

Universidade Federal de São Carlos

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Programa de Pós-graduação em Física

***Obtenção, Propriedades e Fenomenologia de
Materiais Ferroelétricos com Estrutura
Tungstênio Bronze***

MICHEL VENET ZAMBRANO

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

São Carlos – SP

Fevereiro de 2007

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

V252op

Venet Zambrano, Michel.

Obtenção, propriedades e fenomenologia de materiais ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze / Michel Venet Zambrano. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

131 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Física da matéria condensada. 2. Ferroelétricos. 3. Tungstênio-bronze. 4. Niobato de chumbo (PN). 5. Propriedades dielétricas. 6. Transição de fase. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Encerrada a sessão secreta, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão, e para constar, eu, Profa. Dra. Odila Florêncio, lavrei a presente ata, que assino com os membros da Banca Examinadora.

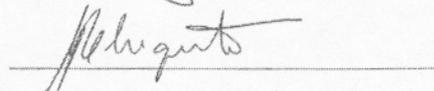
Profa. Dra. Ducinei Garcia
Presidente



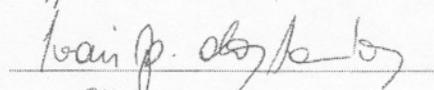
Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani
Membro



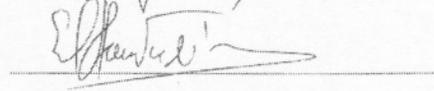
Prof. Dr. Adenilson José Chiquito
Membro



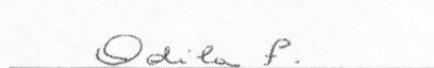
Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
Membro



Prof. Dr. Jean-Claude M'Peko
Membro



Profa. Dra. Odila Florêncio
Coordenadora do PPG-FIS



Dedico este trabalho aos
meus pais e a minha avó
Nené (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Foram muitas as pessoas que de inúmeras maneiras me fizeram sentir grato durante o período de doutorado. As contribuições de cada uma, embora de forma diferente, foram imprescindíveis na elaboração deste trabalho.

Agradeço ao Brasil, por me permitir realizar tanto o mestrado quanto o doutorado em seu seio e por me brindar toda essa solidariedade, que é característica do povo brasileiro. Também, tenho muito a agradecer ao departamento de Física da UFSCar, pelo apoio técnico, profissional e financeiro brindado durante este trabalho.

Em especial, a Ducinei Garcia, por sua amizade, profissionalismo e pela grandeza de seu caráter. Quanto ao professor José Antonio Eiras, pela liberdade e confiança oferecida, por admitir-me dentro dessa família, que é o Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr), e pelos conselhos tanto no âmbito profissional quanto pessoal.

A meu amigo o Dr. Jean-Claude M'Peko, sempre disposto a intermináveis discussões profissionais, entregando o melhor de seus conhecimentos.

Agradeço também a José de los Santos Guerra (Pepe), por sua amizade e pelas constantes discussões, seja de física ou não.

A Fábio Luis Zabotto, pelo trabalho realizado em conjunto durante sua iniciação científica, pelo fornecimento das amostras de PBN dopadas com lantânio e pela sua amizade.

Ao professor e amigo particular Fidel Guerrero, assim como a Yurimiler Leyet pela colaboração, a qual foi de vital importância neste trabalho, e pela grande amizade que existe entre nós.

Ao professor Paulo Sérgio Pizani e à estudante de doutorado Mirian Rincon Joya, pela colaboração com as medidas Raman.

O suporte técnico, ajuda pessoal e a amizade oferecida por Francisco José Picon é mais uma peça impossível de esquecer nesta seção. Também, todos os companheiros presentes ou que passaram pelo GCFerr não poderiam passar por alto: meus amigos Ivair, Cleberson, Ricardo, Mané, Robson, Henrique, Aline,

Povoa, Antonio, Érika, Adriana, Alina, Eriton, Thalita, Beto, James, Danilo, Lauro, Jacqueline, Natalia, os quais sempre aportaram sua parte, seja de forma profissional quanto pessoal.

Agradeço também ao Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), especialmente ao técnico José Augusto Lopes da Rocha pela realização das medidas de difração de raios X (DRX).

Sou grato também a todos os amigos que tanto no Brasil quanto em Cuba têm estado sempre a meu lado e colaborado de forma pessoal ou profissional, entre eles estão: Garrido, César, Camps, Mirta, Juan Carlos, Karel, Lázaro, Mapito, Ariel, Luis Carlos, Michel, Osmel, Jorge, Jorge Ernesto, Harvey e por aí vai.

Por último, mais não por isso menos importante, à minha família. Em primeiro lugar aos meus pais Lita e Miguel, sem os quais nunca teria chegado até este ponto, pois com sua orientação, amor e compreensão criaram o que sou hoje. A toda minha família de Cuba e da Espanha, cujas lembranças e vontades de reencontro me proporcionam a energia para seguir lutando na vida. A minha linda família do Brasil: Zezo, Marcelo, Neidi, Marcelinho, Mayra, Mateuzinho, Nataly, Valter, Jonathas, aos quais quero muito e que sem seu carinho, tudo teria sido muito mais difícil.

Para finalizar, meus mais gratos agradecimentos ao CNPq pelo apoio financeiro sem o qual teria sido impossível a realização deste trabalho.

ÍNDICE ANALÍTICO

RESUMO.....	1
ABSTRACT	2
I. INTRODUÇÃO GERAL	3
II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
II.1 Ferroeletricidade	7
II.2 Estrutura Perovskita.....	9
II.3 Estrutura Tungstênio Bronze	10
II.4 Transições de fase em ferroelétricos	13
II.5 Ferroelétricos relaxores	14
II.6 Processos condutivos em materiais dielétricos.....	16
II.6.a) Processos de Relaxação-Interpretação Fenomenológica.....	16
II.6.b) Modelos de Relaxação	19
II.6.c) Métodos de Análise da Relaxação Dielétrica no Domínio da Frequência	21
II.6.d) Métodos de Análise da Relaxação Dielétrica no Domínio do Tempo 22	22
II.7 Ferroelétrico metaniobato de chumbo.....	23
II.8 O sistema ferroelétrico niobato de chumbo e bário.....	28
II.9 Características dielétricas do niobato de estrôncio e bário	31
II.10 Superestruturas incomensuráveis em materiais com estrutura TB.....	33
III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
III.1 Preparação das cerâmicas de PN e PN dopadas com Ti^{4+}	33
III.2 Preparação das cerâmicas de PBN e PBN dopadas com La^{3+}	34
III.3 Caracterizações estruturais, micro-estruturais e elétricas.....	37
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
IV.1 Cerâmicas ferroelétricas de metaniobato de chumbo	39
IV.1.a) Otimização da Fabricação	39
Condições ótimas para a síntese do PN.....	39
Obtenção da fase TB com simetria tetragonal de altas temperaturas	41
Condições de sinterização das cerâmicas de PN.....	43
Estudo das etapas de sinterização a partir das medidas dielétricas	48

	VI
Conclusões parciais.....	52
IV.1.b) Propriedades Dielétricas e Transição de Fase: Fenomenologia.....	53
Transição de fase ferro-paraelétrica e processos de dispersão dielétrica .	53
Análise da condutividade em cerâmicas de PN.....	62
Propriedades dielétricas em baixas temperaturas.....	69
Conclusões parciais.....	72
IV.1.c) Cerâmicas de PN Dopadas com Ti^{4+}	73
Obtenção das cerâmicas e densificação	73
Propriedades e fenomenologia.....	75
Propriedades e aplicações	83
Conclusões parciais.....	85
IV.2 Cerâmicas ferroelétricas de niobato de chumbo e bário.....	86
IV.2.a) Análise Microestrutural, Estrutural e de Textura	86
Conclusões parciais.....	95
IV.2.b) Propriedades e Fenomenologia	96
Transição de fase (TB-tetragonal (4mm) – TB-ortorrômbica (m2m)).....	96
Propriedades em baixas temperaturas	108
Conclusões parciais.....	110
IV.2.c) Cerâmicas de PBN56 Dopadas com La^{3+}	111
Influência da incorporação do La^{3+} na estrutura do PBN56	111
Propriedades em baixas temperaturas	115
Conclusões parciais.....	120
V. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	120
V.1 Conclusões gerais.....	120
V.2 Propostas de trabalhos futuros	123
VI. PATENTES E ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO	124
VII. REFERÊNCIAS.....	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II-1. Curva de histerese típica para materiais ferroelétricos. E_c - campo coercitivo; P_s - polarização de saturação; e P_r - polarização remanescente.	8
Figura II-2. (a) Estrutura perovskita representada para o caso do titanato de bário ($BaTiO_3$). (b) Deslocamento dos cátions, situados nos sítios A e B, que dá origem à ferroeletricidade.....	10
Figura II-3. Cella unitária protótipo da estrutura tungstênio bronze projetada ao longo do eixo c. Os sítios B se encontram localizados no interior dos octaedros de oxigênio.	11
Figura II-4. Dependência com a temperatura da polarização e da parte real da permissividade elétrica para os três tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos.	13
Figura II-5. Partes real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura e freqüência para o ferroelétrico relaxor PMN [33].....	14
Figura II-6. Evolução dos parâmetros de rede da cela unitária do PN em função da temperatura [64].	25
Figura II-7. Temperatura de Curie em função da composição de cerâmicas de PN dopadas com diferentes íons metálicos. Adaptado da referência [19].	26
Figura II-8. Representação esquemática da formação de fases, em materiais de PN, dependendo do processo de síntese. Adaptado da referência [66].	27
Figura II-9. Diagrama de fases do sistema pseudo-binário $PbNb_2O_6$ - $BaNb_2O_6$ nos limites de formação da solução sólida $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$. Adaptado das referências [20,68,69]	29
Figura II-10. Permissividade elétrica complexa (parte real e imaginária) em função da temperatura e freqüência para diferentes cortes da cerâmica texturada de SBN63/37. (a) Medida na direção perpendicular e (b) na direção paralela à pressão aplicada durante a sinterização [76].	32
Figura III-1. Esquema da câmara interna da prensa a quente utilizada neste trabalho para o forjamento a quente das amostras a base de PBN.	35

Figura III-2. (a) Representação esquemática do molde refratário retangular desenvolvido e utilizado neste trabalho, que condiciona o forjamento da amostra em apenas uma das direções no plano perpendicular ao eixo de prensagem e (b) arranjo de grãos esperado para as amostras de PBN forjadas no molde retangular de (a).....	36
Figura III-3. Classificação das amostras de PBN forjadas a quente, dependendo da direção onde foi realizada a caracterização.	36
Figura IV-1. Análise termo-diferencial e termo-gravimétrica (ATD e TG, respectivamente) dos pós misturados de PbO e Nb ₂ O ₅ , para o material PbNb ₂ O ₆	40
Figura IV-2. Perfis de difração de raios X dos pós de PN calcinados a 1050 °C: (a) sem excesso de PbO; (b) com 2% em peso de excesso de PbO; e (c) com 3% em peso de excesso de PbO. × - PN com estrutura romboédrica; o - fase massicot do PbO; e v – fase pirocloro Pb ₅ Nb ₄ O ₁₅ . Os números referem-se aos índices de Miller dos planos das fases referidas.....	41
Figura IV-3. Perfis de difração de raios X, à temperatura ambiente, do pó calcinado de PN, tratado termicamente por 1 h a: (a) 1250 °C (indexado segundo a estrutura PN com simetria romboédrica, ficha JCPDS 29-0780); e (b) 1300 °C (indexado segundo a estrutura do PN TB com simetria ortorrômbica, ficha JCPDS 11-0122).....	42
Figura IV-4. Contração linear e sua taxa de variação com a temperatura para a amostra do pó cerâmico PN-TT.	43
Figura IV-5. Densidade relativa em função da temperatura de sinterização, realizada em patamar de 3,5 h, para as cerâmicas preparadas a partir do pó PN-TT. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.	44
Figura IV-6. Dependência da densidade relativa com a temperatura de sinterização para as cerâmicas preparadas a partir dos pós PN-NTT, PN-TT e PN-TT-3. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.	45
Figura IV-7. Superfície de fratura das cerâmicas produzidas a partir dos pós PN-NTT, PN-TT e PN-TT-3, sinterizadas a diferentes temperaturas durante 3,5 h. Barra = 7 μm.	46

Figura IV-8. Microestrutura da superfície como sinterizada da cerâmica PN-TT-3, nas temperaturas de sinterização de (a) 1270 °C; e (b) 1280 °C, durante 3,5 h.. 47

Figura IV-9. Densidade relativa em função: (a) da temperatura de sinterização para um patamar de 3,5 h; e (b) do tempo de sinterização para uma temperatura de 1270 °C, das cerâmicas obtidas a partir do pó PN-TT-3. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos. 47

Figura IV-10. Dependência com a temperatura da (a) parte real e da (b) parte imaginária da permissividade elétrica em diferentes frequências para temperaturas de sinterização diferentes, da amostra PN-TT-3 sinterizada por 4,5 h. 50

Figura IV-11. Dependência, com a temperatura de sinterização, da parte real da permissividade máxima (ϵ'_m) e da permissividade à temperatura ambiente (ϵ'_{ta}) para a cerâmica PN-TT-3, sinterizada durante 4,5 h. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos. 52

Figura IV-12. Dependência com a temperatura da (a) parte real e da (b) parte imaginária da permissividade elétrica, para diferentes frequências, da cerâmica de PN. 54

Figura IV-13. Dependência com a temperatura do inverso da permissividade elétrica, em temperaturas acima da T_m , para diferentes frequências de medida na cerâmica de PN. 55

Figura IV-14. Ajuste das curvas da parte real da permissividade elétrica em função da temperatura, para a cerâmica de PN, utilizando a equação de Santos-Eiras (equação (5)). 57

Figura IV-15. Dependência com a frequência das partes (a) real, ϵ' , e (b) imaginária, ϵ'' , da permissividade elétrica, para diferentes temperaturas, na amostra de PN. 59

Figura IV-16. Frequência em que ocorre o máximo de ϵ'' (f_{max}) em função da temperatura para a cerâmica de PN. 60

Figura IV-17. Dependência com a frequência (região de altas frequências) da parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade elétrica, na faixa de temperaturas entre 25-180 °C, para a cerâmica de PN. 61

- Figura IV-18. Dependência com a temperatura da frequência característica, f_R , e da intensidade dielétrica, $\Delta\epsilon$, em cerâmica de PN..... 62
- Figura IV-19. Dependência com a frequência, para várias temperaturas, da componente imaginária do módulo dielétrico para a cerâmica de PN. O gráfico interno mostra a mesma dependência em escala log-log. As linhas sólidas representam o ajuste das curvas para a distribuição de Cole-Cole (equação (19)). 63
- Figura IV-20. Função de distribuição $\Phi(t)$ em função do tempo em diferentes temperaturas para a cerâmica de PN. As linhas representam o ajuste com a função de relaxação KWW (equação (10)) no domínio do tempo..... 65
- Figura IV-21. Dependência com a temperatura dos tempos de relaxação τ_{CC} , τ e $\langle\tau\rangle$ para a cerâmica de PN..... 66
- Figura IV-22. Dependência com a temperatura do parâmetro β , obtido a partir da equação (10), para a cerâmica de PN..... 67
- Figura IV-23. Dependência com a frequência da condutividade de ac (escala log-log) para a cerâmica de PN, em diferentes temperaturas. As linhas representam as curvas de ajuste, utilizando-se a equação (35), para algumas temperaturas representativas..... 68
- Figura IV-24. Comportamento do tipo Arrhenius da condutividade dc para a cerâmica de PN..... 69
- Figura IV-25. Dependência, com a temperatura e frequência, das partes real e imaginária da permissividade elétrica para a cerâmica de PN, na faixa de temperaturas entre 15 e 400 K..... 70
- Figura IV-26. Dependência com a frequência da temperatura onde ocorre o máximo de ϵ'' (T_m) e do valor máximo de ϵ'' (ϵ''_m), para cada um dos processos de dispersão dielétrica observados entre 50 e 200 K, na cerâmica de PN. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos. 71
- Figura IV-27. Perfis de difração de raios X, à temperatura ambiente, das cerâmicas de PN pura e dopada com Ti^{4+} , $Pb_{1+x}(Ti_xNb_{1-x})_2O_6$ ou PTN100x. (indexação segundo a estrutura do PN TB ortorrômbica, ficha JCPDS 11-0122). 74

- Figura IV-28. Densidade relativa em função do conteúdo de Ti^{4+} , x , para as cerâmicas de $Pb_{1+x}(Ti_xNb_{1-x})_2O_6$. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos..... 74
- Figura IV-29. Dependência, com a temperatura, das partes real e imaginária da permissividade elétrica, para as cerâmicas de PTN a 10 kHz. A curva da cerâmica de PN pura foi adicionada para fins de comparação..... 76
- Figura IV-30. Dependência, com a temperatura, do inverso da permissividade elétrica, em temperaturas acima da T_m , para as cerâmicas de PTN5 e PTN10, em 10 kHz. 77
- Figura IV-31. Dependência, com a temperatura e com a frequência (região de baixas frequências), das partes real e imaginária da permissividade elétrica para as cerâmicas de PTN. 78
- Figura IV-32. Dependência com a frequência da componente imaginária do módulo dielétrico para as cerâmicas de PTN. As linhas sólidas representam o ajuste das curvas, para algumas temperaturas representativas, a partir da distribuição de Cole-Cole (equação (19))...... 79
- Figura IV-33. Dependência com a temperatura do tempo de relaxação médio $\langle\tau\rangle$, para as cerâmicas de PTN. A curva da cerâmica de PN foi adicionada para fins de comparação. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos. 80
- Figura IV-34. Dependência (escala log-log) com a frequência, da condutividade ac, σ' , para as cerâmicas de PTN em diferentes temperaturas..... 81
- Figura IV-35. Dependência, com a temperatura e frequência, das partes real e imaginária da permissividade elétrica para as cerâmicas de PTN, na faixa de temperaturas entre 15 e 300 K..... 83
- Figura IV-36. Fator de qualidade (Q_m) e permissividade elétrica à temperatura ambiente em função do conteúdo de Ti^{4+} para as cerâmicas de PTN. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos. 84
- Figura IV-37. Microestrutura das cerâmicas de PBN forjadas a quente, observada por MEV, nas direções (F) e (P). A barra tem um valor de 20 μm , exceto para o caso das cerâmicas PBN60 e PBN70, onde assume o valor de 50 μm 89

Figura IV-38. Perfis de difração de raios X das 5 cerâmicas de PBN estudadas. O símbolo “o” refere-se à fase ortorrômbica (m2m) e, o símbolo “t” à fase tetragonal (4mm) do PBN.....	91
Figura IV-39. Representação esquemática do hábito de crescimento dos grãos nas cerâmicas de PBN estudadas.	93
Figura IV-40. Dependência da polarização com o campo elétrico (em 1 Hz) para as cerâmicas de PBN nas direções (F) e (P), à temperatura ambiente.	95
Figura IV-41. Partes real e imaginária da permissividade elétrica (em 1 MHz), em função da temperatura, medida nas diferentes direções (F) e (P), em cerâmicas de PBN forjadas a quente.	97
Figura IV-42. Dependência, com a composição, da permissividade elétrica máxima (em 1 MHz), nas direções (F) e (P), das cerâmicas de PBN forjadas a quente. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.....	98
Figura IV-43. Dependência, com a temperatura, da parte imaginária da permissividade elétrica para temperaturas em torno da transição ferro-paraelétrica, em cerâmicas de PBN forjadas a quente. Os círculos abertos são os pontos experimentais. As linhas sólidas representam a soma de duas curvas gaussianas (linhas descontínuas)	100
Figura IV-44. Dependência, com a composição, dos parâmetros de rede das fases (a) tetragonal (4mm) e (b) ortorrômbica (m2m) presentes nas cerâmicas de PBN forjadas a quente. Os parâmetros de rede foram calculados a partir dos padrões de DRX, à temperatura ambiente. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.....	102
Figura IV-45. Perfil de difração de raios X da cerâmica PBN56 preparada convencionalmente.	103
Figura IV-46. Dependência, com a temperatura, das partes real e imaginária da permissividade elétrica da cerâmica de PBN56 preparada convencionalmente e medida sob duas condições diferentes: na direção da polarização (//); e na direção perpendicular à polarização (⊥).	104
Figura IV-47. Polarização espontânea em função da temperatura, para a cerâmica de PBN56 preparada convencionalmente.....	105

Figura IV-48. Espectros Raman, em diferentes temperaturas, para a cerâmica de PBN56 sinterizada convencionalmente.....	107
Figura IV-49. Diagrama de fases do sistema pseudo-binário PbNb_2O_6 - BaNb_2O_6 , na região do contorno de fase morfotrópico, modificado a partir das observações e análises realizadas neste trabalho.	108
Figura IV-50. Dependências, com a temperatura e frequência, na faixa de temperaturas entre 15 e 300 K, das partes real e imaginária da permissividade elétrica para as cerâmicas de PBN56 e PBN66, como representativas daquelas observadas na série de composições de PBN estudada.	109
Figura IV-51. Perfis de difração de raios X, à temperatura ambiente, das cerâmicas de PBN56 + x % em peso de La_2O_3 , sinterizadas convencionalmente. Os símbolos t e o representam as fases TB tetragonal (4mm) e ortorrômbica (m2m), respectivamente.....	112
Figura IV-52. Microestrutura da superfície, como sinterizada convencionalmente, das cerâmicas de PBN56 + x % em peso de La_2O_3 , para: (a) x = 0,0; (b) x = 0,5; (c) x = 1,0; (d) x = 1,5; (e) x = 2,0 e (f) x = 4,0. A barra representa 5 μm	113
Figura IV-53. Dependência, com a temperatura, da parte real da permissividade elétrica, para as cerâmicas de PBN56 + x % em peso de La_2O_3 , sinterizadas convencionalmente, em 1 kHz.	115
Figura IV-54. Dependência, com a temperatura e frequência, das partes real e imaginária da permissividade elétrica, para as cerâmicas de PBN56 + x % em peso de La_2O_3 , sinterizadas convencionalmente, na faixa de temperaturas entre 15 e 400 K.	117
Figura IV-55. Dependência, com a temperatura e frequência, da parte real da permissividade elétrica, para a cerâmica de PBN56 + 0,5 % em peso de La_2O_3 . Resultados gerados por sistemas de controle de temperatura diferentes nas faixas entre 15 e 370 K e 410 e 650 K.....	118
Figura IV-56. Permissividade elétrica (parte real), em função da temperatura e da frequência, e respectivo ajuste aos pontos experimentais (linhas contínuas) utilizando a equação de Santos-Eiras (equação (5)), para a cerâmica de PBN + 4,0 % em peso de La_2O_3 , sinterizada convencionalmente.....	119

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela IV-I. Parâmetros de rede e densidade ideal do pó cerâmico de PN-TT com estrutura TB ortorrômbica. Os dados do trabalho de Roth [12] foram adicionados para comparação.	42
Tabela IV-II. Propriedades das cerâmicas de PN-TT-3, sinterizadas em diferentes temperaturas, durante 4,5 h. $\varepsilon'_{ideal m}$ e $\varepsilon'_m{}^p$ representam o valor máximo da parte real da permissividade, calculado segundo a equação (31) (ideal, sem poros), e obtido experimentalmente, respectivamente. $\Delta\varepsilon$ é a diferença entre os valores de $\varepsilon'_{ideal m}$ e $\varepsilon'_m{}^p$ e T_m é a temperatura de transição ferro-paraelétrica.	52
Tabela IV-III. Parâmetros obtidos através do ajuste, com a equação (5), das curvas da parte real da permissividade elétrica em função da temperatura (em diferentes freqüências), para temperaturas ao redor ou superiores a T_m , na cerâmica de PN.....	57
Tabela IV-IV. Propriedades dielétricas e eletromecânicas das cerâmicas de PN e PTN.....	85
Tabela IV-V. Densidade relativa e temperatura de sinterização das cerâmicas de $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, forjadas a quente.	87
Tabela IV-VI. Parâmetros, obtidos através do ajuste (com a equação (5)) das curvas de permissividade em função da temperatura (em diferentes freqüências), para a cerâmica de PBN + 4 % em peso de La_2O_3	119

RESUMO

O processo de obtenção de cerâmicas ferroelétricas de metaniobato de chumbo (PN) foi otimizado, de forma que este trabalho oferece os detalhes necessários para a obtenção de cerâmicas de PN com densidades superiores aos 96 % da densidade ideal.

Levando-se em consideração a potencialidade do metaniobato de chumbo para diferentes tipos de aplicações, principalmente em altas temperaturas, foi realizada uma investigação detalhada das características da transição de fase nesse material puro e dopado.

Verificou-se que a adição de Ti^{4+} favorece a densificação das cerâmicas e aumenta a temperatura de Curie. Contudo, a transição de fase ferro-paraelétrica é afetada por um processo de condutividade elétrica que se manifesta tanto em temperaturas inferiores quanto superiores à temperatura de Curie. Por outro lado, determinou-se que o portador de carga responsável por tal processo condutivo são as vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas. As cerâmicas de PN, puras e dopadas com Ti^{4+} , apresentaram baixos valores do fator de qualidade mecânico e uma alta anisotropia piezoelétrica. Tais características são desejáveis para a fabricação de transdutores eletro-mecânicos de banda larga, principalmente para operar no modo de espessura.

A adição de Ba^{2+} ao PN (PBN) diminui consideravelmente a sua temperatura de Curie, mas induz uma transição de fase, formando um contorno de fase morfotrópico (CFM), ao redor da composição com 37 % de Ba^{2+} , na qual algumas propriedades são maximizadas. Assim, utilizando cerâmicas texturadas de PN dopadas com Ba^{2+} , obtidas por forjamento a quente, foi possível investigar as características da transição de fase ferro-paraelétrica para composições ao redor do CFM. Verificou-se que a região do CFM se estende em uma ampla faixa de composições onde coexistem as estruturas tungstênio bronze (TB) com simetria tetragonal $4mm$ e ortorrômbica $m2m$. Observou-se também que, nessa região de composições, ocorrem duas transições de fase com o aumento da temperatura. Inicialmente a fração de fase ortorrômbica se transforma em tetragonal e, posteriormente, todo o material com simetria $4mm$ passa ao estado paraelétrico, onde adota a estrutura TB com simetria tetragonal $4/mmm$. Com esses resultados foi possível complementar o diagrama de fases do PBN existente na literatura. A adição de La^{3+} , na cerâmica de PBN com 56 % de chumbo, favoreceu a formação da estrutura TB com simetria ortorrômbica.

Em todas as cerâmicas de PN (puro e dopado), foram observados dois processos de dispersão dielétrica em baixas temperaturas, entre 30 e 300 K, aparentemente são inerentes a todos os materiais com estrutura TB e fórmula estrutural $((A1)_x(A2)_{5-x}Nb_{10}O_{30})$, e estão relacionados com uma transição de fase e com a formação de superestruturas incomensuráveis respectivamente. Foi analisada também a influência de tais superestruturas no comportamento relaxor e na difusividade da transição de fase ferro-paraelétrica das cerâmicas estudadas.

ABSTRACT

The processing of lead metaniobate (PN) ferroelectric ceramics was optimized, therefore, in this work, the main details to obtain PN ceramics with density higher than 96 % of the ideal density are presented and discussed.

Taking into account the potential of the lead metaniobate for different applications, mainly for high temperatures, the phase transition characteristics of this material, in both undoped and doped compositions, were detailly investigated.

It was verified that the addition of Ti^{4+} enhances the densification and increase the Curie temperature. Nevertheless, the ferro-paraelectric phase transition is affected by an electric conductive process, which appears in temperatures below and above the Curie temperature. The double ionized oxygen vacancies are proposed to be the charge carriers responsible for this conductive process. The undoped and Ti^{4+} -doped PN ceramics show low values of the mechanical quality factor and high piezoelectric anisotropy, which are desired characteristics for the fabrication of broad band electro-mechanical transducers, mainly to operate in the thickness mode.

The addition of Ba^{2+} to the PN (PBN) considerably decreases the Curie temperature, but it induces a phase transition, leading to the formation of a morphotropic phase boundary (MPB) around the composition with 37 % of Ba^{2+} , in which some properties are enhanced. In this way, the characteristics of the ferro-paraelectric phase transition, for compositions around the MPB, were investigated for Ba^{2+} -doped PN ceramics, textured by hot forging. It was found that the MPB extends towards a wide composition range, in which both tetragonal 4mm and orthorhombic m2m tungsten bronze (TB) phases coexist. In addition, with the increasing temperature, two phase transitions were observed for this composition range. First, the material portion with orthorhombic (m2m) symmetry transforms into the tetragonal (4mm) phase and, second, the 4mm phase (that represents the material in its totality) transforms into the paraelectric phase with the tetragonal 4/mmm TB symmetry. These results helped to complete the reported PBN phase diagram. Moreover, it was found that the La^{3+} addition to the PBN, for the composition with 56 % of Pb^{2+} , induces the formation of the orthorhombic (m2m) phase.

All the (doped and undoped) PN ceramics showed two dielectric dispersion processes at low temperatures, i.e. from 30 to 300 K, which seems to be an inherent feature of all materials with TB structure and $((A1)_x(A2)_{5-x}Nb_{10}O_{30})$ structural formula. The two processes were associated to a phase transition and the formation of incommensurate structures, respectively. The influence of such incommensurate structures on the relaxor behavior and diffusivity of the ferro-paraelectric phase transition was also analyzed.

I. INTRODUÇÃO GERAL

Nas últimas décadas, os ferroelétricos têm ocupado um lugar especial no interesse da comunidade científica internacional, principalmente pela ampla diversidade de aplicações tecnológicas nas quais eles podem ser utilizados [1,2,3]. Contudo, geralmente a operação dos dispositivos, fabricados com esses materiais, está limitada à faixa de temperaturas onde apresentam características ferroelétricas, a qual pode variar dependendo do material em questão. Entre os materiais com propriedades ferroelétricas, aqueles que apresentam a estrutura tungstênio bronze (TB) têm sido pouco estudados quando comparados com os que têm estrutura perovskita, principalmente pela dificuldade de obtenção e de densificação, e por possuírem uma estrutura cristalográfica muito mais complexa.

O metaniobato de chumbo (PbNb_2O_6 ou PN) e o metatantalato de chumbo (PbTa_2O_6) são os materiais ferroelétricos mais simples entre os que possuem a estrutura TB, já que não apresentam os mesmos sítios cristalográficos ocupados por cátions diferentes [2]. O PN exibe propriedades ferroelétricas até temperaturas em torno de 600 °C, onde ocorre a transição de fase ferro-paraelétrica [4]. Essa característica o torna um sério candidato para aplicações piezoelétricas em altas temperaturas, tais como a detecção de vibração ou telemetria acústica na indústria automotiva, na indústria de geração de energia elétrica ou na perfuração de poços de petróleo sob condições térmicas agudas [5,6], onde outros materiais não poderiam ser utilizados. O quartzo, por exemplo, que é o material piezoelétrico mais comumente utilizado para operar em temperaturas elevadas, possui um limite de temperatura de operação de 400 °C [7]. Na década de 90, foi descoberto que monocristais de fosfato de gálio apresentam uma ampla faixa de temperaturas de operação [8]; mas fatores como o custo de obtenção, a baixa resistência mecânica dos monocristais, e os baixos coeficientes piezoelétricos apresentados (2-7 pC/N) praticamente impossibilitam a utilização desse material em dispositivos para aplicações práticas [8]. Embora cerâmicas ferroelétricas com estrutura baseada em camadas de bismuto possam também apresentar altas temperaturas de Curie (até 800 °C) [9], geralmente esses materiais, como por exemplo, o $\text{BiFeTi}_3\text{O}_{15}$ [10] ou o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [11] têm uma elevada condutividade elétrica. Essa característica faz praticamente impossível o

processo de polarização desses materiais para torná-los piezoelétricos. Já no composto $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, em que a condutividade é consideravelmente reduzida, o alto campo coercitivo (~ 9 kV/mm) é que dificulta, por sua vez, o processo de polarização, pois, dependendo da qualidade do material (em termos de densidade aparente, homogeneidade microestrutural, etc.), pode ocorrer a ruptura dielétrica sem ser atingida uma polarização satisfatória [9].

Embora o metaniobato de chumbo apresente uma temperatura de Curie alta, o que o torna um possível candidato para aplicações onde poucos materiais ferroelétricos podem ser utilizados, as propriedades físicas desse material têm sido muito pouco investigadas. Poucos trabalhos científicos podem ser encontrados na literatura referentes ao PN. A maioria foca seu interesse nas características estruturais e não no comportamento das propriedades físicas [12,13,14]. Além das razões já citadas, outro motivo da fraca literatura científica referente a este material é a grande dificuldade de obtenção do PN devido ao fato de sua fase ferroelétrica ser metaestável [13,14,15]. Assim, os poucos pesquisadores, que conseguiram obter materiais de PN na fase ferroelétrica, utilizaram diversos artifícios no processo de obtenção, tais como tratamentos térmicos e/ou sinterização com taxas de aquecimento muito elevadas e resfriamento rápido (“quenching”). Contudo, as cerâmicas obtidas apresentaram geralmente baixos valores de densidade aparente [15,16,17].

A adição de dopantes na estrutura do metaniobato de chumbo tem sido uma forma de auxiliar a densificação dos corpos cerâmicos [18,19]. Contudo, a principal desvantagem é que, exceto para o caso do Ti^{4+} , que substitui ao Nb^{5+} nos sítios “B” da cela unitária, encontrou-se que a adição de cátions na estrutura do PN diminui consideravelmente a temperatura de Curie [18,19], inviabilizando, em alguns casos, a sua aplicação em altas temperaturas.

Levando-se em consideração os aspectos comentados anteriormente, o estudo do PN puro e dopado com Ti^{4+} , principalmente focando a avaliação para aplicações de altas temperaturas, seria de extrema relevância para o desenvolvimento de novos dispositivos que fossem operar em temperaturas elevadas.

Por outra parte, quando o Ba^{2+} é adicionado à estrutura do PN, apresenta uma alta solubilidade (~ 70 %) e, diferentemente do caso do Ti^{4+} , se incorpora à estrutura do PN substituindo o cátion Pb^{2+} nos sítios “A” da cela unitária, dando

lugar ao sistema $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (PBN100x) [20]. Este sistema tem a peculiaridade de apresentar um contorno de fases morfoftrópico (CFM) ao redor da composição com $x= 0,63$ [20], sendo o único material descoberto com estrutura TB com essa característica.

As composições de PBN próximas ao CFM apresentam algumas de suas propriedades maximizadas, tais como a permissividade elétrica, polarização espontânea, coeficientes piroelétricos e piezoelétricos, entre outras [21,22,23]. Dessa forma, tais composições têm um alto potencial para a utilização em diversos tipos de aplicações como, por exemplo: capacitores, sensores piroelétricos, transdutores eletro-mecânicos e eletro-acústicos, etc. Contudo, similarmente ao caso do PN, existem poucos trabalhos científicos investigando as características e propriedades físicas deste material.

Na fase ferroelétrica, o PN apresenta estrutura TB com simetria ortorrômbica $m2m$, cuja direção de polarização se encontra na direção $[110]$. Quando o Ba^{2+} é incorporado na estrutura deste material, de forma que a relação Pb^{2+}/Ba^{2+} é menor que 63/37, ocorre a transformação de fase para a estrutura TB tetragonal, com simetria tetragonal $4mm$ e polarização na direção $[001]$ [20]. A mudança de 90° na polarização, na transição entre essas fases, é uma característica altamente desejável, a qual pode ser explorada na fabricação de dispositivos de chaveamento. Contudo, nos estudos realizados no PBN e no diagrama de fases existente na literatura, não está estabelecido de forma clara a região que delimita ambas as fases ($m2m$ e $4mm$), assim como a região de sua coexistência. Sendo assim, a investigação detalhada desses aspectos seria de extrema importância e poderia contribuir de forma direta no entendimento e na exploração tecnológica desses materiais. Por outro lado, alguns investigadores [24] têm observado que a adição do cátion La^{3+} , em composições de PBN com simetria tetragonal $4mm$, estabiliza a fase com simetria ortorrômbica sobre a tetragonal, sendo este um tema interessante que não tem sido investigado com profundidade na literatura.

Nos materiais de niobato de estrôncio e bário ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ou SBN100x), os quais apresentam estrutura TB e a mesma fórmula estrutural que o PN e PBN ($(A1)_x(A2)_{5-x}Nb_{10}O_{30}$), foram observadas anomalias dielétricas em baixas temperaturas (80-250 K), as quais têm sido relacionadas com uma transição de fase no entorno de 80 K [25], e com a formação de superestruturas com simetria ortorrômbica em regiões aleatórias da matriz tetragonal destes materiais [26,27].

Dessa forma, o estudo das propriedades dielétricas do PN puro e dopado, em baixas temperaturas, poderia confirmar ou descartar a presença dessas anomalias em outros materiais com características estruturais similares, e contribuir para o melhor entendimento, do ponto de vista fenomenológico, das propriedades dos materiais com estrutura TB.

Levando-se em consideração todos os aspectos mencionados anteriormente, os objetivos deste trabalho foram:

- Fabricação e otimização do processamento de cerâmicas ferroelétricas de metaniobato de chumbo com estrutura TB, densas e com microestrutura homogênea;

- Estudo da transição de fase ferro-paraelétrica das cerâmicas de PN, visando possíveis processos que poderiam melhorar ou afetar sua aplicabilidade em dispositivos eletrônicos para operar em altas temperaturas (como por exemplo, o de condutividade elétrica);

- Analisar a influência da dopagem com Ti^{4+} em cerâmicas de PN, principalmente na densificação, na temperatura de Curie e, novamente, nos possíveis processos que poderiam melhorar ou afetar sua aplicabilidade em dispositivos de altas temperaturas;

- Completar o diagrama de fases existente na literatura para o sistema PN dopado com Ba^{2+} através do estabelecimento da região de composições onde coexistem as fases com simetria tetragonal ($4mm$) e ortorrômbica ($m2m$), assim como a região de temperaturas onde poderia estar ocorrendo a mudança de 90° na direção de polarização para uma mesma composição;

- Investigar a possível formação de fase TB com simetria ortorrômbica ($m2m$), induzida pela adição do cátion La^{3+} , em cerâmicas de PBN apresentando estrutura TB com simetria tetragonal ($4mm$); e

- Investigar a ocorrência, ou não, de anomalias dielétricas na cerâmica de PN pura e naquelas dopadas com Ti^{4+} , Ba^{2+} e Ba^{2+} e La^{3+} , na região de temperaturas entre 15-300 K, e no caso da existência, as possíveis causas e conseqüências dessas anomalias.

Esta tese está dividida em sete capítulos, incluindo este primeiro (INTRODUÇÃO GERAL), onde foram comentadas as principais motivações e objetivos que levaram à realização deste trabalho de doutorado. No segundo capítulo, FUNDAMENTOS TEÓRICOS, pode ser encontrada a revisão

bibliográfica que serviu como base, tanto para os procedimentos utilizados, quanto para a interpretação dos resultados obtidos. O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL é apresentado no terceiro capítulo, onde estão resumidas as etapas realizadas para a obtenção das cerâmicas de PN puras e dopadas, assim como as principais técnicas e equipamentos utilizados para a caracterização estrutural, microestrutural e elétrica desses materiais. Os resultados experimentais deste trabalho e sua interpretação fenomenológica, baseada nos modelos mais atuais encontrados na literatura, são discutidos no capítulo IV (RESULTADOS E DISCUSSÃO). No capítulo V (CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS), são apresentadas as conclusões gerais, e as possíveis análises e caracterizações que poderiam complementar os resultados obtidos neste trabalho. Na seqüência, no capítulo VI (PATENTES E ARTIGOS PUBLICADOS), estão listadas as contribuições do autor tanto ao desenvolvimento tecnológico (depósito de uma patente na área de desenvolvimento tecnológico) quanto à literatura científica nacional e internacional (15 artigos publicados, sendo 2 em revistas nacionais e 13 em revistas internacionais). Para finalizar, no capítulo VII, REFERÊNCIAS, estão listadas todas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

II.FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1 Ferroelectricidade

Os materiais ferroelétricos são dielétricos polares com a característica peculiar de possuírem uma polarização espontânea cuja direção pode ser alterada sob a ação de um campo elétrico externo [1,2]. De forma geral, os materiais ferroelétricos, em temperaturas inferiores a uma certa temperatura chamada temperatura de Curie, possuem uma estrutura distorcida devido a pequenos deslocamentos dos íons no interior da cela unitária. Tais deslocamentos fazem com que o centro de cargas positivas da cela unitária não coincida com o centro de cargas negativas, dando origem a momentos de dipolos elétricos permanentes e reversíveis no interior do material. Na temperatura de Curie, os materiais ferroelétricos experimentam uma transformação de fase, também chamada transição ferro-paraelétrica, onde a fase polar de baixas

temperaturas se transforma a uma fase não polar com maior simetria (centrossimétrica), conhecida também de fase protótipo [1,2].

Estes materiais podem apresentar uma série de propriedades, tais como piezoelétricas direta e inversa, piroelétricas primária e secundária, eletro-ópticas e ópticas não-lineares, que lhes proporcionam um grande número de aplicações, colocando-os entre os materiais mais utilizados na atualidade como dispositivos eletro-eletrônicos [1,2,3]. Entre suas principais aplicações, pode-se citar: transdutores eletro-mecânicos e eletro-acústicos, filtros de ondas, geradores e receptores de ondas sonoras e de ultra-som, sensores de radiação, dispositivos eletro-ópticos, etc. [1,2,3].

A ferroeletricidade é caracterizada, principalmente, pela curva de histerese da polarização do material em função de um campo elétrico externo oscilante (AC), como ilustrado na Figura II-1. Quando o campo elétrico é removido, uma polarização remanescente (P_r) pode ser observada. Para inverter a direção da polarização deve ser aplicado um campo elétrico mínimo no sentido contrário ao do vetor polarização, chamado de campo coercitivo (E_c). Por outro lado, quando todos os dipolos estão alinhados na direção do campo elétrico externo aplicado, a polarização de saturação (P_s) é alcançada, conforme ilustrado na figura.

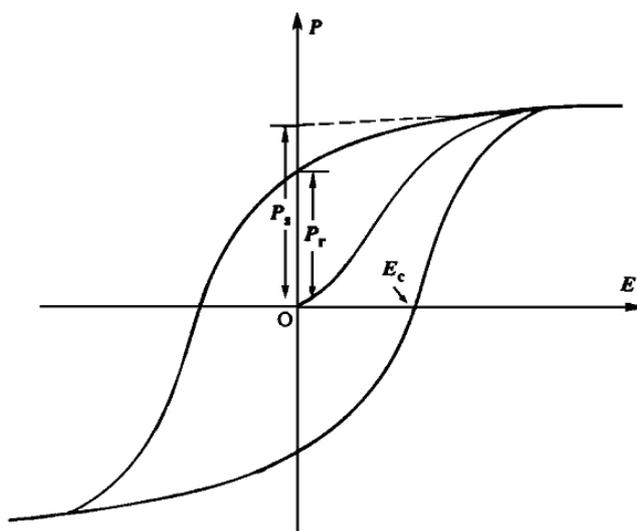


Figura II-1. Curva de histerese (P vs E) típica para materiais ferroelétricos. E_c - campo coercitivo; P_s - polarização de saturação; e P_r - polarização remanescente. Adaptada da referência [1].

Em um ferroelétrico ideal e infinito a polarização espontânea é uniforme. Contudo, quando um ferroelétrico real é resfriado da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica, na ausência de campos elétricos externos, diferentes regiões do material são polarizadas com várias orientações diferentes, no intuito de minimizar a energia total do sistema. Cada região com polarização uniforme é chamada de domínio ferroelétrico [1,2]. A configuração desses domínios pode exercer forte influência sobre as propriedades físicas do ferroelétrico [1,2].

Os materiais ferroelétricos podem apresentar diferentes tipos de estruturas cristalográficas. Entre as mais estudadas encontram-se as estruturas perovskita e tungstênio bronze [1,2]. Tanto a estrutura cristalina quanto a composição e o modo de fabricação (monocristal, policristal ou filme) afetam diretamente as propriedades dielétricas e ferroelétricas desses materiais [1,2]. Este fato tem possibilitado que, mediante a obtenção de soluções sólidas como $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (PZT), $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (PLZT), $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST), $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN100x), $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PBN100x), para citar algumas, as propriedades possam ser modificadas amplamente somente com pequenas mudanças de composição, resultando desta maneira na versatilidade do uso em aplicações tecnológicas [1,2]. Na maioria das aplicações, os materiais ferroelétricos podem ser encontrados na forma de monocristais ou policristais.

Os ferroelétricos, com estrutura tungstênio bronze, têm recebido menos atenção quando comparados àqueles materiais que possuem estrutura perovskita, embora estes apresentem propriedades semelhantes ou mesmo superiores para certas aplicações. Este fato deve-se fundamentalmente à dificuldade de obtenção destes materiais na forma policristalina, além de apresentarem uma estrutura muito mais complexa do que os ferroelétricos com estrutura perovskita.

II.2 Estrutura Perovskita

Como comentado, entre os sistemas ferroelétricos mais estudados estão aqueles que apresentam estrutura perovskita (BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$ (PMN), etc), cuja cela unitária pode ser observada na Figura II-2 (a), para o caso do titanato de bário. Essa estrutura possui uma fórmula química geral dada na forma ABO_3 , sendo A um metal mono- ou divalente e, B, outro metal tetra ou pentavalente [1,2]. Como ilustrado na Figura II-2 (a), os átomos A ocupam os

vértices do cubo, enquanto os átomos B estão localizados em seu centro. Por sua vez, os átomos de oxigênio estão localizados nas faces do cubo, formando um octaedro. Vale ressaltar que os átomos do centro dos octaedros e dos vértices do cubo são aqueles que sofrem o deslocamento que dá origem à ferroeletricidade nesses materiais, como ilustrado na Figura II-2 (b) [1,2].

