relaxação dielétrica (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e anelástica (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, para diferentes frequências, do cerâmico BNBK912.

A Figura 3.15 apresenta o comportamento das respostas mecânica e dielétrica da cerâmica BNBK879 em função da temperatura, para diferentes frequências de análise. Segundo os estudos realizados empregando-se as técnicas de DRX e espectroscopia Raman, esta composição cerâmica está possivelmente inserida no CFM deste sistema, com uma possível coexistência das fases $P4mm$ e $R3c$ na temperatura ambiente. Já para a faixa de temperatura entre 95°C (T_1) até 120°C (T_2), os espectros de relaxação mecânica e dielétrica apresentam indícios de possível transição de fase romboédrica para tetragonal centrossimétrica $P4mm$, de início do comportamento relaxor para a região entre T_1 e T_2 , seguido possivelmente por uma nova transição de fase entre as simetrias tetragonal e pseudocúbica $P4bm$ próximo de 200°C (T_3).

Pelo fato das anomalias observadas na Figura 3. 15 serem muito próximas, a resposta dielétrica (parte imaginária) não foi capaz de separar os diversos mecanismos possivelmente existentes, apresentando um único pico de largura muito maior que aqueles previamente observados para as composições anteriormente estudadas. Assim, a caracterização mecânica possibilitou uma melhor compreensão das possíveis mudanças pelas quais o material está passando, o que desempenha um papel relevante no estudo das mudanças de fases neste material.

Ainda com respeito aos espectros dielétricos e anelásticos obtidos para o BNBK879 (Figura 3.15), perto de 200°C (T_3) a fase pseudocúbica $P4bm$ é provavelmente majoritária neste material, o que encerra a região de comportamento relaxor, levando o BNBK879 ao estado paraelétrico. Em temperaturas da ordem de 250°C onde a caracterização dielétrica apresenta o máximo de sua parte real (T_4), provavelmente, o sistema começa a se tornar cúbico, com uma possível simetria $Pm-3m$ como tem sido reportado na literatura.

Devido à indisponibilidade de resultados complementares de caracterização ferroelétrica com temperatura para a composição BNBK879, não foi possível aferir a existência de uma possível mudança de ordenamento elétrico para temperaturas acima do ambiente para esta composição. Porém, em temperatura ambiente, o BNBK879 apresentou um ciclo de histerese ferroelétrica típico de um material ferroelétrico, sem evidências de presença de fase antiferroelétrica nesta temperatura.

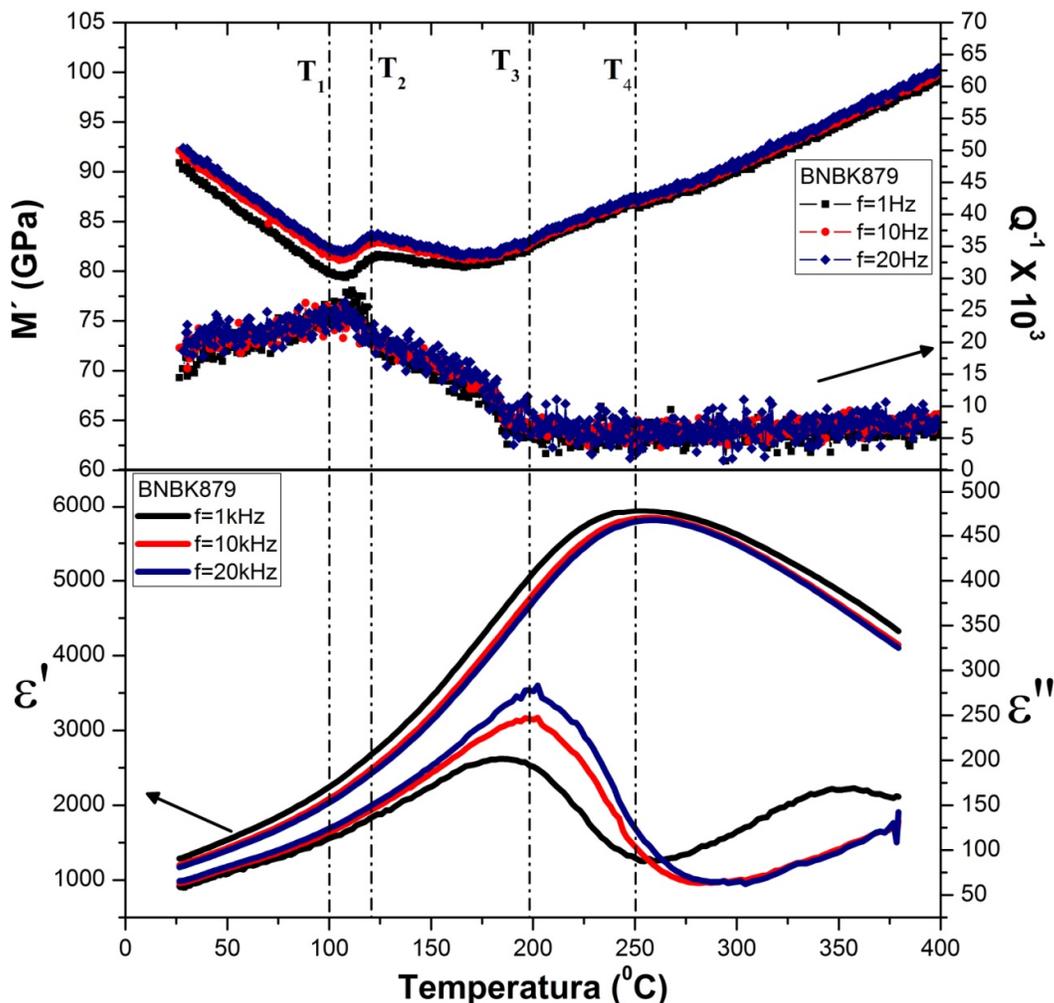


Figura 3.15. Espectros de relaxação dielétrica (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e anelástica (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, para diferentes frequências, do cerâmico BNBK879.

Na Figura 3.16 são apresentados os resultados das caracterizações dielétrica (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e mecânica (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, para diferentes frequências, para o BNBK862. Para esta amostra, de acordo com o DRX e a espectroscopia Raman realizados, propõe-se uma fase majoritariamente tetragonal com a presença da fase romboédrica na temperatura ambiente.

De acordo com as medidas ferroelétricas (em temperatura ambiente), esta composição é ferroelétrica com uma tendência antiferroelétrica na temperatura ambiente, tendência esta, que é confirmada pelos resultados dielétricos com temperatura, onde a anomalia T_0 observada

perto de 60°C foi associada à transição do estado ferroelétrico para o antiferroelétrico para o BNBK862.

Em torno de 110°C a resposta mecânica da Figura 3.16, apresenta uma anomalia, T_1 , que se mostrou independente da frequência de análise, claramente observada nas curvas de atrito interno, mas pouco pronunciada nos dados de módulo de armazenamento. A anomalia T_1 foi associada a possível transformação da fase minoritária romboédrica em tetragonal. Além de T_1 , pode-se observar um comportamento compatível com o comportamento relaxor, onde possivelmente existe a fase tetragonal centrossimétrica com nano regiões polares. Para temperaturas próximas de 200°C (T_3), similarmente observa-se uma possível transição de fase para a pseudocúbica $P4bm$ paraelétrica, seguida de uma transição para a fase cúbica paraelétrica $Pm-3m$ perto de 300°C (T_4).

Para a composição BNBK862, a resposta anelástica mostrou uma significativa diferença quando comparado com as demais composições já analisadas. Como pode ser observado, o pico na curva de atrito interno observado para temperaturas da ordem de 110°C não é acompanhado por um mínimo no módulo de armazenamento nesta mesma temperatura, sendo este, por sua vez, deslocado para maiores temperaturas. Além disso, o mínimo observado nas curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura é muito mais suave que aqueles apresentados para as demais composições já apresentadas. Uma possível explicação para este fenômeno pode estar relacionado com o fato de esta composição estar localizada no CFM deste sistema, em que suas diferentes fases apresentam energias ligeiramente diferentes, favorecendo diversas mudanças de simetria e/ou estado em um amplo intervalo de temperatura. Este comportamento, de defasagem entre o pico de atrito interno e o mínimo do módulo de elasticidade na resposta anelástica de cerâmicas ferroelétricas tem sido reportado para sistemas baseados em PZT dopado com lantânio, que induz o comportamento relaxor neste material[24, 74, 75].

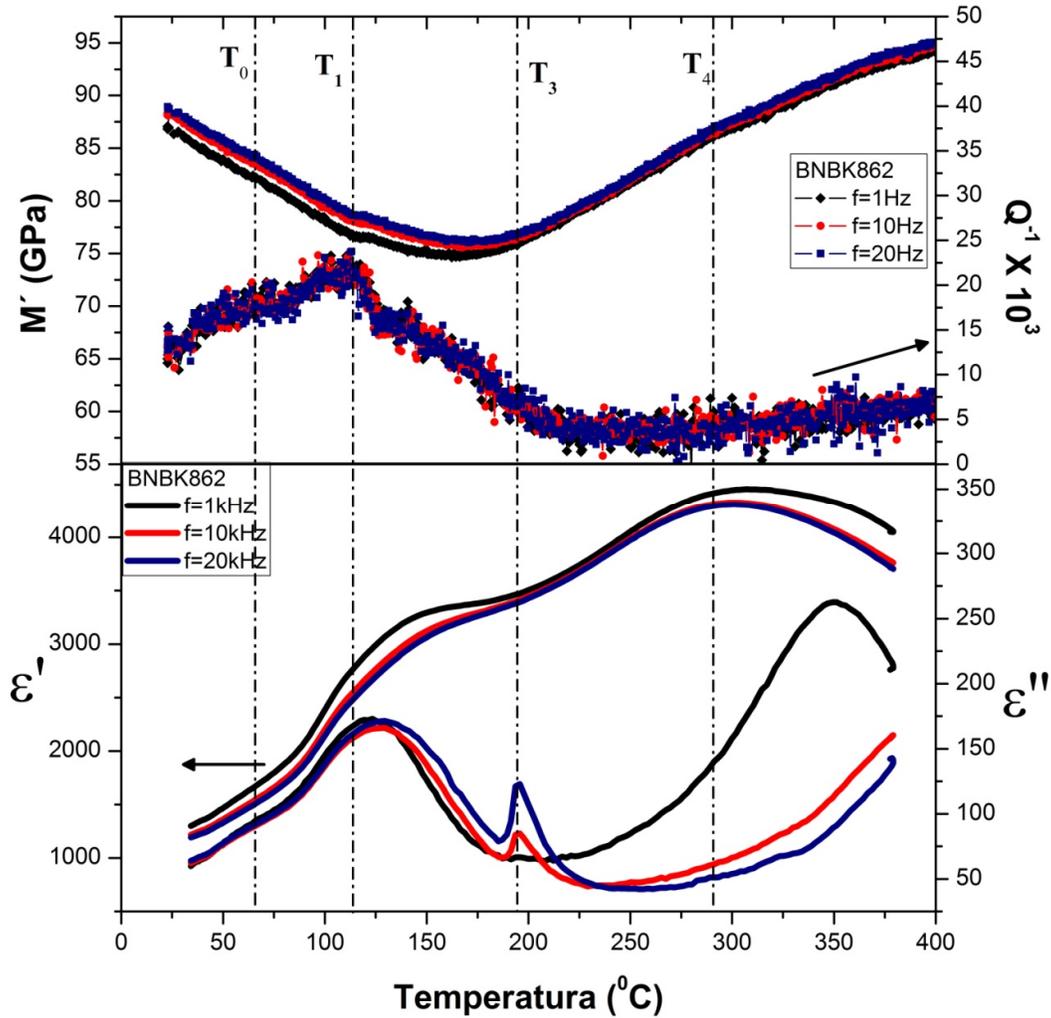


Figura 3.16. Espectros de relaxação dielétrica (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e anelástica (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, para diferentes frequências, do cerâmico BNBK862.