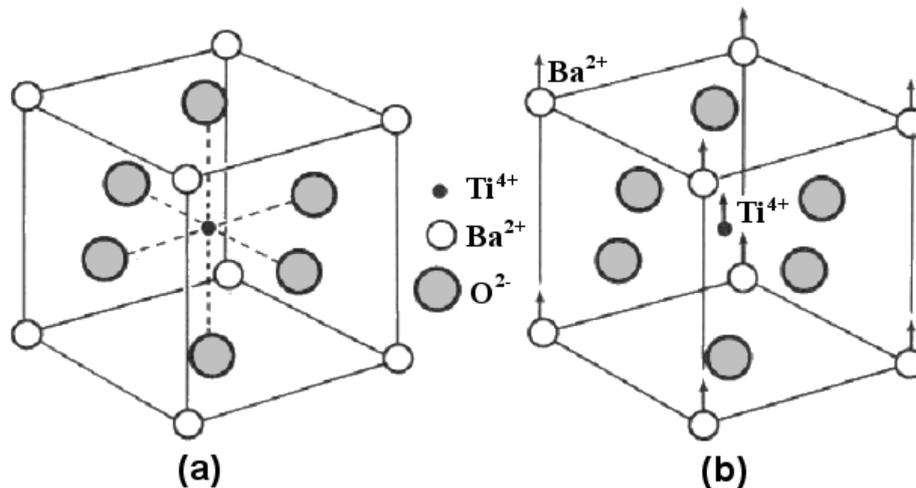


Figura II-2. (a) Estrutura perovskita representada para o caso do titanato de bário (BaTiO₃). (b) Deslocamento dos cátions, situados nos sítios A e B, que dá origem à ferroeletricidade.

II.3 Estrutura Tungstênio Bronze

Os materiais ferroelétricos que cristalizam com a estrutura tungstênio bronze (TB) têm sido investigados devido a suas excelentes propriedades para uma ampla gama de aplicações. Ferroelétricos do tipo tungstênio bronze, similarmente àqueles do tipo perovskita, têm como característica básica a existência de octaedros de oxigênio em sua estrutura [1,2]. O arranjo desses octaedros aparece como o principal responsável pela alta polarização espontânea e, conseqüentemente, pelos altos efeitos piezoelétricos e eletro-ópticos presentes nestes materiais [1,2]. A cela unitária protótipo desta estrutura (simetria tetragonal 4/mmm – fase paraelétrica), ilustrada na Figura II-3, está formada por 10 octaedros (BO₆) ligados através dos vértices de tal forma a formar diferentes tipos de sítios intersticiais: “A1” (quadrangular) com número de coordenação 12, “A2” (pentagonal) com número de coordenação 9 e “C” (triangular) com número de coordenação 3. Os sítios “B1” e “B2” estão localizados no interior dos octaedros de oxigênio [28]. O arranjo da cela unitária proporciona espaço para acomodar

quatro cátions nos sítios “A2”, dois cátions nos sítios “A1” e quatro cátions nos sítios “C”. Estes últimos, somente podem ser ocupados por cátions pequenos (alcalinos) devido ao seu tamanho reduzido. A cela unitária possui a altura de um octaedro de oxigênio na direção c ($\sim 0,4$ nm) [28].

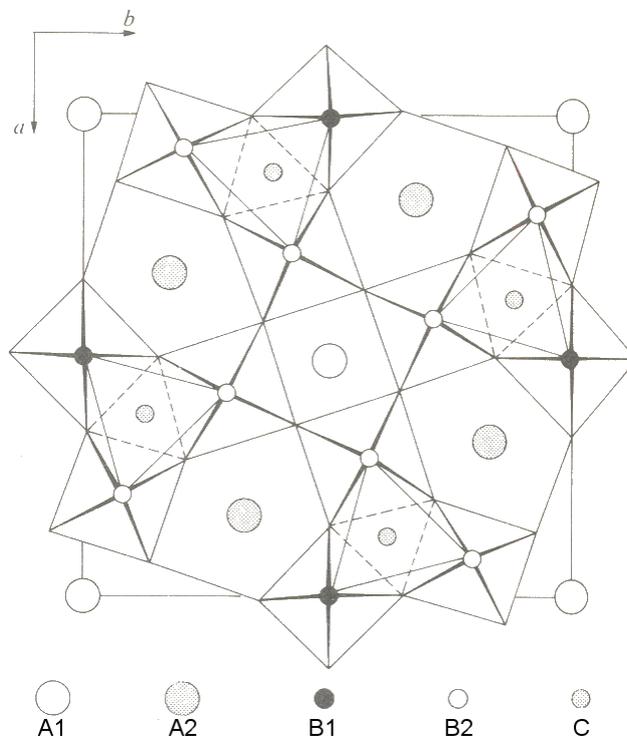


Figura II-3. Cela unitária protótipo da estrutura tungstênio bronze projetada ao longo do eixo c . Os sítios B se encontram localizados no interior dos octaedros de oxigênio [1].

Somente foram descobertos dois compostos ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze que não estão constituídos por soluções sólidas de dois ou mais compostos. Eles são o metaniobato de chumbo (PbNb_2O_6 ou PN) e o metatantalato de chumbo (PbTa_2O_6), onde os átomos de chumbo ocupam os sítios “A1” e “A2” [2]. A estrutura de ambos materiais possui distorção ortorrômbica na fase polar. No caso do PbNb_2O_6 esta distorção desaparece em temperaturas superiores à temperatura de Curie, passando a apresentar a simetria tetragonal da fase protótipo, enquanto o PbTa_2O_6 permanece ortorrômbico ainda acima dessa temperatura [2].

Nos materiais citados acima, os átomos de chumbo ocupam aleatoriamente somente 5 dos 6 sítios “A” disponíveis na cela unitária. Isso faz com que ainda nestes materiais, que são os mais simples com estrutura tungstênio bronze, exista um alto grau de desordem em nível estrutural [1,2]. Tanto o niobato, quanto o

tantalato de chumbo, são somente termodinamicamente estáveis em altas temperaturas (1250 °C e 1150 °C para o niobato e tantalato, respectivamente), de forma que para se obter as fases tungstênio bronze ferroelétricas tem sido necessário realizar um esfriamento rápido a partir de tais temperaturas [15,16,17]. Os ferroelétricos do tipo tungstênio bronze, que são estáveis à temperatura ambiente, são soluções sólidas de pelo menos dois componentes, sugerindo que este tipo de estrutura é estável somente quando existe certo grau de desordem no material [1,2].

O interesse no estudo de ferroelétricos do tipo tungstênio bronze foi iniciado a partir da década de 60, devido principalmente à não linearidade óptica destes materiais, principalmente as soluções sólidas de niobatos alcalinos e alcalino-terrosos, a partir dos quais podiam ser crescidos cristais transparentes com toda uma variedade de propriedades ferroelétricas dependendo do cátion introduzido na estrutura. A composição geral de qualquer ferroelétrico com esta estrutura pode ser considerada próxima de uma das seguintes fórmulas [2]:



se A1 e A2 são íons alcalino-terrosos;



se A1 e alcalino-terroso e, A2, alcalino; e



se A1 e A2 são alcalinos

Provavelmente os materiais mais investigados de cada uma das categorias acima sejam o $Sr_xBa_{1-x}Nb_{10}O_{30}$ (SBN), $Ba_{4-x}Na_{2-2x}Nb_{10}O_{30}$ (BNN ou BANANA) e o $K_{6-x-y}Li_{4-x}Nb_{10+y}O_{30}$ (KLN) [1,2].

De maneira geral, a fase paraelétrica dos materiais com estrutura tungstênio bronze apresenta simetria tetragonal, no entanto, em temperaturas inferiores à temperatura de Curie podem ocorrer distorções tetragonais ou ortorrômbicas, com respeito à fase paraelétrica, sendo que:

$$a_{\text{ortorrômico}} \approx b_{\text{ortorrômico}} \approx \sqrt{2}a_{\text{tetragonal}} \text{ e } c_{\text{ortorrômico}} \approx 2c_{\text{tetragonal}}$$

Na maior parte dos casos, a polarização espontânea aparece ao longo do eixo c, sendo o PN e o PBN, na fase com simetria ortorrômica, a exceção com seu eixo polar na direção [110] da cela unitária.

II.4 Transições de fase em ferroelétricos

As transições de fase em materiais ferroelétricos podem ser classificadas como sendo de primeira, segunda ordem ou transição de fase difusa. Os chamados ferroelétricos “normais”, tais como o titanato de bário (BaTiO_3), apresentam uma transição de fases de primeira ou segunda ordem [29,30] entre o estado ferroelétrico e paraelétrico, a qual ocorre a uma temperatura bem definida chamada de temperatura de Curie (T_c). A dependência com a temperatura da polarização espontânea do material é uma característica que define o tipo de transição. Com o aumento da temperatura, da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, a permissividade elétrica apresenta seu valor máximo em T_c , enquanto a polarização espontânea decai a zero abruptamente, ou lentamente, em transições de fase de primeira ou segunda ordem, respectivamente. A Figura II-4 ilustra o comportamento da polarização espontânea e da permissividade elétrica para ferroelétricos normais com transição de fase de primeira e segunda ordem, assim como para ferroelétricos que apresentam transição de fase difusa.

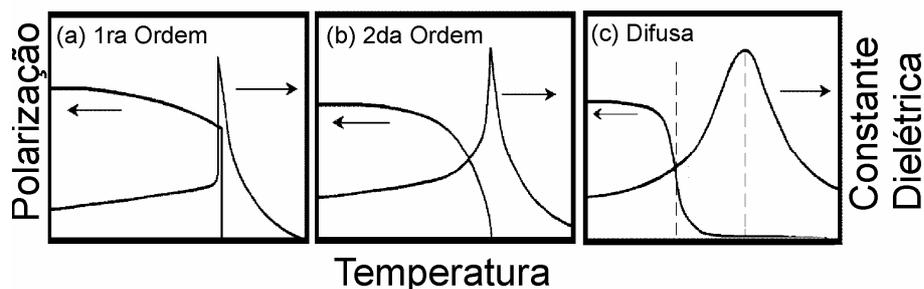


Figura II-4. Dependência com a temperatura da polarização e da parte real da permissividade elétrica para os três tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos.

O inverso da parte real da permissividade elétrica em função da temperatura apresenta um comportamento linear (tipo Curie-Weiss) em temperaturas superiores a T_c , para materiais com transição de fase de 1ª ou 2ª ordem [1,2]. Já a parte imaginária da permissividade elétrica, que representa as perdas de

energia no dielétrico, também atinge seu valor máximo em T_c , nesse tipo de transições de fase. Por outro lado, em materiais que apresentam transição de fase difusa, e especificamente no caso dos ferroelétricos relaxores, o comportamento tipo Curie-Weiss só é observado em temperaturas muito superiores à temperatura de permissividade elétrica máxima (T_m). Além disso, as temperaturas de máximo, das partes real e imaginária da permissividade elétrica, não são coincidentes [1,2].

II.5 Ferroelétricos relaxores

Os ferroelétricos relaxores apresentam transição de fase difusa (TFD), a qual se estende em um amplo intervalo de temperaturas ao redor da temperatura de máxima permissividade elétrica. Dentro da região de TFD, as curvas de permissividade elétrica (partes real e imaginária) apresentam uma considerável dispersão com a frequência [31,32]. O comportamento das partes real e imaginária da permissividade elétrica, em função da temperatura e frequência, está exemplificado na Figura II-5 para uma cerâmica de niobato de magnésio e chumbo (PMN) [33]. Pode-se verificar que, com o aumento da frequência, dentro da região de dispersão dielétrica, os valores de ϵ' diminuem, enquanto os valores de ϵ'' e T_m aumentam.

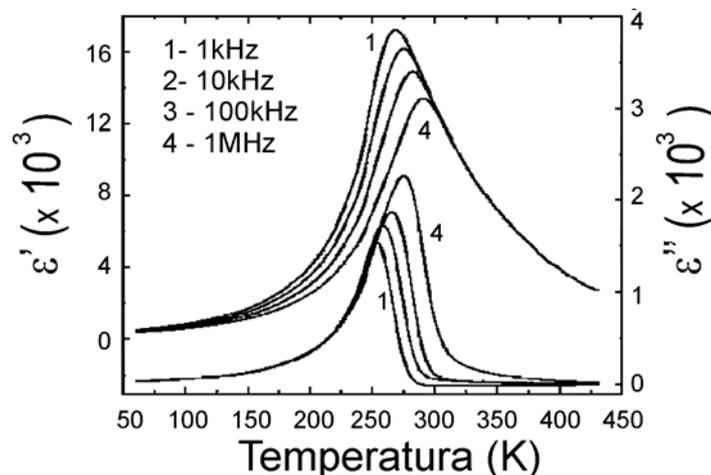


Figura II-5. Partes real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura e frequência para o ferroelétrico relaxor PMN [33].

A origem da transição de fase difusa, assim como do comportamento relaxor, tem sido objeto de intensas pesquisas nas últimas décadas [34]. As principais características físicas, dos ferroelétricos relaxores, podem ser descritas como:

- Dispersão da permissividade elétrica num amplo intervalo de frequências (milha Gigahertz) [35,36],
- Quebra de ergodicidade, com ausência de interação de longo alcance, a uma determinada temperatura T_f , que é a temperatura de congelamento ($T_f < T_m$) [37,38] e;
- Transição de fase (levando o material para um estado ferroelétrico) em torno de T_f [39].

Muitos modelos foram propostos para tentar explicar o comportamento relaxor e a transição de fase difusa, assim como para identificar os entes físicos responsáveis pelas propriedades dielétricas dos ferroelétricos relaxores. Uma das maneiras de se estudar o problema específico da transição de fase difusa consiste em tentar parametrizar as curvas de ϵ' vs T , a temperaturas superiores a T_m , região onde não ocorre dispersão com a frequência. Nesse sentido, várias equações fenomenológicas surgiram na literatura como, por exemplo, a de Kirilov e Isupov [40], que é baseada no modelo de flutuação composicional proposto por Smolenski e Agranovska [32]:

$$\epsilon' = \frac{\epsilon'_m}{1 + \frac{(T - T_m)^2}{2\delta^2}} \quad (4)$$

onde δ é um parâmetro relacionado com a largura da transição, ou seja, com o grau de difusividade da transição de fase e ϵ'_m é o valor máximo da permissividade elétrica. Os parâmetros físicos obtidos do ajuste das curvas de ϵ' vs T , utilizando a equação, geralmente são encontrados na forma: ϵ'_m (ajustado) $>$ ϵ'_m (medido) e T_m (ajustado) $<$ T_m (medido).

Outras tentativas de parametrizar as curvas de ϵ' vs T podem ser encontradas na literatura [41,42,43,44]. Embora estas diferentes equações consigam ajustar as curvas de permissividade elétrica em função da temperatura (mesmo existindo várias limitações em cada caso), nenhuma delas consegue ajustar a região de dispersão dielétrica, ou seja, a região de temperaturas em torno da temperatura de máxima permissividade elétrica (T_m).

Recentemente, Santos e Eiras [33,45] propuseram a equação fenomenológica:

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

que ajusta as curvas de permissividade elétrica em função da temperatura tanto em torno, quanto a temperaturas superiores a T_m , independentemente da frequência de medida, através dos parâmetros de ajuste Δ e ξ , que estão relacionados com a difusividade e com o caráter da transição, respectivamente.

II.6 Processos condutivos em materiais dielétricos

II.6.a) Processos de Relaxação-Interpretação Fenomenológica

A relaxação pode ser interpretada como o processo físico que caracteriza a evolução temporal de um sistema que volta a seu estado de equilíbrio após ter sido deslocado deste, por uma perturbação externa. O tempo de transição ao estado de equilíbrio é chamado de tempo de relaxação e constitui um parâmetro físico importante para o estudo de diferentes fenômenos [46]. O termo “relaxação” pode ser aplicado para diferentes tipos de perturbações externas, tais como: elétricas, mecânicas, químicas, entre outras, mas nesta seção, será discutida a relaxação dielétrica de sólidos.

Quando um campo elétrico alternado é aplicado a um material dipolar, os dipolos são deslocados de seu estado de equilíbrio, acontecendo o mesmo com as cargas livres. Algumas dessas espécies retornam a seu estado de equilíbrio. Esse processo é um processo de relaxação [46].

O termo “portadores de cargas livres” ou simplesmente “cargas livres” refere-se a partículas que não estão ligadas a nenhuma região do material durante seu movimento originado pelo campo elétrico [46]. Essas partículas específicas são aquelas espécies eletricamente ativas, cujo movimento origina uma corrente elétrica [47]. Por outro lado, consideram-se dipolos elétricos, as espécies eletricamente ativas constituídas por cargas elétricas (negativa e positiva) ligadas entre si. Os processos de polarização de um material podem surgir de dipolos elétricos criados pela natureza estrutural do próprio material (dipolos permanentes), ou pela separação induzida dos centros de cargas positivas e

negativas (dipolos induzidos), criada somente durante a aplicação de um estímulo externo [46].

Os dipolos elétricos também podem ser classificados como dipolos estáticos e dinâmicos. No primeiro caso, as cargas se encontram fortemente ligadas e separadas a distâncias aproximadamente constantes. Já os dipolos dinâmicos são cargas fracamente ligadas, de forma que uma pequena quantidade de energia pode fazer com que as cargas saltem fora de seu poço de potencial e se desloquem por certas distâncias antes de serem bloqueadas [46].

A informação dielétrica de um material pode ser representada em várias formas equivalentes, sendo importante utilizar a forma mais apropriada para cada caso particular. As principais funções dielétricas são as seguintes [47]:

(a) a permissividade complexa $\varepsilon^*(\omega)$ e a susceptibilidade $\chi^*(\omega)$,

$$\chi^*(\omega) = [\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty] / \varepsilon_0 = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (6)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo e, ε_∞ , a permissividade em frequências superiores à frequência característica do processo de relaxação em questão;

(b) O módulo dielétrico que é o inverso da permissividade complexa,

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = \frac{\varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)}{[\varepsilon'(\omega)]^2 + [\varepsilon''(\omega)]^2} \quad (7)$$

(c) A admitância que representa a condutância paralela equivalente $G(\omega)$ e a capacitância $C(\omega)$ do material,

$$Y^*(\omega) = i\omega C^*(\omega) = G(\omega) + i\omega C(\omega) \quad (8)$$

(d) A impedância que é o inverso da admitância,

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} \quad (9)$$

Quando se analisam as propriedades de vários materiais, em que o movimento dos íons sob excitações externas exerce um papel importante, pode-se perceber a existência de determinadas características que não são explicadas pelo transporte de portadores de carga por saltos aleatórios e independentes de uma posição a outra. Para a explicação de tais características existem modelos

baseados na desordem posicional e de interação, ou correlação, entre os íons móveis [48,49,50,51].

Os resultados experimentais, que apontam a existência de saltos não aleatórios dos portadores de carga, são as dependências do tipo potencial observadas na resposta em frequência, por exemplo, na condutividade elétrica ou no módulo dielétrico [47]. De acordo com a concepção do movimento iônico, onde somente interferem saltos de origem aleatória, a condutividade elétrica não deveria mostrar nenhuma dispersão, enquanto que as relaxações no domínio do tempo deveriam ser exponenciais puras [52,53]. Contudo, é freqüente observar dependências do tipo potencial em muitos materiais sólidos. No caso do módulo dielétrico imaginário, quando representado em escala log-log, aparecem linhas retas para ambos os lados do máximo da permissividade, evidenciando-se assim tal dependência [47].

Entre todos os formalismos utilizados, talvez seja o da condutividade elétrica o que melhor possa representar a chamada “resposta dielétrica universal”. Quando representada graficamente a condutividade elétrica em função da frequência, ω , em escala log-log, aparece uma região caracterizada por um coeficiente angular constante n , correspondendo a uma lei da forma $\sigma \sim \omega^n$, onde o expoente n varia entre 0 e 1 [47].

A. K. Jonscher pode ser considerado como o responsável da denominação “resposta dielétrica universal”. Em seu livro “Dielectric Relaxation in Solids” [47] apresenta vários exemplos dessas dependências do tipo potencial para diversos tipos de materiais. Outra evidência experimental desse comportamento é a dependência não exponencial da relaxação quando estudada no domínio do tempo. É comum que dependências do tipo potencial possam ser descritas através da função:

$$\Phi(t) = \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (10)$$

onde β é um parâmetro que toma valores entre 0 e 1 e está relacionado com o grau de correlação entre o portador de carga e os íons de sua vizinhança, e, τ , representa o tempo de relaxação característico. A função representada pela equação (10) é chamada de função de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) e descreve um mecanismo no qual a relaxação vai diminuindo conforme aumenta o

tempo [54,55]. A equação de KWW é uma modificação da dependência exponencial proposta por Debye [52], cujo modelo será descrito com mais detalhes na próxima seção.

II.6.b) Modelos de Relaxação

O primeiro trabalho de relaxação dielétrica foi desenvolvido por Debye em 1912 [52,53], onde a susceptibilidade complexa foi representada pela equação:

$$\chi^*(\omega) = \frac{B}{1 + i\omega/\omega_0} = B \left[\frac{1 - i\omega/\omega_0}{1 + \omega^2/\omega_0^2} \right] \quad (11)$$

onde B é uma constante, ω e ω_0 são as frequências do campo elétrico aplicado e a do máximo valor de perdas dielétricas, respectivamente. Neste trabalho, se segue um modelo mecânico de relaxação de dipolos ideais que não interagem mutuamente, submersos em um líquido viscoso. As perdas dielétricas são representadas pelo atrito entre os dipolos e o líquido, enquanto o acúmulo de energia se deve ao ganho de energia cinética dos dipolos. O modelo de Debye estabelece uma dependência temporal do tipo exponencial, de forma que a função de relaxação $\Phi(t)$ pode ser expressa como:

$$\Phi(t) \propto \exp(-t/\tau_0) \quad (12)$$

com $\tau_0 = 1/\omega_0$ sendo o tempo de relaxação característico do processo. A experiência acumulada no estudo de materiais dielétricos indica que o modelo de Debye é aplicável a um reduzido número de materiais.

Entre os modelos físicos mais recentes, que descrevem a fenomenologia dos processos de relaxação, merecem uma atenção especial o “coupling model” (CM), de Ngai [56], e o “jump relaxation model” (JRM), de Funke [57].

O modelo CM [56] considera cada íon vibrando em um poço de potencial próprio, com frequência de vibração ν_∞ . Este poço está relacionado com a força de interação com o restante dos átomos da rede. Considerando que E_a é a barreira de energia que o íon tem que superar para se poder deslocar, a taxa de saltos de um íon entre dois sítios é dada por:

$$\omega_0 = \tau_0^{-1} = \nu_\infty \exp(-E_a / KT) \quad (13)$$

sendo K a constante de Boltzmann, e, T, a temperatura.

Quando a interação entre os íons é considerada, a taxa de saltos se modifica, passando a depender do tempo da seguinte forma:

$$\omega(t) = \left\{ \begin{array}{ll} \omega_0 & \text{para } t < t_c \\ \omega_0 \left(\frac{t}{t_c} \right)^{-n} & \text{para } t > t_c \end{array} \right\} \quad (14)$$

onde $0 < n < 1$, e sendo t_c é o tempo a partir do qual começa o amortecimento do processo de relaxação. Esse tempo é da ordem de 10^{-11} - 10^{-12} s. A função de relaxação $\Phi(t)$ pode ser determinada pela equação:

$$d\Phi(t) / dt = -\omega(t)\Phi(t) \quad (15)$$

obtendo-se que:

$$\Phi(t) = \left\{ \begin{array}{ll} \exp[-t / \tau^*]^{1-n} K & \text{para } t > t_c \\ \exp[-(t / \tau_0)] \Lambda & \text{para } t < t_c \end{array} \right\} \quad (16)$$

com:

$$\tau^* = \left[(1-n)t_c^{-n} \tau_0 \right]^{1/(1-n)} \quad (17)$$

levando-se em conta a condição de continuidade da função de relaxação.

Geralmente se pensa na energia de ativação E_σ da condutividade de corrente direta como a energia que representa o poço de potencial dos íons no processo de condução. Contudo, no modelo CM, a energia associada à barreira de potencial para o salto do íon de um sítio a outro é E_a , enquanto que E_σ descreve o processo de condução de longo alcance. Ambas energias estão relacionadas segundo a expressão:

$$E_a = \beta E_\sigma \quad (18)$$

A energia E_a denomina-se energia de ativação microscópica ou de curto alcance, enquanto E_σ é a energia de ativação macroscópica ou de longo alcance [56].

Funke [57], em seu modelo, explica o amortecimento característico do processo de relaxação, considerando um íon em seu poço de potencial rodeado por outros íons móveis (sendo os mesmos “sua vizinhança”). Se tal íon realiza um salto e se desloca, dois processos diferentes podem ocorrer a seguir. Por um lado, o íon que saltou poderia retornar a sua posição inicial, e por outro lado, a vizinhança do íon pode reorganizar-se para conseguir um mínimo absoluto de potencial nesse sítio. Conseqüentemente, a barreira de energia que o íon precisa superar para retornar à posição anterior aumenta com o tempo, ocorrendo assim uma distribuição de tempos de relaxação. A condutividade elétrica iônica, por exemplo, ocorre como conseqüência de uma seqüência de saltos para frente e para trás de tais íons. Os saltos, onde o íon volta a sua posição anterior dentro de uma janela de tempo τ , não contribuem para a condutividade em freqüências menores que $1/\tau$. Mas quando a vizinhança se reacomoda, o salto contribui de forma efetiva ao processo condutivo do material.

Na dependência com a freqüência da parte real e imaginária da permissividade elétrica podem ser distinguidos, geralmente, dois tipos de respostas diferentes: a dipolar e a relacionada aos portadores de carga. Para o estudo de tais respostas podem ser utilizados dois formalismos diferentes: no domínio da freqüência e no domínio do tempo. Os métodos de análise, em cada um dos casos, estão descritos em mais detalhes nas seções a seguir.

II.6.c) Métodos de Análise da Relaxação Dielétrica no Domínio da Freqüência

Para o ajuste dos espectros dielétricos experimentais, algumas expressões empíricas têm sido propostas a partir das equações de Debye [58,59,60], elas são:

$$\chi^*(\omega) = \frac{1}{1 + (i\omega / \omega_0)^{1-\alpha}} \quad \text{Cole-Cole} \quad (19)$$

$$\chi^*(\omega) = \frac{1}{(1 + i\omega / \omega_0)^{-\beta}} \quad \text{Davidson-Cole} \quad (20)$$

$$\chi^*(\omega) = \frac{1}{\left[1 + (i\omega / \omega_0)^{1-\alpha} \right]^{-\beta}} \quad \text{Havriliak-Negami} \quad (21)$$

sendo α e β , parâmetros relacionados com a distribuição de tempos de relaxação, ou seja, diferentemente que no caso do modelo de Debye, onde a relaxação ocorre com um tempo característico único. Nessas expressões é considerada a existência de uma distribuição de tais tempos. Contudo, a deficiência fundamental destas propostas é a falta de modelos físicos que possam justificar a forma da variação das grandezas nelas contidas. Além disso, não reproduzem todas as respostas observadas em diversos materiais.

II.6.d) Métodos de Análise da Relaxação Dielétrica no Domínio do Tempo

A técnica de espectroscopia de impedância complexa permite a caracterização de diferentes materiais no domínio da frequência, e tem grande importância no estudo dos diferentes mecanismos de polarização e condução nos materiais policristalinos. Por sua vez, o estudo no domínio do tempo, a partir do domínio da frequência, se executa através do método da transformada de Fourier.

A representação do módulo dielétrico pode relacionar o domínio da frequência com o domínio do tempo da seguinte forma [61]:

$$M^*(\omega) = M_\infty \left(1 - \int_0^\infty \left(\frac{-d\Phi(t)}{dt} \right) e^{-i\omega t} dt \right) \quad (22)$$

A expressão (22) pode ser também escrita da forma:

$$\frac{M^*(\omega)}{M_\infty} = 1 + \dot{\Phi}^*(\omega) = i\omega\Phi^*(\omega) \quad (23)$$

onde $\Phi^*(\omega)$ e $\dot{\Phi}^*(\omega)$ são as transformadas de Fourier de $\Phi^*(t)$ e de $d\Phi(t)/dt$, respectivamente.

Portanto, pode-se calcular a função de relaxação $\Phi(t)$, mediante a transformada numérica de Fourier dos dados experimentais, medidos no domínio da frequência. Este método tem a desvantagem de que a transformada de Fourier, ao ser calculada por métodos numéricos a partir de dados experimentais, se vê afetada por erros numéricos, já que a distribuição de pontos é discreta e finita.

Outro procedimento alternativo para calcular a função de relaxação, consiste em encontrar os coeficientes g_i de uma distribuição discreta de tempos de relaxação, τ_i [62], de forma que a resposta em frequência possa ser aproximada por uma superposição de processos do tipo Debye de acordo com a expressão:

$$-\dot{\Phi}^* \approx \sum_1^n g_i [1/(1 + i\omega\tau_i)] \quad (24)$$

Assim, a função de relaxação pode ser calculada segundo a expressão:

$$\Phi(t) \approx \sum_1^n g_i \exp(-t/\tau_i) \quad (25)$$

Leon e colaboradores [63] desenvolveram um método que não requer o cálculo com transformadas de Fourier. O método consiste em obter a partir dos resultados experimentais no domínio da frequência, uma expressão analítica para o módulo dielétrico (Cole-Cole, Davidson-Cole etc), a partir da qual se possa obter uma expressão para a distribuição de tempos de relaxação e, posteriormente, a função de relaxação $\Phi(t)$. Uma descrição mais detalhada desse método, aplicado aos resultados experimentais deste trabalho, pode ser encontrado na seção IV.1.b).

II.7 Ferroelétrico metaniobato de chumbo

As propriedades ferroelétricas do metaniobato de chumbo (PbNb_2O_6 ou PN) foram descobertas por Goodman, em 1953 [4]. Até esse momento, associava-se a ferroeletricidade a compostos possuindo estrutura perovskita com fórmula geral ABO_3 . Assim, uma vez verificada a ferroeletricidade em compostos do tipo $\text{A}(\text{BO}_3)_2$, abriu-se o caminho para a descoberta de uma nova geração de óxidos ferroelétricos [2]. Goodman [4] constatou também que a cela unitária do PN possuía simetria ortorrômbica na fase ferroelétrica, a qual é estável até

temperaturas superiores a 550 °C (~570 °C), tornando-se, assim, um potencial candidato para aplicações em altas temperaturas.

Três anos mais tarde, em 1956, Francombe [13] descobriu que o PN é um material polimórfico, já que pode adotar uma outra estrutura, diferente da TB ortorrômbica reportada por Goodman, na mesma faixa de temperaturas. Esta segunda forma estrutural não apresentava características ferroelétricas e era encontrada em materiais cuja temperatura de preparação tivesse sido em torno de 1200 °C. As cerâmicas, preparadas sob essas condições, apresentavam uma cor alaranjada e uma estrutura cristalográfica do tipo de uma perovskita, porém com deformação romboédrica. Por outro lado, as cerâmicas de PN, sinterizadas em temperaturas superiores a 1250 °C, apresentavam propriedades ferroelétricas e simetria ortorrômbica para temperaturas inferiores a 570 °C.

Posteriormente, através da análise por difração de raios X em altas temperaturas, Francombe [64] observou que, em temperaturas superiores à temperatura de Curie, a simetria da cela unitária do PN se transforma de ortorrômbica para tetragonal, como ilustrado na Figura II-6, e que a estrutura cristalográfica da fase paraelétrica é a mesma que aquela apresentada por certos compostos, como por exemplo, o $K_{0.57}WO_3$ ou o $Na_{0.28}WO_3$, com estrutura tungstênio bronze tetragonal. No caso específico do PN, os sítios "B" da cela unitária (interior dos octaedros de oxigênio) são ocupados pelos cátions Nb^{5+} , e cinco dos seis sítios "A" disponíveis são ocupados pelos cátions Pb^{2+} , ficando assim os sítios "C" desocupados.

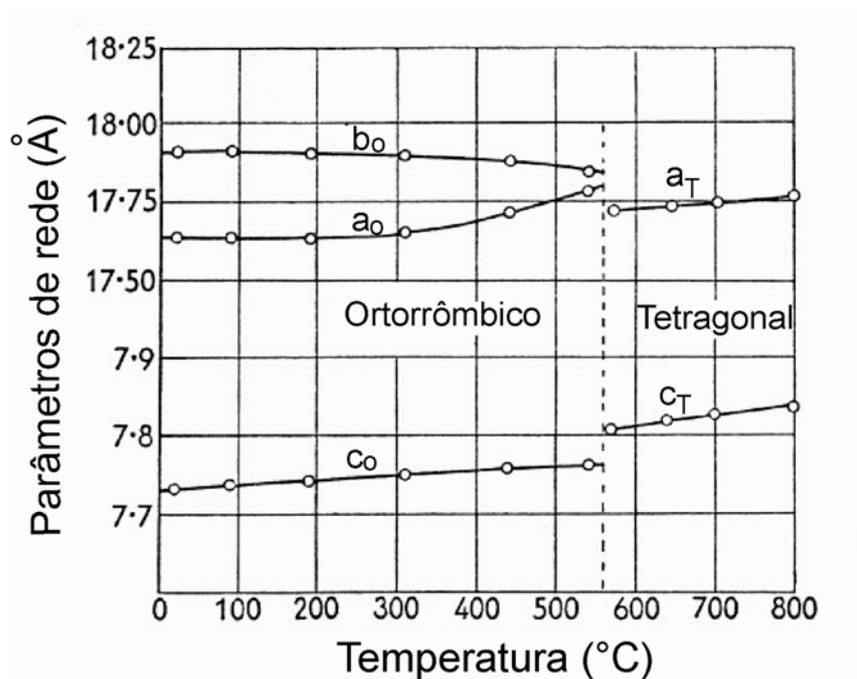


Figura II-6. Evolução dos parâmetros de rede da célula unitária do PN em função da temperatura [64].

Contudo, a obtenção de cerâmicas densas de PN, possuindo somente a fase ferroelétrica com estrutura TB ortorrômbica, tornou-se uma difícil tarefa, pois geralmente os materiais obtidos apresentavam valores de porosidade aparente superiores a 20% e/ou uma mistura das fases com simetria ortorrômbica (ferroelétrica) e romboédrica (não-ferroelétrica). Nesse sentido, Karl e co-autores [65] estudaram detalhadamente o comportamento da porosidade de cerâmicas de PN em função do tempo e a temperatura de sinterização. Eles observaram que a porosidade, neste material, aumenta gradualmente com o aumento da temperatura de sinterização, chegando a seu valor máximo ao redor de 1300 °C. Quando o tempo de sinterização foi prolongado de 30 para 120 min, observou-se a diminuição da porosidade. Por outro lado, estes pesquisadores verificaram que existem perdas de PbO durante o processo de sinterização de cerâmicas de PN, que aumentam tanto com o aumento da temperatura quanto do tempo de sinterização, variando entre 2 e 3,5% para as temperaturas e tempos praticados nesse estudo.

Subbarao e co-autores [19] analisaram a incorporação de diferentes íons metálicos, tais como Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Cd^{2+} , na estrutura do PN, principalmente com o objetivo de melhorar a densificação desse material. Eles

observaram que os dopantes que substituem ao cátion Nb^{5+} (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+}) apresentam menor solubilidade na estrutura do PN que aqueles que substituem ao cátion Pb^{2+} e que algumas propriedades, como a temperatura de Curie (T_c), mudam drasticamente com a incorporação do dopante, como ilustrado na Figura II-7. Em todos os casos, observou-se a diminuição de T_c com o aumento do conteúdo do dopante, exceto para o caso da dopagem com Ti^{4+} , onde foi observado um ligeiro aumento, dentro do limite de solubilidade. Por outro lado, Subbarao [14] apontou que cerâmicas de PN sem dopantes, na faixa de temperaturas entre 10-1023 K, somente apresentam uma transição de fase associada à transformação ferro-paraelétrica em temperaturas ao redor de 570 °C (843 K). Já soluções do tipo $\text{Pb}_{1-x}(\text{B}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_6$, onde $\text{B} = \text{Ti}^{4+}$, Zr^{4+} ou Sn^{4+} , exibem uma transição de fase ferro-ferroelétrica adicional na faixa de temperaturas entre 573-723 K, dependendo da composição.

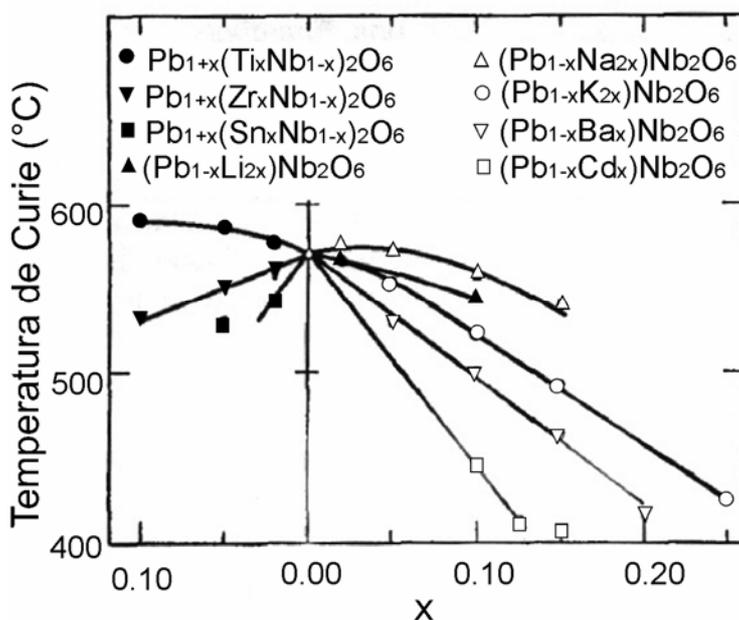


Figura II-7. Temperatura de Curie em função da composição de cerâmicas de PN dopadas com diferentes íons metálicos. Adaptado da referência [19].

Todos os trabalhos referentes ao estudo de materiais de metaniobato de chumbo, citados anteriormente, foram realizados entre os anos de 1953 e 1962. Diferentemente, ao ocorrido com outros materiais ferroelétricos, apresentando estrutura tungstênio bronze, tais como $\text{Sr}_x\text{Ba}_{5-x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (SBN), $\text{Ba}_{4+x}\text{Na}_{2-2x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (BNN) ou $\text{K}_{6-x-y}\text{Li}_{4+x}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{30}$ (KLN), para os quais, o interesse da comunidade científica aumentou consideravelmente nas últimas décadas, no caso do PN

houve uma grande escassez de literatura científica a partir do ano 1962 até a década de 90. Isto se deveu provavelmente à grande dificuldade para a obtenção de cerâmicas ferroelétricas de PN densas e monofásicas, como comentado anteriormente.

Entre os anos 1996 e 1998, Kimura e colaboradores publicaram alguns trabalhos referentes ao estudo da obtenção, densificação e mecanismos de sinterização de corpos cerâmicos de PN [15,16,17]. Eles observaram que a fase com simetria romboédrica não ferroelétrica (estável em baixas temperaturas) se forma em temperaturas entre 700 e 800 °C, e se transforma à TB tetragonal em temperaturas próximas a 1230 °C. Como já observado por Francombe, somente cerâmicas tratadas termicamente em temperaturas superiores à da transformação de fase romboédrica - TB tetragonal podem assumir a forma ferroelétrica (TB – ortorrômbica) em temperaturas inferiores à T_C . Contudo, somente a partir de um resfriamento rápido (quenching) apropriado, durante o processo térmico, poderiam ser obtidas cerâmicas ferroelétricas de PN com estrutura TB ortorrômbica monofásica, sem a presença da fase com simetria romboédrica não ferroelétrica. Uma representação esquemática da formação de fases em materiais de PN, dependendo do processo de síntese, foi sugerida por Venet e co-autores [66] e pode ser observada na Figura II-8.

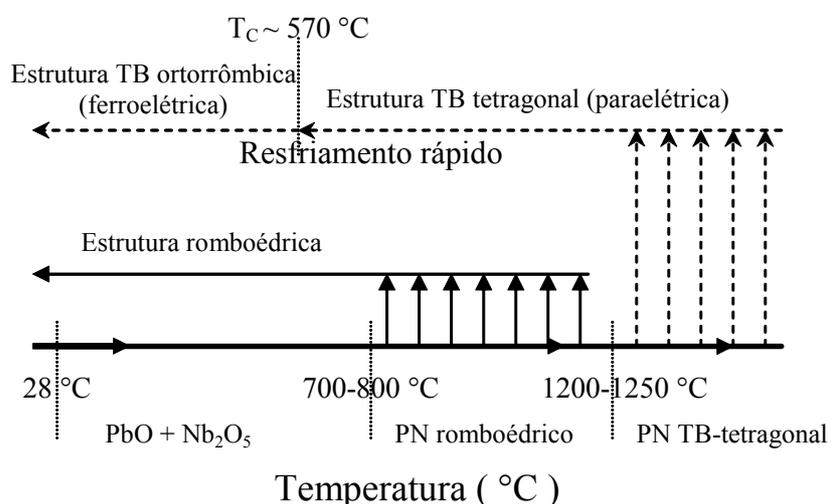


Figura II-8. Representação esquemática da formação de fases, em materiais de PN, dependendo do processo de síntese. Adaptado da referência [66].

Os autores da referência [66] verificaram também que a transformação de fases de alta temperatura afeta drasticamente a densificação das cerâmicas de

PN, promovendo crescimento anormal de grãos, porosidade e formação de trincas como consequência das tensões internas durante a transformação de fases [15]. Estes fatores degeneram as propriedades dielétricas e ferroelétricas desses materiais, que por sua vez, são fortemente dependentes da microestrutura. Como uma possível solução propuseram a sinterização deste material a partir de pós cerâmicos possuindo apenas a fase TB ortorrômbica à temperatura ambiente. Este procedimento suprimiu a transformação de fases de alta temperatura, e conseqüentemente, aumentou a densificação das cerâmicas até valores de densidade relativa próximos a 95 % [15].

O PN forma uma solução sólida ferroelétrica com o composto não ferroelétrico BaNb_2O_6 , [20]. O sistema resultante (PBN) apresenta um contorno de fases morfotrópico (CFM), sendo o único material descoberto com estrutura TB com essa característica. As composições de PBN próximas ao CFM apresentam algumas de suas propriedades maximizadas, o que possibilita sua utilização em uma ampla gama de aplicações. As características principais desse sistema ferroelétrico estão resumidas na próxima seção.

II.8 O sistema ferroelétrico niobato de chumbo e bário

O niobato de chumbo e bário ($\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ou PBN100x) é um material ferroelétrico que possui uma estrutura tipo tungstênio bronze (TB) aberta [20], apresentando efeitos piezoelétricos intensos e altas temperaturas de máxima permissividade elétrica (T_m), quando comparado ao BaTiO_3 , por exemplo, que é um ferroelétrico clássico [2,67].

Composições de $(x)\text{PbNb}_2\text{O}_6-(1-x)\text{BaNb}_2\text{O}_6$ constituem uma solução sólida com simetria ortorrômbica ($m2m$), para $0,63 < x < 1,00$, e tetragonal ($4mm$), para $0,21 < x < 0,63$. Na região de composições próxima a $x = 0,63$, o PBN apresenta um contorno de fases morfotrópico, no qual as duas simetrias coexistem [68]. O diagrama de fases para o sistema pseudo-binário $\text{PbNb}_2\text{O}_6\text{-BaNb}_2\text{O}_6$ está ilustrado na Figura II-9 [20,68,69]. Como podemos observar, esse material, na fase ferroelétrica, possui estrutura TB com simetria tetragonal ($4mm$) para composições pobres em Pb^{2+} e, estrutura TB com simetria ortorrômbica ($m2m$) para composições ricas em Pb^{2+} . Na fase com simetria tetragonal, o vetor polarização está direcionado paralelamente à direção $[001]$, e somente domínios de 180° são encontrados. Por outro lado, na fase com simetria ortorrômbica, o

vetor polarização está direcionado paralelamente à direção [110] da cela unitária tungstênio bronze, fazendo com que o PBN ortorrômbico apresente tanto domínios de 180° quanto de 90°, sendo os domínios de 90° os principais responsáveis pelas propriedades ferroelásticas desse material [67,68].

A obtenção do PBN, tanto na forma mono- ou policristalina, não é uma tarefa muito trivial. As dificuldades encontradas em sua obtenção são, certamente, o principal motivo que faz com que este sistema, a despeito de suas excelentes propriedades físicas, seja um ferroelétrico ainda pouco estudado.

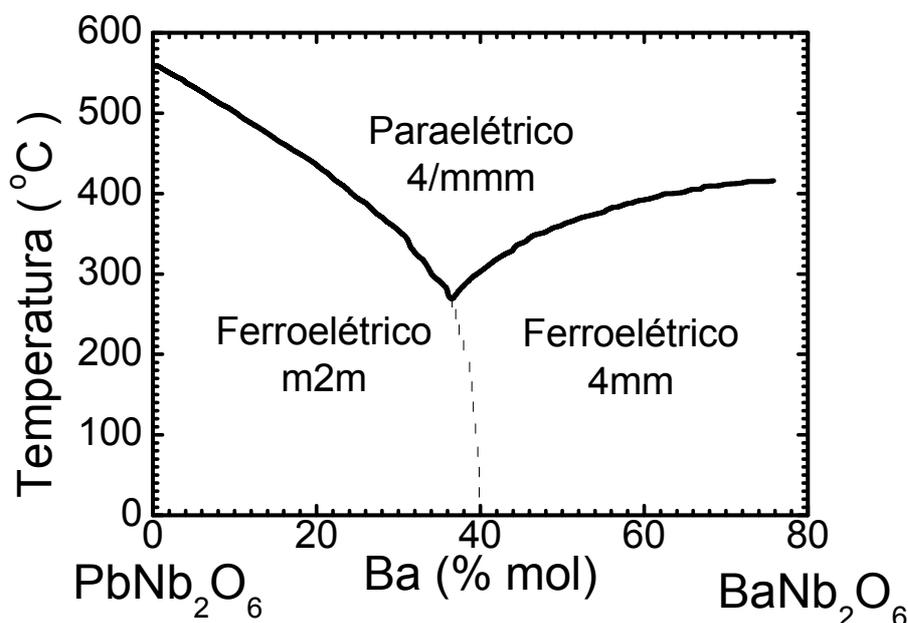


Figura II-9. Diagrama de fases do sistema pseudo-binário PbNb_2O_6 - BaNb_2O_6 nos limites de formação da solução sólida $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Adaptado das referências [20,68,69]

A densificação de cerâmicas de PBN, pela técnica de forjamento a quente, tem recebido uma especial atenção nos últimos anos [24,70,71]. Contudo, este procedimento não é utilizado somente para a obtenção de corpos cerâmicos com altas densidades, mas também pela necessidade de obtenção de cerâmicas texturadas (com grãos orientados). O PBN na forma monocristalina, apresenta uma alta anisotropia nas propriedades dielétricas, piezoelétricas e piroelétricas, entre a direção de polarização ([001] na simetria tetragonal 4mm e [110] na simetria ortorrômbica m2m) e as outras direções cristalográficas [68]. Já na forma policristalina, essa anisotropia é quebrada pelo padrão aleatório das direções cristalográficas, gerado pelos grãos. A textura de cerâmicas PBN tem sido uma

solução para este problema, devido à possibilidade de um arranjo cristalográfico preferencial na cerâmica que traz consigo a recuperação da anisotropia intrínseca nestes materiais e, conseqüentemente, a maximização das propriedades dielétricas e ferroelétricas em uma direção específica do policristal [24,71].

O PBN apresenta grãos alongados com hábito de crescimento cristalográfico. No caso do SBN, o hábito de crescimento foi verificado com a direção [001] ao longo da seção transversal do grão [72]. Para cerâmicas de PBN, a direção cristalográfica específica de crescimento dos grãos não foi apresentada, embora, devido à semelhança entre os sistemas PBN e SBN, se espera que as composições com simetria tetragonal apresentem o mesmo hábito de crescimento. Assim, a partir de um procedimento de obtenção adequado (ex. forjamento a quente) poderiam ser fabricadas cerâmicas de PBN texturadas e com propriedades anisotrópicas.

Alguns autores têm tentado relacionar e, por muitas vezes, associar as propriedades físicas do PBN às suas peculiaridades estruturais. Hiroshima e colaboradores [73], por exemplo, verificaram que tanto o máximo da permissividade elétrica, quanto sua temperatura de máximo são extremamente dependentes da densidade e da distribuição de tamanhos de grão nas amostras policristalinas. Perceberam que ao ocorrer a transição de fase ferro-paraelétrica, há o aparecimento de “tensões” internas nas amostras, sendo essas as responsáveis diretas pelas variações nas características dielétricas do material. Levando-se em conta tais efeitos, a formação de poros e trincas na microestrutura da cerâmica torna-se fato preponderante para que possa haver uma relaxação dessas tensões internas. Sabe-se que essas tensões estão relacionadas diretamente com a presença de domínios de 90°, e como esses domínios só são observados na estrutura ortorrômbica, Hiroshima e colaboradores [73] concluíram que as mais elevadas temperaturas de máximo da permissividade elétrica observadas em amostras com simetria tetragonal era, em parte, devido à menor presença de tensões internas.

Outra frente de interesse é o estudo do efeito da dopagem nas propriedades estruturais e dielétricas do PBN. A adição de terras raras e outros íons proporciona um controle fino das propriedades físicas dos compostos com estrutura tungstênio-bronze [24,70,74]. Particularmente, a dopagem com La^{3+} em cerâmicas de PBN tem sido realizada com o principal objetivo de melhorar as

propriedades ópticas desses materiais. Nagata e co-autores [70] conseguiram valores de transmitância de aproximadamente 60 %, em comprimentos de onda próximos a 0,8 μm , em cerâmicas de PBN dopadas com La^{3+} e prensadas a quente, as quais mostraram altos coeficientes eletro-ópticos. Eles observaram também que a adição de La^{3+} diminui a temperatura de Curie relativamente a das cerâmicas sem dopagem. Por outro lado, Neurgaonkar e colaboradores [24] prepararam cerâmicas texturadas de PBN, com simetria tetragonal, dopadas com La^{3+} e verificaram que a cerâmica, com 6 mol % do dopante, experimenta uma redução considerável da polarização espontânea. A partir de análise mais detalhada dessa mesma cerâmica, os autores concluíram que ela estaria no lado ortorrômbico do diagrama de fases do PBN. Contudo, esta possível estabilização da fase com simetria ortorrômbica sobre a tetragonal, induzida pela adição de La^{3+} , nas cerâmicas de PBN, é um tema controverso que não foi investigado em profundidade na literatura e, também será objeto de estudo neste trabalho.

Das propriedades dielétricas do PN e PBN em baixas temperaturas conhece-se muito pouco, embora em outros materiais, apresentando a estrutura TB, como é o caso do SBN, tenham sido observadas anomalias na faixa de temperaturas entre 80-300 K. Por esse motivo, a última seção deste capítulo apresenta e discute as características dielétricas do niobato de estrôncio e bário, em uma ampla faixa de temperaturas, pois servirão como referência para a posterior análise dos resultados observados nas cerâmicas de PN e PBN.

II.9 Características dielétricas do niobato de estrôncio e bário

Fan e colaboradores [75] estudaram os possíveis processos de dispersão dielétrica apresentados por cerâmicas de SBN, resultando, na identificação de três processos de dispersão, os quais aparecem em diferentes regiões de temperatura. Segundo os autores, esses processos são intrínsecos ao SBN (independentemente da composição) e devem-se, principalmente, à existência de superestruturas incomensuráveis¹ em sua matriz cristalina e a uma transição de fase estrutural que ocorre em baixas temperaturas [25]. Esses mesmos três processos foram observados por Venet e co-autores [76] em cerâmicas

¹ Os detalhes sobre o termo “superestruturas incomensuráveis” encontram-se na seção II.10.

texturadas de $\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{Nb}_2\text{O}_6$, os quais estão ilustrados na Figura II-10. Vê-se também como o processo (região ii) associado à formação de superestruturas incomensuráveis, se encontra superposto com o processo de transição ferro-paraelétrica (região iii), que apresenta uma forte dispersão, típica de ferroelétricos relaxores. Póvoa e colaboradores [77] atribuíram esses processos a transformações das superestruturas incomensuráveis da rede cristalina do SBN, em torno de 198 K, e a flutuações de polarização, devido à heterogeneidade química presente nos materiais com estrutura tungstênio-bronze. Esse efeito, no caso do SBN, não é observado somente a baixas temperaturas; as flutuações de polarização existem a temperaturas muito superiores a T_m [78]. Por sua vez, Huang e colaboradores [79] atribuem esse comportamento à desordem química inerente à estrutura do SBN, que faz com que a flutuação de polarização desse material seja caracterizada por pequenos desvios de composição.

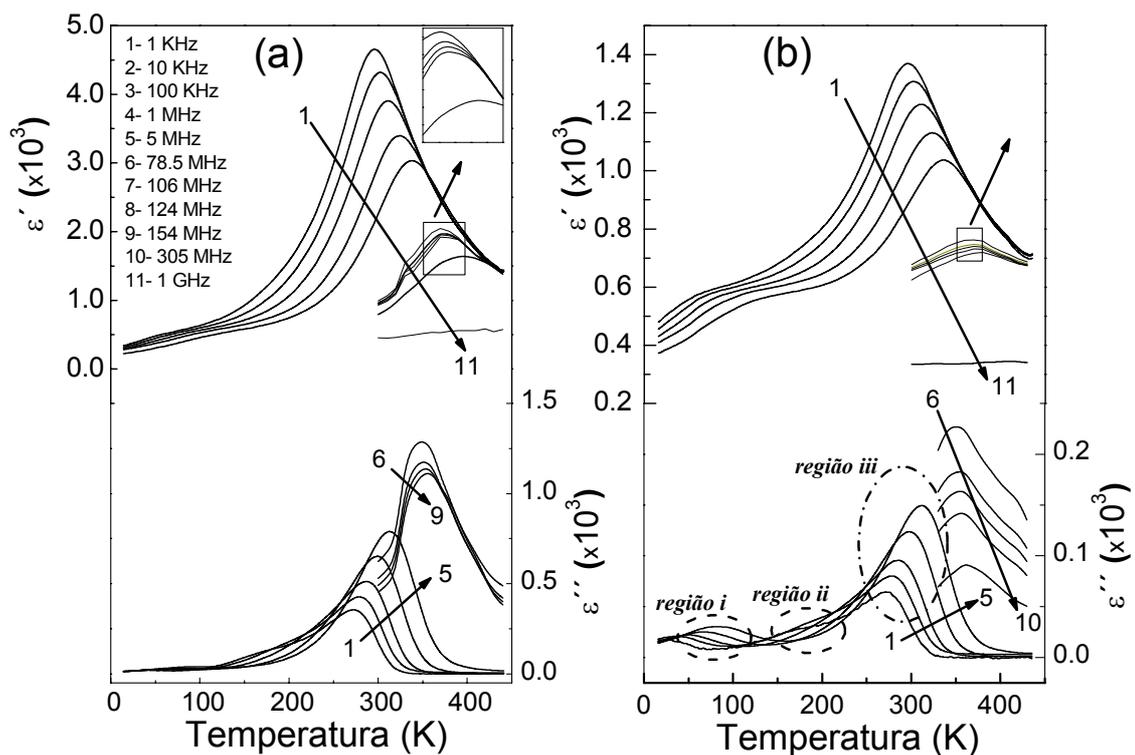


Figura II-10. Permissividade elétrica complexa (parte real e imaginária) em função da temperatura e frequência, para diferentes cortes da cerâmica texturada de SBN63/37, medida: (a) na direção perpendicular, e (b) na direção paralela à pressão aplicada durante a sinterização [76].

II.10 Superestruturas incomensuráveis em materiais com estrutura TB.

Vários pesquisadores [26,27,80,81] observaram que, em faixas de temperatura específicas, alguns materiais com estrutura tungstênio bronze, como por exemplo o niobato de sódio e bário (BNN) e o SBN, apresentam regiões com estruturas diferentes à TB com simetria tetragonal. Essas estruturas adicionais têm sido denominadas como superestruturas incomensuráveis, principalmente pela característica de não manter uma simetria translacional e por mudar suas características de forma aleatória em função da temperatura e da história térmica da amostra investigada (taxa de resfriamento e/ou aquecimento, número de ciclos térmicos, etc.). Ao que parece, a ocupação aleatória dos sítios “A” na cela unitária TB protótipo induz a deformação dos octaedros de oxigênio e a quebra da simetria translacional. Como consequência, a simetria final tem tais estruturas superpostas, cujo caráter dinâmico a torna incomensurável.

III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 Preparação das cerâmicas de PN e PN dopadas com Ti^{4+}

Os pós cerâmicos com fórmula nominal $PbNb_2O_6$ (PN) e $Pb_{1+x}(Ti_xNb_{1-x})_2O_6$ (PTN100x), com $x=0,05$ e $x=0,1$, foram obtidos pelo método convencional de mistura de óxidos. Os reagentes, PbO , Nb_2O_5 e TiO_2 (todos com pureza analítica) e 2 % em peso de PbO em excesso, foram misturados em um frasco de polietileno contendo álcool isopropílico e cilindros de zircônia estabilizada, durante 20 h. Após a secagem, os pós foram calcinados a $1050\text{ }^\circ\text{C}$, durante 3,5 h, e então, moídos durante 20 h. A seguir, os pós de PN e PTN foram tratados termicamente a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 h, com o objetivo de se obter a fase ferroelétrica com estrutura TB e simetria ortorrômbica à temperatura ambiente. Depois do tratamento térmico, foi adicionado mais 3 % em peso de PbO aos pós, para compensar as perdas de massa (por volatilização) desse óxido durante o processo de sinterização.

Os pós, foram então conformados a frio na forma de discos, utilizando-se uma matriz de aço em uma prensa uniaxial e uma pressão de 250 MPa. Compactação isostática (120 MPa) também foi realizada. A grande vantagem do processo de

prensagem isostática sobre o processo de prensagem uniaxial é que os compactados a verde apresentam uma maior uniformidade de densidade, resultando em uma densificação mais homogênea durante o processo de sinterização. Como foi realizado um estudo do processo de síntese das cerâmicas de PN visando corpos cerâmicos densos e monofásicos, os detalhes do procedimento experimental seguido, que incluem parâmetros de sinterização como temperatura e tempo, estarão acompanhando os resultados apresentados na seção IV.1.a), do capítulo “Resultados e Discussões”.

Para as caracterizações piezoelétricas, as amostras foram cortadas em diferentes geometrias (barras e discos), segundo as normas estabelecidas [82].

III.2 Preparação das cerâmicas de PBN e PBN dopadas com La³⁺

Os pós de $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ou PBN100x, com $x = 0,56, 0,60, 0,63, 0,66$ e $0,70$ e $Pb_{0,56}Ba_{0,44}Nb_2O_6 + y$ % em peso de La_2O_3 , com $y = 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0$ e $4,0$ foram obtidos também pelo método convencional de mistura de óxidos. Os reagentes PbO , $BaCO_3$, Nb_2O_5 e La_2O_3 (este último, apenas no caso das cerâmicas dopadas com La^{3+}) foram misturados em um frasco de polietileno, contendo álcool isopropílico e cilindros de zircônia estabilizada, durante 24 h. Na seqüência, os pós de PBN não dopados foram calcinados a 1200 °C, durante 3 h, também no ar e em forno tipo mufla. A compactação dos pós foi realizada em moldes retangulares, utilizando-se as mesmas condições que no caso das cerâmicas de PN.

A densificação dos corpos cerâmicos de PBN não dopados foi realizada em atmosfera de oxigênio, mediante a técnica de forjamento a quente (detalhada a frente). As temperaturas utilizadas dependeram da composição. As cerâmicas de PBN56 e PBN60 foram forjadas a 1290 °C, a composição PBN63 a 1270 °C, e as composições PBN66 e PBN70, a 1260 °C, todas durante 2 h. Tais condições para a temperatura e tempo de forjamento foram encontradas a partir de um estudo de sinterização de uma série de amostras em diferentes tempos e temperaturas. Para o forjamento a quente das cerâmicas, utilizou-se uma prensa uniaxial a quente, Thermal Inc, modelo HP22-0614-SC (Figura III-1), e aplicou-se uma pressão de aproximadamente 20 MPa.

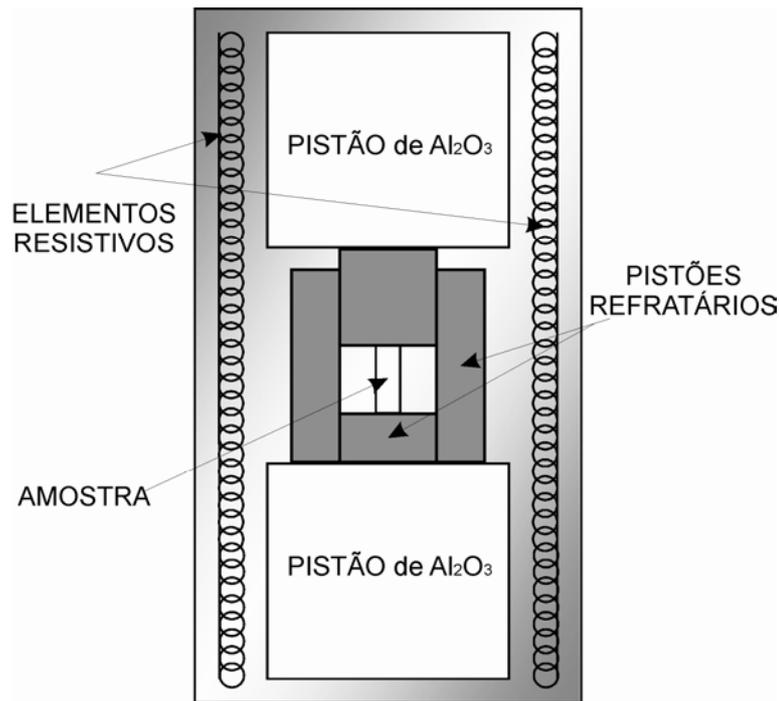


Figura III-1. Esquema da câmara interna da prensa uniaxial a quente utilizada neste trabalho para o forjamento a quente das amostras a base de PBN.

O processo de forjamento a quente das amostras de PBN exigiu moldes refratários especiais. Moldes refratários na forma retangular foram desenvolvidos para otimizar a textura das cerâmicas, já que os moldes cilíndricos que vinham sendo utilizados [83] não proporcionaram a textura desejada às cerâmicas de PBN. O molde refratário retangular condiciona o forjamento em apenas uma das direções no plano perpendicular ao eixo de prensagem, diferentemente do cilíndrico que permite o crescimento dos grãos em qualquer direção perpendicular à de prensagem [83]. A representação esquemática do molde refratário utilizado, assim como o arranjo de grãos esperado, estão ilustrados na Figura III-2.

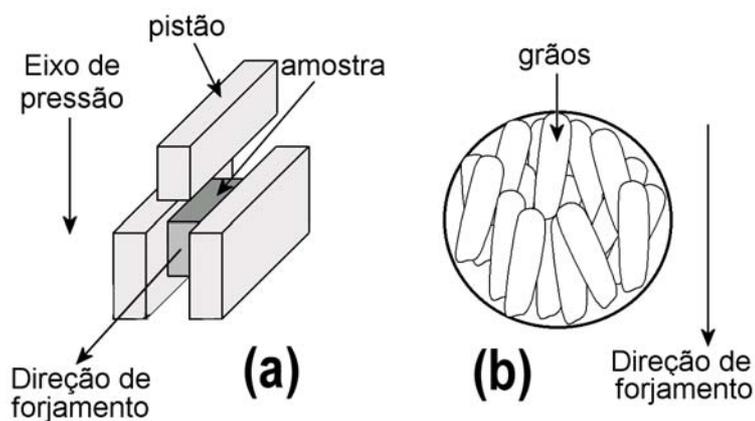


Figura III-2. (a) Representação esquemática do molde refratário retangular desenvolvido e utilizado neste trabalho, que condiciona o forjamento da amostra em apenas uma das direções no plano perpendicular ao eixo de prensagem; e (b) arranjo de grãos esperado para as amostras de PBN forjadas no molde retangular de (a), visto no plano perpendicular ao eixo de prensagem.

As caracterizações estruturais, micro-estruturais e elétricas, foram realizadas na direção da pressão aplicada (P) e na direção de forjamento (F), como exemplificado na Figura III-3. Nas amostras destinadas às medidas elétricas, eletrodos de ouro foram depositados, utilizando-se a técnica de “sputtering”.

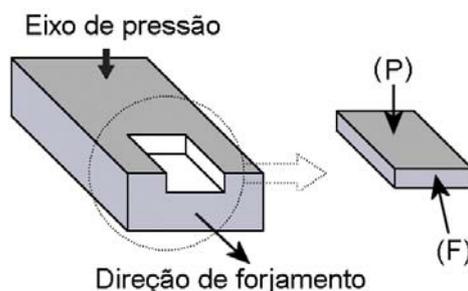


Figura III-3. Corte e classificação das amostras de PBN forjadas a quente, dependendo da direção onde foi realizada a caracterização.

Os pós cerâmicos de PBN56, dopados com La_2O_3 , e o pó de PBN56 puro², utilizado na comparação com as cerâmicas forjadas a quente, foram calcinados a $1240\text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 h, e compactados em forma de discos. As condições de

² Todas as amostras de PBN dopadas com La_2O_3 , e a cerâmica de PBN56 sinterizada convencionalmente foram preparadas, analisadas e caracterizadas de forma estrutural e microestrutural em trabalho de iniciação científica do colega de grupo Fábio Luis Zabotto.

compactação foram as mesmas descritas anteriormente. Posteriormente realizou-se a sinterização a 1270 °C, por 2 h, no ar, em forno tipo mufla.

III.3 Caracterizações estruturais, micro-estruturais e elétricas

As amostras do pó calcinado e de material sinterizado foram submetidas a análise por difratometria de raios X (DRX), a temperatura ambiente. Para isto foi utilizado um difratômetro Rigaku Rotaflex RU200B, com radiação $\text{CuK}\alpha^3$. A partir dos perfis de difração de raios X, identificaram-se as fases presentes nos materiais e realizou-se a respectiva indexação dos picos de cada uma dessas fases. Os parâmetros de rede foram calculados utilizando-se um programa computacional baseado no método dos mínimos quadrados, que utiliza as seguintes expressões [84]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ no caso de simetria tetragonal e; } \quad (26)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ no caso de simetria ortorrômbica } \quad (27)$$

A partir do volume da cela unitária ($V=a^2c$ no caso de simetria tetragonal e $V=abc$ no caso de simetria ortorrômbica) e do peso molecular, foi possível calcular a densidade ideal dos materiais.

Os valores da densidade aparente das cerâmicas foram obtidos pelo método de Arquimedes, utilizando água destilada como líquido de imersão. Por sua vez, a densidade relativa foi calculada como a relação entre a densidade aparente e a densidade ideal das cerâmicas.

Utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observar a microestrutura das cerâmicas. O equipamento utilizado foi do tipo Jeol 5400 LV. Para revelar a microestrutura, as amostras foram inicialmente polidas, utilizando-se carbetos de silício e, posteriormente, pasta de diamante com

³ O difratômetro utilizado pertence ao Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP).

granulometria de 1 μm . Após o polimento, a superfície das amostras foi tratada termicamente para a revelação dos grãos.

As medidas dielétricas em baixas frequências (100-10 MHz) foram realizadas utilizando-se um analisador de impedâncias HP-4194A e foram feitas em função da temperatura. Para as medidas na faixa de temperaturas entre 15 e 440 K, utilizou-se um sistema criogênico APD (modelo E201), e um controlador de temperatura DTC 9650. Já para as medidas de alta temperatura (até 700 °C ou 973 K), foi utilizado um forno convencional. As medidas foram efetuadas durante o resfriamento a uma taxa de 2 °C /min. Para as medidas dielétricas nessa faixa de frequências, as amostras foram preparadas na forma de capacitores de placas paralelas, com área dos eletrodos S e espessura d . Isso porque em um modelo simplificado, pode-se considerar a amostra como um circuito RC. Neste caso foi considerado um circuito RC paralelo, cuja admitância é dada por:

$$Y = G + jB \quad (28)$$

com $B = \omega C$ e $G = \sigma \frac{S}{d}$, onde ω é a frequência angular do campo aplicado e σ é a condutividade, sendo que,

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega S \varepsilon_0} \quad (29)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega S \varepsilon_0} \quad (30)$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo, enquanto que ε' e ε'' são as partes real e imaginária da permissividade elétrica relativa do material, respectivamente.

As medidas dielétricas de alta frequência (50 MHz-2 GHz) foram realizadas utilizando-se um analisador de redes HP8719C, na faixa de temperaturas entre 300-450 K. Para a obtenção da resposta dielétrica das amostras foi utilizada uma linha coaxial de 50 Ω e aplicado o método de reflectometria [85]. Para determinar a dependência dos coeficientes de reflexão (Γ' , Γ'') com a frequência, foi realizada uma cuidadosa compensação para evitar reflexões espúrias e para eliminar os efeitos de resistências e capacitâncias do suporte da amostra [86]. Três circuitos diferentes (aberto, fechado e com padrão de 50 Ω), com coeficientes de reflexão

1, -1 e 0, respectivamente, foram utilizados para calibrar o sistema. Finalmente, a permissividade elétrica complexa foi determinada a partir dos coeficientes de reflexão complexos medidos [86].

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Cerâmicas ferroelétricas de metaniobato de chumbo⁴

IV.1.a) Otimização da Fabricação

Condições ótimas para a síntese do PN

Inicialmente, os pós cerâmicos foram caracterizados com o objetivo de encontrar as condições ótimas de calcinação. A Figura IV-1 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termo-gravimétrica (TG) da mistura dos óxidos PbO e Nb₂O₅, segundo a fórmula PbNb₂O₆, sem qualquer excesso de PbO. Elas foram obtidas entre 30 °C e 1250 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Na curva de ATD, pode ser observado um pico endotérmico ao redor de 615 °C, sem perdas de massa associadas (segundo a curva de TG), que pode estar relacionado com a transformação de fase litargírio para a massicot, do PbO, que é esperada para ocorrer em temperaturas próximas a 600 °C [87]. Como a reação entre o PbO e o Nb₂O₅ também ocorre ao redor dessa temperatura, este pico endotérmico pode estar mascarando o pico exotérmico da formação do PN. Na Figura IV-1, pode ser observada também uma perda de massa entre 850 °C e 1050 °C, acompanhada de um processo endotérmico. É conhecido no processo de fabricação de cerâmicas a base de chumbo que essas perdas são devidas à volatilização do PbO, que começa em temperaturas próximas a 850 °C [88]. Portanto, tal perda de massa (de ~0,6 %) pode estar associada à volatilização do PbO.

⁴ Tanto a obtenção das cerâmicas de PN puro e dopado com Ti⁴⁺, quanto as caracterizações e a análise dos resultados, que serão apresentados nesta seção, foram realizados em trabalho conjunto com o Professor Dr. Fidel Guerrero Zayas, do Departamento de Física da Universidade de Oriente (Cuba), durante sua visita ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, na Universidade Federal de São Carlos.

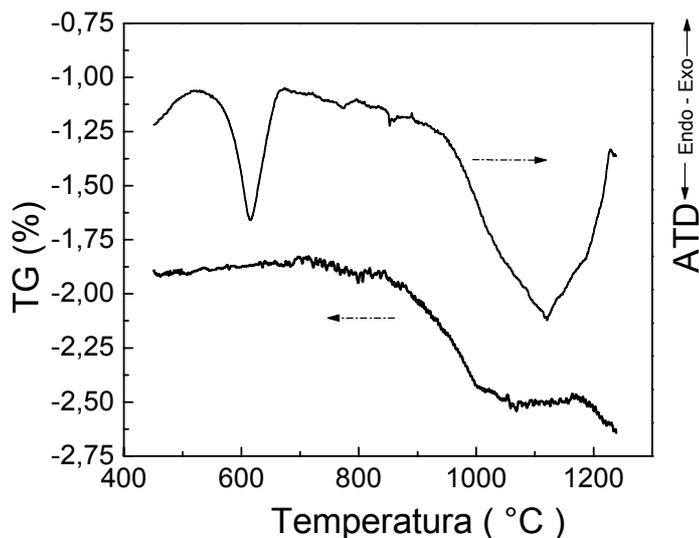


Figura IV-1. Análise termo-diferencial e termo-gravimétrica (ATD e TG, respectivamente) dos pós misturados de PbO e Nb₂O₅, para o material PbNb₂O₆.

Para determinar a origem do processo endotérmico observado acima de 850 °C (Figura IV-1), uma parte do pó foi calcinada a 1050 °C por 3,5 h, por ser a temperatura onde cessa parcialmente a perda de PbO. A Figura IV-2 (a) mostra o perfil de difração de raios X (DRX), à temperatura ambiente, desse pó. Pode ser observada uma mistura de PN, na fase com simetria romboédrica, com a fase pirocloro Pb₅Nb₄O₁₅, a qual formou-se possivelmente devido à perda de PbO durante o processo de reação de PbO e Nb₂O₅. A formação do composto Pb₅Nb₄O₁₅ é esperada ao redor de 850 °C [89], sendo provavelmente a origem do processo endotérmico observado a partir dessa temperatura, na Figura IV-1. Para compensar as perdas de PbO, diferentes quantidades de PbO em excesso (1, 2 e 3 % em peso) foram adicionadas à mistura de PbO e Nb₂O₅ e, posteriormente, calcinados a 1050 °C por 3,5 h. A análise por difração de raios X desses pós calcinados mostrou que a fase pirocloro Pb₅Nb₄O₁₅ ainda permanece presente no pó com 1 % em peso de PbO. Já aquele, com 2 % de PbO em excesso, apresentou somente a fase PN com simetria romboédrica, como pode ser observado no perfil de DRX da Figura IV-2 (b). O pó com 3 % de PbO em excesso mostrou a mistura das fases PN com simetria romboédrica e PbO, como observado no perfil de DRX da Figura IV-2 (c). Com base nos resultados obtidos, a composição PN com 2 % em peso de PbO em excesso, adicionado antes do processo de calcinação (a 1050 °C/ 3,5 h), foi a escolhida para a síntese do pó de PN.

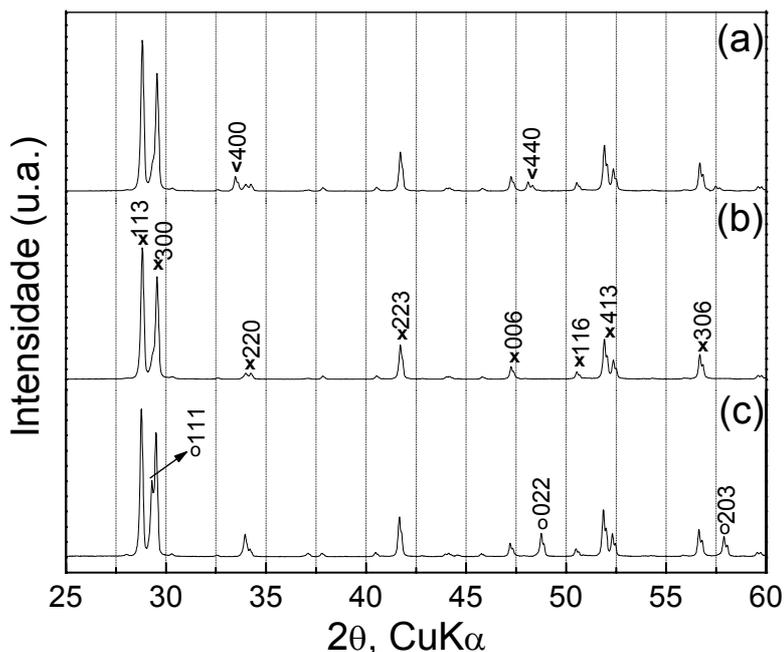


Figura IV-2. Perfis de difração de raios X dos pós de PN calcinados a 1050 °C: (a) sem excesso de PbO; (b) com 2% em peso de excesso de PbO; e (c) com 3% em peso de excesso de PbO. \times - PN com estrutura romboédrica; \circ - fase massicot do PbO; e ν – fase pirocloro $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. Os números referem-se aos índices de Miller dos planos das fases referidas.

Obtenção da fase TB com simetria tetragonal de altas temperaturas

Com o objetivo de induzir a transição de fase de alta temperatura, ou seja, a da fase com simetria romboédrica para a tungstênio bronze com simetria tetragonal (TBT), o pó calcinado foi dividido em duas partes, e tratado termicamente ou a 1250 ou a 1300 °C, por 1 h. Os perfis de DRX, à temperatura ambiente, dos pós tratados termicamente são mostrados na Figura IV-3. O pó, tratado termicamente a 1250 °C, apresentou somente a fase com simetria romboédrica, indicando que a combinação dos parâmetros utilizados no tratamento térmico (1250 °C, por 1 h) foi insuficiente para induzir a transformação de fase da simetria romboédrica para a TBT de alta temperatura, como era desejado⁵. Por outro lado, tal transformação ocorreu no pó tratado termicamente a

⁵ Como comentado na página 28, em relação à Figura II-8, a obtenção da fase TB com simetria ortorrômbica à temperatura ambiente é consequência da ocorrência da transformação de fase de simetria romboédrica para a TBT em altas temperaturas.

1300 °C (agora em diante denominado PN-TT), já que somente a fase ferroelétrica tungstênio bronze ortorrômbica foi observada à temperatura ambiente (ver Figura II-8). Os parâmetros de rede foram calculados a partir da equação (27). Seus valores, assim como os da densidade ideal da amostra de pó PN-TT, são similares aos publicados na literatura [12] e estão listados na Tabela IV-I.

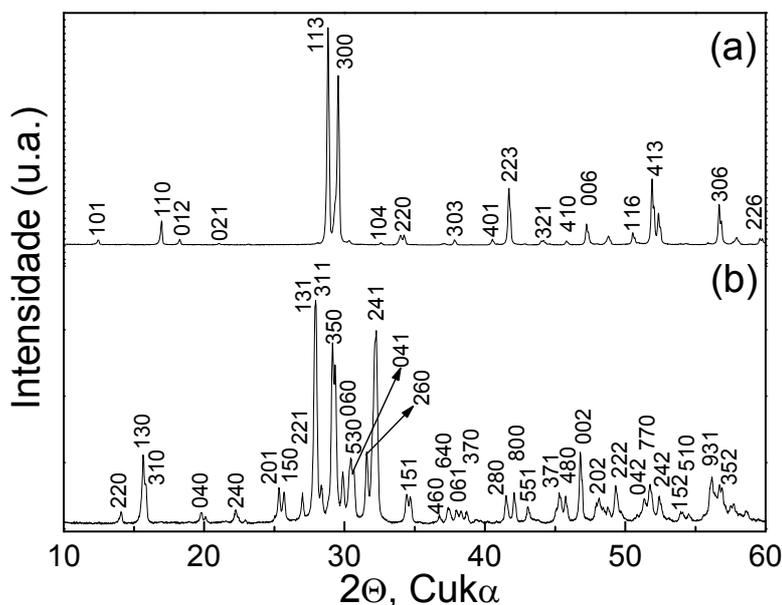


Figura IV-3. Perfis de difração de raios X, à temperatura ambiente, do pó calcinado de PN, tratado termicamente, por 1 h, a: (a) 1250 °C (indexado segundo a estrutura PN com simetria romboédrica, ficha JCPDS 29-0780); e (b) 1300 °C (indexado segundo a estrutura do PN TB com simetria ortorrômbica, ficha JCPDS 11-0122).

Tabela IV-I. Parâmetros de rede e densidade ideal do pó cerâmico de PN-TT com estrutura TB ortorrômbica. Os dados do trabalho de Roth [12] foram adicionados para comparação.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Densidade ideal (g/cm ³)
PN-TT	17,65 ± 0,01	17,94 ± 0,01	7,71 ± 0,01	6,65 [†]
PN ortorr [12]	17,63	17,93	7,73	6,64

[†]Calculada a partir dos parâmetros de rede obtidos da análise de DRX e o peso molecular da fórmula estequiométrica.

Condições de sinterização das cerâmicas de PN

A contração linear e a taxa de sua variação com a temperatura, mostradas na Figura IV-4 para a amostra preparada com o pó PN-TT, revelaram que a densificação do PN começa ao redor de 1000 °C, e inicia sua finalização em temperaturas próximas a 1200 °C. Com base nesse resultado, foram realizados ensaios de densificação mediante a sinterização de corpos cerâmicos com o pó PN-TT para o tempo de patamar de 3,5 h, nas temperaturas de 1150, 1200, 1250 e 1300 °C. A densidade aparente relativa das cerâmicas sinterizadas (Figura IV-5) aumentou de 1150 até 1250 °C, diminuindo consideravelmente na amostra sinterizada a 1300 °C. O maior valor alcançado foi de ~86 % na temperatura de 1250 °C. Porém, este valor é ainda inadequado em materiais cerâmicos para aplicações eletrônicas [1,2]

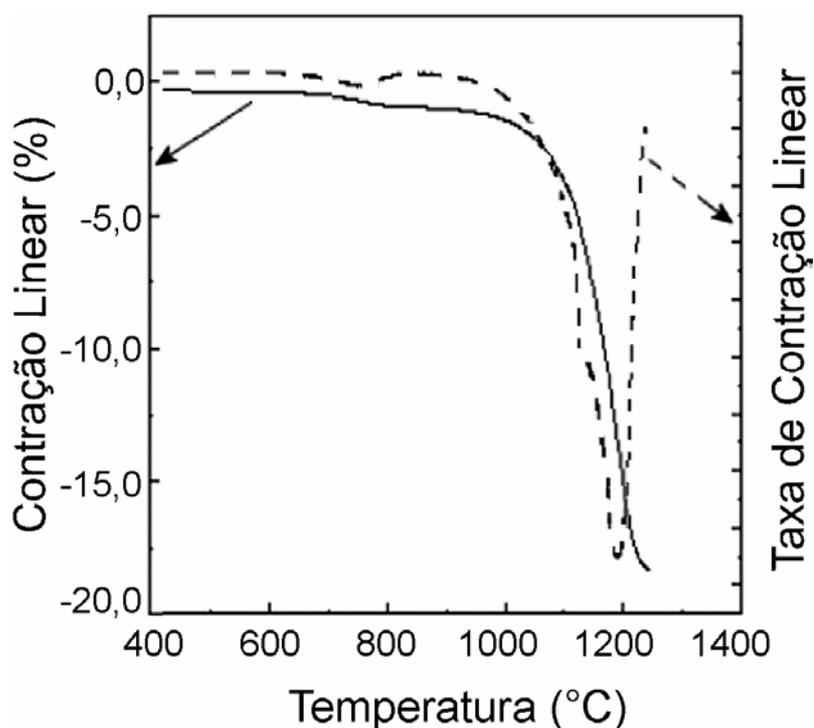


Figura IV-4. Contração linear e sua taxa de variação com a temperatura para a amostra do pó cerâmico PN-TT.

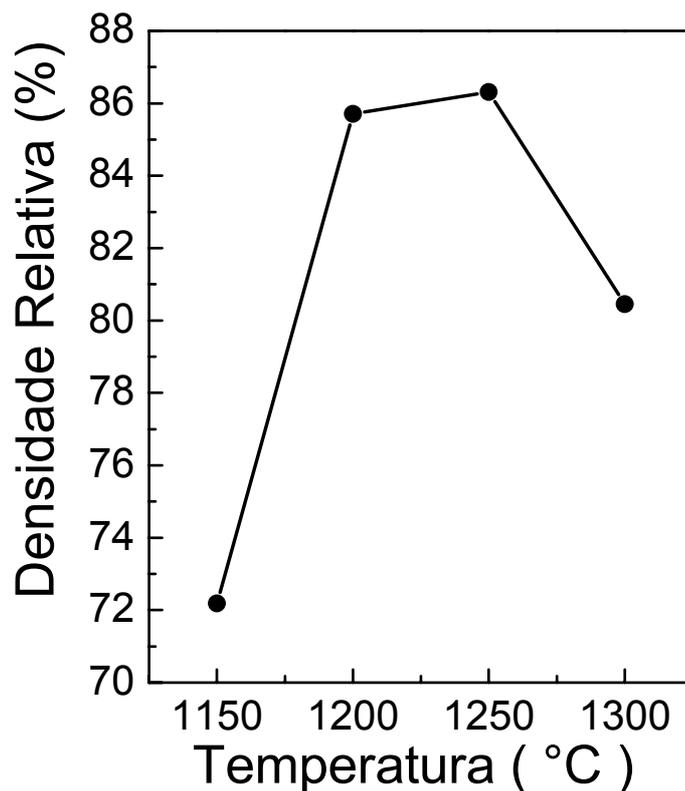


Figura IV-5. Densidade aparente relativa em função da temperatura de sinterização, realizada em patamar de 3,5 h, para as cerâmicas preparadas a partir do pó PN-TT. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.

Com o objetivo de melhorar os valores de densidade das cerâmicas, 3 % em peso de PbO, em excesso, foi adicionado ao pó PN-TT para compensar possíveis perdas de massa durante o processo de sinterização, as quais poderiam estar prejudicando a densificação. Este novo pó foi denominado PN-TT-3. Assim, novos ensaios de sinterização no ar, entre as temperaturas de 1240 e 1260 °C (patamar de 3,5 h) foram realizados com amostras do pó sem tratamento térmico (agora em diante, denominado PN-NTT), PN-TT e PN-TT-3. A dependência da densidade aparente com a temperatura de sinterização, para estas cerâmicas, pode ser observada na Figura IV-6. A densidade aumenta com o aumento da temperatura de sinterização em todos os casos. Além disso, as amostras do pó PN-TT-3 apresentaram valores maiores de densidade para todas as temperaturas de sinterização.

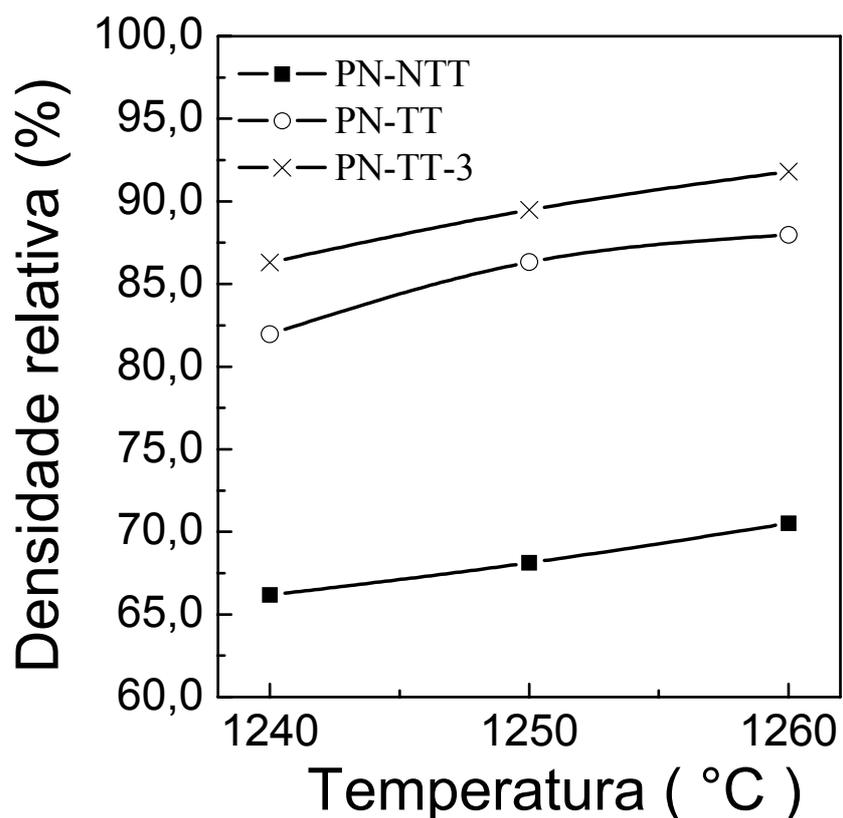


Figura IV-6. Dependência da densidade aparente relativa com a temperatura de sinterização para as cerâmicas preparadas a partir dos pós PN-NTT, PN-TT e PN-TT-3.

As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.

A Figura IV-7 mostra a superfície de fratura das cerâmicas PN-NTT, PN-TT e PN-TT-3. A amostra PN-NTT apresentou a maior fração de poros, resultado esperado por causa da sinterização a partir da fase com simetria romboédrica. A concentração de poros nas outras duas cerâmicas foi menor, mas uma porosidade considerável ainda pode ser observada, sugerindo que a fase final do processo de sinterização, a qual leva a uma alta densidade do material, ainda não foi alcançada [88].

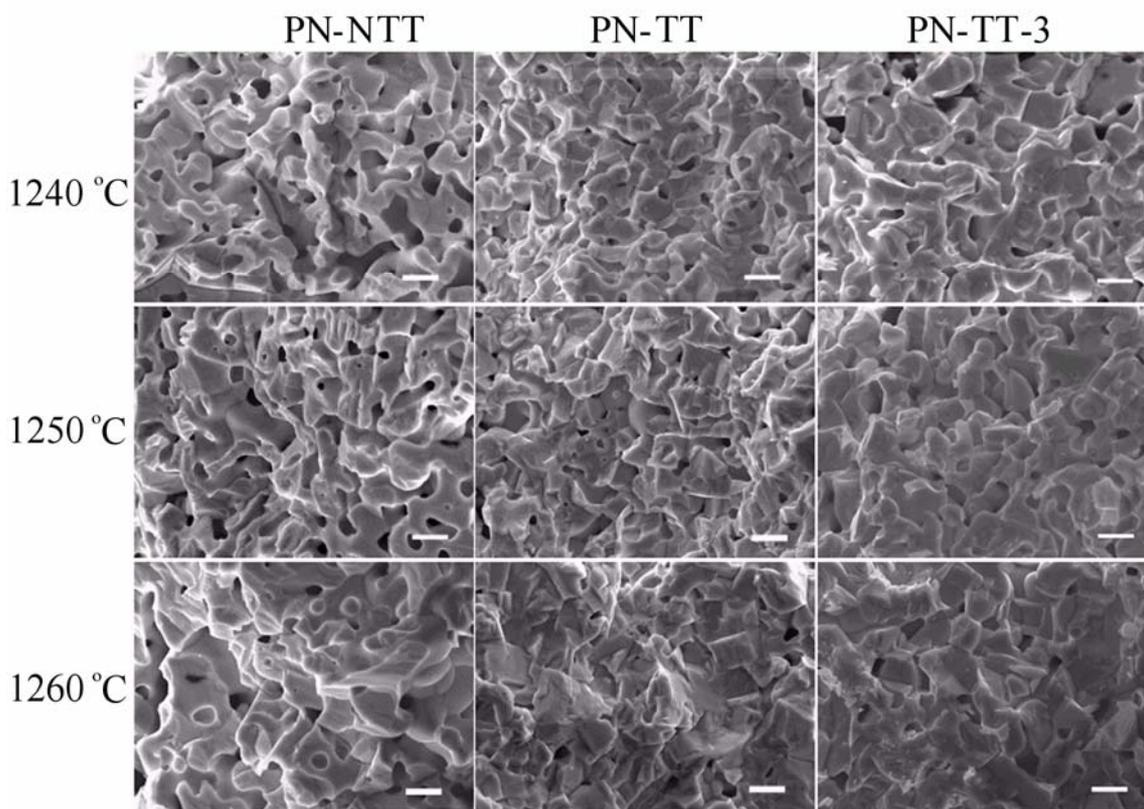


Figura IV-7. Superfície de fratura das cerâmicas produzidas a partir dos pós PN-NTT, PN-TT e PN-TT-3, sinterizadas a diferentes temperaturas durante 3,5 h. Barra = 7 μm .