Finalmente, a Figura 3.17 apresenta o comportamento das respostas mecânica e dielétrica da cerâmica BNBK820 em função da temperatura, para diferentes frequências de análise. Com base nos resultados de espectroscopia Raman e de DRX para a temperatura ambiente, este material apresenta uma fase predominantemente tetragonal ($P4mm$) com caráter polar como é apresentado na Figura 3.10(c). Para temperaturas da ordem de 120°C este caráter polar começa a diminuir, dando início ao estado relaxor. Na faixa de 130°C (T_1) a 180°C (T_3) as curvas dielétricas apresentam uma dispersão características do comportamento relaxor deste material. Para temperaturas da ordem de 160°C (T_2) ocorre uma transição de fase estrutural, bem pronunciada na resposta anelástica para o BNBK820, envolvendo

possivelmente as simetrias $P4mm$ (centrossimétrica) e $P4bm$. A fase pseudocúbica para o BNBK820 deve ser afetada, diferentemente do observado para outras composições, devido possivelmente pela desordem composicional e estrutural originadas pela maior quantidade de íons de K^+ e Ba^{2+} , fazendo com que esta transição não seja tão abrupta e o comportamento relaxor tenha uma faixa de temperatura de ocorrência ampliada. Em temperaturas superiores à 180°C ainda devem estar ocorrendo rearranjos da rede cristalina, sendo que para temperaturas da ordem de 250°C o material atinja o estado completamente paraelétrico. Por último, para temperaturas superiores a 290°C (T_4) uma transição de fase para a simetria cúbica ($Pm-3m$) deve possivelmente ocorrer.

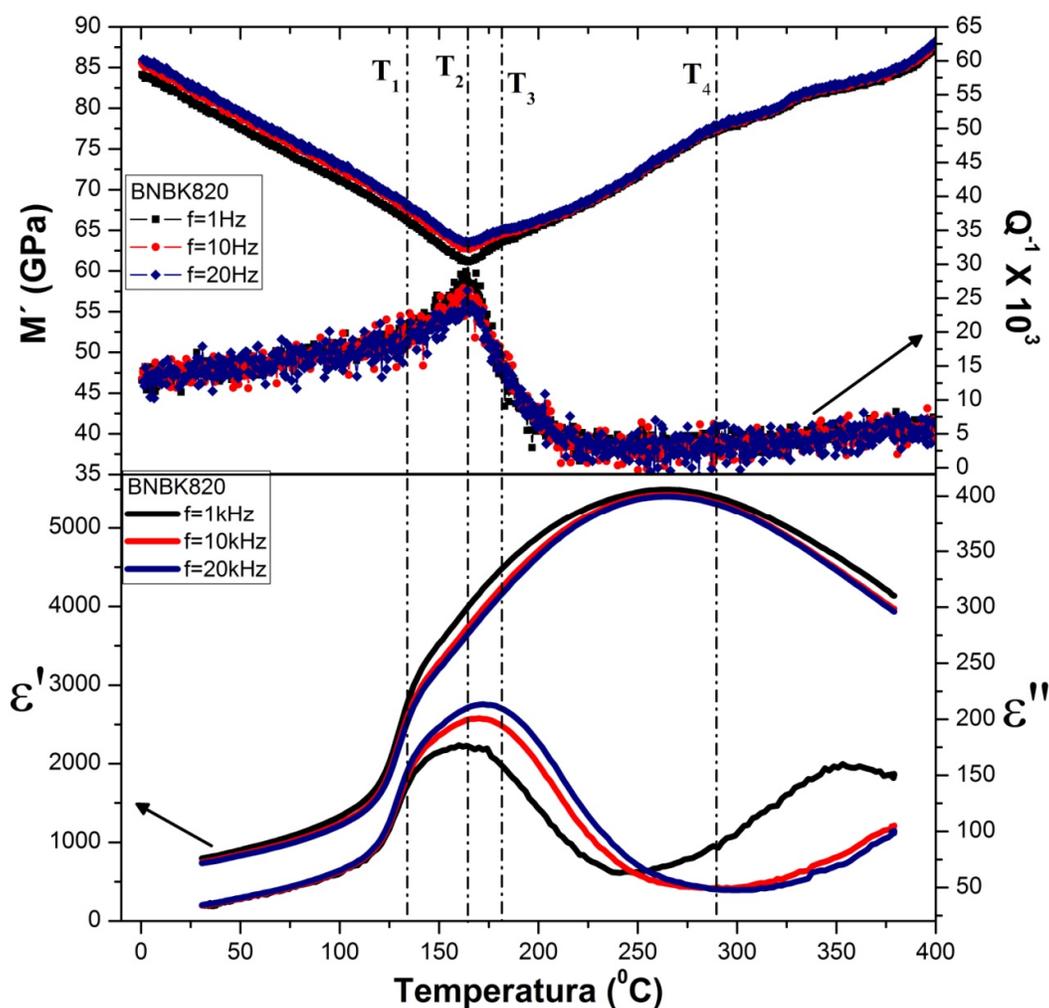


Figura 3.17. Espectros de relaxação dielétrica (partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade dielétrica) e anelástica (atrito interno Q^{-1} e módulo de armazenamento M') em função da temperatura, para diferentes frequências, do cerâmico BNBK820.