Os resultados obtidos para os valores de densidade aparente relativa e a análise microestrutural indicam que o excesso de 3 % em peso de PbO ao pó PN-TT resulta em maior densidade dos corpos cerâmicos sinterizados. Contudo, com o intuito de se obter maiores densidades, novos ensaios, somente com amostras do pó PN-TT-3 foram realizados para temperaturas próximas, mas superiores, a 1260 °C. Na Figura IV-8 pode ser observada a superfície da cerâmica PN-TT-3 sinterizada a 1270 e 1280 °C, também no ar, com 3,5 h de patamar. Uma microestrutura com baixa fração de poros e com uma distribuição bi-modal de tamanhos de grãos (com intervalos de tamanhos de 1-5 μm e 10-15 μm) foi observada para a cerâmica sinterizada a 1270 °C. Por outro lado, a cerâmica sinterizada a 1280 °C apresentou grãos com contornos indefinidos, sugerindo a formação de fase líquida.

Os valores de densidade aparente relativa, em função da temperatura de sinterização, para as amostras de PN-TT-3 sinterizadas a 1260, 1270 e 1280 °C, estão apresentados na Figura IV-9 (a). O valor da densidade mostrou um máximo

em 1270 °C, sugerindo esta, como a possível temperatura ótima de sinterização. A dependência da densidade aparente relativa com o tempo de sinterização pode ser observada na Figura IV-9 (b) para cerâmicas sinterizadas a 1270 °C. A amostra sinterizada por 4,5 h mostrou o maior valor de densidade (96 % da densidade ideal). Com base nos resultados anteriores, as condições ótimas para a obtenção de cerâmicas de PN densas e com fase TB podem ser resumidas como segue: temperatura de sinterização de 1270 °C e tempo de sinterização de 4,5 h, com a adição de 3 % em peso de PbO em excesso antes do processo de sinterização, a partir do pó PN-TT, cujas condições de síntese foram descritas anteriormente.

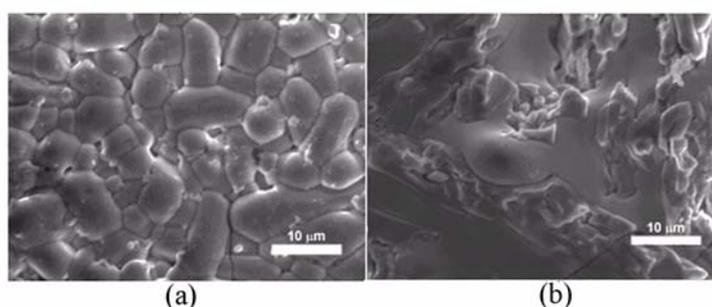


Figura IV-8. Microestrutura da superfície como sinterizada da cerâmica PN-TT-3, nas temperaturas de sinterização de (a) 1270 °C; e (b) 1280 °C, durante 3,5 h.

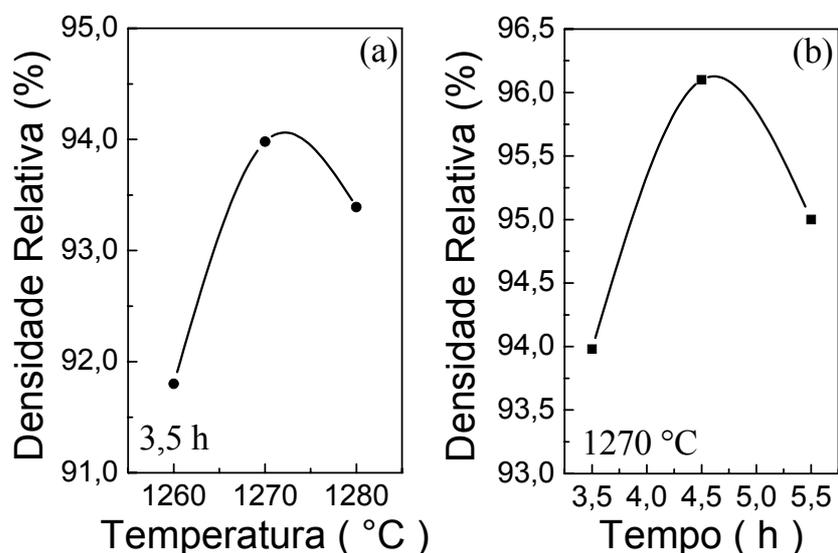


Figura IV-9. Densidade aparente relativa em função: (a) da temperatura de sinterização para um patamar de 3,5 h; e (b) do tempo de sinterização para uma temperatura de 1270 °C, das cerâmicas obtidas a partir do pó PN-TT-3. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.

Estudo das etapas de sinterização a partir das medidas dielétricas

Com o objetivo de estudar as etapas de sinterização a partir das medidas dielétricas foram também realizadas sinterizações da cerâmica PN-TT-3 a 1240, 1250, 1260 e 1280 °C, por 4,5 h. A dependência da parte real da permissividade (ϵ') com a temperatura é ilustrada na Figura IV-10 (a) para diferentes freqüências e temperaturas de sinterização, no caso da cerâmica PN-TT-3, sinterizada por 4,5 h. A temperatura de Curie observada ($T_m \sim 520$ °C) é menor do que aquelas relatadas em outros trabalhos (~ 570 °C) [4,17]. É conhecido que as propriedades dielétricas de cerâmicas são fortemente dependentes de fatores como tamanho e uniformidade do tamanho dos grãos, presença de impurezas, tensões internas, etc. A diminuição de T_m foi observada por Deshpande e colaboradores [90] em cerâmicas de SBN50 com estrutura TB tetragonal, que apresentavam uma distribuição bimodal de tamanhos de grãos. Por outro lado, Ota e colaboradores [91] perceberam que tensões internas acumuladas na microestrutura das cerâmicas podem diminuir consideravelmente T_m . Em nosso caso, uma mistura de ambos os fatores pode estar causando a diminuição da T_m . Pode-se observar também na Figura IV-10 (a) que a parte real da permissividade (ϵ') aumenta com o aumento da temperatura de sinterização e que T_m não experimenta mudanças significativas. Na região de freqüências analisada, os valores de permissividade máxima para todas as temperaturas de sinterização são maiores que aqueles publicados por Lee e co-autores [16] e por Subbarao [14]. No caso das cerâmicas sinterizadas a 1270 e 1280 °C, esses valores são similares aos observados por Goodman [4], os quais são considerados como os valores esperados para as amostras livres de poros, segundo esses autores. A Figura IV-10 (b) mostra a dependência com a temperatura da parte imaginária da permissividade elétrica (ϵ'') para as diferentes freqüências e temperaturas de sinterização. Em todos os casos, assim como para ϵ' , ocorre o aumento de ϵ'' com o aumento da temperatura de sinterização. Na região de 1-10 kHz, o pico de ϵ'' não está bem definido devido à superposição de um processo condutivo de corrente direta (dc). Já, a 100 kHz, os picos são bem definidos, sendo por isso a freqüência escolhida para analisar a influência da porosidade no comportamento dielétrico da cerâmica PN-TT-3. Os maiores valores de permissividade elétrica real foram observados para a cerâmica sinterizada a 1280 °C, contendo fase líquida. Em geral, uma fase

líquida (não ferroelétrica) apresenta valores de permissividade elétrica real muito menores que àqueles apresentados pela fase ferroelétrica. Dessa forma, dependendo da conectividade entre ambas fases, a permissividade real do compacto sinterizado deveria ser reduzida ou mantida aproximadamente constante. Uma possível explicação para o comportamento contrário observado, pode estar relacionada com a condutividade da fase líquida. A Figura IV-10 (b) a 100 kHz mostra que ϵ'' é aproximadamente 2,5 vezes maior na cerâmica sinterizada a 1280 °C do que a da sinterizada a 1270 °C. É conhecido [92] que a condução é a principal causa de perdas dielétricas em um dielétrico. Em alguns casos, a condução pode redistribuir o campo elétrico, originando o acúmulo de cargas em determinadas regiões do material. Em tais casos, a corrente de condução não tem somente uma componente ativa (dc), mas também uma componente reativa (ac), a qual é diretamente proporcional à parte real da permissividade elétrica. Dessa forma, o aumento da condutividade do material, causado pela fase líquida, pode aumentar diretamente os valores de ϵ'' e indiretamente os de ϵ' [92].

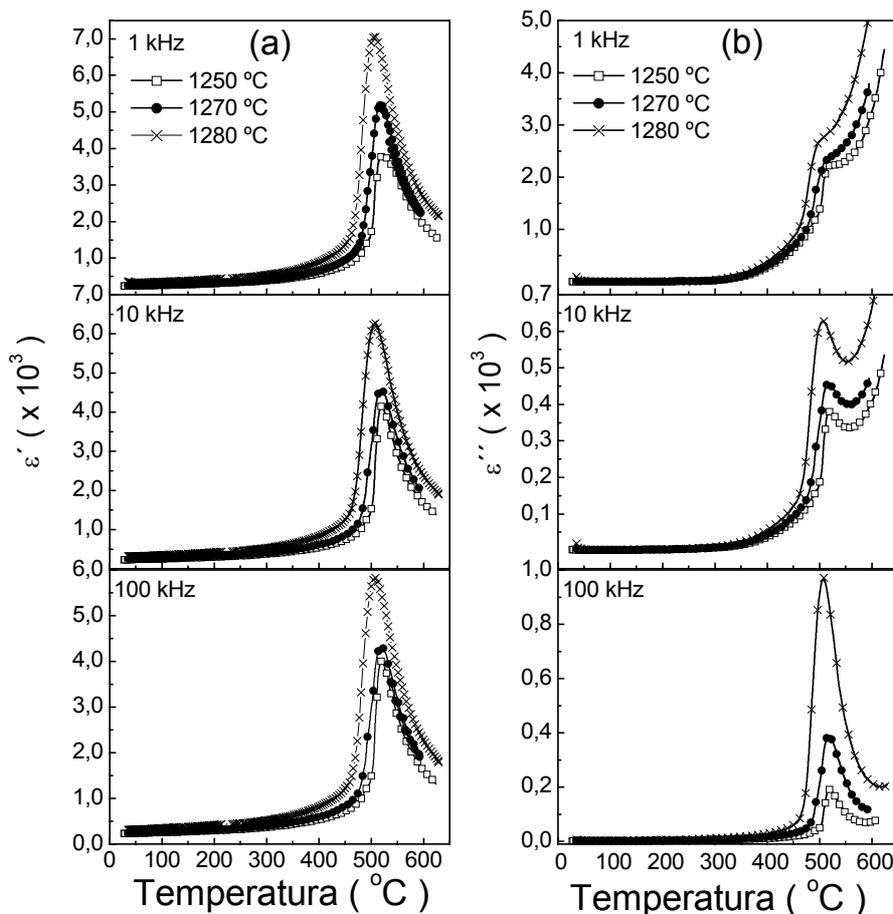


Figura IV-10. Dependência com a temperatura da (a) parte real e da (b) parte imaginária da permissividade elétrica em diferentes frequências para temperaturas de sinterização diferentes, da amostra PN-TT-3 sinterizada por 4,5 h.

A Figura IV-11 ilustra o comportamento da permissividade real máxima (ϵ'_m) e à temperatura ambiente (ϵ'_{ta}), em 100 kHz, em função da temperatura de sinterização. Os valores de ϵ'_m e ϵ'_{ta} aumentam com o aumento da temperatura de sinterização. Em materiais ferroelétricos, o aumento da permissividade elétrica pode estar relacionado com três causas principais, envolvendo a microestrutura. Elas são: (1) diminuição da porosidade [93,94], (2) variação do tamanho médio dos grãos [94,95] e (3) aumento do tamanho dos domínios ferroelétricos [96]. Com base nos resultados de MEV e de densidade, pode ser afirmado que a diminuição da porosidade ocorreu, neste trabalho, principalmente na etapa inicial e intermediária do processo de sinterização, nas quais se formam os pescoços entre as partículas do pó e, posteriormente, à formação dos grãos. Já na etapa final do processo de sinterização, que resulta em compactos com altas densidades, a eliminação da porosidade residual nas cerâmicas de PN estudadas

ocorre devido ao crescimento de alguns grãos (aqueles com tamanhos entre 10 e 15 μm). O aumento da espessura dos domínios ferroelétricos não foi considerado já que a T_m permanece aproximadamente invariável. A influência da porosidade nos valores da parte real da permissividade elétrica foi analisada a partir do modelo de Bruggeman [97], tal que:

$$\varepsilon'^P \cong \varepsilon'_{ideal} \left(1 - \frac{3}{2}V\right) \quad (31)$$

V sendo a fração volumétrica de poros, relacionada à densidade por: $\rho^P = \rho_{ideal}(1-V)$, onde ρ_{ideal} e ρ^P são as densidades ideal e experimental, respectivamente e, ε'^P e ε'_{ideal} , as permissividades experimental (com poros) e ideal (sem poros). A Tabela IV-II resume as características gerais do processo de sinterização das cerâmicas de PN-TT-3, onde foram incluídos os valores da densidade aparente relativa, de ε'_m experimental (ε'_{m^P}) e ideal ($\varepsilon'_{ideal\text{m}}$), da diferença entre $\varepsilon'_{ideal\text{m}}$ e ε'_{m^P} , ($\Delta\varepsilon$), e da temperatura de transição ferro-paraelétrica (T_m). Na faixa de temperaturas de sinterização entre 1250-1260 °C, $\varepsilon'_{ideal\text{m}}$ permanece praticamente constante, implicando que o aumento de ε'_{m^P} se deve, nessa faixa de temperaturas, principalmente à rápida redução da porosidade. Entre 1260-1270 °C, em que a porosidade diminui mais levemente, ocorre uma forte variação de $\varepsilon'_{ideal\text{m}}$, sugerindo o aumento do tamanho do grão nessa faixa de temperatura. Assim, pode-se afirmar que existem duas etapas principais durante o processo de sinterização das cerâmicas de PN. A primeira é a rápida eliminação dos poros para temperaturas inferiores a 1260 °C e, a segunda, é o crescimento dos grãos para temperaturas entre 1260 e 1270 °C.

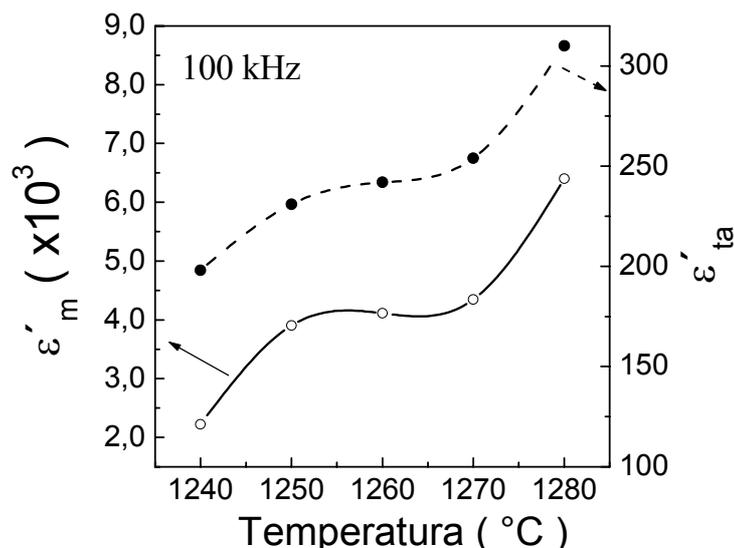


Figura IV-11. Dependência, com a temperatura de sinterização, da parte real da permissividade máxima (ϵ'_m) e da permissividade à temperatura ambiente (ϵ'_{ta}) para a cerâmica PN-TT-3, sinterizada durante 4,5 h. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.

Tabela IV-II. Propriedades das cerâmicas de PN-TT-3, sinterizadas em diferentes temperaturas, durante 4,5 h. $\epsilon'_{ideal m}$ e ϵ'_{m^p} representam o valor máximo da parte real da permissividade, calculado segundo a equação (31) (ideal, sem poros), e obtido experimentalmente, respectivamente. $\Delta\epsilon$ é a diferença entre os valores de $\epsilon'_{ideal m}$ e ϵ'_{m^p} e T_m é a temperatura de transição ferro-paraelétrica.

Temperatura de sinterização (°C)	Densidade relativa (%)	$\epsilon'_{ideal m}$	ϵ'_{m^p}	$\Delta\epsilon$	T_m (°C)
1240	87,5	2733 [†]	2221	512 [†]	527
1250	92,3	4410	3902	508	522
1260	95,0	4445	4112	333	523
1270	96,1	4616	4346	270	519
1280	95,6	6855	6403	452	517

[†]Estes valores representam uma aproximação, já que a equação (31) é válida para os casos em que a porosidade é menor que 10 %.

Conclusões parciais

É possível obter cerâmicas ferroelétricas de PN, com fase TB ortorrômbica, através de um tratamento térmico apropriado a 1300 °C, por 1 h, após processo

de calcinação, nas condições de 1050 °C, por 3,5 h. Utilizando este procedimento não são necessários processos de resfriamento rápido (“quenching”) para a obtenção da fase ferroelétrica com simetria ortorrômbica, como sugerido na literatura. Este resultado é interessante, já que contraria a proposição do caráter metaestável da fase ferroelétrica do PN e porque o resfriamento rápido pode dificultar a fabricação industrial deste material. Cerâmicas de PN com alta densidade (96 %) podem ser obtidas com sinterização a 1270 °C, durante 4,5 h. Estes resultados foram encontrados principalmente porque PbO em excesso foi adicionado ao material, para compensar as perdas deste óxido no composto. A adição de 2 % em peso de PbO antes da calcinação e 3 % em peso antes do processo de sinterização foi condição ótima para o caso analisado. O estudo do processo de sinterização a partir de medidas dielétricas revelou que o processo de sinterização das cerâmicas de PN está dividido em duas etapas fundamentais. Na faixa de temperatura entre 1240-1260 °C a densificação das cerâmicas é devida principalmente à rápida eliminação da porosidade. Já entre 1260 e 1270 °C, a porosidade residual é eliminada mais lentamente com o crescimento dos grãos.

IV.1.b) Propriedades Dielétricas e Transição de Fase: Fenomenologia

Transição de fase ferro-paraelétrica e processos de dispersão dielétrica

A Figura IV-12 ilustra a dependência das partes real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência, para a cerâmica de PN-TT-3, sinterizada a 1270 °C, por 4,5 h (de aqui em diante, denominada como PN). Como pode ser observado na Figura IV-12 (a), na faixa de frequências estudada, não ocorrem mudanças apreciáveis de T_m com o aumento da frequência, o que é uma característica típica de ferroelétricos com transição de fase ferro-paraelétrica do tipo “normal”. Na Figura IV-12 (b), pode-se perceber que a temperatura onde ocorre o máximo da parte imaginária da permissividade elétrica coincide com aquela da parte real, o que é uma outra característica típica de ferroelétricos “normais”. Este resultado poderia ser interpretado como uma evidência da presença de interações ferroelétricas de longo alcance na cerâmica investigada, como observado em estudos anteriores para o PN [4]. Também pode ser visto, nesta figura, um aumento acentuado da

componente imaginária com o aumento da temperatura, em temperaturas superiores a T_m , em frequências baixas. Este comportamento foi observado por alguns autores [98], e associado a efeitos condutivos. Também, uma forte dispersão da permissividade elétrica (partes real e imaginária) foi visível em T_m , observando-se a diminuição desta grandeza com o aumento da frequência, na faixa de 100-10 MHz. Estudos realizados em cerâmicas ferroelétricas de PLZT (6/40/60) mostraram uma dispersão dielétrica associada à presença de micro-domínios com orientação preferencial dentro dos macro-domínios ferroelétricos [99]. Da mesma forma, tais micro-domínios poderiam estar presentes na estrutura das cerâmicas de PN e serem responsáveis pela dispersão observada. Mas, como a dispersão dielétrica, neste caso, ocorre numa ampla faixa de temperatura ao redor de T_m (450-590 °C), diferentemente do observado por Marssi e colaboradores [99] nas cerâmicas de PLZT, é possível haja um fator adicional afetando a transição de fase ferro-paraelétrica no material PN.

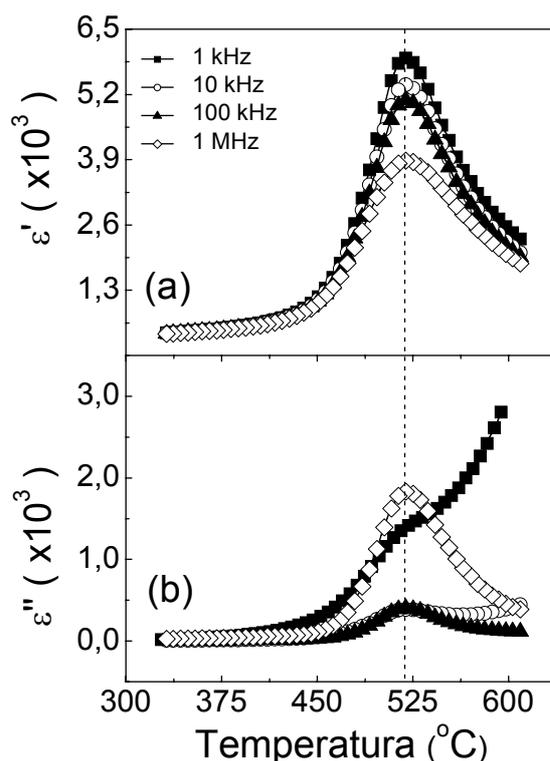


Figura IV-12. Dependência com a temperatura das partes (a) real e (b) imaginária da permissividade elétrica, para diferentes frequências, da cerâmica de PN.

A Figura IV-13 mostra a dependência com a temperatura do inverso da permissividade elétrica, em temperaturas acima da T_m , para diferentes

freqüências na cerâmica de PN. Nessa faixa de temperaturas, esta cerâmica mostrou um comportamento dielétrico de tipo Curie-Weiss, aproximadamente 40 °C acima de T_m . Contudo, os valores da temperatura de Curie Weiss (T_{cw}), que podem ser encontrados pelo intercepto de cada reta com o eixo da temperatura, em todos os casos foram inferiores à T_m (490, 500 e 487 °C a 1 kHz, 100 kHz e 1 MHz respectivamente). Essa característica é típica de materiais com transição de fase ferro-paraelétrica do tipo normal de primeira ordem [46]. É importante levar em consideração que a dispersão dielétrica observada em temperaturas superiores a T_m , não é comum em materiais ferroelétricos, e, que os modelos fenomenológicos atuais [34,35,40,42,45,46] não abrangem esse tipo de situação. Portanto, os resultados obtidos tanto na aplicação do modelo de Curie-Weiss, quanto na aplicação a seguir da equação de Santos-Eiras [33,45], para a cerâmica de PN, proporcionam somente uma visão aproximada dos possíveis processos ocorrendo nesse material.

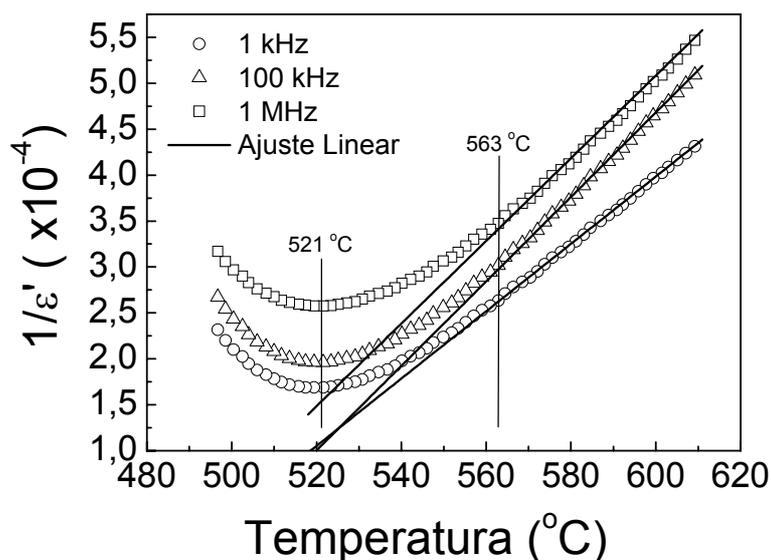


Figura IV-13. Dependência com a temperatura do inverso da permissividade elétrica, em temperaturas acima da T_m , para diferentes freqüências de medida na cerâmica de PN.

As curvas da parte real da permissividade elétrica, na cerâmica de PN, foram ajustadas utilizando a equação de Santos-Eiras [33,45] (equação (5)), para diferentes freqüências, como ilustrado na Figura IV-14. As curvas de ajuste reproduziram fielmente os resultados experimentais na região de temperaturas de interesse (temperaturas em torno e superiores a T_m). Os parâmetros Δ e ξ , obtidos a partir do processo de ajuste, estão listados na Tabela IV-III. Para todas

as frequências estudadas, o valor de ξ , que representa o caráter da transição de fase, aponta a uma transição do tipo difusa “incompleta”. Este tipo de transição ocorre devido à formação de “clusters” polares em temperaturas superiores a T_m , ao resfriar-se um material do estado paraelétrico para o ferroelétrico. A interação entre estes “clusters” polares favorece a formação de novos “clusters”, aumentando-se rapidamente o número e a interação entre eles, assim como sua taxa de criação [33]. Na realidade, a transição de fase do tipo difusa “incompleta” é um caso intermediário entre a transição de um ferroelétrico normal, onde os domínios ferroelétricos desaparecem completamente em temperaturas próximas e superiores a T_m , e o caso de um ferroelétrico com transição de fase difusa “completa”, onde não ocorre interação entre as regiões polares, presentes no material acima de T_m . Contudo, na Tabela IV-III, pode ser observado um comportamento anômalo dos parâmetros Δ e ξ com o aumento da frequência. Esses parâmetros deveriam ser independentes da frequência de medida [33,45], já que caracterizam o tipo de transição de fases que está ocorrendo no material. Esse resultado é uma outra evidência da não aplicabilidade do modelo mesoscópico proposto por Santos [33,45] à cerâmica de PN, principalmente pela dispersão dielétrica que esta cerâmica apresenta em temperaturas superiores a T_m , sugerindo que fatores adicionais estejam afetando a transição de fase ferro-paraelétrica na cerâmica de PN. Portanto, a possível causa da dispersão dielétrica observada em temperaturas superiores a T_m , e, da aparente difusividade da transição ferro-paraelétrica, na cerâmica de PN, será investigada no decorrer deste trabalho.

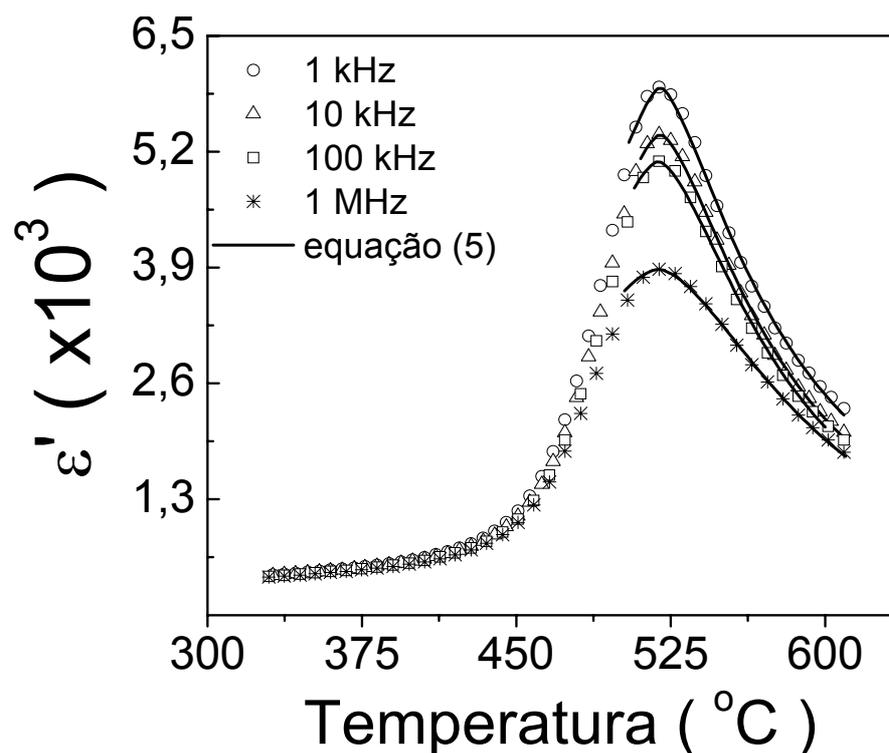


Figura IV-14. Curvas da parte real da permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência, para a cerâmica de PN, ajustadas utilizando a equação de Santos-Eiras (equação (5)).

Tabela IV-III. Parâmetros obtidos através do ajuste, com a equação de Santos-Eiras (equação (5)), das curvas da parte real da permissividade elétrica em função da temperatura (em diferentes frequências), para temperaturas ao redor ou superiores a T_m , na cerâmica de PN.

Frequência	$\Delta \pm 0,3$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\xi \pm 0,01$
1 kHz	63,1	1,49
10 kHz	64,1	1,55
100 kHz	65,4	1,61
1 MHz	82,5	1,68

A Figura IV-15 mostra a dependência com a frequência de ϵ' e ϵ'' , para diferentes temperaturas, da cerâmica de PN. Como pode ser observado na Figura IV-15 (a), a variação máxima da parte real da permissividade elétrica (de 6250 (500 Hz) a 800 (10 MHz)) foi obtida em uma temperatura próxima à de transição de fase ferro-paraelétrica (520 $^{\circ}\text{C}$). Para temperaturas maiores que 520 $^{\circ}\text{C}$, este

comportamento ocorre com menor intensidade, ou seja, a dispersão dielétrica aumenta com o aumento da temperatura, passando por um máximo em T_m , e, só então, diminui. Por outro lado, na Figura IV-15 (b), pode-se perceber a presença de um processo de dispersão para frequências menores que 10 kHz, o qual se intensifica com o aumento da temperatura. Como pode ser observado no gráfico representado em escala log-log, no interior da Figura IV-15 (b), nessa faixa de frequências, todas as curvas apresentam um comportamento linear. O coeficiente angular calculado apresentou valores próximos a -1, o que é típico de processos condutivos dc. Dessa forma, o aumento abrupto de ε'' com a diminuição da frequência, em frequências menores que 10 kHz, pode estar relacionado com o movimento de portadores de carga, que originam um processo de condução. Tais portadores de carga poderiam ser defeitos pontuais na estrutura da cerâmica de PN, originados pelas perdas de óxido de chumbo durante o processo de sinterização. A dispersão dielétrica é observada também para temperaturas menores que T_m , o que evidencia a existência de defeitos pontuais, que podem ser termicamente ativados ainda antes da ocorrência da transição ferro-paraelétrica. Este resultado não é uma característica comumente observada em outros materiais ferroelétricos, provavelmente por existirem poucos ferroelétricos com temperaturas de transição muito altas, como é o caso do PN.

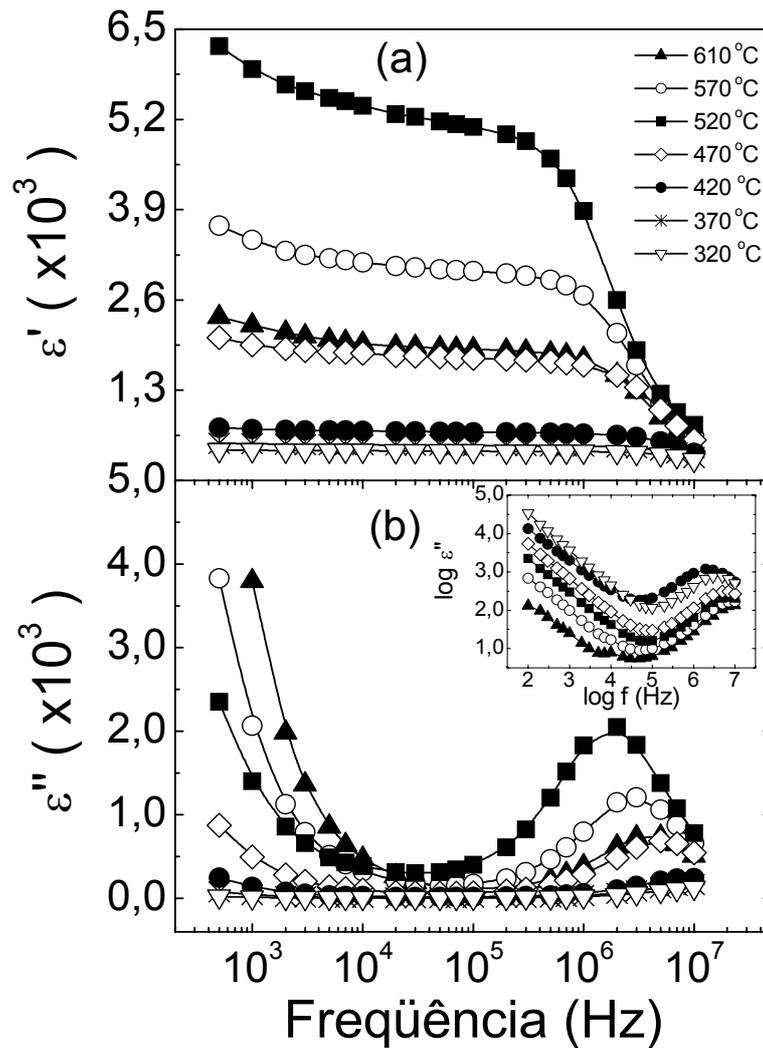


Figura IV-15. Dependência com a frequência das partes (a) real, ϵ' , e (b) imaginária, ϵ'' , da permissividade elétrica, para diferentes temperaturas, na amostra de PN.

Na Figura IV-15 (b) pode-se observar também que, para frequências maiores que 500 kHz, ϵ'' aumenta com o aumento da frequência, passando por um máximo em frequências próximas a 2 MHz. Nessa mesma faixa de frequências, ocorre a diminuição contínua de ϵ' . A frequência onde ϵ'' assume seu valor máximo (f_{\max}), diminui com o aumento da temperatura até 520 °C e, então, aumenta para temperaturas superiores, como ilustrado na Figura IV-16. Este comportamento é observado em processos de relaxação dipolar para materiais ferroelétricos, mas para frequências superiores (da ordem de 0,5 GHz) [46].

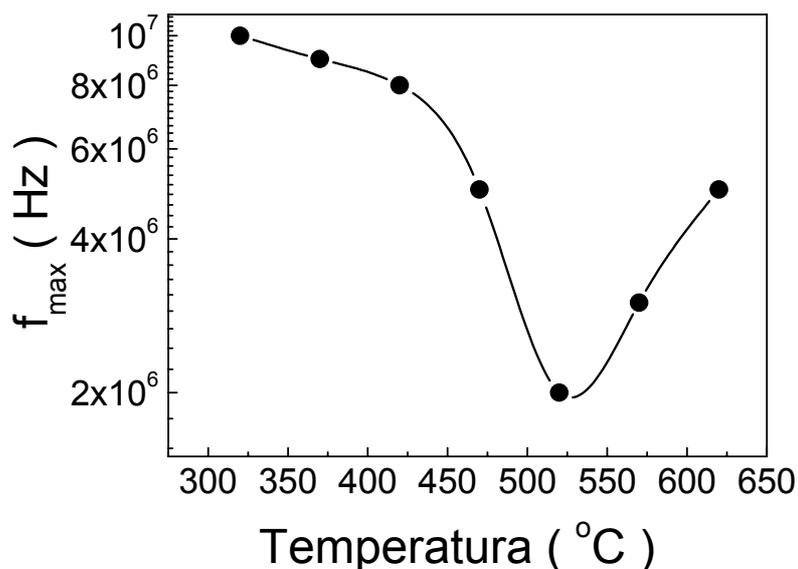


Figura IV-16. Frequência em que ocorre o máximo de ε'' (f_{\max}) em função da temperatura para a cerâmica de PN. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.

Dessa forma, a partir dos resultados obtidos para a cerâmica de PN, dois processos diferentes de dispersão dielétrica foram observados. Um deles, acontece em frequências menores que 10 kHz, e é associado a efeitos de condutividade, e o outro acontece ao redor de 2 MHz, não sendo previamente observado processo análogo em materiais ferroelétricos nessa faixa de frequências. A possível origem de tal processo está sendo analisada e será divulgada em trabalhos posteriores.

A Figura IV-17 ilustra a dependência com a frequência de ε' e ε'' , na faixa de frequência entre 50 MHz e 2 GHz para diferentes temperaturas, para a cerâmica de PN. Similarmente ao observado na Figura IV-15, o comportamento obtido nessa região de frequências mostra um processo de dispersão dielétrica, que é, neste caso, geralmente caracterizado com um processo de relaxação dipolar, típico de materiais ferroelétricos [46]. A origem deste comportamento é comumente atribuída às propriedades dinâmicas das regiões polares nos materiais ferroelétricos. A frequência característica (f_R) de vibração da região polar (obtida em frequências de microondas) pode ser medida com a aplicação de um campo elétrico alternado de frequência bem elevada. Em frequências muito menores que f_R , a componente real da permissividade elétrica é igual à permissividade elétrica estática do material (ε'_0), sendo que a parte imaginária é praticamente zero. Com o aumento da frequência, aumentam as perdas

dielétricas (associadas à parte imaginária da permissividade elétrica) até um valor máximo em f_R , frequência a partir da qual ocorre a relaxação dos dipolos. Assim, em frequências maiores que f_R a componente real da permissividade elétrica se estabiliza (com o valor ε'_{∞}) e as perdas dielétricas caem gradualmente a zero.

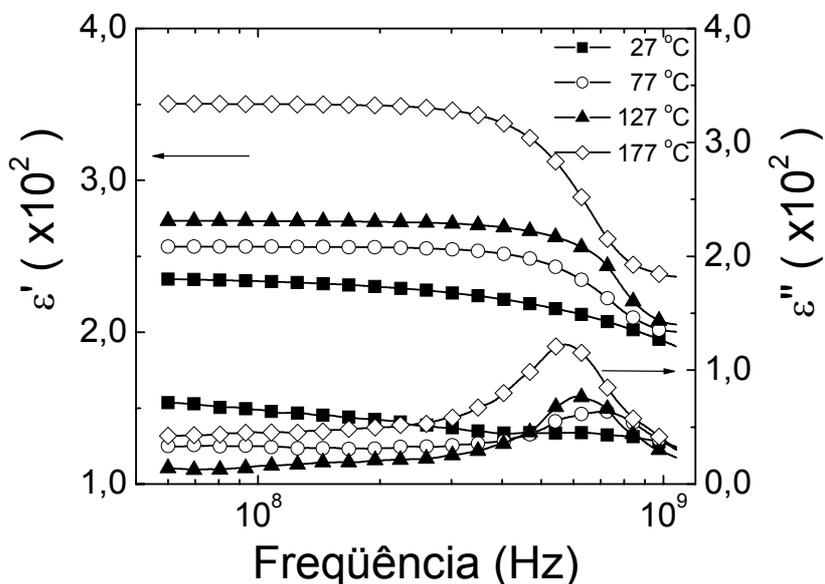


Figura IV-17. Dependência com a frequência (região de altas frequências) das partes real (ε') e imaginária (ε'') da permissividade elétrica, para a cerâmica de PN.

Com o objetivo de caracterizar a resposta dielétrica na região de microondas, os parâmetros característicos da dispersão dielétrica, tais como f_R e a intensidade dielétrica, $\Delta\varepsilon$ ($\Delta\varepsilon = \varepsilon'_0 - \varepsilon'_{\infty}$), foram representados, em função da temperatura, na Figura IV-18. A diminuição de f_R e o aumento de $\Delta\varepsilon$ com o aumento da temperatura foi observado na faixa de temperaturas estudada, similarmente aos resultados publicados para outros materiais ferroelétricos [100].

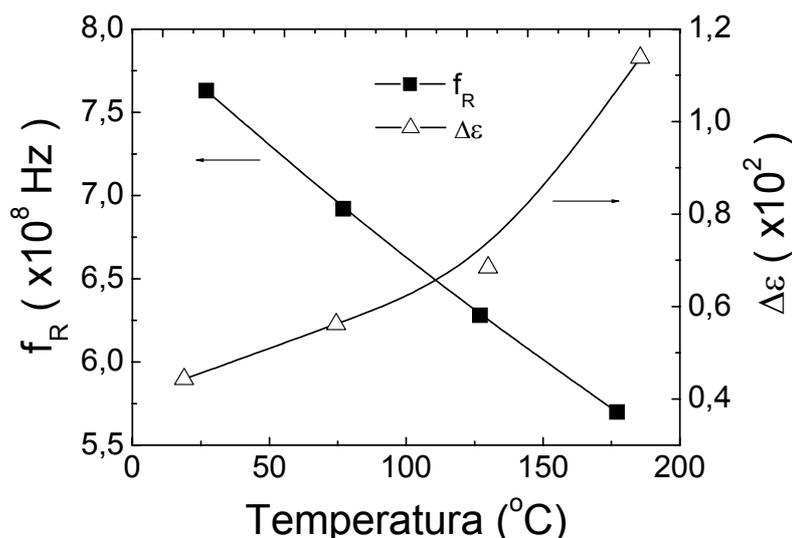


Figura IV-18. Dependência com a temperatura da frequência característica, f_R , e da intensidade dielétrica, $\Delta\epsilon$, em cerâmica de PN. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.

Análise da condutividade em cerâmicas de PN

Com o objetivo de estudar com mais detalhes o mecanismo responsável pelo processo condutivo em baixas frequências, e, sua possível influência na transição de fase ferro-paraelétrica do PN, foi calculado o módulo dielétrico imaginário (M''), o qual está representado em função da frequência e da temperatura na Figura IV-19. Os resultados experimentais obtidos para a componente imaginária do módulo dielétrico foram ajustados, utilizando-se várias funções de distribuição de tempos de relaxação. O melhor ajuste foi obtido para a função de distribuição de Cole-Cole (CC) [58] (ver equações (6),(7) e (19)). Os resultados do ajuste podem ser observados pelas linhas sólidas na Figura IV-19, para as medidas realizadas em temperaturas ao redor da transição de fase ferro-paraelétrica (450, 500, 530 e 590 °C). Na fase ferroelétrica (até $T_m = 520$ °C), a frequência onde a componente imaginária do módulo dielétrico faz um máximo (f_m) aumenta e o valor máximo (M''_m) diminui, com o aumento da temperatura. Já na fase paraelétrica ($T > T_m$), foi observado que M''_m , aumenta com o aumento da temperatura, diferentemente do observado em condutores iônicos [101,102], onde os valores de M''_m não experimentam mudanças significativas com a variação da temperatura. Contudo, em materiais ferroelétricos esta grandeza é fortemente dependente da temperatura. Este comportamento pode ser associado ao máximo da parte real da

permissividade elétrica em torno de T_m , como consequência da transição de fase ferro-paraelétrica, já que M''_m é inversamente proporcional a ε' .

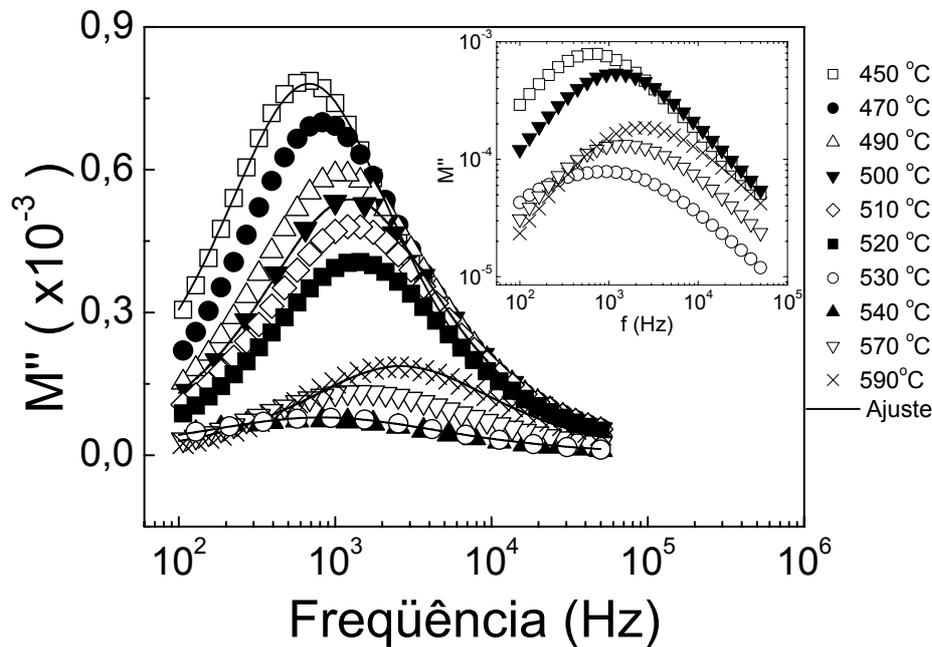


Figura IV-19. Dependência com a frequência, para várias temperaturas, da componente imaginária do módulo dielétrico para a cerâmica de PN. O gráfico interno mostra a mesma dependência em escala log-log. As linhas sólidas representam o ajuste das curvas para a distribuição de Cole-Cole (equação (19)).