Com base nos resultados obtidos através das diversas técnicas de caracterização empregadas neste trabalho, e de suas discussões, com destaque para as caracterizações anelásticas, dielétricas, ferroelétricas, Raman e DRX foi possível construir um pseudo-diagrama de fases para as composições deste trabalho para o sistema BNBK1000x, apresentado na Figura 3.18, onde foram adicionadas as informações disponíveis na literatura para o BNT. Neste pseudo-diagrama de fases é possível observar o incremento do comportamento relaxor gerado pela desordem nos sítios A quando se introduz íons de K^+ e Ba^{2+} no material. Outro resultado interessante obtido desta compilação é que a adição dos íons K^+ e Ba^{2+} começam a suprimir a ordem antiferroelétrica no material. Também é possível observar uma forte redução da temperatura de transição de fase das pseudocúbica ($P4bm$) para a cúbica ($Pm-3m$) quando comparada com os dados de BNT.

A Figura 3.18 apresenta a compilação dos resultados obtidos para o sistema ternário BNBK1000x sob a forma de um pseudo-diagrama de fases, onde são mostrados os diferentes estados e suas simetrias: F_T = ferroelétrico tetragonal; F_R = ferroelétrico romboédrico; AFE_R = antiferroelétrico romboédrico; PE_T = paraelétrica tetragonal; PE_{PC} = paraelétrico pseudocúbico e PE_C = paraelétrico cúbico.

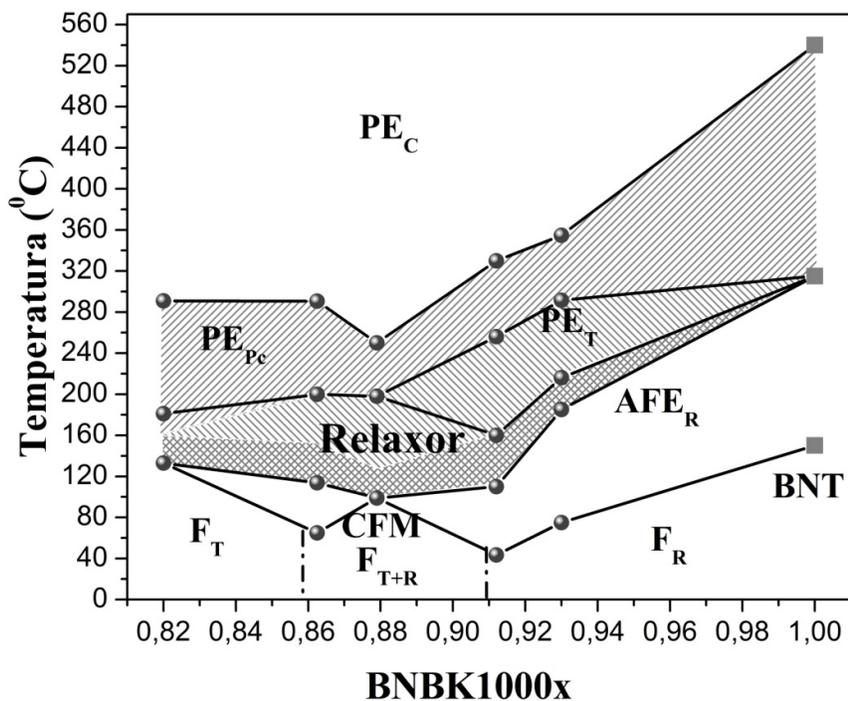


Figura 3.18. Pseudo-diagrama de fases proposto para o sistema BNBK1000x.

CONCLUSÕES

Através do método de obtenção por reação de estado sólido, foi estabelecida uma rota de processamento adequada para cerâmicas livres de chumbo de $x\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - (0,7186 - 0,7143x)\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3 - (0,2814 - 0,2857x)\text{BaTiO}_3$ com $x = 0,8200; 0,8625; 0,8792, 0,9126$ e $0,9300$, tendo sido obtido corpos cerâmicos com elevada densificação, sendo maior que 95%, nas amostras produzidas.

As caracterizações estruturais, por meio de difração de raios-X, das amostras após sua sinterização indicaram a formação da estrutura cristalina do tipo perovskita complexa para todas as composições analisadas, sem a presença de fases espúrias.

Através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld dos resultados de DRX para as amostras BNBK820, BNBK912 e BNBK930 sinterizadas, foi possível identificar que para as composições BNBK930 e BNBK912 a simetria cristalina predominante em temperatura ambiente é romboédrica ($R3c$), enquanto que a composição BNBK820 apresenta a simetria cristalina tetragonal ($P4mm$). Além disso, a partir das análises dos refinamentos estruturais para estas três composições foi possível observar que os sítios A da estrutura perovskita são preferencialmente ocupados pelos elementos *Bi*, *Na*, *K* e *Ba*, enquanto que os sítios B são ocupados pelo *Ti*, e que os elementos *K* e *Ba* foram incorporados na estrutura cristalina como elementos substitucionais aos elementos *Bi* e *Na*.

Para as composições BNBK879 e BNBK826, que se encontram supostamente inseridas nas regiões de CFM propostas pela literatura, as análises dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld dos resultados de DRX, em temperatura ambiente, não foram conclusivas, devido possivelmente ao maior grau de liberdade gerado, possivelmente, pela presença de mistura de fases, levando a uma não convergência dos resultados numéricos do método de Rietveld. No entanto, do ponto de vista qualitativo, os perfis de difração de raios-X para as composições BNBK879 de BNBK826 apresentaram um comportamento compatível com a presença de misturas de fases, possivelmente envolvendo as simetrias romboédrica e tetragonal, não sendo descartada a presença de outras simetrias cristalinas, como pseudocúbica e monoclínica.