A transformada de Fourier da função de distribuição de Cole-Cole não pode ser obtida analiticamente. Dessa forma, para obter a resposta temporal desta função, é utilizada frequentemente uma função de distribuição analítica dos tempos de relaxação expressa como [103,104]:

$$g_{cc}(\ln \tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\text{sen}(\alpha\pi)}{\cosh[\alpha \ln(\tau / \tau_{cc}) + \cos(\alpha\pi)]} \quad (32)$$

onde τ_{cc} é o tempo de relaxação calculado a partir do ajuste com a função de distribuição de Cole-Cole ($\tau_{cc} = 1/2\pi\omega_0$). A função de relaxação, no domínio do tempo, pode ser obtida a partir da função de distribuição analítica dada pela equação (32), como:

$$\Phi(t) = \int_0^{\infty} g_{cc}(\ln \tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau \quad (33)$$

A Figura IV-20 ilustra a dependência temporal da função de relaxação $\Phi(t)$ para diferentes temperaturas. Pode ser observado que, para tempos menores que 10^{-5} s, $\Phi(t)$ é praticamente independente do tempo. Para tempos maiores, $\Phi(t)$ cai abruptamente e volta a ser quase independente do tempo para tempos maiores que 10^{-2} s. Por outro lado, na faixa entre 10^{-5} - 10^{-2} s, $\Phi(t)$ diminui consideravelmente com o aumento da temperatura.

Para analisar o comportamento observado anteriormente para $\Phi(t)$ é necessário investigar a evolução térmica dos parâmetros característicos da função de relaxação, os quais podem ser obtidos através do ajuste das curvas de $\Phi(t)$ com alguma das funções pré-estabelecidas na literatura [103]. Entre elas, a função do tipo Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [54,55] (equação(10)) foi a que apresentou o melhor ajuste, como pode ser observado na Figura IV-20. Como comentado na seção introdutória, nessa função, β e τ são parâmetros que caracterizam a interação entre os íons que contribuem ao processo de relaxação, e o tempo de relaxação característico de tal processo, respectivamente. O valor limite de $\beta = 1$ corresponde ao modelo de Debye (equação (12)), onde os íons responsáveis pela relaxação não interagem mutuamente, como comentado na seção introdutória. Utilizando-se os parâmetros β e τ , é possível determinar o tempo de relaxação médio $\langle \tau \rangle$, pela equação (34), onde Γ é a função gamma de Euler [101], tal que:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right)}{\beta} \tau \quad (34)$$

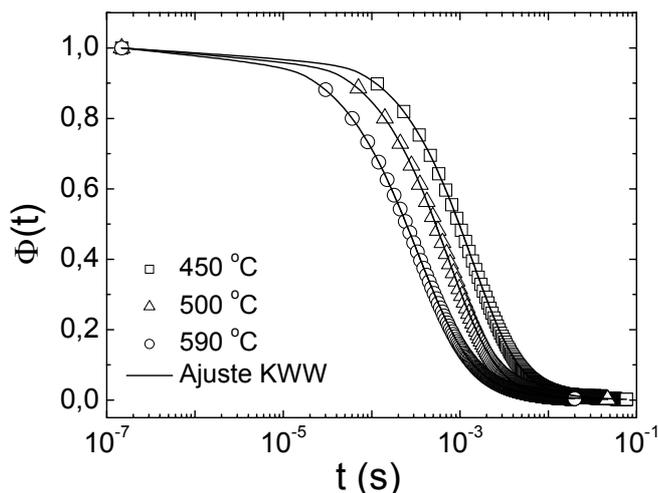


Figura IV-20. Função de distribuição $\Phi(t)$ em função do tempo em diferentes temperaturas para a cerâmica de PN. As linhas representam o ajuste com a função de relaxação KWW (equação (10)) no domínio do tempo.

A dependência com a temperatura dos tempos de relaxação τ_{CC} , τ e $\langle\tau\rangle$ para a cerâmica de PN pode ser observada na Figura IV-21. Os três tempos de relaxação mostraram seu valor máximo em T_m . Os valores do tempo de relaxação característico no domínio da frequência, τ_{CC} , e no domínio do tempo, τ , foram muito similares na faixa de temperaturas estudada. Por outro lado, para temperaturas afastadas de T_m , o tempo de relaxação médio ($\langle\tau\rangle$) foi ligeiramente maior que τ_{CC} e τ . Já ao redor de T_m , uma diferença muito mais pronunciada foi observada. É importante apontar que o comportamento observado para todos os tempos de relaxação, excluindo a região da transição de fase ferro-paraelétrica, pode ser descrito por uma função exponencial decrescente (linha pontilhada na Figura IV-21), o que está de acordo com os resultados da literatura para processos condutivos em condutores iônicos [54].

Partindo das equações (7) e (8), pode-se demonstrar facilmente que o tempo de relaxação característico (τ) é diretamente proporcional à parte real da permissividade elétrica, e inversamente proporcional à condutividade elétrica do material. Assim, o aumento de τ , em torno de T_m , pode ser associado ao aumento acentuado de ϵ' , nessa faixa de temperaturas, como consequência da transição de fase ferro-paraelétrica em materiais ferroelétricos.

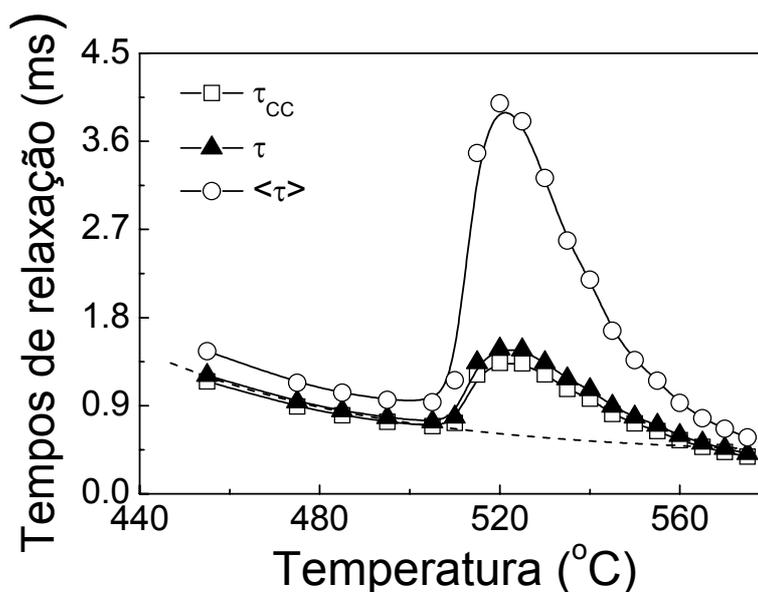


Figura IV-21. Dependência com a temperatura dos tempos de relaxação τ_{CC} , τ e $\langle \tau \rangle$ para a cerâmica de PN. A linha pontilhada representa uma função do tipo exponencial decrescente.

A Figura IV-22 ilustra a dependência com a temperatura do parâmetro β (equação (10)), que caracteriza o processo de relaxação no domínio do tempo. Este parâmetro permanece praticamente constante em temperaturas menores que T_m . Já em torno da transição de fase ferro-paraelétrica ocorre uma diminuição acentuada, seguida de um aumento para temperaturas superiores. Um comportamento similar, do parâmetro β , foi observado para outros materiais ferroelétricos [105,106], e pode ser associado ao acoplamento entre o íon responsável pela relaxação e a polarização do material. Contudo, o comportamento de β ao redor de T_m , em materiais ferroelétricos, é ainda um tópico em aberto.

O valor da função $\Gamma(1/\beta)$ é aproximadamente 1, para os valores de β observados na Figura IV-22. Dessa forma, o tempo de relaxação médio (equação (34)) é inversamente proporcional ao parâmetro β . A queda acentuada desse parâmetro ao redor de T_m é a responsável pela diferença entre τ e $\langle \tau \rangle$, observada na Figura IV-21, em torno da transição de fase ferro-paraelétrica.

O comportamento do parâmetro β , ao redor de T_m , sugere que a transição de fase ferro-paraelétrica pode estar sendo afetada pelo processo condutivo, podendo ser este, responsável pela forma alargada da transição de fase na

cerâmica de PN, onde se deveria esperar uma transição do tipo normal e de primeira ordem, como comentado anteriormente.

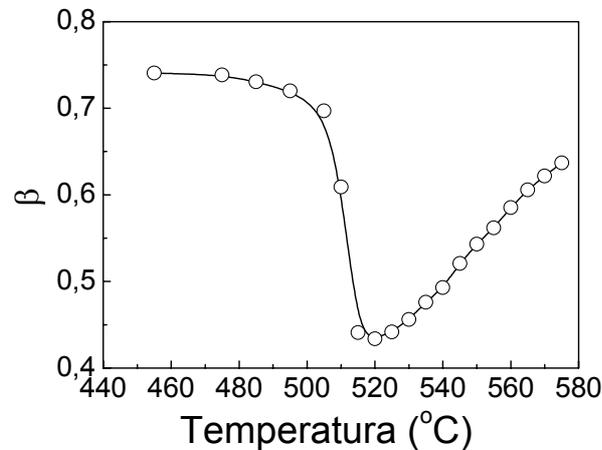


Figura IV-22. Dependência com a temperatura do parâmetro β , obtido a partir da equação (10), para a cerâmica de PN.

A Figura IV-23 mostra a dependência, com a frequência e com a temperatura, da condutividade elétrica. Para o intervalo de temperaturas entre 450-520 °C, as curvas apresentam comportamentos similares, mostrando um aumento da condutividade com o aumento da temperatura. Na região de baixas frequências (menores que 1 kHz), a condutividade é praticamente independente da frequência, o que permite obter a condutividade de corrente direta (dc) (σ_{dc}) a partir do ajuste dos dados experimentais (linhas sólidas na Figura IV-23) com a equação:

$$\sigma' = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (35)$$

onde A e n (parâmetro de Joncher) [47], são parâmetros dependentes da temperatura.

Para frequências maiores que 1 kHz, pode-se perceber o aumento da condutividade ac com o aumento da frequência, o que está em concordância com a equação (35). Contudo, para temperaturas maiores que T_m (520 °C), foi observado um comportamento diferente na condutividade, que se faz mais evidente para frequências maiores que 1 kHz. Este comportamento, diferente entre as fases ferroelétrica e paraelétrica, sugere que a condutividade estaria sendo governada por diferentes tipos de mecanismos de condução em cada uma das fases.

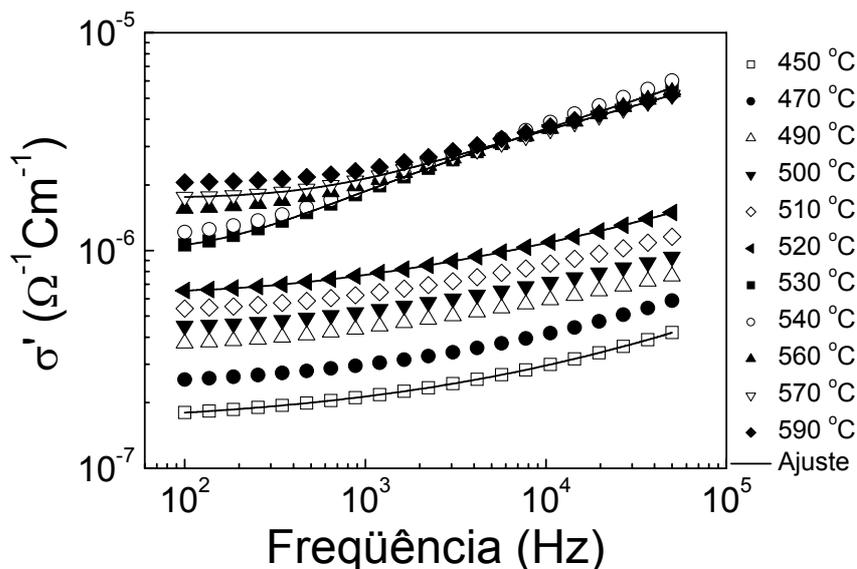


Figura IV-23. Dependência com a frequência da condutividade elétrica ac (escala log-log), para a cerâmica de PN, em diferentes temperaturas. As linhas representam as curvas de ajuste, utilizando-se a equação (35), para algumas temperaturas representativas.

Com o objetivo de encontrar os mecanismos de condução presentes na cerâmica de PN, foi analisada a dependência da condutividade dc (σ_{dc} na equação (35)) com o inverso da temperatura, como ilustrado na Figura IV-24. Uma dependência do tipo Arrhenius ($\sigma_{dc} \propto e^{-\frac{a}{T}}$, com a sendo constante) foi claramente observada⁶. Os valores de energia de ativação, obtidos para temperaturas inferiores e superiores a T_m (1,08 e 1,11 eV, respectivamente), são praticamente iguais considerando-se o erro do ajuste (0,02 eV). Esse resultado indica a presença de um único mecanismo de condução na cerâmica de PN. Valores similares de energia de ativação têm sido observados para outros sistemas ferroelétricos a base de chumbo (ex. PZT) [107,108], onde existem vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas⁷, as quais são as principais

⁶ O mecanismo de condução por saltos de íons resulta em $\sigma_{dc} \sim \frac{1}{T} e^{-\frac{a}{T}}$. Mas, no caso da cerâmica de PN, a dependência de σ_{dc} com $1/T$ foi insignificante quando comparada com a dependência exponencial e, por isso, não foi considerada.

⁷ As vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas são aquelas que possuem carga 2+, devido à saída do íon de oxigênio arrastando seus dois elétrons de valência.

responsáveis pela condução nesses materiais e que foram criadas por perdas de PbO, durante os processos de queima. Segundo os resultados anteriores, pode-se sugerir que na cerâmica de PN, as vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas são as responsáveis pela condutividade do material, em temperaturas tanto inferiores quanto superiores à temperatura de transição de fase ferro-paraelétrica.

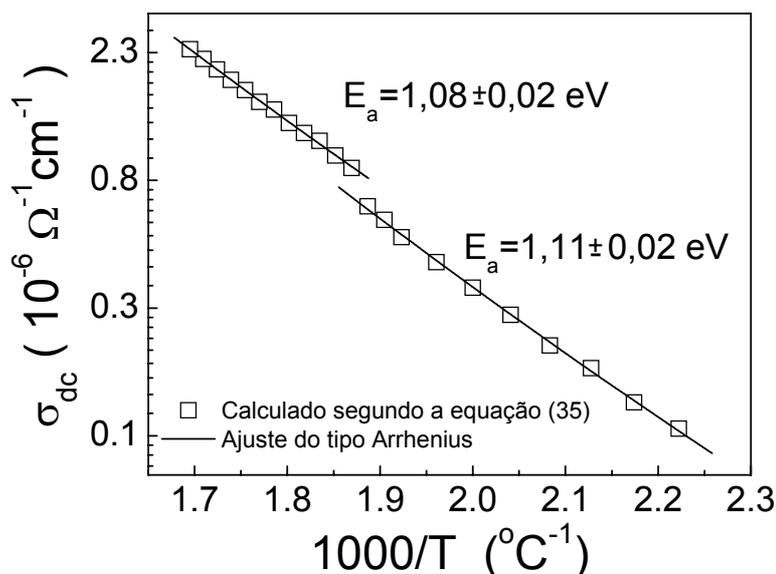


Figura IV-24. Comportamento do tipo Arrhenius da condutividade dc, σ_{dc} , para a cerâmica de PN.

Propriedades dielétricas em baixas temperaturas

A dependência com a temperatura e frequência das partes real e imaginária da permissividade elétrica para a cerâmica de PN, na faixa de temperaturas entre 15 e 400 K, está ilustrada na Figura IV-25. Como pode ser observado, ocorre uma anomalia dielétrica, na faixa de temperaturas entre 50 e 200 K, que ainda não foi publicada na literatura científica para este material. Como comentado na seção introdutória, Subbarao [14] afirmou que entre 10 e 1023 K, os materiais de PN sem dopantes apresentam somente uma transição de fase associada à transformação ferro-paraelétrica, em temperaturas ao redor de 570 °C (843 K). Contudo, em outros materiais com estrutura TB, simetria tetragonal e fórmula $(A1)_x(A2)_{5-x}Nb_{10}O_{30}$ (como por exemplo o $Sr_xBa_{5-x}Nb_{10}O_{30}$ (SBN) ou $Pb_xBa_{5-x}Nb_{10}O_{30}$ –tetragonal (PBN)), um processo de relaxação, em temperaturas próximas a 80 K, tem sido observado por vários autores [25,75,76], o qual é

regularmente associado a uma transição de fase estrutural [25]. Quando resfriados até temperaturas próximas a 80 K, estes materiais experimentam uma transição de fase estrutural de simetria tetragonal (com grupo pontual $4mm$) à monoclínica (com grupo pontual m), como consequência da rotação dos octaedros de oxigênio no plano a-b da cela unitária. Desta maneira, o vetor polarização se inclina em um pequeno ângulo na direção [110], fazendo com que apareça uma de suas componentes nessa direção, e conseqüentemente, uma dispersão dielétrica nessa faixa de temperaturas. Ao que parece, essa transição de fase, que havia sido observada somente nos materiais citados acima, é inerente a todos os materiais ferroelétricos que apresentam estrutura TB e fórmula estrutural $(A1)_x(A2)_{5-x}Nb_{10}O_{30}$, incluindo agora aqueles que apresentam simetria ortorrômbica na fase ferroelétrica, como no caso do PN.

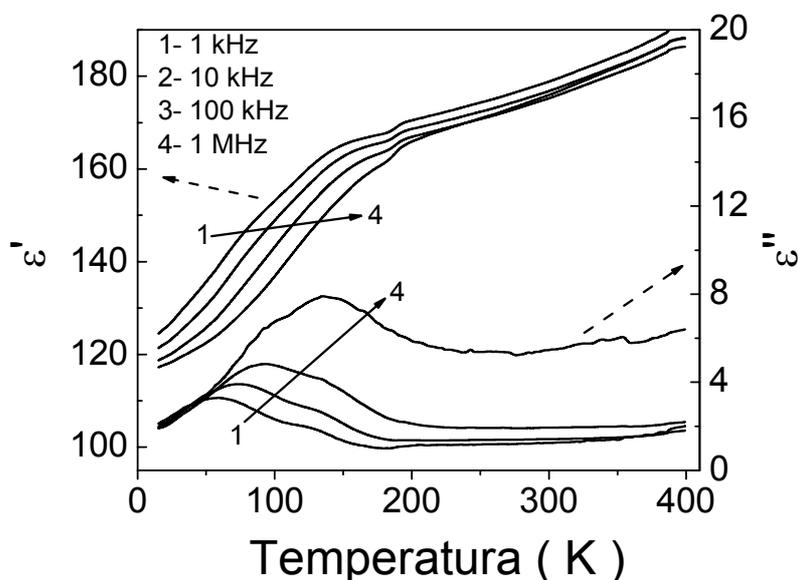


Figura IV-25. Dependência, com a temperatura e freqüência das partes real e imaginária da permissividade elétrica, para a cerâmica de PN, na faixa de temperaturas entre 15 e 400 K.

Analisando com mais detalhes as curvas que representam a componente imaginária da permissividade elétrica na Figura IV-25, pode-se verificar a presença de dois picos, para cada freqüência, o que sugere a superposição de dois processos de dispersão dielétrica nessa faixa de temperaturas. O primeiro pico aparece em temperaturas inferiores a 110 K, apresentando uma forte dispersão. O comportamento do valor máximo de ϵ'' (ϵ''_m), e da temperatura onde ocorre o máximo (T'_m), para esse processo, está ilustrado na Figura IV-26. Pode-

se perceber o aumento de T'_m e ε''_m com o aumento da frequência, similarmente ao observado em materiais que apresentam comportamento relaxor e transição de fase ferro-paraelétrica de tipo difusa. Devido à região de temperaturas onde está ocorrendo, este processo pode ser associado com a transição ferro-ferro de simetria $m2m$ a m , como comentado anteriormente.

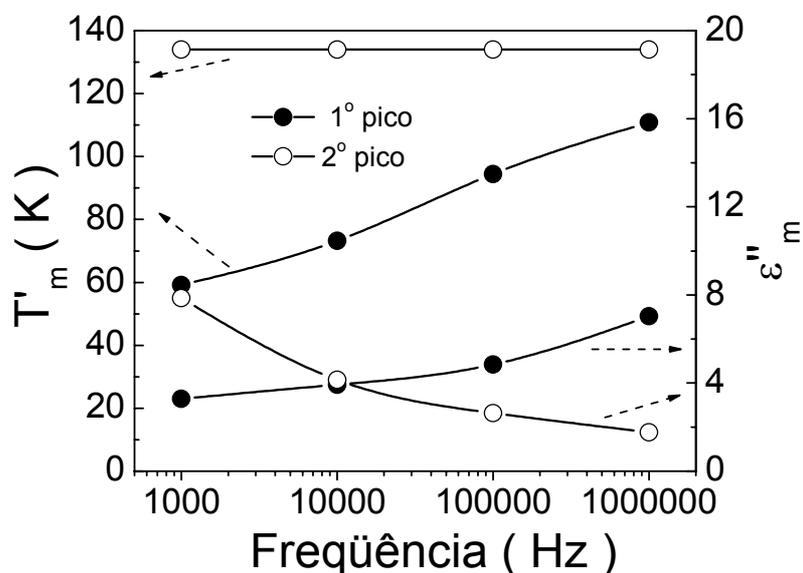


Figura IV-26. Dependência com a frequência da temperatura onde ocorre o máximo de ε'' (T'_m) e do valor máximo de ε'' (ε''_m), para cada um dos processos de dispersão dielétrica observados entre 50 e 200 K (Figura IV-25), na cerâmica de PN. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.

O segundo processo de dispersão dielétrica, observado na Figura IV-25, ocorre em torno de 135 K. Nesse processo, T'_m não muda com a variação da frequência de medida, mas uma contínua diminuição de ε''_m , com o aumento da frequência, pode ser observado na Figura IV-26. Em cerâmicas de SBN, alguns autores [26,75,76,77] têm observado um processo de relaxação que provoca a dispersão da permissividade elétrica em um amplo intervalo de temperaturas (125-300 K). Bursill e Lin [26] associaram este comportamento à existência de superestruturas incomensuráveis no SBN. De acordo com esses autores, nesse intervalo de temperaturas, a modulação dos íons oxigênio no plano $(0,0,z/2)$ é a base dessa incomensurabilidade. Como discutido na seção II.10, tal modulação provoca um efeito similar ao da duplicação da cela unitária tetragonal na direção [001], favorecendo a inclinação dos octaedros de oxigênio no plano a-b,

conseqüentemente, origina-se a superestrutura ortorrômbica, causando dispersão dielétrica nessa região de temperaturas.

Tanto a origem dos processos de dispersão dielétrica, observados em baixas temperaturas, quanto a evolução desses processos com a adição de dopantes na estrutura do PN, serão analisados ao decorrer deste trabalho.

Conclusões parciais

As propriedades dielétricas da cerâmica de PN foram investigadas numa ampla faixa de frequências (100 Hz – 2 GHz) e temperaturas (15-880 K). Segundo as características da transição de fase ferro-paraelétrica e do ajuste pela lei de Curie-Weiss, a transição de fase é do tipo “normal” e de primeira ordem. Por outro lado, os parâmetros de ajuste, segundo a equação de Santos-Eiras, sugeriram que a transição é do tipo “difusa incompleta”, embora esses parâmetros tenham se apresentados dependentes da frequência, o que não é esperado segundo este modelo.

Pela primeira vez, três processos de dispersão dielétrica foram observados na cerâmica de PN. Um deles em altas frequências (~600 MHz), associado com a relaxação dipolar que ocorre em todos os materiais dipolares (incluindo os ferroelétricos) nessa faixa de frequências. Um outro em frequências intermediárias (~2 MHz) que foi observado com mais intensidade em temperaturas em torno da transição de fase ferro-paraelétrica, e que poderia estar relacionado com a influência da condutividade do material na transição.

A forte dispersão dielétrica em baixas frequências foi associada à condutividade do material, que se manifesta não somente para temperaturas superiores à T_m , mas também para temperaturas inferiores à da transição. Segundo as energias de ativação calculadas, sugeriu-se que os principais portadores de carga, que participam do processo condutivo, são as vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, para temperaturas tanto inferiores quanto superiores à T_m . A partir da análise dos parâmetros β e τ , que caracterizam o processo condutivo no domínio do tempo, observou-se uma anomalia no entorno da transição de fases ferro-paraelétrica. A diminuição de β , ao redor da transição, sugere que a transição de fase pode estar sendo afetada pelo processo condutivo, sendo este, a possível causa pela forma alargada da transição ferro-paraelétrica, na cerâmica de PN. Outros dois processos de dispersão dielétrica,

que não tinham sido anteriormente observados para materiais de PN, foram observados em baixas temperaturas (abaixo de 200 K). Um deles apresenta uma forte dispersão e aparece em temperaturas menores a 110 K, e foi associado a uma transição de fase que, ao que parece, é intrínseca a todos os materiais com estrutura TB e fórmula estrutural $(A1)_x(A2)_{5-x}Nb_{10}O_{30}$. O outro, aparece em temperaturas ligeiramente superiores à do primeiro processo, no caso do PN, e pode ser relacionado com a existência de superestruturas incomensuráveis, similarmente ao observado em materiais de SBN.

IV.1.c) Cerâmicas de PN Dopadas com Ti^{4+}

Obtenção das cerâmicas e densificação

Como comentado na seção experimental, o íon Ti^{4+} foi adicionado à estrutura do PN de forma estequiométrica, segundo a fórmula $Pb_{1+x}(Ti_xNb_{1-x})_2O_6$ (PTN100x), com $x = 0,05$ e $x = 0,1$. Maiores quantidades de Ti^{4+} não foram adicionadas já que o limite de solubilidade deste íon, na estrutura do PN, foi observado como sendo $x = 0,1$ [19]. O procedimento de obtenção das cerâmicas de $PN+Ti^{4+}$ foi o mesmo utilizado na obtenção da cerâmicas de PN pura, como foi descrito detalhadamente na seção IV.1.a), e de forma resumida pode ser descrito como: PTN + 2 % em peso de PbO, calcinado a 1050 °C, por 3,5 h, e, posteriormente, tratado a 1300 °C, por 1 h. A sinterização foi realizada a 1270 °C, por 4,5 h, depois de ter adicionado mais 3 % em peso de PbO em excesso. Em todos os casos, as cerâmicas obtidas apresentaram-se monofásicas, com fase TB ortorrômbica à temperatura ambiente, como ilustrado pelos perfis de DRX da Figura IV-27.

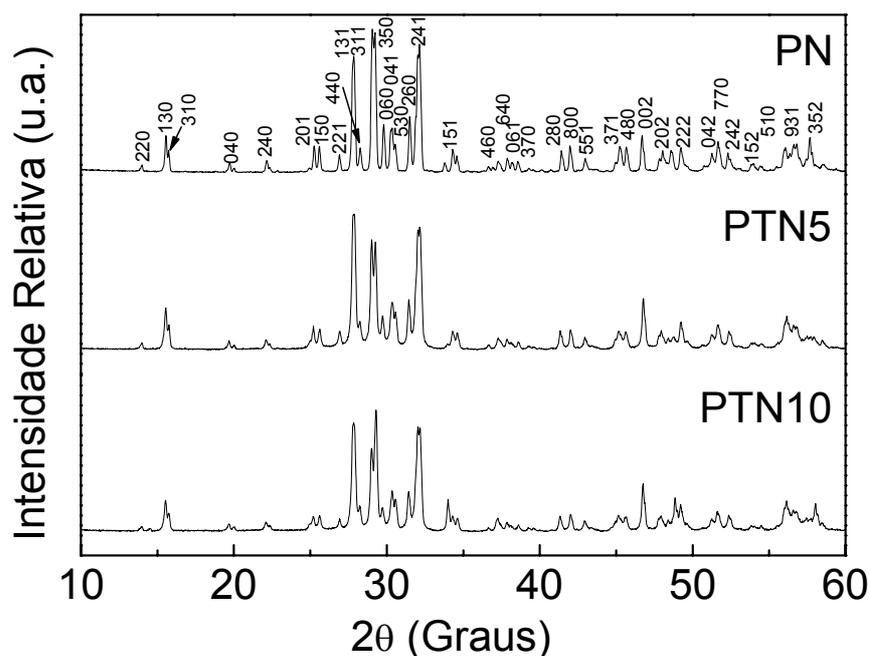


Figura IV-27. Perfis de difração de raios X, à temperatura ambiente, das cerâmicas de PN pura e dopada com Ti⁴⁺, $Pb_{1+x}(Ti_xNb_{1-x})_2O_6$ ou PTN100x. (indexação segundo a estrutura do PN TB ortorrômbica, ficha JCPDS 11-0122).

A Figura IV-28 mostra o comportamento da densidade aparente relativa em função do conteúdo de Ti⁴⁺, para as cerâmicas de PN e PTN. A densidade aumentou gradualmente com o aumento do conteúdo de Ti⁴⁺, chegando até um valor próximo de 98 % da densidade ideal para a cerâmica PTN10. Este resultado é extremamente importante devido à dificuldade de densificação do material PN.

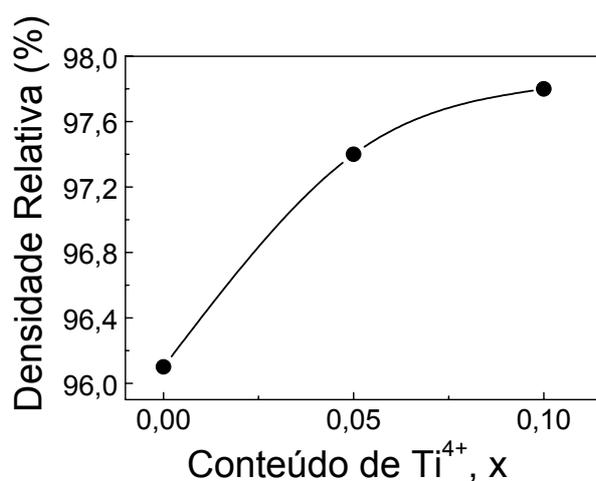


Figura IV-28. Densidade aparente relativa em função do conteúdo de Ti⁴⁺, x, para as cerâmicas de $Pb_{1+x}(Ti_xNb_{1-x})_2O_6$. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.

Propriedades e fenomenologia

Na Figura IV-29 está ilustrado o comportamento das partes real e imaginária da permissividade elétrica em função da temperatura para as cerâmicas de PTN, em 10 kHz. Pode ser observado claramente o aumento de T_m com o aumento do conteúdo de Ti^{4+} . T_m apresentou valores de 537 e 560 °C para as cerâmicas de PTN5 e PTN10, respectivamente. Levando-se em consideração a potencialidade dos materiais de PN para serem utilizados como piezoelétricos de alta temperatura, principalmente por sua elevada temperatura de Curie, pode-se concluir que a dopagem com Ti^{4+} é uma excelente alternativa para aplicações em altas temperaturas onde outros materiais, incluindo o PN puro, não poderiam ser utilizados por encontrar-se no estado paraelétrico. Por outro lado, o valor máximo da permissividade elétrica (ϵ'_m) se mantém praticamente constante entre a cerâmica pura e a dopada com $x=0,05$. Já na cerâmica dopada com $x=0,1$, ocorre uma diminuição desta grandeza com respeito às outras cerâmicas. Tanto o aumento de T_m , quanto a diminuição de ϵ'_m , observados na Figura IV-29, são indicativos de que o Ti^{4+} foi incorporado à estrutura das cerâmicas de PN.

Na Figura IV-29, pode ser observado também que as cerâmicas de PN dopadas com Ti^{4+} apresentam uma transição de fases ferro-paraelétrica menos alargada quando comparadas com a cerâmica de PN pura. Tanto na cerâmica PTN5 quanto na PTN10, a transição de fase apresentou as características de uma transição do tipo "normal", onde ocorre o aumento abrupto da permissividade na temperatura de transição e sua gradual diminuição, no estado paraelétrico. A temperatura de máximo, das partes real e imaginária da permissividade elétrica, coincide nas duas cerâmicas dopadas, sendo um outro indicativo do caráter "normal" da transição. Contudo, similarmente ao observado na cerâmica de PN pura, as cerâmicas dopadas apresentaram um processo condutivo dc, superposto ao pico esperado para ϵ'' , que se manifesta principalmente no comportamento de ϵ'' para temperaturas em torno e superiores a T_m .

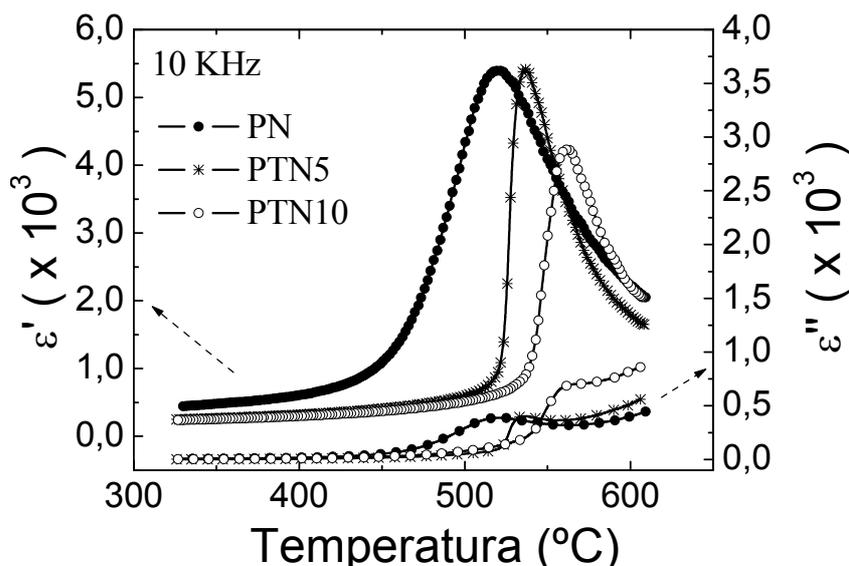


Figura IV-29. Dependência, com a temperatura, das partes real e imaginária da permissividade elétrica, para as cerâmicas de PTN a 10 kHz. A curva da cerâmica de PN pura foi adicionada para fins de comparação.

A Figura IV-30 ilustra o inverso da permissividade elétrica em função da temperatura para as cerâmicas de PTN. Nos dois casos, a lei de Curie-Weiss se cumpre em temperaturas ligeiramente maiores que T_m . Um aspecto interessante é que a diferença entre T_m e a temperatura onde começa o comportamento linear do tipo Curie-Weiss diminui com o aumento do conteúdo de Ti^{4+} . Esta diferença tem um valor de ~ 40 °C para a cerâmica de PN, de ~ 20 °C para a PTN5, e, de 10 °C, no caso da cerâmica PTN10. Similarmente ao observado na cerâmica de PN, os valores da temperatura de Curie Weiss (519 e 530 °C, para as cerâmicas de PTN5 e PTN10, respectivamente) foram menores que as respectivas T_m 's das cerâmicas dopadas, sugerindo que, em todos os casos, a transição de fase ferro-paraelétrica é do tipo normal e de primeira ordem [46].

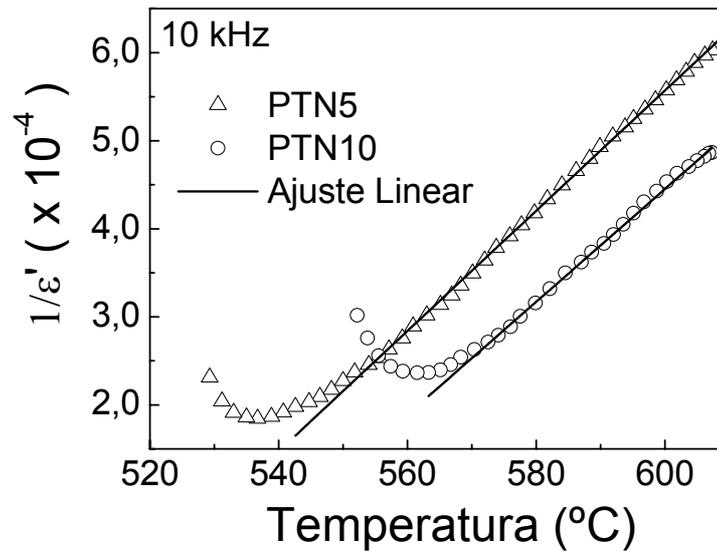


Figura IV-30. Dependência, com a temperatura, do inverso da permissividade elétrica, em temperaturas acima da T_m , para as cerâmicas de PTN5 e PTN10, em 10 kHz.

A dependência com a frequência das partes real e imaginária da permissividade elétrica, para as cerâmicas PTN5 e PTN10, está ilustrada na Figura IV-31. De forma similar ao observado na cerâmica de PN, as cerâmicas dopadas apresentam dois processos de dispersão dielétrica na faixa de frequências estudada. Um deles, em baixas frequências, pode ser associado a processos condutivos, como no caso da cerâmica de PN puro. O outro, ocorre na faixa de frequências entre 1 e 10 MHz, manifestando-se com maior intensidade em temperaturas em torno da temperatura de transição ferro-paraelétrica, para ambas cerâmicas dopadas.

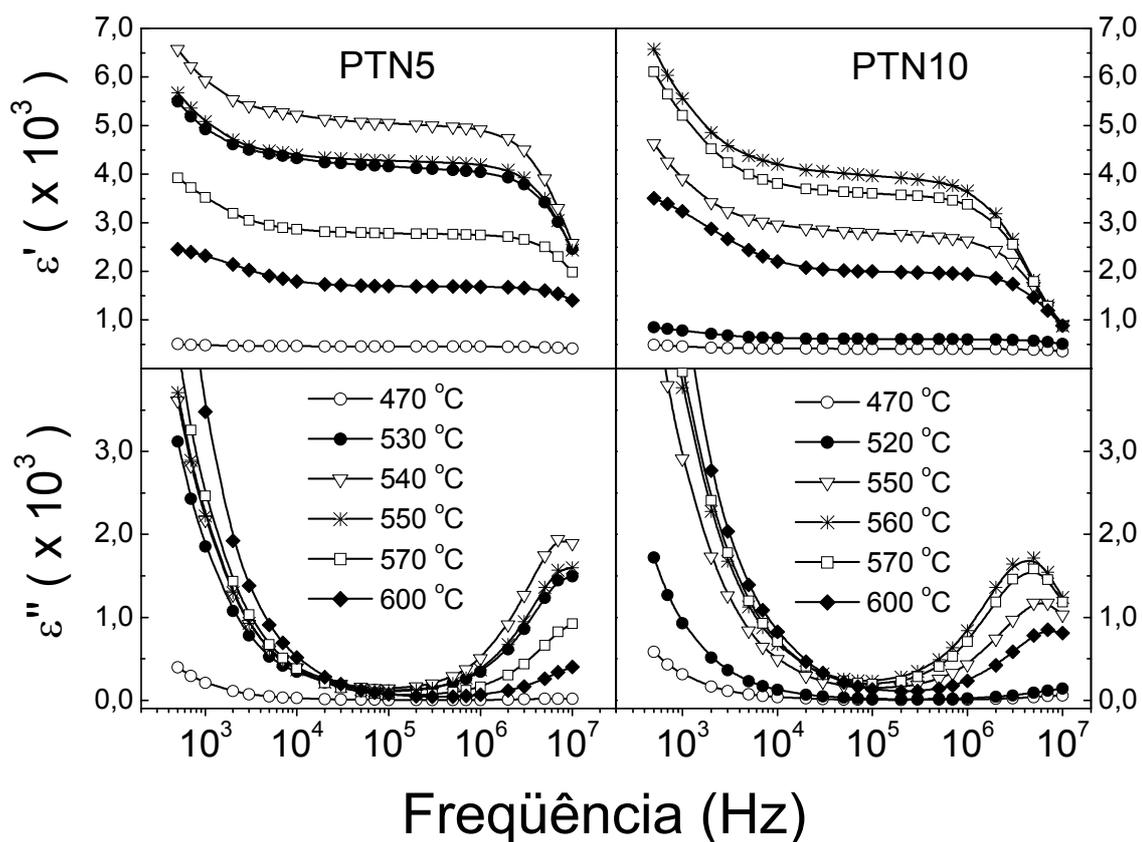


Figura IV-31. Dependência, com a temperatura e com a frequência (região de baixas frequências), das partes real e imaginária da permissividade elétrica para as cerâmicas de PTN.

Com o objetivo de estudar a evolução do processo condutivo com a adição do dopante, foi realizado um procedimento similar ao utilizado na cerâmica de PN. A dependência, com a frequência, da componente imaginária do módulo dielétrico para as cerâmicas de PTN está ilustrada na Figura IV-32. O ajuste com a função de distribuição de Cole-Cole está também representado, pelas linhas sólidas nessa figura, para algumas temperaturas representativas. Similarmente ao observado na cerâmica de PN puro, na fase ferroelétrica ($T < T_m$) ocorre simultaneamente o aumento de f_m e a diminuição de M''_m com o aumento da temperatura. Já na fase paraelétrica ($T > T_m$), M''_m muda seu comportamento e começa a aumentar com o aumento da temperatura. Contudo, pode ser facilmente observado que a adição de Ti^{4+} proporciona maior variação nos valores de M''_m com o aumento da temperatura, de tal forma que, no caso da cerâmica PTN10, é menos pronunciada a diferença entre os seus valores na fase ferroelétrica em relação aos da fase paraelétrica.

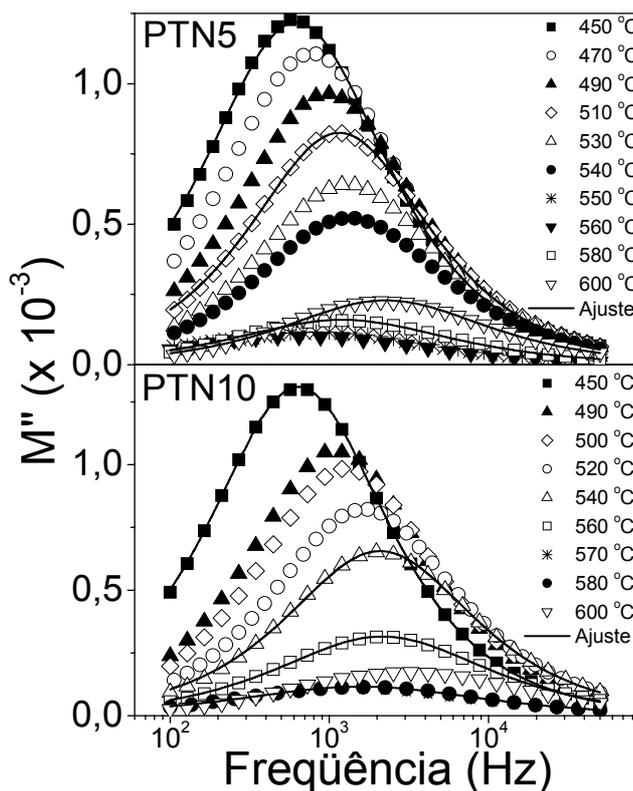


Figura IV-32. Dependência com a frequência da componente imaginária do módulo dielétrico para as cerâmicas de PTN. As linhas sólidas representam o ajuste das curvas, para algumas temperaturas representativas, a partir da distribuição de Cole-Cole (equação (19)).

O procedimento seguido para se analisar, no domínio do tempo, os resultados obtidos no domínio da frequência, foi o mesmo utilizado no caso da cerâmica de PN. Assim, foi obtida a evolução térmica do parâmetro β e $\langle\tau\rangle$ para as cerâmicas de PN dopadas com Ti^{4+} . O parâmetro β apresentou, em todos os casos, um comportamento similar ao observado na cerâmica de PN, indicando que a dopagem com Ti^{4+} não afeta significativamente a interação entre os íons responsáveis pelo processo de relaxação. A dependência com a temperatura de $\langle\tau\rangle$, para as cerâmicas de PTN, está ilustrada na Figura IV-33. Os resultados obtidos para a cerâmica de PN foram adicionados para fins de comparação. Em todos os casos, pode ser observada uma dependência de $\langle\tau\rangle$ com a temperatura, do tipo exponencial decrescente para temperaturas afastadas da de transição de fase. Pode-se perceber que o aumento de $\langle\tau\rangle$, que ocorreu em torno da transição, é menor assim que o conteúdo de Ti^{4+} vai aumentando, apresentando um comportamento com a temperatura, similar ao mostrado pela parte real da

permissividade elétrica (ver Figura IV-29), para a cerâmica de PN e as dopadas com Ti^{4+} . Assim, levando-se em consideração que $\langle \tau \rangle$ é diretamente proporcional a ϵ' e inversamente proporcional à condutividade elétrica, pode-se afirmar que, em torno da transição, a influência da condutividade elétrica sobre $\langle \tau \rangle$, é desprezível quando comparada a influência de ϵ' .

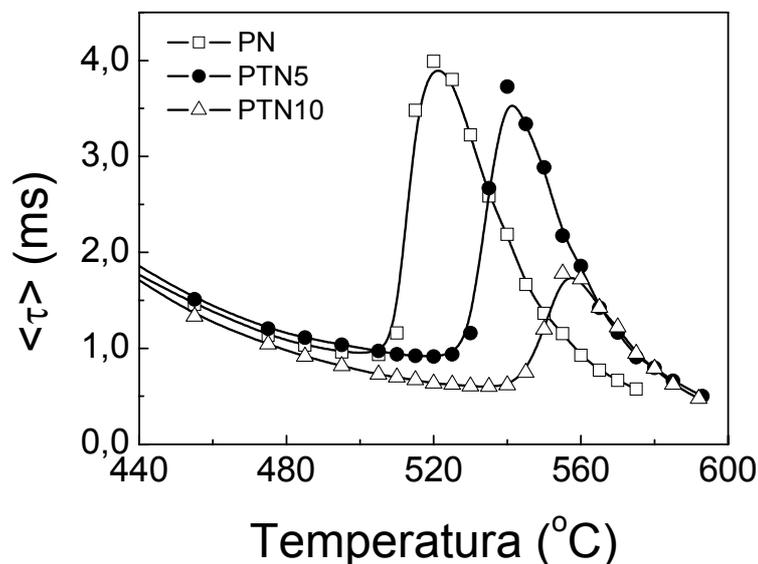


Figura IV-33. Dependência com a temperatura do tempo de relaxação médio $\langle \tau \rangle$, para as cerâmicas de PTN. A curva da cerâmica de PN foi adicionada para fins de comparação.

As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.

Na Figura IV-34 está representada a dependência, com a frequência, da condutividade ac (σ') para as cerâmicas de PTN em diferentes temperaturas. O comportamento geral desta grandeza é similar ao observado na cerâmica de PN. O valor da condutividade dc, extrapolado para $\omega \rightarrow 0$, na cerâmica PTN10 ($1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) foi maior na temperatura de transição (563 $^{\circ}C$), quando comparado com aquele apresentado pelas cerâmicas PN e PTN5 ($\sim 5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), também nas suas temperaturas de transição (517 e 537 $^{\circ}C$, respectivamente). Contudo, para temperaturas menores que a de transição, os valores de condutividade dc, apresentados pelas diferentes composições (Figura IV-23 e Figura IV-34), são praticamente independentes da concentração do dopante. Esse resultado sugere que a adição de Ti^{4+} não está afetando o processo condutivo na cerâmica de PN. Por outro lado, embora a cerâmica PTN10 apresente maior valor de σ_{dc} , em torno de T_m , as características de sua transição de fase ferro-paraelétrica estão mais

próximas às apresentadas por um ferroelétrico com transição de fase do tipo normal, quando comparada com a cerâmica de PN (ver Figura IV-29 e Figura IV-30). Esse resultado indica que, embora o processo condutivo pode estar afetando a transição de fase ferro-paraelétrica, tal processo não é o principal responsável pela forma alargada da transição de fase apresentada pela cerâmica de PN.

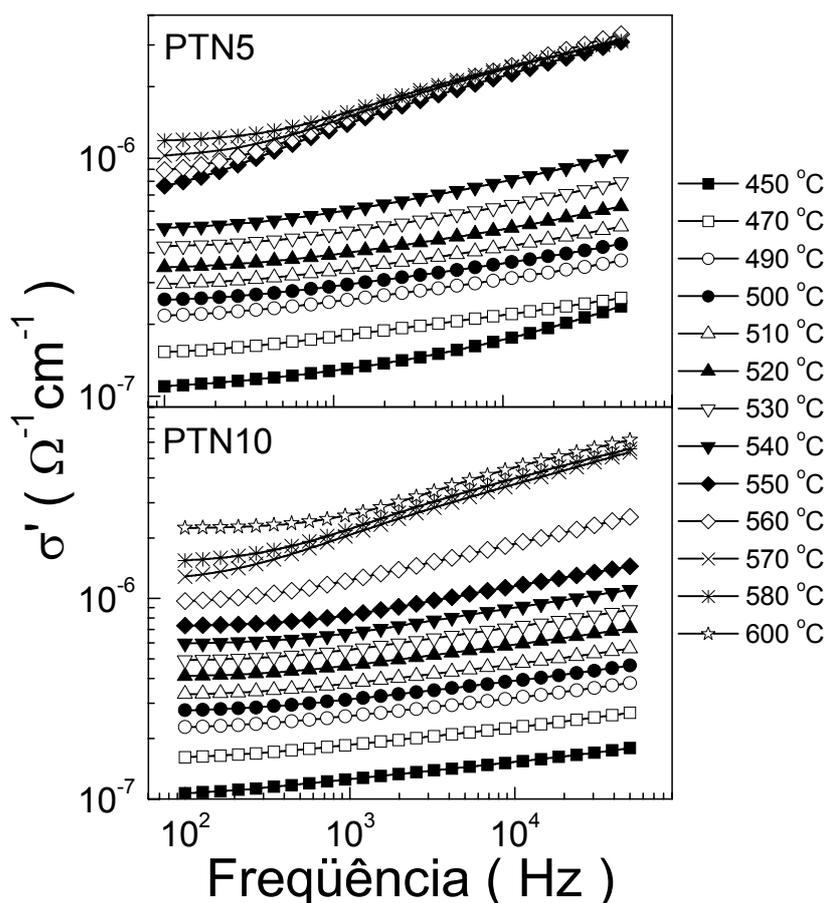


Figura IV-34. Dependência (escala log-log) com a frequência, da condutividade ac, σ' , para as cerâmicas de PTN em diferentes temperaturas.

Alguns pesquisadores [109,110] observaram uma forte dependência dos parâmetros ξ e Δ , da equação de Santos-Eiras (equação (5)), com a porosidade apresentada por cerâmicas ferroelétricas do tipo perovskita. Eles verificaram que as cerâmicas mais porosas apresentavam um aumento no parâmetro Δ , o qual caracteriza a difusividade da transição ferro-paraelétrica, e, valores do parâmetro ξ , próximos de 2. No caso das cerâmicas de PN, a adição de Ti^{4+} favorece a densificação, como comentado anteriormente. Por outro lado, a cerâmica com menor fração de poros (PNT10) foi a que apresentou a menor diferença entre a

T_m e a temperatura a partir da qual a lei de Curie Weiss foi satisfeita (ver comentários da Figura IV-30). Também, essa cerâmica apresentou uma transição de fase ferro-paraelétrica, menos alargada do que a observada na cerâmica de PN, com um aumento acentuado dos valores de ϵ' , em T_m . Assim, aparentemente, a porosidade é o fator principal que afeta a transição de fase ferro-paraelétrica nas cerâmicas de PN e PTN, aumentando a largura da transição, e, aparentando uma transição do tipo difusa, quando na realidade é do tipo normal.

As propriedades dielétricas das cerâmicas de PN dopadas com Ti^{4+} foram analisadas também em baixas temperaturas, com o objetivo de investigar a influência da dopagem nos processos de dispersão dielétrica, observados na cerâmica de PN, em temperaturas inferiores a 200 K. A Figura IV-35 ilustra a dependência, com a temperatura e freqüência, das partes real e imaginária da permissividade elétrica para as cerâmicas de PTN, na faixa de temperaturas entre 15 e 300 K. Similarmente à cerâmica de PN, podem-se perceber dois processos de dispersão dielétrica entre 50 e 200 K. A dopagem com Ti^{4+} , aparentemente não afeta o comportamento dielétrico apresentado pela cerâmica de PN em baixas temperaturas, já que a forma e a temperatura onde ocorrem estes dois processos são similares para as três composições estudadas. Com base neste resultado pode-se induzir que no PN dopado, durante o aquecimento, também ocorre uma transição de fase de monocínica (m) para uma fase intermediária, provavelmente composta pela fase com simetria ortorrômbica ($m2m$) com a superposição de superestruturas incomensuráveis, como já observado em cerâmicas de SBN [26] e comentado anteriormente. Por sua vez, entre 130 e 200 K, o material possivelmente passa para uma fase com simetria ortorrômbica ($m2m$), que é à temperatura ambiente. Portanto, os três processos de dispersão dielétrica (incluindo a transição de fase ferro-paraelétrica), ocorrem no material dopado, como nos outros materiais que apresentam estrutura TB com fórmula estrutural $(A1)_x(A2)_{5-x}Nb_{10}O_{30}$. No decorrer deste trabalho, serão analisadas as propriedades dielétricas, em baixas temperaturas, de um outro material com a mesma estrutura e fórmula estrutural, neste caso o PN+Ba²⁺ (PBN), para diferentes composições. O comportamento dielétrico dessas cerâmicas será levado em consideração para corroborar (ou não) a hipótese anterior.

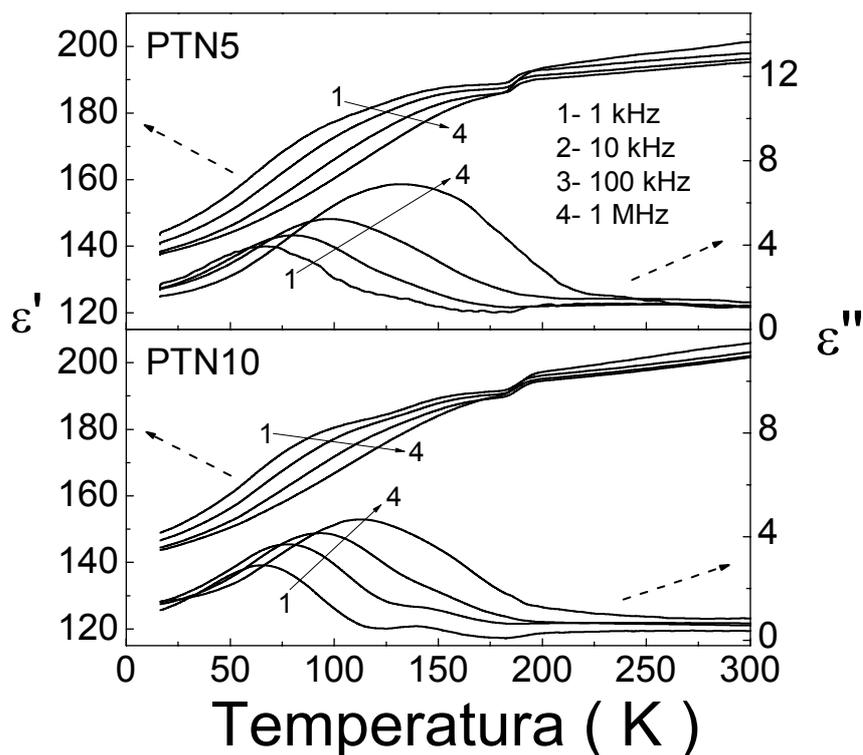


Figura IV-35. Dependência, com a temperatura e frequência, das partes real e imaginária da permissividade elétrica para as cerâmicas de PTN, na faixa de temperaturas entre 15 e 300 K.

Propriedades e aplicações

Na Figura IV-36 está ilustrado o comportamento do fator de qualidade (Q_m) do modo de vibração de espessura de um disco, e a permissividade elétrica à temperatura ambiente, em função do conteúdo de Ti^{4+} , para as cerâmicas de PTN. Como pode ser observado, a permissividade elétrica, à temperatura ambiente, diminui com o aumento do conteúdo de Ti^{4+} , o qual é uma característica desejável para aplicações em altas frequências. Como ilustrado na Figura IV-29, a permissividade elétrica do material permanece praticamente constante, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 400 °C, para o caso da cerâmica de PN e, até 500 °C, para o caso das cerâmicas dopadas. Este comportamento pode garantir uma boa estabilidade térmica de transdutores eletro-mecânicos fabricados com estas cerâmicas. Por outro lado, o fator de qualidade mecânico apresentou valores baixos para todas as composições (<20), comparáveis com aqueles de piezo-cerâmicas de tipo “soft” [82]. Materiais com baixo fator de

qualidade são desejáveis para a fabricação de transdutores ultra-sônicos de banda larga, principalmente no caso de receptores.

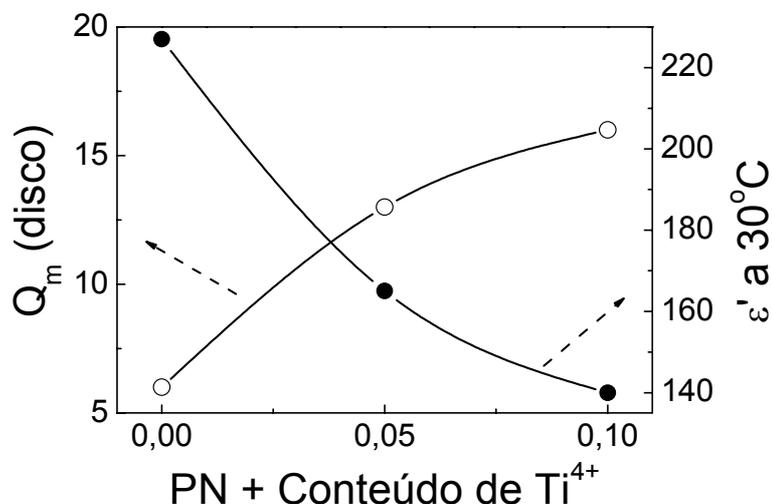


Figura IV-36. Fator de qualidade (Q_m) e permissividade elétrica à temperatura ambiente em função do conteúdo de Ti^{4+} para as cerâmicas de PTN. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.

A Tabela IV-IV resume as principais propriedades dielétricas e piezoelétricas das cerâmicas de PTN. Pode ser observado que o fator de acoplamento longitudinal (k_{33}) permanece constante, em torno de 0,35, independentemente do conteúdo de Ti^{4+} adicionado. Não foi possível medir o fator de acoplamento transversal (k_{31}) na cerâmica de PN devido à baixa atividade piezoelétrica deste modo de vibração. Contudo, esta grandeza aumenta quando o conteúdo de Ti^{4+} é aumentado, reduzindo a anisotropia piezoelétrica (razão k_{33}/k_{31}). Altos valores de anisotropia piezoelétrica são desejáveis para otimizar a performance de transdutores ultra-sônicos que trabalham no modo de espessura, devido à pequena influência das vibrações do modo planar. Embora a adição de Ti^{4+} diminua a anisotropia piezoelétrica, em todos os casos, ela apresentou valores consideravelmente maiores que aqueles observados em piezo-cerâmicas convencionais, como por exemplo, em cerâmicas a base de PZT em que $k_{33}/k_{31} \sim 2$ [82].

Tabela IV-IV. Propriedades dielétricas e eletromecânicas das cerâmicas de PN e PTN.

	k_{31}	k_{33}	k_{33}/k_{31}	Q_m	T_m (°C)	ϵ' (30°C)
PN	-	0,35	-	6	517	227
PTN5	0,016	0,36	22,5	13	537	165
PTN10	0,031	0,35	11,3	16	563	140
Ref [17]	-	-	7,1 [†]	10	534	340
Ref [17]	-	-	6,2 [†]	32	540	430
Ref [111]	-	4,1	-	22	540	-

k_{31} - fator de acoplamento transversal, k_{33} - fator de acoplamento longitudinal, Q_m - fator de qualidade mecânico para o modo de vibração de espessura de um disco, T_m - temperatura de permissividade máxima, ϵ' (30°C) - permissividade à temperatura ambiente e ϵ'_m - valor máximo da permissividade.

[†] k_t / k_p

Conclusões parciais

As composições de PN dopadas com Ti^{4+} apresentaram a fase com simetria ortorrômbica $m2m$ (ferroelétrica) à temperatura ambiente. A dopagem com Ti^{4+} favoreceu a densificação da cerâmica de PN (~98% para o PTN10), o que é de extrema relevância devido à dificuldade para obter materiais de PN com alta densidade.

Com o aumento do conteúdo de Ti^{4+} foi verificado o deslocamento da temperatura de Curie para temperaturas superiores, de forma que a cerâmica PTN10 apresentou uma temperatura de Curie 46 °C acima da apresentada pela cerâmica de PN puro. Assim, as cerâmicas de PN dopadas podem ser utilizadas em aplicações onde se requer altas temperaturas de operação.

A condutividade apresentada pela cerâmica de PN, que começa a manifestar-se em temperaturas inferiores à de transição ferro-paraelétrica, está presente também nas cerâmicas dopadas. Contudo, o valor da condutividade foi similar, independentemente do conteúdo de Ti^{4+} para cada temperatura, o que sugere que a dopagem com Ti^{4+} não interfere consideravelmente no processo condutivo da cerâmica de PN. Descartou-se a possibilidade do processo de condutividade dc ser o responsável pelo aumento da largura da transição ferro-paraelétrica, nas cerâmicas de PN. Concluiu-se que a porosidade é o principal fator.

Os processos de dispersão dielétrica, apresentados pela cerâmica de PN em temperaturas inferiores a 200 K, foram verificados, também nas cerâmicas dopadas, sem diferenças apreciáveis. Ao que parece, todos os materiais

ferroelétricos com estrutura TB, e fórmula estrutural $(A1)_x(A2)_{5-x}Nb_{10}O_{30}$, apresentam três processos de dispersão dielétrica, na faixa de temperaturas entre 15 K e a temperatura de transição ferro-paraelétrica. Tais processos podem estar associados com uma transição entre duas fases ferroelétricas (em torno de 100 K), com a formação de superestruturas incomensuráveis, e com a própria transição do estado ferroelétrico ao estado paraelétrico.

A dopagem com Ti^{4+} diminuiu a permissividade elétrica à temperatura ambiente, o que é uma característica desejável na fabricação de dispositivos para operar em altas frequências. Dispositivos fabricados com as cerâmicas de PN seriam estáveis termicamente até temperaturas em torno de 500 °C. Além disso, baixos valores do fator de qualidade mecânico foram verificados para todas as cerâmicas estudadas, resultado que pode ser aproveitado para a fabricação de transdutores eletro-mecânicos de banda larga, principalmente na recepção de sinais acústicos. As cerâmicas de PN, puro e dopado, têm grande potencialidade para a fabricação de transdutores que operarem no modo de vibração espessura, devido a sua alta anisotropia piezoelétrica (k_{33}/k_{31}), quando comparada à de piezo-cerâmicas convencionais, como as de PZT.

IV.2 Cerâmicas ferroelétricas de niobato de chumbo e bário

IV.2.a) Análise Microestrutural, Estrutural e de Textura

Na Tabela IV-V estão listados os valores de densidade aparente relativa e da temperatura de sinterização das cerâmicas de $PN+Ba^{2+}$ (PBN), forjadas a quente. Como pode ser observado, conseguiu-se uma boa densificação pois, em todos os casos, a densidade foi maior ou igual a 95 %. Considerando a dificuldade de obtenção e densificação de cerâmicas a base de PN, incluindo as dopadas com bário, como comentado na seção introdutória, as cerâmicas fabricadas apresentaram qualidade para a análise e interpretação de suas propriedades.

Tabela IV-V. Densidade aparente relativa e temperatura de sinterização das cerâmicas de $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, forjadas a quente.

	PBN56	PBN60	PBN63	PBN66	PBN70
	x=0,56	x=0,60	x=0,63	x=0,66	x=0,70
Densidade relativa (%)	95	96	96	98	96
Temperatura de sinterização (°C)	1290	1290	1270	1260	1260

A Figura IV-37 ilustra a microestrutura de cada uma das cerâmicas de PBN, observada nas direções (F) e (P)⁸. Em concordância com os resultados de densidade (Tabela IV-V), a cerâmica PBN56 apresentou um volume de poros maior quando comparada com as de outras composições. Por outro lado, pode ser facilmente observado que a cerâmica PBN66 apresenta uma microestrutura bastante uniforme e com baixa porosidade. Na composição PBN60 ocorreu crescimento anormal dos grãos e, conseqüentemente, a formação de uma microestrutura dupla com grãos que atingem tamanhos em torno de 200 μm e outros com tamanhos bem menores. Como o contorno de fases morfotrópico (entre as simetrias tetragonal 4mm e ortorrômbica 2mm), desta solução sólida, encontra-se aproximadamente na razão $Pb^{2+}/Ba^{2+}=63/37$, possivelmente a partir da composição PBN60 está começando a formação da fase com simetria ortorrômbica, a qual estaria coexistindo com a fase com simetria tetragonal e, conseqüentemente, dando lugar a uma dupla microestrutura. A cerâmica PBN70 também apresentou crescimento anormal de grãos e micro-trincas em sua microestrutura. Seguindo o diagrama de fases (Figura II-9), esta cerâmica se encontraria no lado ortorrômbico. Como foi comentado na seção introdutória, a presença de domínios de 90 °, comum nesses materiais, favorece a formação de tensões mecânicas internas que, conjuntamente, com as tensões geradas durante o forjamento a quente, podem ter levado à presença de micro-trincas na cerâmica. Já o crescimento anormal dos grãos deve ter sido gerado pela

⁸ A nomenclatura, referente aos cortes das cerâmicas de PBN forjadas a quente, pode ser encontrada na seção III.2, no capítulo PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

temperatura escolhida para o forjamento a quente. Nesse caso específico, a temperatura de sinterização (1260 °C) foi 10 °C maior que a ideal, porque em temperaturas menores não estava ocorrendo o forjamento da cerâmica, o qual é determinante para a obtenção de textura. Esse fato pode ter levado ao crescimento anormal dos grãos. As cerâmicas PBN56, PBN63 e PBN66 apresentaram microestrutura mais uniforme, embora se observe diferenças entre aquelas das direções (F) e (P), para cada composição. No caso das amostras, que representam as faces em que foi aplicada a pressão durante o processo de densificação (P), pode-se perceber a presença de grãos com maiores dimensões do que no caso das outras amostras (as F). Na realidade, na face (P), os grãos (alongados), típicos do PBN, encontram-se preferencialmente, com seu eixo maior ao longo do plano da figura. Já, na face (F), observa-se o corte da seção transversal dos grãos, em sua maioria. Segundo esse resultado, pode-se afirmar que as microestruturas observadas possuem certo grau de textura. Portanto, resta se confirmar que, ocorrendo o hábito de crescimento dos grãos (ou seja crescimento em uma direção cristalográfica preferencial), ocorra também textura cristalográfica do material. Isso poderia se esperar por diferenças nos perfis de difração de raios X entre cada uma das direções (F e P).

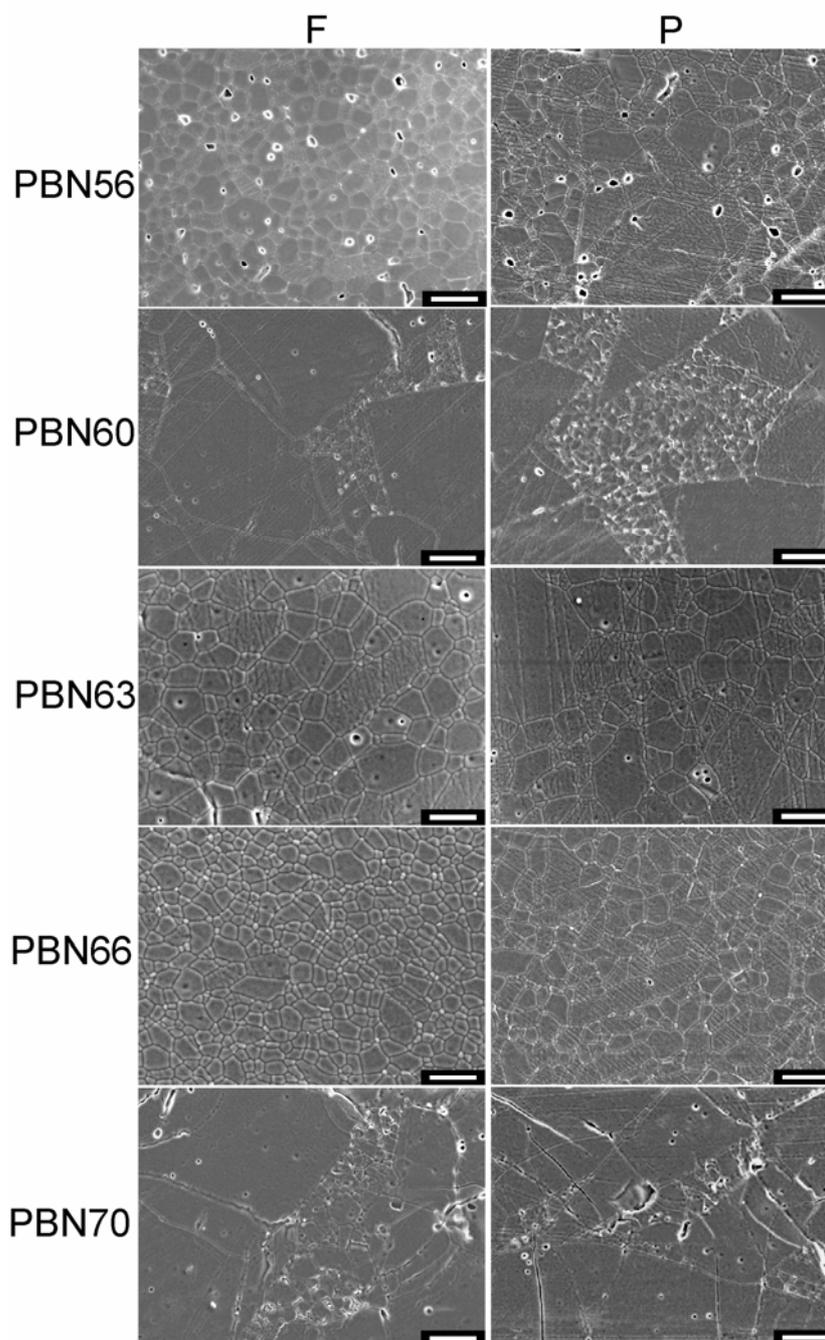


Figura IV-37. Microestrutura das cerâmicas de PBN forjadas a quente, observada por MEV, nas direções (F) e (P). A barra tem um valor de 20 μm , exceto para o caso das cerâmicas PBN60 e PBN70, onde assume o valor de 50 μm .

Na Figura IV-38 estão ilustrados os perfis de difração de raios X das cerâmicas de PBN estudadas. Perfis de referência do PBN nas fases com simetria tetragonal e ortorrômbica também foram adicionados para facilitar a análise dos resultados. Como pode ser observado, a cerâmica PBN56 apresentou todos os picos da fase com simetria tetragonal (4mm) esperada. Contudo, pode-

se perceber que os picos dos planos (530) e (320) da fase com simetria tetragonal têm um outro pico superposto em cada caso. Os picos superpostos podem ser relacionados com os planos (150) e (280), respectivamente, da fase com simetria ortorrômbica ($m2m$) do PBN, como ressaltado na figura. As cerâmicas com composições PBN60 e PBN63 apresentaram claramente a mistura das duas fases (grupo pontual $4mm$ e $m2m$). Esse resultado era esperado por serem as composições situadas no contorno de fase morfotrópico, segundo o diagrama de fases do PBN (Figura II-9). Já nas cerâmicas PBN66 e PBN70, em que se espera a fase ortorrômbica como única, ainda persistem algumas reflexões pertencentes à fase com simetria tetragonal, as quais estão destacadas na figura. Na composição PBN70, os picos associados a reflexões da fase com simetria tetragonal apresentam baixa intensidade. O resultado anterior sugere que uma ampla região de composições de PBN, à esquerda e à direita do contorno de fases morfotrópico, apresenta a mistura das fases com simetrias tetragonal ($4mm$) e ortorrômbica ($m2m$) no material policristalino. Pelo fato das cerâmicas PBN56 e PBN70 apresentarem uma quantidade pequena (associada com a intensidade das reflexões) da fase adicional (ortorrômbica e tetragonal, respectivamente) se poderia pensar que o limite de coexistência das duas fases deve estar em alguma composição próxima à PBN56, no caso tetragonal e, à PBN70, no caso da fase com simetria ortorrômbica. Um comportamento similar foi observado por Guo [68], quem fez referência às composições de PBN no lado tetragonal do diagrama de fases da seguinte maneira: “com fase $4mm$ como sendo majoritária”. E, da mesma forma, para composições situadas na parte ortorrômbica do diagrama.

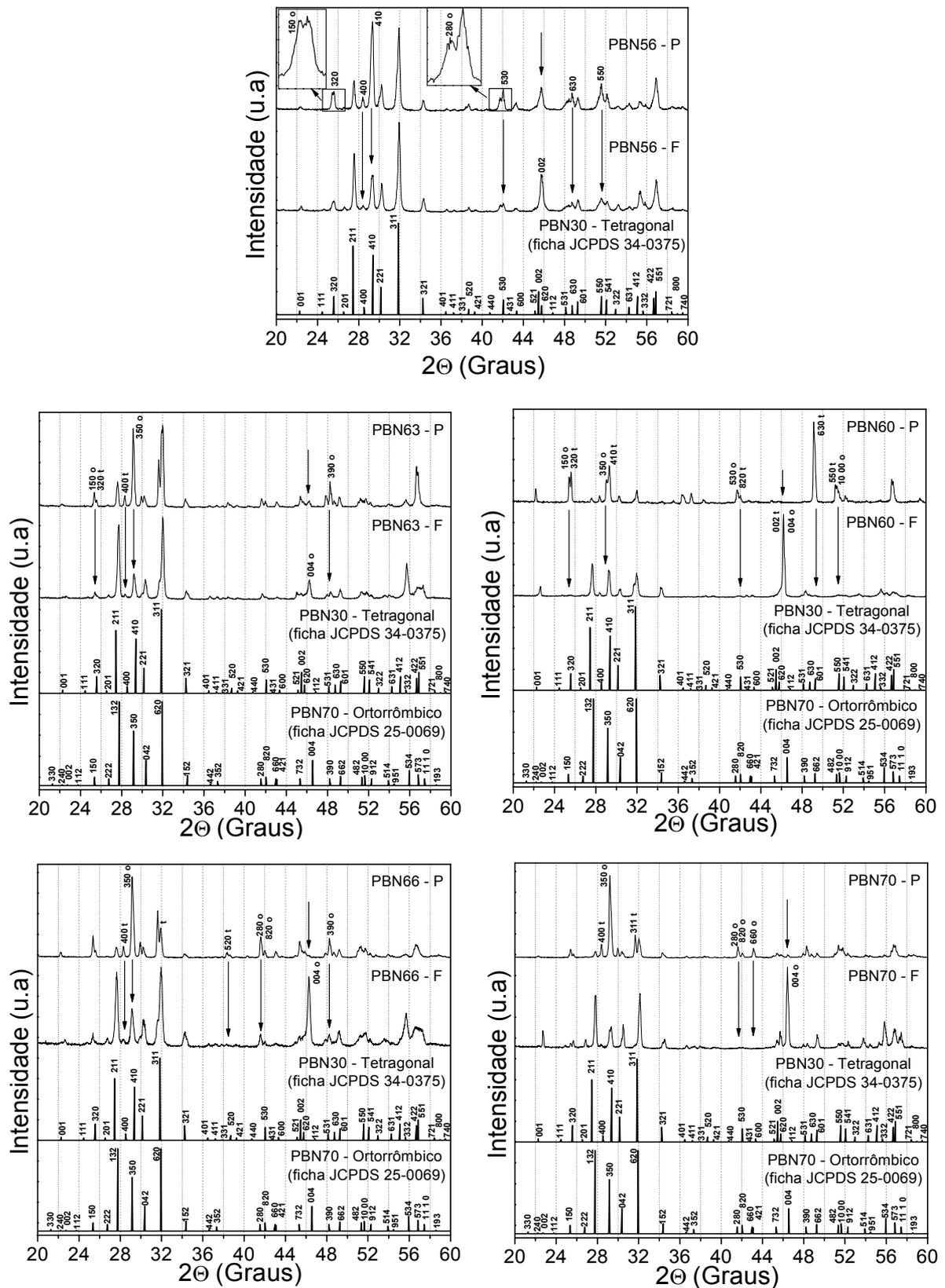


Figura IV-38. Perfis de difração de raios X das 5 cerâmicas de PBN estudadas. O símbolo "o" refere-se à fase com simetria ortorrômbica ($m2m$) e, o símbolo "t" à fase com simetria tetragonal ($4mm$) do PBN.

Outro resultado muito interessante, que pode ser observado na Figura IV-38 e que é comum para todas as composições analisadas, é a diferença nos perfis de difração de raios X entre as amostras analisadas na face (F) e na face (P). Como sugerido durante a análise microestrutural, o arranjo preferencial dos grãos nas cerâmicas de PBN estudadas, em conjunto com o hábito de crescimento cristalográfico de tais grãos, poderia resultar em uma diferença nos perfis de difração de raios X entre as faces (F) e (P). Em todos os casos, os picos que apresentaram maior diferença entre ambas faces da cerâmica foram indexados e destacados na Figura IV-38. Pôde ser observado claramente que, para todas as composições, os picos pertencentes às reflexões de planos (hk0) aparecem com maior intensidade nas amostras (P) do que nas amostras (F). Em alguns casos, reflexões com alta intensidade nas amostras (P) não são visíveis nas amostras (F), como, por exemplo, a reflexão do plano (150) da fase com simetria ortorrômbica, e as dos planos (320) e (630) da fase com simetria tetragonal, na cerâmica PBN60. Por outro lado, os picos pertencentes as reflexões dos planos (00l), particularmente do plano (002) da fase com simetria tetragonal, e do (004), da fase com simetria ortorrômbica, se manifestam com maior intensidade na face (F) de todas as cerâmicas do que na face (P). Os grãos das cerâmicas de PBN, que não são equiaxiais, cresceram preferencialmente em planos perpendiculares à direção de pressão, como verificado pelas microestruturas, já que a pressão aplicada, na face (P) das cerâmicas, durante o processo de sinterização impede o crescimento dos grãos nessa direção. Dessa forma, pode-se afirmar que, similarmente, ao caso de cerâmicas de SBN [72], cerâmicas de PBN apresentam hábito de crescimento cristalográfico, o qual consiste no posicionamento dos planos (00l) ao longo do grão, como esquematicamente representado na Figura IV-39. Embora alguns trabalhos tenham apresentado as propriedades anisotrópicas em cerâmicas de PBN prensadas a quente [24,70,71], a direção cristalográfica preferencial de crescimento do grão não estava estabelecida. Outro resultado inédito é que o hábito de crescimento do grão não muda para composições situadas no lado ortorrômbico do diagrama de fases. Ou seja, embora o vetor de polarização experimente uma mudança de 90 °, o hábito de crescimento do grão continua sendo o mesmo para as diferentes simetrias. A polarização espontânea das cerâmicas de PBN, na fase com simetria tetragonal (4mm), é ao longo da direção [001] e, na fase com simetria ortorrômbica (m2m) é

ao longo da direção [110]. Segundo a análise da microestrutura e dos perfis de DRX, poder-se-ia esperar uma resposta anisotrópica, da polarização, nas cerâmicas de PBN estudadas, que se manifestaria com maior intensidade nas amostras (F), para o caso das composições que apresentam a fase com simetria tetragonal como majoritária e, nas amostras (P), para aquelas com fase majoritária com simetria ortorrômbica.

É importante destacar que somente com a textura das cerâmicas de PBN, seja possível detectar as fases adicionais em composições como a PBN56 (fase adicional m2m) e a PBN70 (fase adicional 4mm), através da técnica de DRX. Nessas cerâmicas, a fração de fase adicional é muito pequena e, somente os picos intensificados por causa da textura podem ser identificados (ex: os dos planos (150) e (280) da fase com grupo pontual m2m, na cerâmica PBN56, medida na direção (P), e do plano (400) da fase com grupo pontual 4mm, na composição PBN70, medida na direção (P)). É por isso que, em outros trabalhos com cerâmicas de PBN sem textura [68], não havia sido observada a presença dessas fases em composições como a PBN56 e a PBN70. Sendo assim, pode-se esperar que, por exemplo, em uma cerâmica com composição PBN56 sinterizada de forma convencional (sem textura) não seria detectada a presença da fase com simetria ortorrômbica (m2m) com a técnica de DRX. Posteriormente, durante a análise das propriedades de uma cerâmica de PBN56 sinterizada convencionalmente, essa hipótese poderá ser verificada.

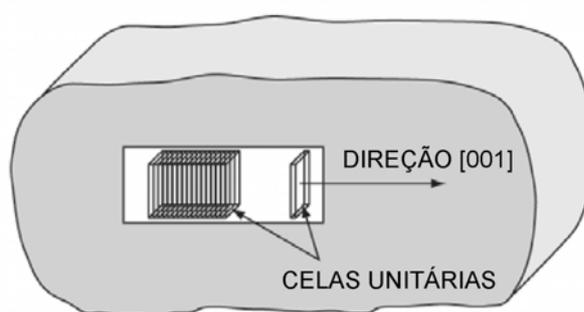


Figura IV-39. Representação esquemática do hábito de crescimento dos grãos nas cerâmicas de PBN.

Na Figura IV-40 está ilustrada a dependência da polarização com o campo elétrico (em 1Hz), para as cerâmicas de PBN nas direções (F) e (P), à temperatura ambiente. Em todos os casos, pode ser observado que a

dependência não é linear, mas sim histerética, como esperado para um material ferroelétrico⁹. A polarização das cerâmicas de PBN apresentou um comportamento anisotrópico quando medida entre as direções (F) e (P). No caso da cerâmica PBN56, pode-se perceber claramente que a polarização é maior quando medida na direção (F) do que na direção (P), resultado que já era esperado para composições na região tetragonal do diagrama de fases. Na cerâmica PBN60, a polarização ainda se manifesta com maior intensidade na direção (F), mas a anisotropia é bem menor que no caso da composição PBN56, devido principalmente à maior quantidade de fase com simetria ortorrômbica presente nessa cerâmica, como verificado através da análise de DRX (Figura IV-38). As curvas de polarização nas direções (F) e (P) da cerâmica PBN63 apresentaram, praticamente, os mesmos valores. Somente acima de 10 kV/cm, observa-se um ligeiro aumento da polarização na direção (F) em relação à direção (P). Esse comportamento indica que as fases com simetria ortorrômbica ($m2m$) e com simetria tetragonal ($4mm$) estão, praticamente, na mesma proporção nesta cerâmica. De fato, como comentado anteriormente, a composição PBN63 é a que marca o contorno de fases morfotrópico, por isso, se esperaria, para ela, uma proporção equiparada de ambas as fases. Já nas cerâmicas PBN66 e PBN70, que se encontram na região ortorrômbica do diagrama de fases, pode ser observada claramente uma inversão da polarização, ou seja a polarização é maior na direção (P). Como comentado anteriormente, estas cerâmicas apresentam seu vetor de polarização na direção $[110]$ e, devido à textura das cerâmicas, os planos $(hk0)$ estão situados preferencialmente na direção (P), como já verificado pela análise de DRX. A drástica diminuição da polarização na cerâmica PBN70 quando comparada com as de outras composições, pode estar relacionada com a presença de micro-trincas na microestrutura.

⁹ Para ensaios em que as intensidades de campo elétrico sejam suficientemente elevadas para chavear os domínios ferroelétricos.

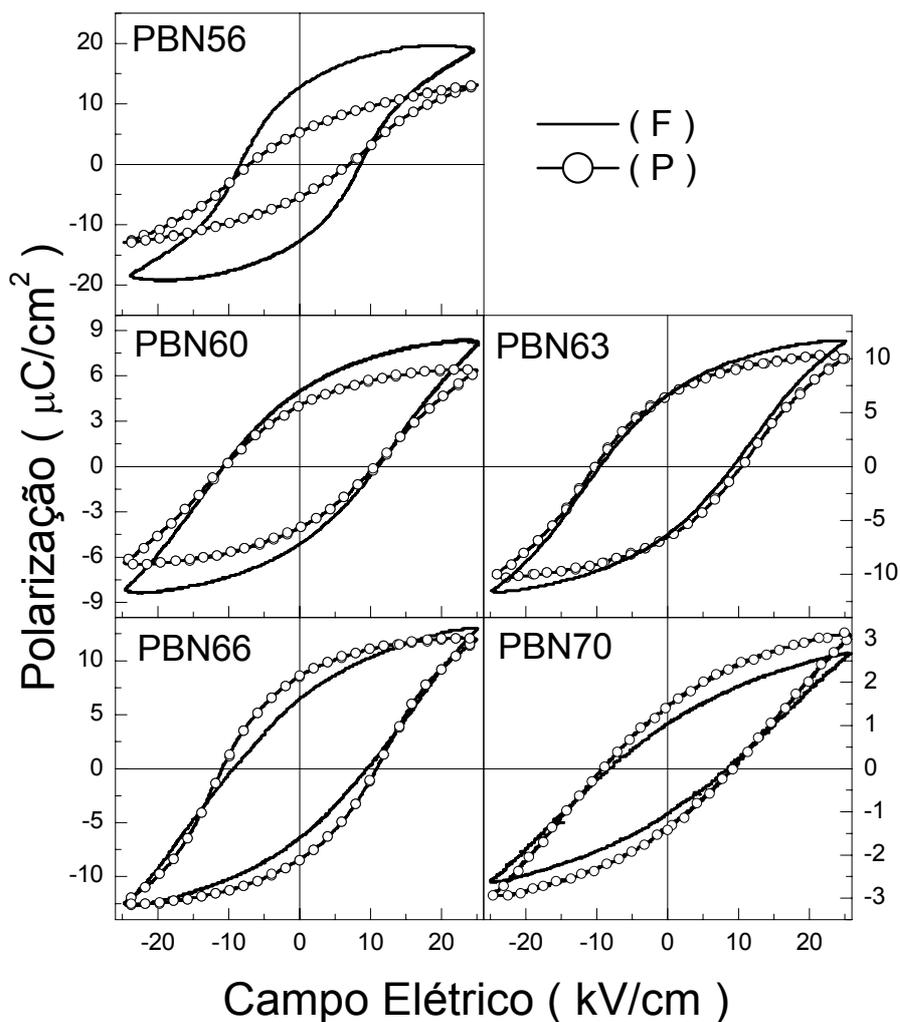


Figura IV-40. Dependência da polarização com o campo elétrico (em 1 Hz), para as cerâmicas de PBN, nas direções (F) e (P), à temperatura ambiente.

Portanto, pela primeira vez, a presença de diferentes fases (neste caso, ortorrômbica (m2m) e tetragonal (4mm), para o PBN ao longo das composições da solução sólida) pode ser analisada através da mudança de direção do vetor de polarização em cerâmicas ferroelétricas. O padrão aleatório dos grãos em cerâmicas fabricadas convencionalmente não permitiria este tipo de análise, o qual somente poderia ser realizado com o estudo em materiais monocristalinos da mesma composição.

Conclusões parciais

Cerâmicas ferroelétricas de PBN com densidades maiores que 95 % da densidade ideal foram fabricadas via forjamento a quente. A través da análise da microestrutura por MEV, percebeu-se uma diferença no padrão dos grãos entre

as amostras medidas na direção da pressão (P) e na direção do forjamento (F). Tal diferença se deve, principalmente, ao fato de que, na face (P), os grãos alongados desse material se encontram preferencialmente ao longo do plano observado, por causa da pressão aplicada nessa face, aparentando um tamanho maior. Já na face (F) dessas cerâmicas, os grãos estão com seu eixo maior situado preferencialmente na perpendicular ao plano, mostrando somente sua seção transversal.

A caracterização por DRX revelou que, em uma ampla faixa de composições, ao redor do contorno de fases morfológico, coexistem as fases com simetrias tetragonal (4mm) e ortorrômbica (m2m), mas o limite de coexistência das duas fases deve estar próximo à composição PBN56, no caso tetragonal, e à PBN70, no caso ortorrômbico. Também se verificou para todas as cerâmicas de PBN, que a intensidade das reflexões pertencentes a planos (hk0) é muito maior nas amostras analisadas na direção (P) do que nas amostras analisadas na direção (F). Já as reflexões pertencentes aos planos (00l) aparecem com maior intensidade na direção (F), indicando que as cerâmicas de PBN apresentam grãos com hábito de crescimento cristalográfico, que consiste no posicionamento dos planos (00l) ao longo do grão, tanto na fase com simetria tetragonal quanto naquela com simetria ortorrômbica.

A polarização apresentou maiores valores nas direções (F) para as cerâmicas com simetria tetragonal majoritária e, na direção (P), para aquelas com simetria ortorrômbica majoritária, como resultado da mudança do vetor de polarização da direção [001] para [110] ao passar da fase com simetria tetragonal (4mm) à ortorrômbica (m2m). Pela primeira vez, a presença de diferentes fases (com simetrias ortorrômbica (m2m) e tetragonal (4mm) no caso do PBN) foi identificada através da mudança de direção do vetor de polarização em cerâmicas ferroelétricas.

IV.2.b) Propriedades e Fenomenologia

Transição de fase (TB-tetragonal (4mm) – TB-ortorrômbica (m2m))

Na Figura IV-41 está ilustrada a dependência, com a temperatura, das partes real e imaginária da permissividade elétrica, nas direções (F) e (P), das cerâmicas de PBN, em 1 MHz, durante o resfriamento. Similarmente ao comportamento observado nas curvas de histerese (Figura IV-40), também é observada

anisotropia dielétrica entre ambas as direções. As cerâmicas, que possuem fase com simetria tetragonal majoritária, apresentam uma resposta dielétrica mais intensa na direção (F), em torno da transição de fase ferro-paraelétrica. Apenas a composição PBN63 praticamente não mostra anisotropia da parte real da permissividade elétrica, o que concorda com os resultados observados nas curvas de polarização versus campo elétrico, para esta cerâmica (Figura IV-40). Já nas cerâmicas com simetria ortorrômbica majoritária, a resposta dielétrica em torno da transição ferro-paraelétrica foi mais intensa na direção (P). Esse comportamento, de resposta dielétrica intensificada na direção [001], foi também observado em monocristais de PBN [68]. Já no caso de composições com simetria ortorrômbica, os valores maiores são observados na direção [110] [68]. Tais resultados confirmam o sucesso alcançado na textura das cerâmicas, como também a potencialidade das cerâmicas texturadas de PBN para o estudo do comportamento anisotrópico das propriedades desses materiais.