As análises mediante microscopia eletrônica de varredura para as diferentes composições estudadas revelaram uma morfologia granular com tamanhos e formatos irregulares, mas com estrutura compacta e baixa porosidade, refletindo a boa densificação observada para os materiais processados neste trabalho. Além disso, também foi observado que o aumento dos teores dos íons de K^+ e Ba^{2+} inibiram o crescimento dos grãos.

A caracterização por espectroscopia Raman em temperatura ambiente, para as composições em estudo do sistema BNBK1000x, apresentaram modos Raman amplos, denotando um elevado grau de desordem química e/ou estrutural, como reflexo da substituição dos elementos *Bi*, *Na* e *Ba* por *K*. Além disso, a partir da comparação dos espectros Raman obtidos para as cerâmicas de BNBK1000x com os resultados disponíveis na literatura para o BNT, BKT e BT, pode-se concluir que a composição BNBK820 possui simetria cristalina predominantemente *tetragonal*, e que as composições BNBK912 e BNBK930 possuem simetrias cristalinas predominantemente *romboédrica*, enquanto que os espectros Raman para BNBK879 e BNBK862 indicam uma possível mistura das fases romboédrica e tetragonal, evidenciando a presença do CFM para estas composições. Porém, o espectro Raman da amostra BNBK862 apresentou uma forma similar ao obtido para a amostra BNBK820, indicando que sua fase cristalina majoritária ainda seja predominantemente tetragonal, sendo o comportamento inverso observado para a amostra BNBK879 indicando uma fase cristalina majoritária romboédrica.

As análises do comportamento exibido pela polarização dielétrica em função do campo elétrico aplicado, em temperatura ambiente, evidenciaram que todas as amostras estudadas são ferroelétricas, apresentando um ciclo de histerese ferroelétrica típico deste estado. Para a composição BNBK862 foi observado um leve estreitamento da região central de sua histerese ferroelétrica, que foi associado com a tendência do material tornar-se antiferroelétrico. A dependência do comportamento ferroelétrico com a temperatura foi investigada para as composições BNBK820, BNBK912 e BNBK930, apresentou a evidência do início do ordenamento antiferroelétrico para as amostras BNBK930 e BNBK912 em temperaturas da ordem de 75°C e 40°C, respectivamente. Adicionalmente, as composições BNBK820 e BNBK912 apresentaram curvas de histerese, para temperaturas superiores à 110°C e à 130°C, respectivamente, que são do tipo “*slim-loop*”, caracterizando um estado ferroelétrico relaxor, possivelmente frustrado, como já reportado para alguns sistemas binários à base de bismuto.

Por meio da análise comparativa dos resultados obtidos pelas técnicas de espectroscopia de impedância elétrica e espectroscopia mecânica, em função da temperatura, em diferentes frequências, foram estudadas as propriedades dielétricas e mecânicas (anelásticas) do sistema ternário BNBK1000x. Através das respostas dielétrica e anelástica foi possível associar as diferentes anomalias apresentadas em suas curvas com *possíveis* transições de fase estruturais: $R3c \rightarrow P4mm$, $P4mm \rightarrow P4bm$ e $P4bm \rightarrow Pm-3m$; e de ordenamento elétrico: *ferroelétrico* \rightarrow *antiferroelétrico*, *antiferroelétrico* \rightarrow *relaxor* e *relaxor* \rightarrow *paraelétrico*. Os resultados obtidos a partir da análise dos espectros anelásticos e dielétricos, associados com os demais resultados obtidos pelas técnicas de caracterização estrutural e ferroelétrica, foram empregados na construção de um pseudo-diagrama de fase para as composições em estudo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a finalidade de dar continuidade a este trabalho, propõe-se a realização dos seguintes estudos complementares:

- Os estudos por espectroscopia Raman e de difração de raios-X com temperatura, para um melhor entendimento das diversas transições de fase reportadas neste trabalho.
- Realização de caracterização ferroelétrica para um intervalo maior de temperaturas, através do desenvolvimento de uma técnica que possibilite medidas desta natureza para temperaturas superiores a 150°C.
- Estudos da dependência das propriedades piezoelétricas e eletromecânicas com a composição e temperatura para o sistema BNBK1000 x , visando a aplicação tecnológica destes materiais ecologicamente corretos.
- Ampliação para outros intervalos de frequência (kHz, MHz e GHz) e temperatura (baixas temperaturas) das respostas anelástica e dielétrica para cerâmicas de BNBK1000 x , para um melhor entendimento destas propriedades.
- Realização de estudos da influência de outros elementos dopantes, como terras raras, no BNBK1000 x , buscando aprimorar suas propriedades elétricas, piezoelétricas e eletromecânicas, além da dependência das temperaturas de transições de fase com a adição de dopantes.

REFERÊNCIAS

- [1] KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics**. 2.ed. Wiley, 1976, 1056 p., ISBN 978 0471478607. Disponível em: < <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471478601.html> >.
- [2] ACHARYA, S.K. et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ -thin films near the morphotropic phase boundary. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, n. 0, p. 549-554, 15 february 2014. ISSN 0925-8388. Doi: 10.1016/j.jallcom.2013.10.028.
- [3] SUASTE GÓMEZ, E. **Piezoelectric Ceramics**. India: Sciyo, 2010, 302 p., ISBN 978-953-307-122-0. Doi: 10.5772/45784. Disponível em: < <http://www.intechopen.com/books/piezoelectric-ceramics> >.
- [4] JAITA, P.; WATCHARAPASORN, A.; JIANSIRISOMBOON, S. Effects BNT compound incorporated on structure and electrical properties of PZT ceramic. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 3, Supplement, p. S77-S81, 05 May 2011. ISSN 1567-1739. Doi: 10.1016/j.cap.2011.03.012.
- [5] RÖDEL, J. et al. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, p. 1153-1177, June 2009. ISSN 1551-2916. Doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x.
- [6] ZHANG, S.; XIA, R.; SHROUT, T. Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT? **Journal of Electroceramics**, v. 19, n. 4, p. 251-257, 16 March 2007. ISSN 1385-3449. Doi: 10.1007/s10832-007-9056-z.
- [7] MUSHAK, P. **Lead and Public Health: Science, Risk and Regulation**. 1.ed. Elsevier, 2011, vol. 10, 990 p., ISBN 9780444515544. Doi:10.1016/B978-0-444-51554-4.00032-8. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/bookseries/18751121> >.