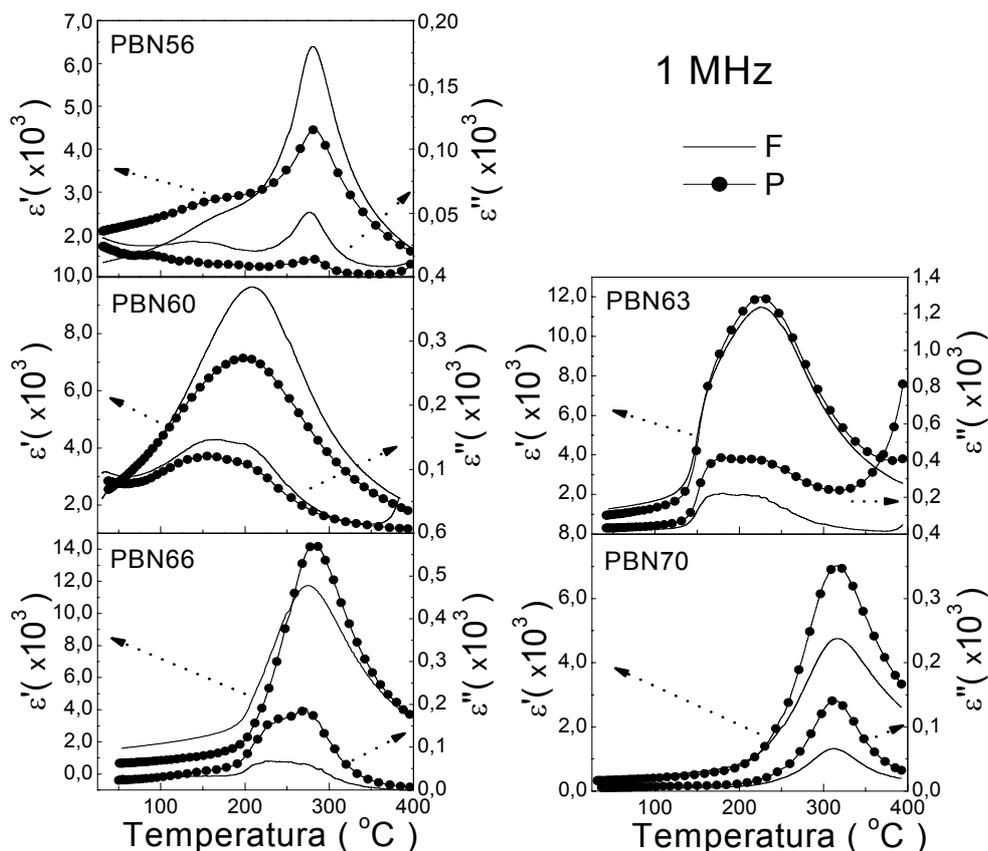


Figura IV-41. Partes real e imaginária da permissividade elétrica (em 1 MHz), em função da temperatura, medida nas diferentes direções (F) e (P), em cerâmicas de PBN forjadas a quente.

Também se pode perceber, na Figura IV-41, que a permissividade elétrica é maximizada para composições ao redor do contorno de fase morfotrópico (PBN60, PBN63 e PBN66). Esse comportamento está melhor ilustrado na Figura IV-42, que representa a dependência, com a composição, da permissividade elétrica máxima (ϵ'_{\max}), nas direções (F) e (P), para as cerâmicas de PBN. A ocorrência de um contorno de fase morfotrópico consiste na coexistência transitória de uma fase ferroelétrica com respeito outra fase ferroelétrica (no caso, TB tetragonal 4mm e ortorrômbica m2m). As duas fases são energeticamente estáveis. A coexistência das fases facilita o chaveamento da polarização devido ao aumento das possíveis direções dos dipolos elétricos. Conseqüentemente, espera-se que as grandezas que dependem da polarização sejam maximizadas na região do contorno [112]. No caso das cerâmicas de PBN, pode-se observar que, na direção (P), a composição PBN56 apresenta um valor de permissividade máxima relativa de 4453; já na cerâmica PBN66 este valor chega a 14274, ou seja, aproximadamente três vezes maior.

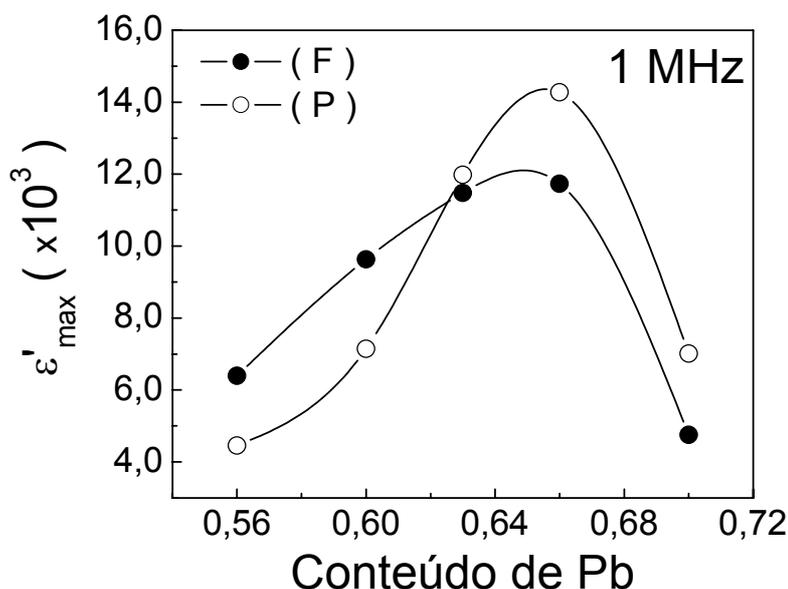


Figura IV-42. Dependência, com a composição, do valor máximo da parte real da permissividade elétrica (em 1 MHz), nas direções (F) e (P), das cerâmicas de PBN forjadas a quente. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.

Analisando, por sua vez, a componente imaginária da permissividade elétrica na Figura IV-41, pode-se perceber que, exceto para a cerâmica PBN70, todas as curvas apresentam a superposição de dois picos na faixa de temperatura

estudada. Esse comportamento foi analisado a partir do ajuste de duas gaussianas¹⁰ aos pontos experimentais, em torno da transição ferro-paraelétrica, como pode ser observado na Figura IV-43. A temperatura em que ocorre o primeiro pico vai aumentando com o aumento da concentração de chumbo. No estudo de propriedades dielétricas em monocristais de PBN, próximos ao contorno de fase morfotrópico (no caso, definido como sendo para a composição PBN61,5), Guo [68] observou a existência de duas anomalias com a temperatura, as quais associou à transições de fase diferentes. A anomalia, que ocorreu em temperaturas mais altas (~300 °C), estaria associada à transição de fase ferro-paraelétrica do grupo pontual 4mm para o 4/mmm, no aquecimento. A outra anomalia foi relacionada a uma transição de fase ferro-ferroelétrica da fase TB de simetria ortorrômbica (m2m) para a de simetria tetragonal (4mm). Assim, em nosso caso, as cerâmicas de PBN poderiam estar passando por duas transições de fase para chegar ao estado paraelétrico, representadas então, pelos picos observados nas curvas de ϵ'' versus temperatura (Figura IV-43). Caso fosse isso, uma diferença com a observação de Guo [68] em monocristais de PBN pode ser apontada. Segundo os resultados de DRX, as cerâmicas de PBN estudadas apresentam a mistura das fases com simetrias m2m e 4mm à temperatura ambiente. Dessa forma, no material policristalino, a fração do material com simetria ortorrômbica (m2m) estar-se-ia transformando para simetria tetragonal (4mm), antes da transição de fase ferro-paraelétrica, portanto, de 4mm para 4/mmm.

¹⁰ Não se propõe aqui, que a função gaussiana seja a mais adequada para representar picos de ϵ'' com a temperatura. O objetivo desta análise foi apenas para ressaltar que, no entorno da transição de fase das cerâmicas PBN56, PBN60, PBN63 e PBN66, ocorre a superposição de dois processos.

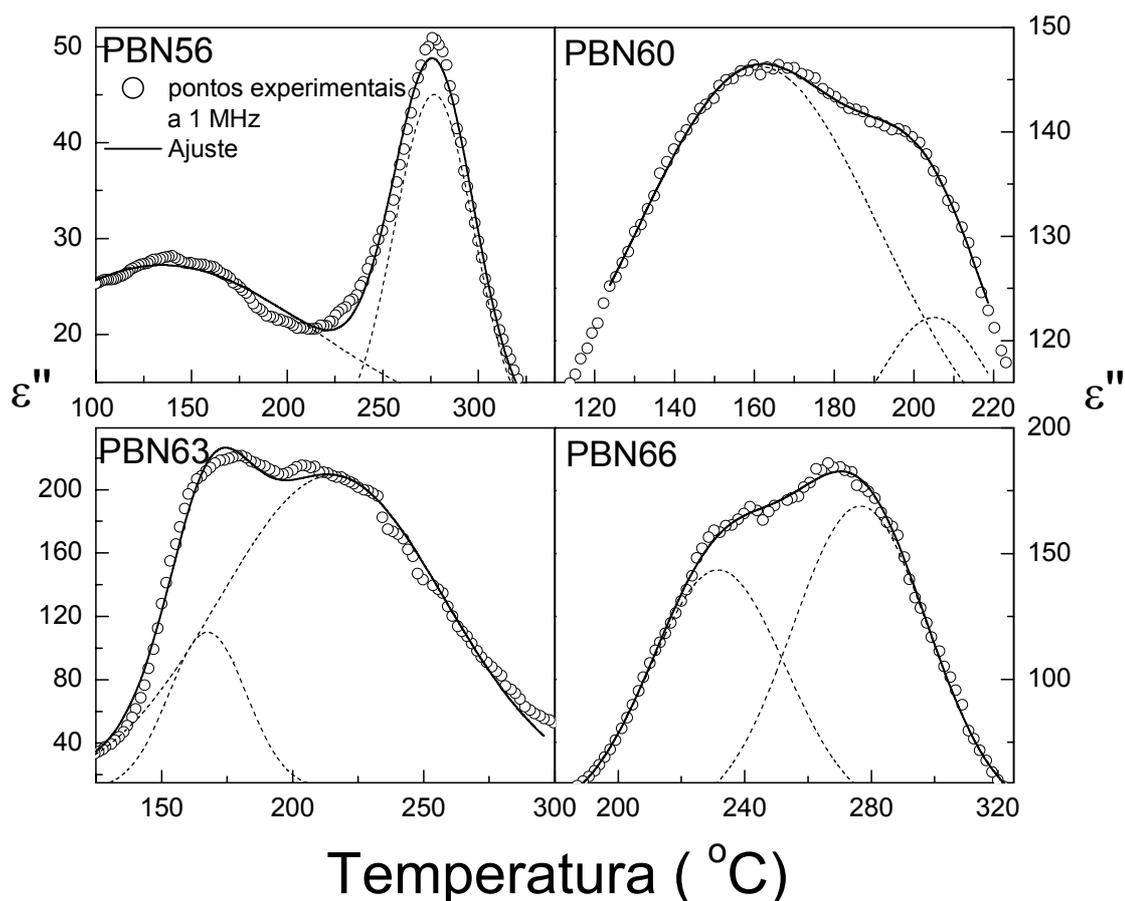


Figura IV-43. Dependência, com a temperatura, da parte imaginária da permissividade elétrica para temperaturas em torno da transição ferro-paraelétrica, em cerâmicas de PBN forjadas a quente. Os círculos abertos são os pontos experimentais. As linhas sólidas representam a soma das duas curvas gaussianas, representadas individualmente pelas linhas pontilhadas.

Na Figura IV-44 está representada a dependência, com a composição, dos parâmetros de rede das fases com simetrias tetragonal ($4mm$) e ortorrômbica ($m2m$) presentes nas cerâmicas de PBN, os quais foram calculados a partir dos perfis de DRX (Figura IV-38) à temperatura ambiente, segundo as expressões (26) e (27). Como pode ser observado, no caso da fase com simetria tetragonal ($4mm$), o parâmetro a aumenta continuamente com o aumento da concentração de chumbo. Um fato interessante é que a fase com simetria tetragonal, minoritária nas composições com $x > 0,63$ (previstas como de simetria ortorrômbica do diagrama de fases da Figura II-9), apresenta uma cela unitária com base a^2 bem maior que no caso das composições com simetria tetragonal majoritária ($x < 0,63$). Por outro lado, o parâmetro b da cela unitária ortorrômbica ($m2m$) é menor nas

composições com $x < 0,63$, aproximando-se dos valores do parâmetro a , representando uma distorção ortorrômbica menor. Dessa maneira, a cela unitária da fase com simetria ortorrômbica, presente nas composições com fase majoritária de simetria tetragonal, encontra-se mais próxima de uma cela tetragonal do que aquela nas composições com fase majoritária de simetria ortorrômbica. Em ambas as fases, pode-se perceber também que o parâmetro c aumenta para composições próximas ao contorno de fases morfotrópico, atingindo seu valor máximo na composição PBN63. O resultado principal que pode ser extraído da análise do comportamento dos parâmetros de rede, nas diferentes composições de PBN, é que a fase com simetria tetragonal (4mm), remanescente nas composições com simetria ortorrômbica majoritária, não pertence a nenhuma das composições da região tetragonal do diagrama, mas que é uma fase inerente ao PBN na região do contorno de fases morfotrópico. A análise anterior poderia ser feita da mesma maneira para a fração da fase com simetria ortorrômbica, nas composições com fase com simetria tetragonal majoritária. O fato de que as fases com simetria tetragonal e ortorrômbica tenham características estruturais diferentes, para cada uma das composições estudadas, justificam como esperado, as diferentes temperaturas da (possível) transição ferro-ferroelétrica (m2m-4mm) e da ferro-paraelétrica (4mm-4/mmm), observada na Figura IV-43.

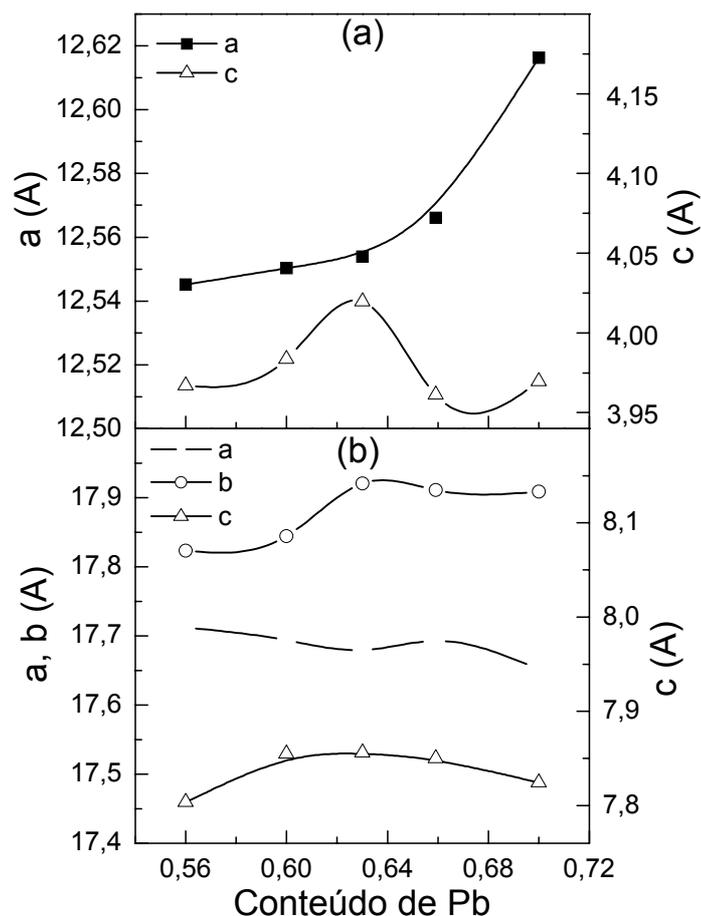


Figura IV-44. Dependência, com a composição, dos parâmetros de rede das fases com simetrias (a) tetragonal (4mm) e (b) ortorrômbica (m2m) presentes nas cerâmicas de PBN forjadas a quente. Os parâmetros de rede foram calculados a partir dos padrões de DRX, à temperatura ambiente. As linhas sólidas representam apenas uma guia para os olhos.

Com o objetivo de verificar a hipótese, levantada anteriormente, de que a fase com simetria ortorrômbica (m2m) não poderia ser detectada pela técnica de DRX, em uma cerâmica de PBN56 sinterizada convencionalmente, devido à pequena quantidade dessa fase dentro da matriz tetragonal, foi preparada a composição PBN56 de forma convencional e analisada por DRX. A Figura IV-45 ilustra o perfil de difração de raios X dessa cerâmica, à temperatura ambiente. Como esperado, todos os picos presentes foram indexados segundo a fase TB tetragonal com simetria 4mm do PBN. Dentro da resolução da medida, não foi possível observar nenhum pico que evidenciasse a presença da fase com simetria ortorrômbica (m2m).

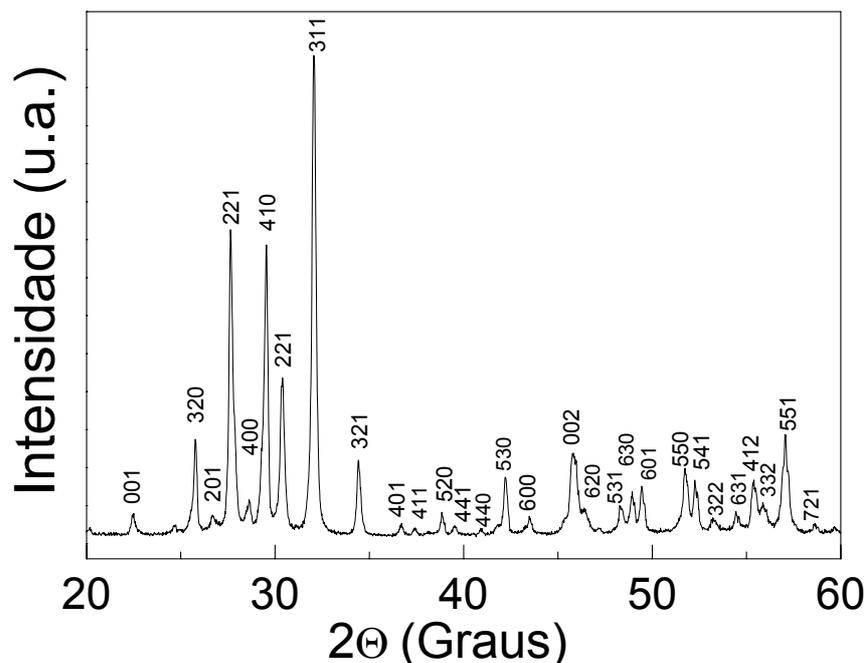


Figura IV-45. Perfil de difração de raios X da cerâmica PBN56 preparada convencionalmente.

Para investigar a possível presença de qualquer fração da fase com simetria ortorrômbica na cerâmica de PBN56 sinterizada convencionalmente, foi realizada a caracterização dielétrica desse material sob diferentes condições de contorno do ponto de vista de seu estado de polarização. Como a direção de polarização da fase com simetria tetragonal 4mm é a [001], uma cerâmica com esta fase, quando polarizada, deveria apresentar uma maior quantidade de planos (001) na direção do campo elétrico aplicado no processo de polarização. Por outro lado, para uma direção perpendicular à direção do campo elétrico de polarização, os planos (hk0) seriam favorecidos. Dessa forma, os resultados de medidas da permissividade elétrica na direção perpendicular e paralela à direção de polarização simulariam o comportamento dielétrico de uma cerâmica texturada. A dependência, com a temperatura, de ϵ' e ϵ'' da cerâmica de PBN56 preparada convencionalmente e medida sob as condições anteriormente mencionadas¹¹ está ilustrada na Figura IV-46. Pode ser observado um comportamento anisotrópico

¹¹ A cerâmica PBN56, sinterizada convencionalmente, foi polarizada a 3 kV/mm durante 1h. Eletrodos de ouro foram depositados nas faces, para as medidas dielétricas nas direções paralela (//) e perpendicular (⊥) em relação ao campo elétrico aplicado no processo de polarização.

das partes real e imaginária da permissividade elétrica, similarmente ao apresentado pela cerâmica de PBN56 texturada (Figura IV-41). Na parte real da permissividade elétrica, pode-se perceber a superposição de dois picos em ~ 170 °C e 250 °C, respectivamente, que segundo a discussão anterior, estariam associados a uma transição ferro-ferroelétrica (m2m-4mm) e à transição ferro-paraelétrica. Contudo, o comportamento mais interessante foi o apresentado pela parte imaginária da permissividade elétrica. Na cerâmica medida na direção paralela a do campo elétrico de polarização ($//$), onde devem estar a maior quantidade de planos (001), praticamente não se observa (dentro da resolução visual) nenhum pico além daquele associado à transição de fase ferro-paraelétrica. Já na cerâmica medida na direção perpendicular à do campo de polarização, um pico bem definido, é observado na mesma temperatura (~ 170 °C) onde aparece a anomalia da parte real. Espera-se que, nessa direção, os planos (hk0) estejam em maior quantidade devido ao estado de polarização da cerâmica. Como monocristais de PBN com fase com simetria ortorrômbica (m2m) apresentam permissividade elétrica maior na direção [110] [68], então, a anomalia ao redor de 170 °C, observada para ϵ'' versus temperatura, para a direção perpendicular à direção de polarização, seria devido à transição ferro-ferroelétrica (de m2m para 4mm) da fração de fase com simetria ortorrômbica.

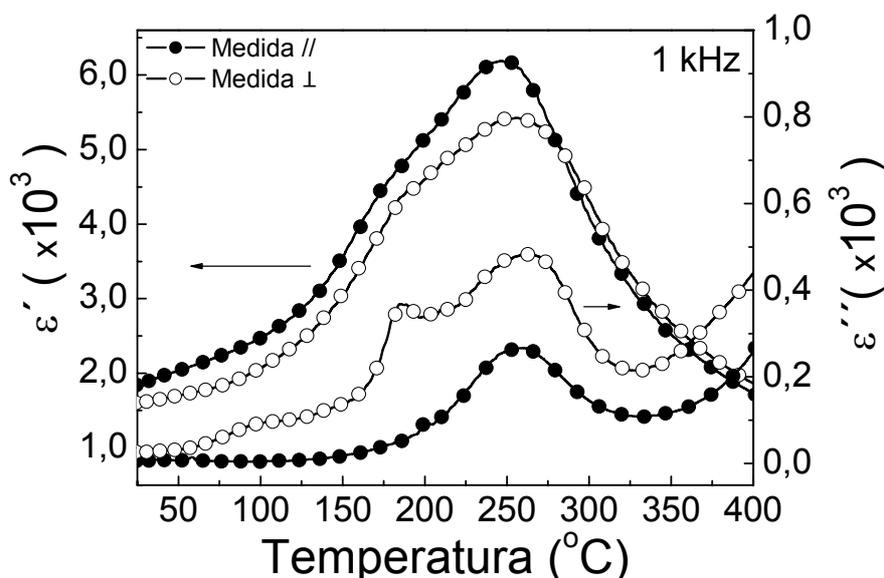


Figura IV-46. Dependência, com a temperatura, das partes real e imaginária da permissividade elétrica da cerâmica de PBN56 preparada convencionalmente, e medida sob duas condições diferentes: na direção paralela ($//$) e na direção perpendicular (\perp) a do campo elétrico aplicado no processo de polarização.

Na Figura IV-47 está ilustrado o comportamento da polarização espontânea, em função da temperatura, para a cerâmica de PBN56 sinterizada convencionalmente. A polarização foi calculada a partir da integração da corrente piroelétrica medida durante o processo de despolarização¹², no aquecimento entre 25 e 325 °C. A curva pode ser dividida em duas regiões segundo a taxa com que a polarização varia com a temperatura: a primeira, entre 30 e 170 °C, e, a segunda, entre 170 e 260 °C. Em torno de 260 °C a polarização espontânea tende a zero, caracterizando assim, a transição de fase ferro-paraelétrica (4mm-4/mmm). Em 175 °C, em que ocorre a mudança da taxa de despolarização com a temperatura, a direção do vetor polarização deve estar mudando entre as direções [110] e [001], devido ao fato da fração da fase com simetria ortorrômbica (m2m), estar transicionando para a fase ferroelétrica de simetria tetragonal (4mm).

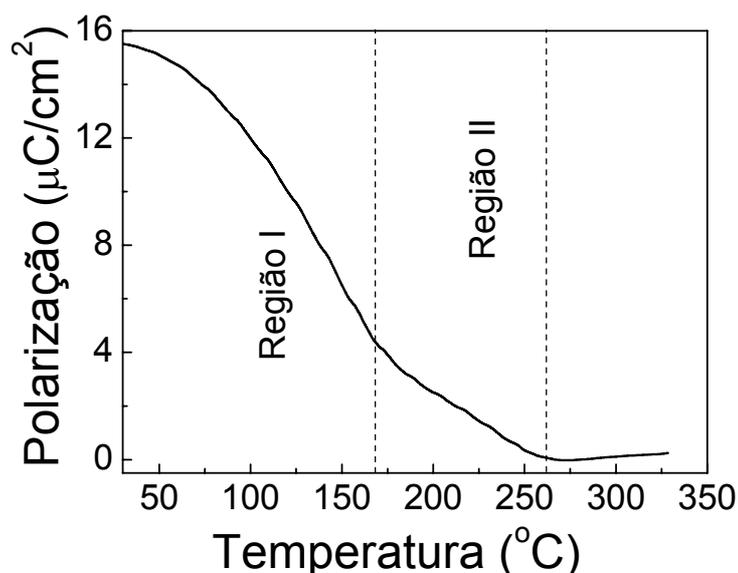


Figura IV-47. Polarização espontânea em função da temperatura, para a cerâmica de PBN56 preparada convencionalmente.

¹² Para a medida de corrente piroelétrica, realizada na taxa de 6 K/min, a cerâmica de PBN foi submetida a um processo de polarização a 3 kV/cm por 1 h.

Na Figura IV-48 estão representados os espectros Raman¹³, em diferentes temperaturas, para a cerâmica de PBN56 sinterizada convencionalmente. Na região de baixas frequências, observa-se claramente a presença de dois picos situados a 102 e 256 cm^{-1} . Por outro lado, aproximadamente em 150 cm^{-1} , se destaca um outro pico, o qual desaparece a partir de 200 °C. Um comportamento similar foi observado para cerâmicas de PBN em ambos lados do contorno de fase morfotrópico [113]. Segundo os autores da referência [113], composições de PBN, localizadas do lado tetragonal do diagrama de fases, apresentam picos em 100 e 250 cm^{-1} , os quais não estão presentes naquelas situadas do lado ortorrômbico do diagrama de fases. Esses autores [113] perceberam um aumento da intensidade do pico a 150 cm^{-1} para as composições apresentando a fase com simetria ortorrômbica. Pode-se concluir, portanto que, na cerâmica de PBN sinterizada convencionalmente, existe a fase com simetria ortorrômbica, a qual está gerando o pico em 150 cm^{-1} . Como essa fração de fase com simetria ortorrômbica ($m2m$) se transforma em tetragonal ($4mm$) em torno de 170 °C, o pico em 150 cm^{-1} desaparece acima dessa temperatura, como pode ser constatado nos espectros a 200, 300 e 400 °C. Os picos em 102 e 256 cm^{-1} ainda podem ser observados no espectro de 200 °C, indicando que, nessa temperatura a cerâmica é monofásica, e de simetria tetragonal ($4mm$).

¹³ Análise por espectroscopia Raman realizada em colaboração com o professor Dr. Paulo Sérgio Pizani, do departamento de Física, da UFSCar.

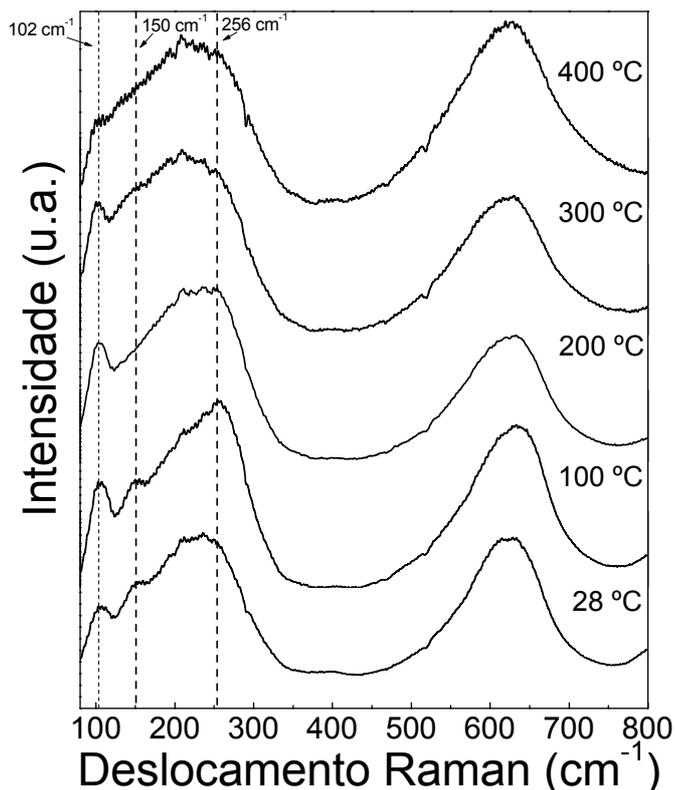


Figura IV-48. Espectros Raman, em diferentes temperaturas, para a cerâmica de PBN56 sinterizada convencionalmente.

A Figura IV-49 ilustra o diagrama de fases do sistema pseudo-binário $\text{PbNb}_2\text{O}_6 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$, na região do contorno de fases morfotrópico, modificado a partir das observações e análises realizadas neste trabalho. Os pontos com símbolos pretos e brancos representam, respectivamente, as temperaturas em que foram observados os picos associados às transições ferro-ferroelétrica e ferro-paraelétrica, determinadas pelos resultados de ϵ'' versus temperatura das cerâmicas de PBN forjadas a quente (Figura IV-43). Algumas diferenças podem ser observadas entre o diagrama de fases aqui apresentado e aquele na literatura, o qual foi determinado a partir de estudos utilizando material monocristalino e policristalino preparado convencionalmente [20,68,69]. A primeira delas é que, em uma ampla faixa de composições ao redor do contorno de fases morfotrópico, que inclui todas as composições estudadas neste trabalho, coexistem as fases ferroelétricas com simetrias ortorrômbica ($m2m$) e tetragonal ($4mm$), como observado pela análise dos padrões de DRX à temperatura ambiente das cerâmicas texturadas, e confirmado com a análise da cerâmica sinterizada convencionalmente. O limite de coexistência dessas fases deve

encontrar-se próximo às composições PBN56 e PBN70, já que as variações e anomalias nas propriedades do material, associadas à presença da fase minoritária (ou seja, simetria ortorrômbica para baixas concentrações de chumbo e simetria tetragonal para as altas concentrações) são mínimas nestas composições extremas. A região de composições onde ocorre a transição ferro-ferroelétrica ($m2m-4mm$), é mais alargada do que a estabelecida na literatura, abrangendo a faixa entre a composição PBN56 e a PBN70. Contudo, essa transição não ocorre de maneira que o material, como um todo, se transforma da fase com grupo pontual $m2m$ para $4/mmm$, mas sim que a parte do material com simetria ortorrômbica $m2m$ passa para a fase ferroelétrica com simetria tetragonal $4mm$, primeiramente antes da transição para a fase paraelétrica com grupo pontual $4/mmm$.

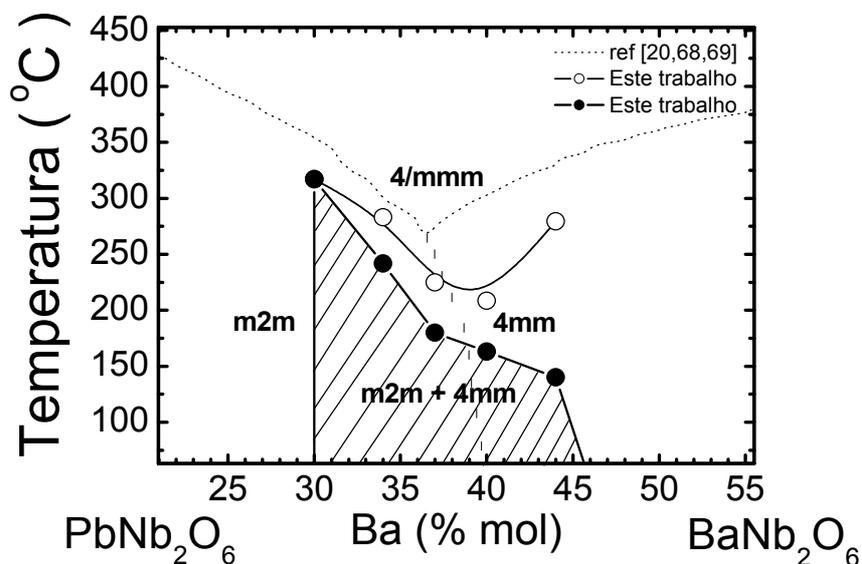


Figura IV-49. Diagrama de fases do sistema pseudo-binário $PbNb_2O_6 - BaNb_2O_6$, na região do contorno de fase morfotrópico, modificado a partir das observações e análises realizadas neste trabalho.

Propriedades em baixas temperaturas

A Figura IV-50 ilustra as dependências, com a temperatura (na faixa de temperatura entre 15 e 300 K) e frequência, das partes real e imaginária da permissividade elétrica, para as cerâmicas de PBN56 e PBN66, as quais são representativas do material estudado, já que as outras composições apresentaram um comportamento análogo. Similarmente ao observado nas cerâmicas de PN (Figura IV-25), percebe-se a presença de dois processos de

dispersão dielétrica. A diferença mais visível entre o comportamento apresentado pelas cerâmicas de PBN, quando comparado com aquele das cerâmicas de PN, foi a faixa de temperaturas onde esses processos acontecem. Em torno de 100 K, observa-se uma anomalia dielétrica que estaria associada com uma transição de fase de simetria monoclinica (m) para tetragonal (4mm) ou ortorrômbica (m2m), dependendo da composição. Já o processo de dispersão dielétrica, que ocorre em temperaturas superiores, estende-se praticamente até 300 K, aproximadamente 100 K acima da temperatura observada nas cerâmicas de PN. Outra diferença significativa é que a temperatura, onde ocorre o pico da parte imaginária da permissividade elétrica, muda com a frequência, apresentando um comportamento similar ao de ferroelétricos relaxores na transição de fase ferro-paraelétrica [33,75,76]. Ao que parece, a desordem estrutural gerada pela substituição de Pb^{2+} por Ba^{2+} , onde os dois íons diferentes ocupam os mesmos sítios cristalográficos, estaria favorecendo a formação de superestruturas incomensuráveis, em uma faixa de temperatura mais longa.

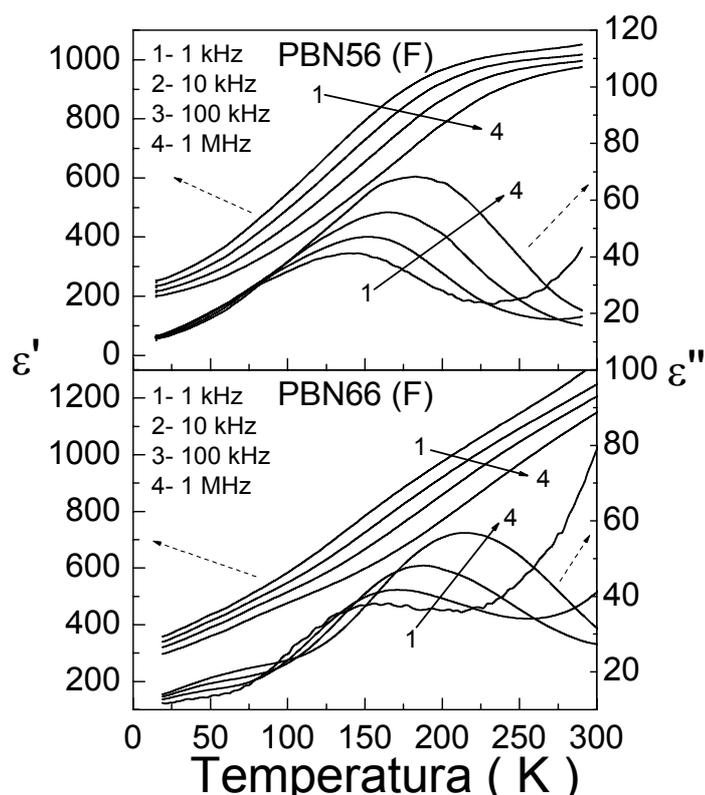


Figura IV-50. Dependências, com a temperatura e frequência, na faixa de temperaturas entre 15 e 300 K, das partes real e imaginária da permissividade elétrica para as cerâmicas de PBN56 e PBN66 (direção (F)), como representativas daquelas observadas na série de composições de PBN estudada.

Conclusões parciais

As propriedades dielétricas das cerâmicas de PBN texturadas apresentaram um comportamento anisotrópico com respeito às diferentes direções de medida ((F) e (P)). Nas composições situadas do lado tetragonal do diagrama de fases, a resposta dielétrica foi mais intensa na direção (F) da cerâmica, onde se encontra a maior quantidade de planos (00l). Já nas composições do lado ortorrômbico, a resposta dielétrica foi maximizada na direção (P), a qual apresenta a maior quantidade de planos (hk0). Esse resultado concorda plenamente com o comportamento apresentado por monocristais de PBN e faz das cerâmicas texturadas, excelentes candidatas para aplicações onde um mesmo corpo cerâmico, cortado em diferentes direções, poderia ser utilizado para diferentes finalidades, além de ser uma opção para o estudo das propriedades anisotrópicas do PBN.

As propriedades dielétricas são maximizadas para composições em torno da composição PBN63, onde se encontraria o contorno de fases morfotrópico. Contudo, verificou-se que existe uma ampla faixa de composições, incluindo todas as aqui estudadas, que apresenta a mistura das fases com simetrias tetragonal $4mm$ e ortorrômbica $m2m$. A presença de ambas as fases foi identificada nos perfis de DRX das cerâmicas texturadas, devido ao aumento da intensidade de certos picos (hk0 - na direção (P), e 00l na direção (F)). Embora os perfis de DRX não tenham acusado a presença da fase com simetria ortorrômbica na cerâmica de PBN56, sinterizada convencionalmente, a mesma foi confirmada através dos resultados das medidas dielétricas dessa cerâmica quando polarizada, e também, pelos espectros Raman analisados em função da temperatura. Verificou-se que, em toda a região de coexistência das duas fases ($m2m$ e $4mm$), antes do material passar para o estado paraelétrico, ocorre a transição da fração de material com simetria ortorrômbica para a simetria tetragonal. Ou seja, que em toda a região de composições estudadas, acontece primeiramente uma transição que muda a simetria de $m2m$ a $4mm$, e afeta somente à fração da fase com simetria ortorrômbica dentro do material, e depois uma outra transição de fase ($4mm-4/mmm$), onde o material, como um todo, passa ao estado paraelétrico.

Foi possível sugerir um novo diagrama de fases para o sistema PBN, utilizando os resultados obtidos. Incluiu-se a região de coexistência das fases com

grupo pontual $m2m$ e $4mm$, assim como a região onde o material tem a fase única com simetria tetragonal $4mm$, antes de transicionar para a fase paraelétrica $4/mmm$.

Na região de temperaturas entre 15 e 300 K, observou-se a presença de dois processos de dispersão dielétrica para o sistema PBN. Diferentemente ao observado nas cerâmicas de PN, o processo, que ocorre nas temperaturas mais altas dessa faixa, apresentou um comportamento similar ao de ferroelétricos relaxores, estendendo-se até aproximadamente 300 K.

IV.2.c) Cerâmicas de PBN56 Dopadas com La^{3+}

Influência da incorporação do La^{3+} na estrutura do PBN56

A Figura IV-51 representa os perfis de difração de raios X, à temperatura ambiente, das cerâmicas de PBN56 puro e dopado (em peso) com diferentes quantidades de La_2O_3 (PBN + y % em peso de La_2O_3), sinterizadas convencionalmente. Pode-se observar que todas as amostras apresentam picos pertencentes à fase tetragonal $4mm$ do PBN. Na cerâmica de PBN56 puro não é possível detectar a presença de fase com simetria ortorrômbica ($m2m$) pela técnica de DRX, como já comentado anteriormente. Já nas composições com $y \geq 0,5$ pode ser observada a presença de dois picos adicionais superpostos aos picos situados em $2\theta = 45,49^\circ$ e $2\theta = 56,85^\circ$, os quais pertencem às reflexões dos planos (002) e (551), respectivamente. Com o aumento do conteúdo de La_2O_3 , o desdobramento dá lugar a picos bem definidos para a amostra dopada com $y = 4,0$. Esses picos estão localizados em $2\theta = 45,67^\circ$ (associado ao plano (002) da fase TB tetragonal ($4mm$) do PBN), $2\theta = 46,50^\circ$ (associado à reflexão do plano (004) da fase TB ortorrômbica ($m2m$)), $2\theta = 56,92^\circ$ (associado ao plano (551) da fase TB tetragonal ($4mm$)), e $2\theta = 57,30^\circ$ (o associado à reflexão do plano (11 1 0) da fase com simetria ortorrômbica). Analisando a intensidade relativa desses picos, pode-se afirmar que, pelo menos para composições com $y \geq 0,5$, existe uma fração de fase com simetria ortorrômbica ($m2m$) dentro da matriz tetragonal do PBN56, cujo volume aumenta com o aumento do conteúdo de La_2O_3 . Como já tinha sido verificada a presença da fase com simetria ortorrômbica na cerâmica de PBN56, sinterizada convencionalmente, pelas propriedades dielétricas e por espectrometria Raman (seção IV.2.b)), pode-se concluir que a adição de La_2O_3

aumenta a quantidade de fase com simetria ortorrômbica (m2m) na cerâmica de PBN56, pois a mesma pode ser constatada inclusive por DRX.

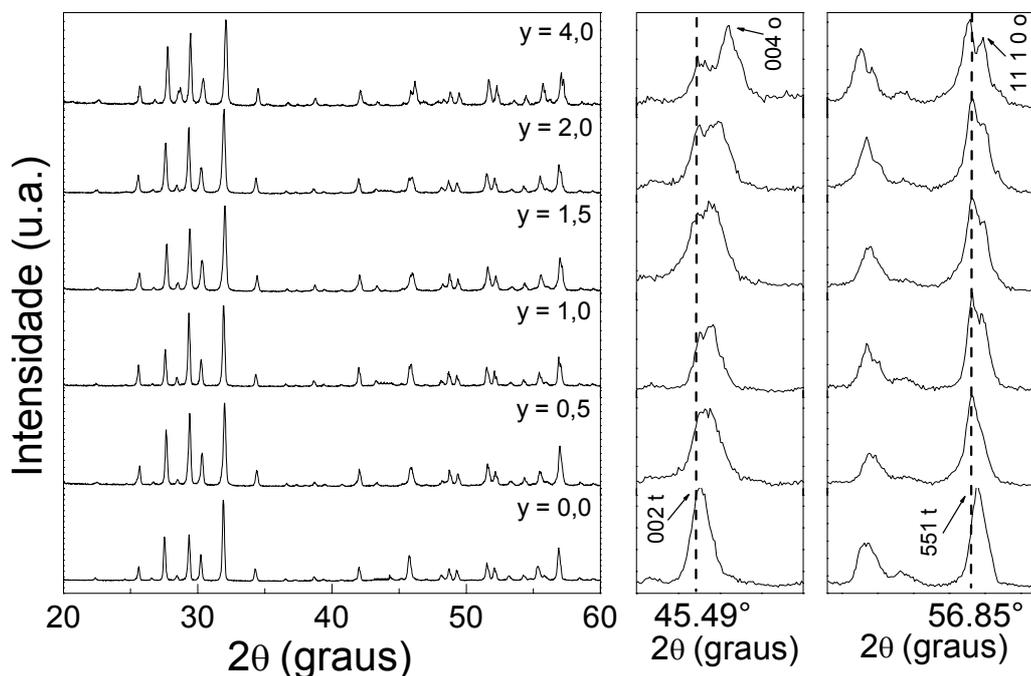


Figura IV-51. Perfis de difração de raios X, à temperatura ambiente, das cerâmicas de PBN56 + y % em peso de La_2O_3 , sinterizadas convencionalmente. Os símbolos t e o representam as fases TB tetragonal (4mm) e ortorrômbica (m2m), respectivamente.

A microestrutura da superfície, como sinterizada, das cerâmicas de PBN56 + y % em peso de La_2O_3 , está ilustrada na Figura IV-52. Pode-se perceber uma diminuição do tamanho dos grãos da cerâmica com composição $y = 0,5$ com respeito à PBN56 puro ($y = 0,0$). Contudo, a cerâmica com composição $y = 1,0$ mostra um aumento brusco do tamanho médio de grão, conjuntamente com o aumento da razão de aspecto (ou seja, da relação comprimento/largura do grão). Por outro lado, uma contínua diminuição do tamanho do grão foi observada para as cerâmicas com $y > 1,0$, as quais apresentaram uma mudança da morfologia do grão em relação às composições com $y \leq 1,0$. Grãos colunares, com superfície transversal arredondada, podem ser encontrados nas cerâmicas com $y \leq 1,0$, enquanto que as composições com $y = 2,0$ e $4,0$ apresentam grãos mais alongados (razão de aspecto maior) com superfície transversal poligonal. A fase TB ortorrômbica (m2m), cuja formação foi verificada pelos resultados de DRX (Figura IV-51), deve estar alterando a microestrutura do material. Pode-se supor que o aumento da fase com simetria ortorrômbica na cerâmica de PBN56 pela

adição de La_2O_3 se deve, principalmente, a pequenas distorções na rede cristalina produzidas pela adição de La_2O_3 . A morfologia e o tamanho dos grãos seria resultado da mistura de ambas as fases com simetrias tetragonal ($4mm$) e ortorrômbica ($m2m$). Tanto a mudança no tamanho médio e formato dos grãos, quanto o aparecimento dos picos adicionais, superpostos aos picos da fase com simetria tetragonal (Figura IV-51) pode sugerir que, a partir da composição $y=1,0$, a fase com simetria ortorrômbica ($m2m$) encontra-se em proporção suficiente para afetar (na resolução das técnicas utilizadas) as propriedades estruturais e microestruturais da cerâmica de PBN56.

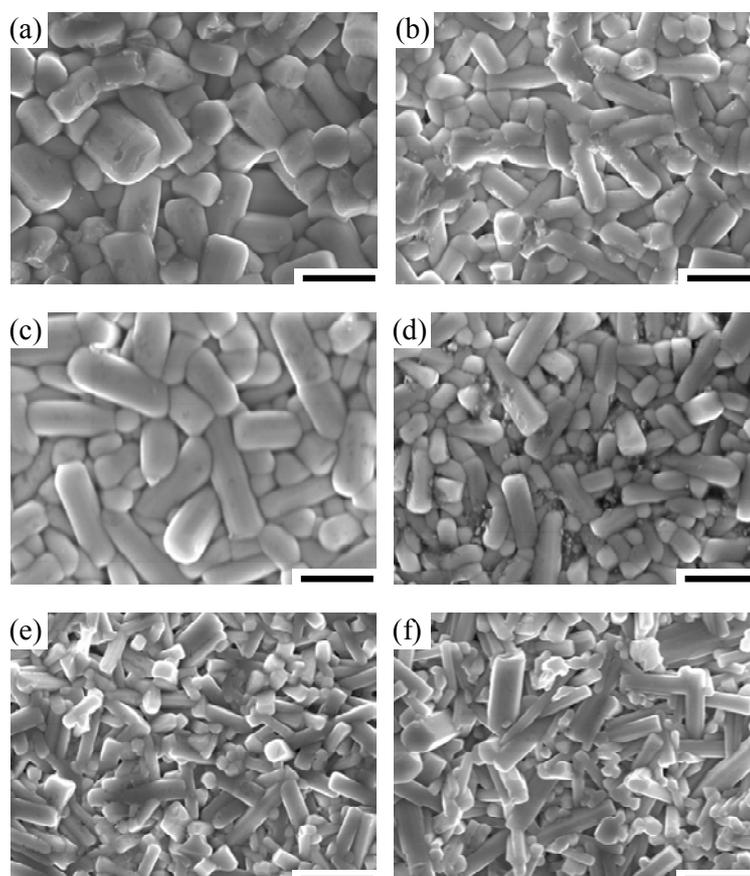


Figura IV-52. Microestrutura da superfície, como sinterizada convencionalmente, das cerâmicas de PBN56 + y % em peso de La_2O_3 , para: (a) $y = 0,0$; (b) $y = 0,5$; (c) $y = 1,0$; (d) $y = 1,5$; (e) $y = 2,0$; e (f) $y = 4,0$. A barra representa $5 \mu\text{m}$.

A dependência, com a temperatura, da parte real da permissividade elétrica para as cerâmicas de PBN56 + y % em peso de La_2O_3 , em 1 kHz, está ilustrada na Figura IV-53. A temperatura de máxima permissividade elétrica (T_m) diminui para a cerâmica com $y = 0,5$ em relação à composição com $y = 0,0$, como já observado na literatura [24,70]. Contudo, para $y = 1,0$, T_m volta a subir

conjuntamente com o aumento dos valores de permissividade elétrica (em torno de T_m). Para composições com $y > 1,0$, ocorre a contínua diminuição de T_m e do valor da permissividade elétrica máxima. Um comportamento similar foi observado nas cerâmicas de PBN com composições ao redor do contorno de fases morfotrópico (a saber, PBN60, PBN63 e PBN66, ver Figura IV-41 e Figura IV-42), onde ocorre a maximização de propriedades físicas, tais como a permissividade elétrica, devido à coexistência de ambas as fases com simetrias ortorrômbica ($m2m$) e tetragonal ($4mm$). Poder-se-ia pensar que, ao redor da composição com $y = 1,0$, a proporção da fase com simetria ortorrômbica é equivalente àquela apresentada por composições mais próximas ao contorno de fases morfotrópico (PBN63 no diagrama apresentado na literatura [20,68,69]), tal como a PBN60, na qual também foi observado maior tamanho médio dos grãos em relação às composições com maior conteúdo de Pb^{2+} (ver Figura IV-37).

O aumento do caráter difuso da transição de fase, caracterizado pelo alargamento do pico da permissividade elétrica em função da temperatura, também pode ser observado na Figura IV-53, quando o conteúdo de La_2O_3 é aumentado. Tanto o aumento da difusividade da transição, quanto a diminuição de T_m , faz com que, as cerâmicas dopadas com La_2O_3 apresentem altos valores de permissividade elétrica à temperatura ambiente, os quais são estáveis em uma ampla faixa de temperaturas. Essa característica pode ser extremamente desejável em várias aplicações, como por exemplo na fabricação de capacitores.

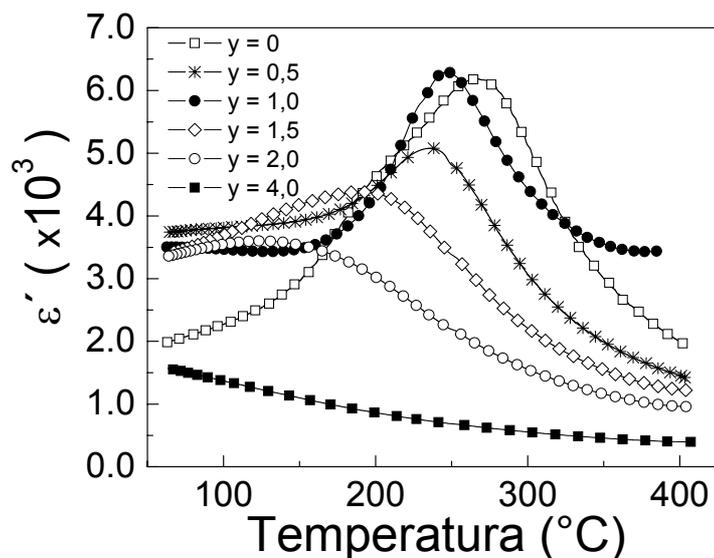


Figura IV-53. Dependência, com a temperatura, da parte real da permissividade elétrica, para as cerâmicas de PBN56 + y % em peso de La_2O_3 , sinterizadas convencionalmente, em 1 kHz.

Propriedades em baixas temperaturas

A dependência, com a temperatura e frequência, das partes real e imaginária da permissividade elétrica para as cerâmicas de PBN56 + y % em peso de La_2O_3 , na faixa de temperaturas entre 15 e 400 K está ilustrada na Figura IV-54. Como pode ser observado, todas as cerâmicas estudadas apresentaram os mesmos dois processos de dispersão dielétrica identificados nos materiais analisados anteriormente. O primeiro processo se inicia, para todas as composições, em temperaturas inferiores a 100 K, e se estende em uma faixa de temperaturas de aproximadamente 70 K. Já o segundo processo, associado à formação de superestruturas incomensuráveis, se estende até temperaturas em torno de 350 K para as composições com $y \leq 1,5$. Na composição com $y = 2,0$, percebe-se a superposição desse processo de dispersão com a transição de fases ferro-paraelétrica, a qual ocorre em temperaturas em torno de 400 K. Ou seja, nessa composição, o material começa a passar para o estado paraelétrico, provavelmente sem o desaparecimento das superestruturas incomensuráveis. Na cerâmica com $y = 4,0$, a diminuição da temperatura de transição ferro-paraelétrica, devido à quantidade de La_2O_3 adicionado, é tal que a transição deve estar ocorrendo em um estado onde o material apresenta a fase TB tetragonal (4mm), a fase TB ortorrômbica (m2m) e ainda regiões com superestruturas

incomensuráveis. Devido à ocupação aleatória dos sítios “A” da cela unitária pelos cátions Pb^{2+} , Ba^{2+} e La^{3+} , a transição de fase ferro-paraelétrica do tipo difusa e com características relaxoras, como pode ser observado para as altas concentrações de La_2O_3 , na Figura IV-54, deve estar sendo favorecida pelo alto grau de desordem estrutural no material. A Figura IV-55 representa a dependência, com a temperatura e frequência, da parte real da permissividade elétrica para a cerâmica de PBN56 + 0,5 % em peso de La_2O_3 , na faixa de temperaturas entre 15 e 700 K. Vê-se que, uma vez que desaparece o efeito das estruturas incomensuráveis do material, associado a seu próprio desaparecimento (em ~350 K), a resposta dielétrica não apresenta dispersão na transição ferro-paraelétrica. Em cerâmicas de SBN [1,2,76] tem sido observado que as composições, que apresentam características relaxoras e transição de fase difusa, são aquelas nas quais a temperatura de transição é suficientemente baixa para que a transição de fase ferro-paraelétrica ocorra em temperaturas em que superestruturas incomensuráveis existem. A faixa de temperaturas em que existem tais superestruturas se estende com a desordem estrutural no material que, por sua vez, abaixa T_m , levando à uma transição ferro-paraelétrica com características relaxoras, como se vê claramente para o material PBN com $y = 4$ %, na Figura IV-54.

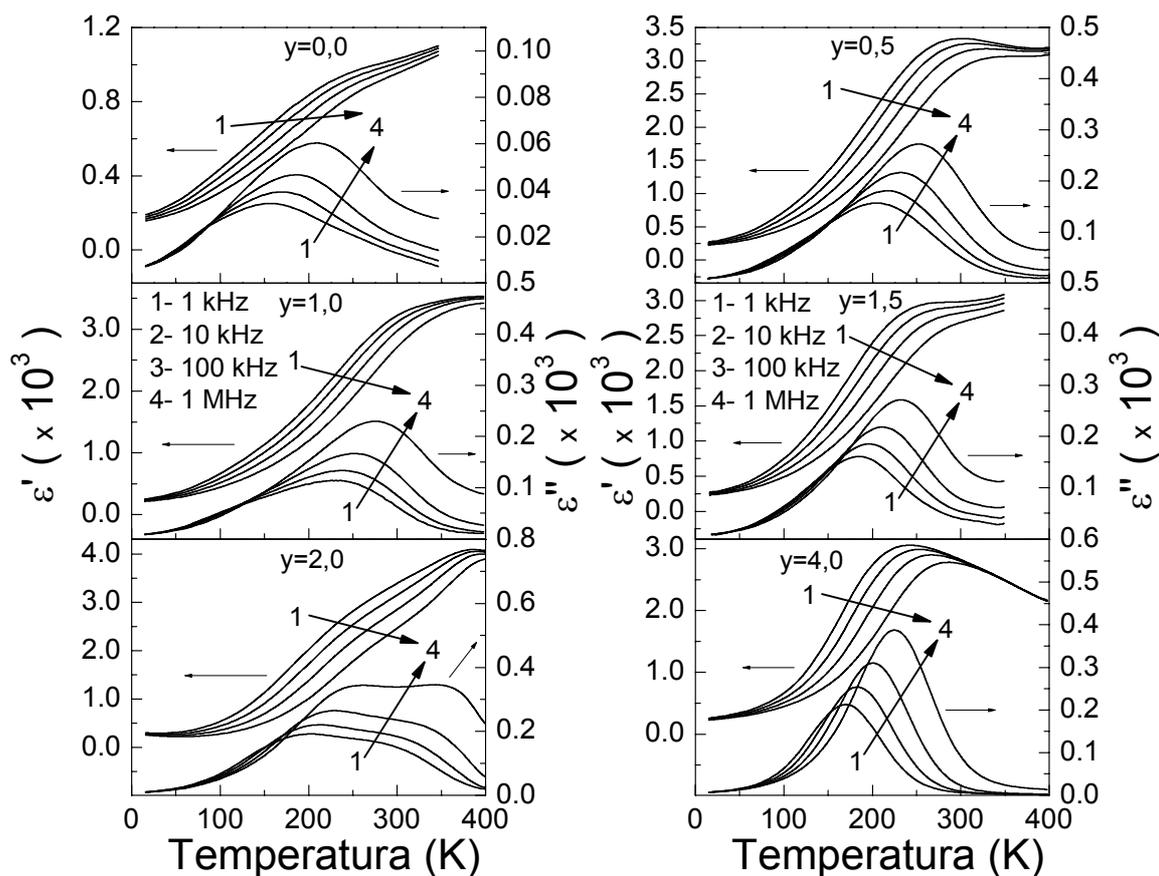


Figura IV-54. Dependência, com a temperatura e freqüência, das partes real e imaginária da permissividade elétrica, para as cerâmicas de PBN56 + y % em peso de La_2O_3 , sinterizadas convencionalmente, na faixa de temperaturas entre 15 e 400 K.

Segundo as observações e as análises realizadas em todos os materiais estudados neste trabalho, podem-se destacar dois aspectos:

1) A desordem estrutural nas cerâmicas do tipo tungstênio-bronze proporciona o alargamento da faixa de temperaturas em que existem superestruturas incomensuráveis. Na cerâmica de PN, o processo de dispersão associado à formação de superestruturas incomensuráveis, manifesta-se na faixa de temperaturas entre 100 e 200 K. Já nas cerâmicas de PBN, essa faixa se alarga até temperaturas em torno de 300 K e, nas cerâmicas de PBN dopadas com La_2O_3 , até temperaturas em torno de 350 K. Como as cerâmicas de PN dopadas com Ti^{4+} não apresentam diferenças significativas com respeito à cerâmica de PN puro, poder-se-ia deduzir que a influência de tal desordem é mais significativa quando ocorre nos sítios "A" da cela unitária da estrutura TB do que nos sítios "B".

2) Aparentemente, a existência de superestruturas incomensuráveis nos materiais com estrutura TB está estreitamente relacionada com o comportamento relaxor e a difusividade da transição de fase ferro-paraelétrica. Somente os materiais do tipo tungstênio bronze, com temperatura de transição ferro-paraelétrica na faixa onde estão presentes as superestruturas incomensuráveis, apresentariam uma transição ferro-paraelétrica difusa e características relaxoras.

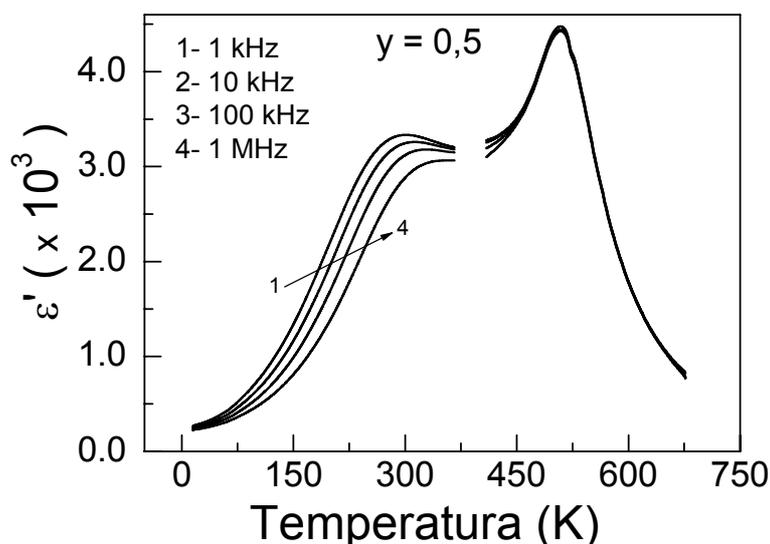


Figura IV-55. Dependência, com a temperatura e freqüência, da parte real da permissividade elétrica, para a cerâmica de PBN56 + 0,5 % em peso de La_2O_3 . Resultados gerados por sistemas de controle de temperatura diferentes nas faixas entre 15 e 370 K e 410 e 650 K.

Na Figura IV-56 podem ser observados os ajustes realizados para os pontos experimentais das curvas de permissividade elétrica (parte real), em função da temperatura, para a cerâmica de PBN + 4,0 % em peso de La_2O_3 , utilizando a equação de Santos-Eiras (equação (5)). Os ajustes foram realizados em temperaturas ao redor ou superiores a T_m . Os parâmetros extraídos desses ajustes estão listados na Tabela IV-VI. Para todas as freqüências de medida, o parâmetro Δ apresentou valores em torno de 260 °C, indicando que a cerâmica estudada apresenta uma transição ferro-paraelétrica com maior difusividade, se comparada com a de outros materiais do tipo TB com comportamento relaxor como, por exemplo, o SBN63 ($\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}=63/37$) que apresenta valores desse parâmetro entre 73 e 98 °C [76]. Contudo, os valores do parâmetro ξ , ao redor de 1,63, sugerem que a transição de fase é do tipo difusa “incompleta”, caso

intermediário entre a transição de um ferroelétrico normal, onde não existem domínios ferroelétricos em temperaturas superiores a T_m , e o caso de um ferroelétrico com transição de fase difusa “completa” ($\xi = 2$), em que não ocorre interação entre as regiões polares, embora presentes no material acima de T_m . Assim, poder-se-ia deduzir que a presença de superestruturas incomensuráveis na cerâmica de PBN + 4,0 % em peso de La_2O_3 quebra parcialmente a interação entre as regiões polares presentes no material, dando lugar a uma transição de fase ferro-paraelétrica do tipo difusa incompleta, com características relaxoras.

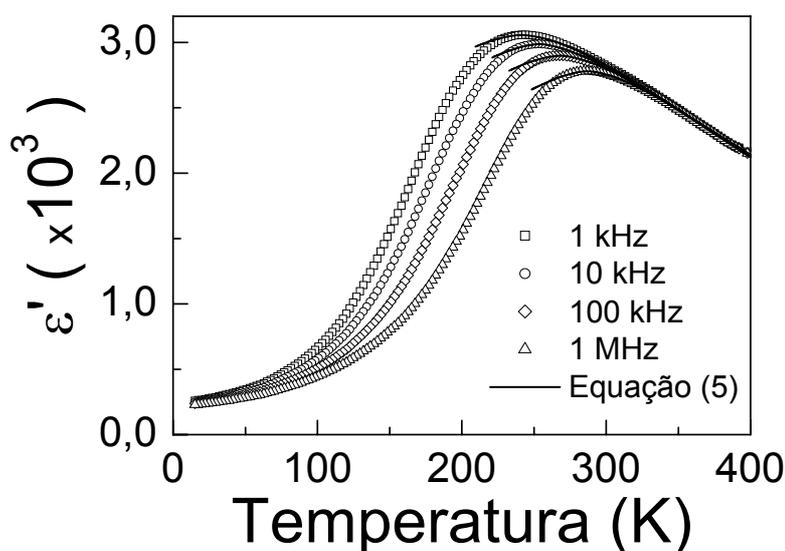


Figura IV-56. Permissividade elétrica (parte real), em função da temperatura e da frequência, e respectivo ajuste aos pontos experimentais (linhas contínuas) utilizando a equação de Santos-Eiras (equação (5)), para a cerâmica de PBN + 4,0 % em peso de La_2O_3 , sinterizada convencionalmente.

Tabela IV-VI. Parâmetros, obtidos através do ajuste (com a equação (5)) das curvas de permissividade em função da temperatura (em diferentes frequências), para a cerâmica de PBN + 4 % em peso de La_2O_3 .

Frequência	$\Delta \pm 2$ (°C)	$\xi \pm 0,01$
1 kHz	263	1,62
10 kHz	263	1,63
100 kHz	260	1,64
1 MHz	258	1.63

Conclusões parciais

A adição de La_2O_3 na cerâmica com composição PBN56 proporcionou o aumento da quantidade de fase com simetria ortorrômbica (m2m) presente nesse material. Identificou-se que, para composições com mais do que 1,0 % em peso de La_2O_3 , há alterações nas propriedades estruturais e microestruturais das cerâmicas de PBN, observando-se também a contínua diminuição da temperatura de Curie e o aumento da difusividade da transição. Assim, as cerâmicas dopadas com La_2O_3 apresentaram altos valores de permissividade elétrica à temperatura ambiente, os quais são estáveis em uma ampla faixa de temperaturas que, por sua vez, são características desejáveis em diversas aplicações, como por exemplo na fabricação de capacitores.

Em todas as composições de PBN56 dopadas com La_2O_3 , foram identificados dois processos de dispersão dielétrica em baixas temperaturas, que já tenham sido observados nas cerâmicas de PN puro e dopado e de PBN, associados, o primeiro, a uma transição de fase em torno de 100 K e, o outro, à formação de superestruturas incomensuráveis. A desordem estrutural causada pela ocupação aleatória dos sítios "A" da cela unitária da estrutura TB aumenta a faixa de temperaturas em que existem tais superestruturas incomensuráveis em cerâmicas do tipo TB. Por outro lado, a presença destas superestruturas, durante a transição de fase ferro-paraelétrica, favorece a difusividade e o caráter relaxor da transição. Aparentemente, a presença de tais superestruturas quebra parcialmente a interação entre as regiões polares na cerâmica, proporcionando assim uma transição de fase ferro-paraelétrica do tipo difusa incompleta, com características relaxoras.

V. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

V.1 Conclusões gerais

Pós cerâmicos de PN, com a fase ferroelétrica m2m, foram sintetizados com sucesso através de um processo de calcinação a 1050 °C, durante 3,5 h, e um tratamento térmico adicional, a 1300 °C, por 1 h. Já para a fabricação de corpos

cerâmicos deste material com alta densidade (96 %) foi necessária a queima a 1270 °C, durante 4,5 h. Um fator determinante neste bom resultado foi a adição de 2 % em peso de PbO em excesso, antes do processo de calcinação e, 3 % em peso também de PbO, antes do processo de sinterização.

Na cerâmica de PN foi observada uma forte dispersão dielétrica em baixas frequências, a qual foi associada à condutividade do material, que se manifesta não somente em temperaturas superiores a T_m , mas também em temperaturas inferiores à de transição. Os portadores de carga relacionados com tal processo condutivo são as vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas, tanto para temperaturas inferiores quanto superiores à T_m . As cerâmicas de PN apresentam uma transição de fase ferro-paraelétrica do tipo normal, que é afetada pela porosidade do material, aparentando uma transição do tipo difusa.

A dopagem com Ti^{4+} favoreceu a densificação das cerâmicas de PN, resultando em valores de densidade aparente de 98 % da densidade ideal, o que é um excelente resultado devido à dificuldade para obter materiais de PN com alta densidade. Também se confirmou que a adição desse cátion desloca a temperatura de Curie para temperaturas superiores, característica altamente desejável para aplicações em altas temperaturas. A dopagem com Ti^{4+} não interfere consideravelmente no processo condutivo da cerâmica de PN, mas diminuiu a permissividade elétrica à temperatura ambiente, o que é uma característica desejável na fabricação de dispositivos para operar em altas frequências. Dispositivos fabricados com as cerâmicas de PN seriam estáveis termicamente até temperaturas em torno de 500 °C. Além disso, baixos valores do fator de qualidade mecânico foram verificados para todas as cerâmicas estudadas, propriedade que pode ser aproveitada para transdutores eletromecânicos de banda larga, principalmente na recepção de sinais acústicos. As cerâmicas de PN, tanto puro quanto dopado, têm grande potencialidade para a fabricação de transdutores para operar no modo espessura, devido a sua anisotropia piezoelétrica (k_{33}/k_{31}), que é muito elevada quando comparada à de piezo-cerâmicas convencionais com estrutura perovskita.

Cerâmicas ferroelétricas texturadas de PBN com densidades maiores do que 95 % da densidade ideal foram fabricadas por forjamento a quente. Verificou-se que tais cerâmicas apresentam grãos com hábito de crescimento cristalográfico, que consiste no posicionamento dos planos (001) ao longo do grão, tanto na fase

com simetria tetragonal 4mm, quanto naquela com simetria ortorrômbica m2m. A anisotropia de propriedades, quando medidas nas diferentes direções das cerâmicas texturadas, faz delas excelentes candidatas para aplicações onde um mesmo volume de material, cortado em diferentes direções possa ser utilizado para diferentes finalidades. Verificou-se que existe uma ampla faixa de composições ao redor do CFM, que inclui a razão Pb^{2+}/Ba^{2+} de 56/44 até 70/30, que possui a mistura das fases com simetrias tetragonal 4mm e ortorrômbica m2m. Toda a região de composições estudadas, durante o aquecimento, apresenta primeiramente uma transição da fase com simetria m2m para a de simetria 4mm (ou seja, apenas da fração de fase com simetria ortorrômbica), e, a seguir, uma outra transição de fase, do tipo 4mm-4/mmm, em que o material como um todo, passa ao estado paraelétrico.

A adição de lantânio no PBN tetragonal (caso para a razão $Pb^{2+}/Ba^{2+}=56/44$) favorece a formação da fase TB com simetria ortorrômbica (m2m). Para composições com quantidades de La_2O_3 maiores que 1 % em peso, observou-se a contínua diminuição da temperatura de Curie e o aumento da difusividade da transição. Assim, cerâmicas dopadas com La_2O_3 apresentaram altos valores de permissividade elétrica à temperatura ambiente, os quais são estáveis em uma ampla faixa de temperaturas, características desejáveis em diversas aplicações, como por exemplo, na fabricação de capacitores.

Em todos os materiais estudados neste trabalho, foram identificados dois processos de dispersão dielétrica em baixas temperaturas, os quais já tinham sido observados em cerâmicas de SBN, e associados a uma transição de fase e à formação de superestruturas incomensuráveis. Aparentemente, esses processos são intrínsecos de todos os materiais que possuem estrutura TB e fórmula estrutural $(A1)_x(A2)_{5-x}Nb_{10}O_{30}$. A desordem estrutural causada pela ocupação aleatória dos sítios "A" da cela unitária da estrutura TB favorece o aumento da faixa de temperaturas onde existem as superestruturas incomensuráveis em cerâmicas do tipo TB. Por outro lado, à existência de tais superestruturas, durante a transição de fases ferro-paraelétrica, está relacionada com o tipo de transição que o material experimenta. Materiais, cujas temperaturas de transição ferro-paraelétrica se encontram na região onde não há superestruturas incomensuráveis, apresentam uma transição de fase ferro-paraelétrica de tipo normal, já aqueles que passam ao estado paraelétrico com a presença de

superestruturas incomensuráveis apresentam uma transição de fase com as características típicas de ferroelétricos relaxores. Aparentemente, a presença de tais superestruturas quebra parcialmente a interação de longo alcance entre as regiões polares do material, proporcionando uma transição de fase ferro-paraelétrica do tipo difusa (incompleta), com características relaxoras.

V.2 Propostas de trabalhos futuros

Como complemento deste trabalho, propõe-se a obtenção de cerâmicas de PN puro e dopado com Ti^{4+} através da técnica de forjamento a quente. Esse método de processamento poderia auxiliar mais ainda a densificação desse material e, ao mesmo tempo, favorecer a textura cristalográfica das cerâmicas, já que aparentemente os seus grãos apresentam hábito de crescimento similarmente às cerâmicas de SBN e PBN. Em cerâmicas texturadas de PN se esperariam altos valores de permissividade elétrica na direção [110] (direção de polarização) e um aumento considerável da anisotropia piezoelétrica (k_{33}/k_{31}), dependendo da direção escolhida. Esses fatores poderiam validar ainda mais a potencialidade das cerâmicas de PN para diversas aplicações eletromecânicas.

A sinterização de cerâmicas de PN em atmosfera controlada, principalmente em atmosfera de oxigênio seria muito interessante para complementar os resultados obtidos neste trabalho. Verificou-se que o processo condutivo observado nas cerâmicas de PN (puro e dopado) se deve ao movimento de vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas. Portanto, o controle da atmosfera de oxigênio durante o processo de sinterização poderia diminuir consideravelmente a quantidade de portadores de carga e, conseqüentemente, a condutividade elétrica nas cerâmicas de PN, aumentando assim a aplicabilidade em dispositivos para operar em altas temperaturas.

Para as cerâmicas de PBN propõe-se a utilização da técnica de difração de raios X e de nêutrons em função da temperatura. Essa análise poderia trazer novas evidências da ocorrência das transições de fase propostas.

Propõe-se também a caracterização dielétrica e piezoelétrica de todos os materiais aqui estudados com a presença de campo elétrico bias, para a investigação de propriedades induzidas e dos efeitos não-lineares em tais materiais.

VI. PATENTES E ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO

- 1- Depósito de patente No 0000220604634363 “Método e aparato de auto-sintonia para sistemas ultra-sônicos”, Inventores: Antonio Henrique Alves Pereira e **Michel Venet Zambrano**, (2006).
- 2- **M. Venet**, J. de los S. Guerra, I. A. Santos, J. A. Eiras and D. Garcia; “Diffuse phase transition and relaxor behavior of textured $\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics”. J. Phys: Cond. Matter. 17, 026207 (2007).
- 3- Y. Leyet, F. Guerrero, **M. Venet**, J de Los S. Guerra, D. Garcia and J. A. Eiras; “Investigation of the dielectric response in PbNb_2O_6 ferroelectric ceramics”. J. Appl. Phys. 101, 064105 (2007).
- 4- R. L. González, Y. Leyet, F. Guerrero, J de Los S. Guerra, **M. Venet** and J. A. Eiras; “Relaxation dynamic of the conductive processes for the PbNb_2O_6 ferroelectric ceramics in the frequency and time domain”. J. Phys: Cond. Matter. 19, 136218 (2007).
- 5- F. Guerrero, Y. Leyet, **M. Venet**, J de Los S. Guerra, D. Garcia and J. A. Eiras; “Dielectric behavior of the PbNb_2O_6 ferroelectric ceramic in the frequency range of 20 Hz – 2 GHz”. Em fase de impressão em J. Eur. Ceram. Soc. (2007).
- 6- **M. Venet**, A. Vendramini, D. Garcia and J. A. Eiras; “Tailoring of the Lead Metaniobate Ceramic Processing”. J. Am. Ceram. Soc., 89 (8), 2399 (2006).
- 7- **M. Venet**, I. A. Santos, J. A. Eiras and D. Garcia; “Potentiality of SBN textured ceramics for pyroelectric applications”. Solid State Ionics, 177, 589 (2006).
- 8- **M. Venet**, F. L. Zabotto, J. A. Eiras, M. Rincon, P. S. Pizani and D. Garcia; “Characterization of La-Doped PBN Ferroelectric Ceramics”. Ferroelectrics, 337, 213 (2006).
- 9- I. A. Santos, L. F. Cótica, S. N. De Medeiros, A. Paesano, A. A. Coelho, S. Gama, **M. Venet**, D. Garcia and J. A. Eiras; “Structural, Microstructural and Magnetic Properties of the High-Energy Ball Milled BiFeO_3 and $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ Ferromagnetic Compounds”. Ferroelectrics, 338, 233 (2006).

- 10- L. F. Cótica, S. Medeiros, I. A. Santos, A. Paesano, E. J. Kinast, J. Da Cunha, **M. Venet**, D. Garcia, J. A. Eiras; "Structural, Magnetic, and Dielectric Investigations of the FeAlO₃ Multiferroic Ceramics". *Ferroelectrics*, 338, 241 (2006).
- 11- F. L. Zabotto, **M. Venet**, J. A. Eiras, and D. Garcia; "Dependence of the grain morphology on texturing of PBN ferroelectrics ceramics". *Cerâmica*, 52, 76 (2006).
- 12- **M. Venet**, A. Vendramini, F. L. Zabotto, F. Guerrero, D. Garcia and J. A. Eiras; "Piezoelectric properties of undoped and titanium or barium-doped lead metaniobate ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2443 (2005).
- 13- **M. Venet**, A. Vendramini, I. A. Santos, J. A. Eiras and D. Garcia; "Texturing and properties in hot forged SBN63/37 ceramics". *Mat. Sci. Eng B*, 117, 254 (2005).
- 14- **M. Venet**, A. Vendramini, I. A. Santos, J. A. Eiras e D. Garcia; "Características estruturais, microestruturais, dielétricas e piroelétricas de cerâmicas de Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ forjadas a quente". *Materials Research*, 6 (4), 507 (2003).
- 15- **M. Venet**, D. Garcia, J. A. Eiras, J.-C. M'Peko and H. Amorin; "Ferroelectric properties of lanthanum and titanium modified SBN ceramic system". *Phys. Stat. Sol. B*, 238 (1), 198 (2003).

VII. REFERÊNCIAS

- [1] M. E. Lines e A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Claredon Press, London, 1977.
- [2] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application*, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [3] K. Uchino, "Ferroelectrics Devices", Marcel Dekker, New York, 2000.

-
- [4] G. Goodman, *J. Am. Ceram. Soc.* **36** [11], 368 (1953).
- [5] T. R. Shrout, R. Eitel, C. A. Randall, *Piezoelectric materials in devices*, EPFL Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, 2002.
- [6] R. C. Turner, P. A. Fuierer, R. E. Newnham, T. R. Shrout, *Appl. Acoust.* **41**, 299 (1994).
- [7] J. F. Sarver, F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* **43** [6], 336 (1960).
- [8] F. Krispel, G. Schleinzer, P. W. Krempf, W. Wallnofer, *Ferroelectrics*, **202**, 307 (1997).
- [9] S. Zhang, N. Kim, T. R. Shrout, M. Kimura, A. Ando, *Solid State Commun.* **140**, 154 (2006).
- [10] E. C. Subbarao, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 166 (1962).
- [11] A. Fouskova, L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **41**, 2834 (1970).
- [12] R. S. Roth, *Acta Cryst.* **10** [6], 437 (1957).
- [13] M. H. Francombe, *Acta Cryst.* **9**, 683 (1956).
- [14] E. C. Subbarao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** [9], 439 (1960).
- [15] T. Kimura, Y. Kuroda, H. S. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [3], 609 (1996).
- [16] H. S. Lee, T. Kimura, *Ferroelectrics*, **196**, 137 (1997).
- [17] H. S. Lee, T. Kimura, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** [12], 3228 (1998).
- [18] E. C. Subbarao, J. Hrizo, *J. Am. Ceram. Soc.* **45** [11], 528 (1962).
- [19] E. C. Subbarao, G. Shirane, *J. Chem. Phys.* **32** [6], 1846 (1960).
- [20] M. H. Francombe, *Acta Cryst.* **13**, 131 (1960).
- [21] T. R. Shrout, L. E. Cross, *Ferroelectric Lett.* **44**, 325 (1983).
- [22] T. R. Shrout, H. Chen, L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **74**, 317 (1987).
- [23] R. Lane, D. L. Mack, K. R. Brown, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **71**, 11 (1972).
- [24] R. R. Neurgaonkar, J. R. Oliver, J. G. Nelson, L. E. Cross, *Mat. Res. Bull.* **26**, 771 (1991).

-
- [25] Y. Xu, Z. Li, W. Li, H. Wang, H. Chen, Phys. Rev. B. **40**, 11902 (1989).
- [26] L. Bursill, P. Lin, Phil. Mag. B. **54**, 157 (1986).
- [27] L. A. Bursill, P. J. Lin, Acta Cryst. **B43**, 49 (1987).
- [28] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, J. Chem. Phys, **48** [11], 5048 (1968).
- [29] A. Devonshire, Phil. Mag. **40**, 1040 (1949).
- [30] A. Devonshire, Phil. Mag. **42**, 1065 (1951).
- [31] G. Skanavi, E. Matveeva, Sov. Phys. JEPT. **3**, 905 (1957).
- [32] G. Smolenski, A. Agranovska, Sov. Phys. Solid State, **1**, 1429 (1960).
- [33] I. A. Santos, J. A. Eiras. J. Phys.: Condens. Matter. **13**, 11733 (2001).
- [34] L. E. Cross, Ferroelectrics, **1**, 1 (1987).
- [35] G. A. Smolenski, J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 26 (1970).
- [36] A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic, R. Pirc, Phys. Rev. B **57**, 11204 (1998).
- [37] W. Westphal, W. Kleemann, M. D. Glinchuk, Phys. Rev. Lett. **68**, 847 (1992).
- [38] R. Pirc, R. Blinc, Phys. Rev. B **60**, 13470 (1999).
- [39] R. Sommer, N. K. Yushin, J. J. van der Klink, Phys, Rev. B **48**, 13230 (1993).
- [40] V. V. Kirilov, V. A. Isupov, Ferroelectrics, **5**, 3 (1973).
- [41] H. T. Martirena, J. C. Burfoot, Ferroelectrics. **7**, 151 (1974).
- [42] A. A. Bokov, Z. G. Ye, Solid. State Commun. **116**, 105 (2000).
- [43] Z. Y. Cheng, L. Y. Zhang, X. Yao, J. Appl. Phys. **79**, 8615 (1996).
- [44] Z. Y. Chen, R. S. Katiyar X. Yao, A. Guo, Phys. Rev. B. **55**, 8165 (1997).
- [45] I. A. Santos, "Comportamento Relaxor e Transição de Fase Difusa em Ferroelétricos com Estrutura Tungstênio Bronze". Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil. 2001.
- [46] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, 1996.

-
- [47] A. K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectric Press, Londres, 1983.
- [48] K. L. Ngai, A. K. Jonscher, C. T. White, *Nature* **277**, 185 (1991).
- [49] A. K. Jonscher, *Nature*, **267**, 673 (1977).
- [50] A. Bonde, W. Dieterich, *Phys. Rev. B.* **31**, 6012 (1985).
- [51] R. Hilfer, *Phys. Rev. B.* **44**, 628 (1991).
- [52] P. Debye, *Z. Phys.* **13**, 97 (1912).
- [53] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [54] G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- [55] G. Williams, D. C. Watts, S. B. Dev, A. M. North, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1323 (1971).
- [56] K. L. Ngai, *Phys. Rev. B.* **48**, 13481 (1993).
- [57] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* **22**, 111 (1993).
- [58] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
- [59] D. W. Davidson, R. H. Cole *J. Chem. Phys.* **19**, 1484 (1951).
- [60] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer*, **8**, 161 (1967).
- [61] C. T. Moynihan, C. P. Boesch, Y. L. Laberge, *Phys. Chem. Glasses* **14**, 122, (1973).
- [62] K. Nagata, Y. Yamamoto, H. Igarashi, K. Okazaki, *Ferroelectric*, **38**, 853 (1981).
- [63] C. Leon, "Relajación de la conductividad eléctrica en conductores iónicos cristalinos", Tese de Doutorado, Universidad Complutense de Madrid, Madrid 1997.
- [64] M. H. Francombe, B. Lewis, *Acta Cryst.* **11**, 696 (1958).
- [65] K. E. Nelson, R. L. Cook, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 138 (1959).

-
- [66] M. Venet, A. Vendramini, D. Garcia, J. A. Eiras, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** [8], 2399 (2006).
- [67] C. A. Randall, R. Guo, A. S. Bhalla, L. E. Cross, *J. Mat. Res.* **6**, 1720 (1991).
- [68] R. Guo, *Ferroelectric Properties of Lead Barium Niobate Compositions Near The Morphotropic Phase Boundary*, Tese de Doutorado, The Pennsylvania State University, Pennsylvania, 1990.
- [69] E. C. Subbarao, G. Shirane, F. Jona, *Acta Cryst.* **13**, 226 (1960).
- [70] K. Nagata, Y. Kawatani, K. Okazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** [9], 1353 (1983).
- [71] K. Nagata, K. Okazaki, *Ferroelectrics*, **38**, 853 (1981).
- [72] M. Venet, A. Vendramini, I. A. Santos, J. A. Eiras, D. Garcia, *Mat. Sci. Eng B*, **117**, 254 (2005).
- [73] T. Hiroshima, K. Tanaka, T. Kimura, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 3235 (1996).
- [74] M. Venet, D. Garcia, J. A. Eiras, J.-C. M'Peko and H. Amorin, *Phys. Stat. Sol. B*, **238**, 198 (2003).
- [75] H. Fan, L. Zhang, X. Yao, *J. Mat. Sci.* **33**, 895 (1998).
- [76] M. Venet, J. de los S. Guerra, I. A. Santos, J. A. Eiras, D. Garcia, *J. Phys: Cond. Matter.* **17**, 026207 (2007).
- [77] J. M. Póvoa, R. Guo, A. S. Bhalla, *Ferroelectrics*, **158**, 283 (1994).
- [78] A. S. Bhalla, R. Guo, L. E. Cross, G. Burns, F. H. Dacol, R. R. Neurgaonkar, *Phys. Rev. B.* **36**, 2030 (1987).
- [79] W. H. Huang, D. Viehland, R. R. Neurgaonkar, *J. Appl. Phys.* **76** [1], 490 (1994).
- [80] J. Schneck, J. C. Toledano, R. Whatmore, F. W. Ainger, *Ferroelectrics*, **36**, 327 (1981).
- [81] P. J. Lin, L. A. Burshill, *Acta Cryst.* **B43**, 504 (1987).
- [82] IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Measurements of Piezoelectric Ceramics, Proceedings of the IRE, 1961.

-
- [83] F. L. Zabetto, M. Venet, J. A. Eiras, D. Garcia, *Cerâmica*, **52**, 76 (2006).
- [84] B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, 1967.
- [85] R. Bömer, M. Maglione, P. Lunkenheimer, A. Loidl, *J. Appl. Phys.* **65**, 901 (1989).
- [86] J. de Los S. Guerra, L. A. Bassora, J. A. Eiras, *Eur. Phys. J Appl. Phys.* **36**, 65 (2006).
- [87] W. B. White, F. Dachille, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **44** [4], 170 (1961).
- [88] A. Udomporn, S. Ananta, *Mat. Lett.* **58**, 1154 (2004).
- [89] S. Prasad, P. Zhao, J. Huang, J. J. Fitzgerald, J. S. Shore, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **19**, 45 (2001).
- [90] S. B. Deshpande, H. S. Potdar, P. D. Godbole, S. K. Date, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2581 (1992).
- [91] T. Ota, J. Takahashi, I. Yamai, *Electronic Ceramic Materials*, Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1992.
- [92] I. S. Zheludev, *Physics of crystalline dielectrics*, Vol-2, Plenum Pres, New York, p.511, 1971.
- [93] K. Okazaki, K. Nagata, *J. Am. Ceram. Soc.* **56** [2], 82 (1973).
- [94] Y. Sato, H. Kanai, Y. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 1380 (1994).
- [95] G. Art, D. Hennings, G. With, *J. Appl. Phys.* **58**, 1619 (1985).
- [96] G. Art, P. Sasko, *J. Appl. Phys.* **51**, 4956 (1980).
- [97] W. Wersing, K. Lubitz, J. Mohaupt, *Ferroelectrics*, **68**, 77 (1986).
- [98] Z. Lu, J. P. Bonnet, J. Ravez, P. Hagenmuller, *Sol. State Ionics* **57**, 235 (1992).
- [99] M. El Marssi, R. Farhi, J. L. Dellis, M. D. Glinchuk, L. Seguin, D. Viehland, *J. Appl. Phys.* **83**, 5371 (1998).

-
- [100] S. Kazaoui, J. Ravez, C. Elissalde, M. Maglione, *Ferroelectrics* **135**, 85 (1992).
- [101] C. Leon, J. M. Martin, J. Santamaria, J. Skarp, G. G. Diaz, F. S. Quesada, *J. Appl. Phys.* **79**, 7830 (1996).
- [102] C. Leon, M. L. Lucia, J. Santamaría F. S. Quesada, *Phys. Rev. B.* **57**, 41 (1998).
- [103] J. S. Kin, T. K. Song, *J. Phys. Soc. Japan*, **70**, 3419 (2001).
- [104] G. Williams, D. K. Thomas, *Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials*, Novocontrol, Germany, 1998.
- [105] D. Ming, J. M. Reau, J. Ravez, J. Gitae, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **116**, 185 (1995).
- [106] Y. Park, *Solid. State Commun.* **113**, 379 (2000).
- [107] B. A. Boukamp, M. T. N. Pham, D. H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester, *Solid State Ionics*, **170**, 239 (2004).
- [108] M. V. Raymond, D. M. Smyth, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1507 (1996).
- [109] H. R. Rukmini, R. N. P. Choudhray, D. L. Prabhakara, *Mat. Lett.* **44**, 96 (2000).
- [110] J.-C. M'Peko, A. G. Peixoto, E. Jimenez, L. M. G. Sager, *J. Electroceram.* **15**, 167 (2005).
- [111] J. Soejima, K. Sato, K. Nagata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** [5B], 3083 (2000).
- [112] K. S. Rao, *Ferroelectrics*, **268**, 175 (2002).
- [113] F. Lanciotti, P. S. Pizani, I. A. Santos, C. V. do Carmo, D. Garcia, J. A. Eiras, *J. Phys. Chem. Solid.* **62**, 1247 (2001).