- [8] PARAJULI, R.P. et al. Home environment and prenatal exposure to lead, arsenic and zinc on the neurodevelopment of six-month-old infants living in Chitwan Valley, Nepal. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 41, n. 0, p. 89-95, January 2014. ISSN 0892-0362. Doi: 10.1016/j.ntt.2013.12.006.
- [9] STEENLAND, K.; BOFFETTA, P. Lead and cancer in humans: Where are we now? **American Journal of Industrial Medicine**, v. 38, n. 3, p. 295-299, 2000. ISSN 1097-0274. Doi: 10.1002/1097-0274(200009)38:3<295::AID-AJIM8>3.0.CO;2-L.
- [10] Brussels. **DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment**, (RoHS). Official Journal of the European Union, L 37, p. 19-23. 27 January 2003.
- [11] Brussels. **DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment** (WEEE). Official Journal of the European Union, L 37, p. 27 January 2003.
- [12] Brussels. **DIRECTIVE 2000/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 September 2000 on end-of life vehicles**, (ELV). Official Journal of the European Communities, L 269, p. 34-42. 2000.
- [13] TRELCAT, J.-F. et al. Morphotropic phase boundary in the BNT–BT–BKT system. **Ceramics International**, v. 38, n. 4, p. 2823-2827, May 2012. ISSN 0272-8842. Doi: 10.1016/j.ceramint.2011.11.053.
- [14] HERABUT, A.; SAFARI, A. Processing and Electromechanical Properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(1-1.5x)\text{La}_x\text{TiO}_3$ Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 11, p. 2954-2958, November 1997. ISSN 1551-2916. Doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03219.x.

- [15] TAKENAKA, T.; NAGATA, H. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, p. 2693-2700, 11 April 2005. ISSN 0955-2219. Doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125.
- [16] WANG, X.Y. et al. Ferroelectric properties of lithia-doped $(\text{Bi}_{0.95}\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{Ba}_{0.05}\text{TiO}_3$ ceramics. **Materials Letters**, v. 61, n. 18, p. 3847-3850, July 2007. ISSN 0167-577X. Doi: 10.1016/j.matlet.2006.12.045.
- [17] DAI, Y.-J. et al. Piezoelectric and Ferroelectric Properties of Li-Doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 Lead-Free Piezoelectric Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 4, p. 1108-1113, April 2010. ISSN 1551-2916. Doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03535.x.
- [18] XIAO, D.Q. et al. Studies on new systems of BNT-based lead-free piezoelectric ceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 21, n. 1-4, p. 34-38, 23 March 2008. ISSN 1385-3449. Doi: 10.1007/s10832-007-9087-5.
- [19] XINYOU, H. et al. Influence of Composition on Properties of BNT-BT Lead-Free Piezoceramics. **Journal of Rare Earths**, v. 24, n. 1, Supplement 1, p. 321-324, December 2006. ISSN 1002-0721. Doi: 10.1016/S1002-0721(07)60391-3.
- [20] YANG, Z. et al. Structure and electrical properties of Nd_2O_3 -doped $0.82\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $0.18\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. **Ceramics International**, v. 35, n. 4, p. 1423-1427, May 2009. ISSN 0272-8842. Doi: 10.1016/j.ceramint.2008.07.014.
- [21] CHOY, S.H. et al. Electromechanical and ferroelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics for accelerometer application. **Applied Physics A**, v. 89, n. 3, p. 775-781, 3 July 2007. ISSN 0947-8396. Doi: 10.1007/s00339-007-4170-y.
- [22] PANDA, P.K. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 19, p. 5049-5062, 7 July 2009. ISSN 0022-2461. Doi: 10.1007/s10853-009-3643-0.

- [23] SHVARTSMAN, V.V.; LUPASCU, D.C. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 1, p. 1-26, 2012. ISSN 1551-2916. Doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04952.x.
- [24] SILVA JUNIOR, P.S. **Estudo das Transições de Fase em Cerâmicas Ferroelétricas de PZT e PZLT Através de Espetroscopia Mecânica**. 2008. p. 133. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, 2009.
- [25] CASTELLANO, C. et al. Anelastic spectroscopy as a selective probe to reveal and characterize spurious phases in solid compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 12, p. 7206-7209, 15 December 2002. ISSN 0021-8979. Doi: 10.1063/1.1522487.
- [26] WU, C.; WANG, X.; YAO, X. Comparative study on the phase transitions in PZT-based ceramics by mechanical and dielectric analyses. **Ceramics International**, v. 38, Supplement 1, n. 0, p. S13-S16, January 2012. ISSN 0272-8842. Doi: 10.1016/j.ceramint.2011.04.038.
- [27] RAMADASS, N. ABO₃-type oxides—Their structure and properties—A bird's eye view. **Materials Science and Engineering**, v. 36, n. 2, p. 231-239, December 1978. ISSN 0025-5416. Doi: 10.1016/0025-5416(78)90076-9.
- [28] JAFFE, B.; COOK, W.R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. 1.ed. New York: Academic Press inc, 1971, vol. 3, 317 p., ISBN 0-12-379550-8. Disponível em: < <http://store.elsevier.com/product.jsp?isbn=9780323155687&pagename=search> >.
- [29] XU, Y. **Ferroelectric Materials and their applications**. New York: North-Holland, 1991, 391 p., ISBN 978 0444883541. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444883544> >.
- [30] FU, P. et al. Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of Sm₂O₃-doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2-3, p. 1065-1070, 1 December 2010. ISSN 0254-0584. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.08.033.

- [31] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 3.ed. New York: John Wiley and Sons Inc. , 1968, 648 p., ISBN 9780486673868.
- [32] JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric Crystals**. New York: Dover Publications, 1962, 402 p., ISBN 978 0486673868. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=ZEunQgAACAAJ> >.
- [33] ORTEGA, N. et al. Relaxor-ferroelectric superlattices: high energy density capacitors. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 44, p. 445901, 2012. ISSN 0953-8984.
- [34] LANDAU, L.D.; LIFSHITZ, E.M.; PITAEVSKII, L.P. **Statistical physics**. 2.ed. Oxford ; New York: Pergamon Press, 1980, vol. 1, ISBN 0080230393.
- [35] JONES, G.O.; THOMAS, P.A. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. **Acta Crystallographica Section B**, v. 58, n. 2, p. 168-178, 2002. ISSN 1600-5740. Doi: 10.1107/S0108768101020845.
- [36] AKSEL, E. et al. Structure and properties of Fe-modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ at ambient and elevated temperature. **Physical Review B**, v. 85, n. 2, p. 024121, 30 January 2012. Doi: 10.1103/PhysRevB.85.024121.
- [37] KREISEL, J. et al. High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite. **Physical Review B**, v. 63, n. 17, p. 174106, 5 April 2001. Doi: 10.1103/PhysRevB.63.174106.
- [38] KREISEL, J. et al. An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$) solid solution. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, n. 14, p. 3267-3280, 15 February 2000. ISSN 0953-8984.

- [39] TAKENAKA, T.; NAGATA, H. Sodium Bismuth Titanate-Based Ceramics. In: PRIYA, S. and NAHM, S. (Ed.). **Lead-Free Piezoelectrics**. New York: Springer 2012. cap. 8, p.255-290. ISBN 978-1-4419-9597-1. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-9598-8_8 >.
- [40] NAGATA, H.; HIRUMA, Y.; TAKENAKA, T. Electric-field-induced strain for $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free multilayer actuator. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 118, n. 8, p. 726-730, 2010. Doi: 10.2109/jcersj2.118.726.
- [41] ZHANG, Y. et al. Piezoelectric and dielectric properties of Sm_2O_3 -doped $0.82\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.18\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 502, n. 2, p. 341-345, 23 July 2010. ISSN 0925-8388. Doi: 10.1016/j.jallcom.2010.03.241.
- [42] HIRUMA, Y. et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics fabricated by hot-pressing method. **Journal of Electroceramics**, v. 21, n. 1-4, p. 296-299, 01 December 2008. ISSN 1385-3449. Doi: 10.1007/s10832-007-9146-y.
- [43] HUAN, Y. et al. Grain size effect on piezoelectric and ferroelectric properties of BaTiO_3 ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 5, p. 1445-1448, May 2014. ISSN 0955-2219. Doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.030.
- [44] SENGODAN, R.; CHANDAR SHEKAR, B.; SATHISH, S. Structural and DC conduction studies on vacuum evaporated BaTiO_3 thin films prepared from BaTiO_3 nano particles synthesised by wet chemical method. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 125, n. 17, p. 4819-4824, September 2014. ISSN 0030-4026. Doi: 10.1016/j.ijleo.2014.04.051.
- [45] BUTTNER, R.H.; MASLEN, E.N. Structural parameters and electron difference density in BaTiO_3 . **Acta Crystallographica Section B**, v. 48, n. 6, p. 764-769, 1992. ISSN 1600-5740. Doi: 10.1107/S010876819200510X.

- [46] QI, J. et al. Direct synthesis of ultrafine tetragonal BaTiO₃ nanoparticles at room temperature. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 466, 23 July 2011. ISSN 1556-276X. Doi: 10.1186/1556-276X-6-466.
- [47] ZHU, M. et al. Dependence of depolarization temperature on cation vacancies and lattice distortion for lead-free 74(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃–20.8(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃–5.2BaTiO₃ ferroelectric ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 18, p. 182901, 4 May 2009. Doi: 10.1063/1.3130736.
- [48] DAI, Y.-J.; ZHANG, X.-W.; CHEN, K.-P. An Approach to Improve the Piezoelectric Property of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃–BaTiO₃ Lead-Free Ceramics. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 8, n. 2, p. 423-429, 2011. ISSN 1744-7402. Doi: 10.1111/j.1744-7402.2009.02436.x.
- [49] FU, P. et al. Structure and electrical properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃–Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO₃–BiAlO₃ lead free piezoelectric ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 138, n. 1, p. 140-145, 15 February 2013. ISSN 0254-0584. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.11.033.
- [50] ZHANG, S.-T.; YANG, B.; CAO, W. The temperature-dependent electrical properties of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃–BaTiO₃–Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ near the morphotropic phase boundary. **Acta Materialia**, v. 60, n. 2, p. 469-475, January 2012. ISSN 1359-6454. Doi: 10.1016/j.actamat.2011.10.010.
- [51] WANG, X.X. et al. Dielectric behavior and microstructure of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃–(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃–BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 10, p. 104101, 28 April 2005. Doi: 10.1063/1.1890453.
- [52] SHIEH, J.; WU, K.C.; CHEN, C.S. Switching characteristics of MPB compositions of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–BaTiO₃–(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ lead-free ferroelectric ceramics. **Acta Materialia**, v. 55, n. 9, p. 3081-3087, May 2007. ISSN 1359-6454. Doi: 10.1016/j.actamat.2007.01.012.

- [53] IBRAHIM, A.-B.M.A. et al. Morphotripic Phase Boundary in Ferroelectric Materials. In: (Ed.). **Ferroelectrics-Physical Effects: In Tech**, vol.2, 2011. cap. 1, p.654. ISBN 978-953-307-453-5. Disponível em: < <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-physical-effects/morphotripic-phase-boundary-in-ferroelectric-materials> >.
- [54] WANG, X.X.; TANG, X.G.; CHAN, H.L.W. Electromechanical and ferroelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 1, p. 91-93, 7 May 2004. Doi: 10.1063/1.1767592.
- [55] LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory. California, p.231. 2004. (Report LAUR 86-748). Disponível em: < <http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/> >.
- [56] TOBY, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001. ISSN 0021-8898. Doi: 10.1107/S0021889801002242.
- [57] DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, BRASIL: EDIPUCRS, 2007, 60 p., ISBN 978-85-7430-70-2. Disponível em: < <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf> >.
- [58] LONG, D.A. **The Raman Effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules**. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2002, 611 p., ISBN 0-471-49028-8. Doi:10.1002/0470845767.ch1. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/0470845767.ch1> >.
- [59] WARTEWIG, S. Basic Principles of Vibrational Spectroscopy. In: WARTEWIG, S. (Ed.). **IR and Raman Spectroscopy, Fundamental Processing**. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. cap. 4, p.27-33. ISBN 9783527601639. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/3527601635.ch4> >.

- [60] SAN JUAN, J. Mechanical spectroscopy. In: SCHALLER, R.; FANTOZZI, G., et al. (Ed.). **Mechanical Spectroscopy, Phenomenology and Definitions**. Switzerland: Materials Science Forum, vol.366-368, 2001. cap. 1.2, p.32-73. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.366-368.32> >.
- [61] NOWICK, A.S.; BERRY, B.S. Characterization of Anelastic Behavior. In: ALPER, A.M.; MARGRAVE, J.L., et al. (Ed.). **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**. New York: Academic Press, 1972. cap. 1, p.1-29. ISBN 978-0-12-522650-9. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780125226509500070> >.
- [62] SILVA JR, P.S. et al. Phase transition study in PLZT ferroelectric ceramics by mechanical and dielectric spectroscopies. **Materials Science and Engineering: A**, v. 521–522, n. 0, p. 224-227, 15 September 2009. ISSN 0921-5093. Doi: 10.1016/j.msea.2008.09.089.
- [63] ALBINSSON, I. **Dielectric and Conductivity Studies of Polymer Electrolytes**. 1994. p. 67. Thesis (Doctor in Physics) - Department Physics, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, 1994.
- [64] ANTON, E.M. et al. Structure and temperature-dependent phase transitions of lead-free $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ piezoceramics. **Journal of Materials Research**, v. 27, n. 19, p. 2466-2478, 2012. ISSN 2044-5326. Doi: 10.1557/jmr.2012.195.
- [65] SUCHANICZ, J.; JANKOWSKA-SUMARA, I.; KRUZINA, T. Raman and infrared spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 27, n. 2, p. 45-50, 10 January 2011. ISSN 1385-3449. Doi: 10.1007/s10832-011-9648-5.
- [66] ZHANG, Y.-R. et al. Piezoelectric and ferroelectric properties of Bi-compensated $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 7, p. 074109, 2008. Doi: 10.1063/1.2902805.

- [67] SHANMUGA SUNDARI, S.; KUMAR, B.; DHANASEKARAN, R. Synthesis, dielectric and relaxation behavior of lead free NBT–BT ceramics. **Ceramics International**, v. 39, n. 1, p. 555-561, January 2013. ISSN 0272-8842. Doi: 10.1016/j.ceramint.2012.06.063.
- [68] SHAO, L. et al. Effects of SmCoO₃ on the microstructure and piezoelectric properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ ceramics. **Physica B: Condensed Matter**, v. 408, n. 0, p. 164-168, 1 January 2013. ISSN 0921-4526. Doi: 10.1016/j.physb.2012.09.045.
- [69] EERD, B.W.-V. et al. Structural complexity of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ as revealed by Raman spectroscopy. **Physical Review B**, v. 82, n. 10, p. 104112, 17 September 2010. Doi: 10.1103/PhysRevB.82.104112.
- [70] PETZELT, J. et al. Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 15, p. 2719-2731, 2 April 2004. ISSN 0953-8984.
- [71] SHIRATORI, Y. et al. Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO₃ Part II—consolidated polycrystalline ceramics. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. 10, p. 1300-1306, 12 April 2007. ISSN 1097-4555. Doi: 10.1002/jrs.1763.
- [72] LI, E. et al. Influence of CuO on the Structure and Piezoelectric Properties of the Alkaline Niobate-Based Lead-Free Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 6, p. 1787-1791, 2007. ISSN 1551-2916. Doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01465.x.
- [73] ALBORNOZ DIAZ, J.C.C. **Influência da Adição de BaTiO₃ nas Propriedades Estruturais, Elétricas e Anelásticas de Cerâmicas Piezoelétricas de Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃ - BaTiO₃**. 2014. p. 96. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil, 2014.
- [74] CORDERO, F. et al. Memory of Multiple Aging Stages above the Freezing Temperature in the Relaxor Ferroelectric PLZT. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 9, p. 097601, 24 August 2004. Doi: 10.1103/PhysRevLett.93.097601.

- [75] CORDERO, F.; CRACIUN, F.; GALASSI, C. Low-Temperature Phase Transformations of $\text{PbZ}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ in the Morphotropic Phase-Boundary Region. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 25, p. 255701, 21 June 2007. Doi: 10.1103/PhysRevLett.98.255701.