

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

Angélica Maria Mazuera Zapata

***PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES DO SISTEMA
FERROELÉTRICO (Li,K,Na)(Nb,Ta)O₃ DOPADO COM CuO***

SÃO CARLOS, SP

Março /2015

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

Angélica Maria Mazuera Zapata

***PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES DO SISTEMA
FERROELÉTRICO (Li,K,Na)(Nb,Ta)O₃ DOPADO COM CuO***

Dissertação 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 Mestre em Física.

Orientador

Prof. Dr. Michel Venet Zambrano

SÃO CARLOS, SP

Março /2015

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

M476pp Mazuera Zapata, Angélica Maria.
Processamento e propriedades do sistema ferroelétrico
(Li,K,Na)(Nb,Ta)O₃ dopado com CuO / Angélica Maria
Mazuera Zapata. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
75 f.

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

1. Física da matéria condensada. 2. Cerâmicas
piezoelétricas. 3. Propriedades elétricas. 4. Propriedades
mecânicas. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Angelica Maria Mazuera Zapata, realizada em 09/03/2015:

Prof. Dr. Michel Venet Zambrano
UFSCar

Prof. Dr. Jean Claude MPeko
USP

Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Junior
UFSCar

*A Deus por permiti-lo,
a minha mãe por acreditar,
a meu esposo e meu filho por ajudá-lo a construir e
a você Sarahí por deixar-me sonhar de novo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a Deus pela vida, pela fortaleza e os conhecimentos recebidos para concluir esta meta, pela oportunidade de viajar a Brasil para fazer meus estudos e por todas as pessoas que colocaste em meu caminho que contribuíram direta e indiretamente na elaboração deste trabalho.

A minha família em Colômbia, minha mãe Elizabeth que com seus sábios conselhos e amor sempre tinha a palavra correta no momento certo, meu irmão David e minha avó Ana Lucia por seu apoio incondicional.

A minha família que vai comigo à procura dos sonhos, a meu esposo, colega e amigo David Barbosa por acreditar em mim, pelo apoio incondicional e por cada dia vivido nesta conquista que mudou nossas vidas, obrigada por tudo! E também a meu filho Juanito que com sua inocência adotou cada momento difícil e fez de tudo um bom momento.

Ao Prof. Dr. Michel Venet Zambrano, por receber-me no grupo e como sua aluna de mestrado. Pela ajuda na hora das medidas e interpretação dos resultados, pela correção deste trabalho, a orientação, e confiança ainda sem me conhecer. Pela paciência e por permitir-me fazer parte da construção do laboratório MAFA.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio Da Silva pela ajuda sempre oferecida nas discussões e correções, pelos equipamentos e medidas feitas em conjunto no laboratório, e pela confiança oferecida.

À Prof. Dra. Odila Florêncio por me receber no grupo LMFEM, pelas suas discussões e seu bom humor.

Aos colegas do Grupo de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica e Grupo de Materiais Funcionais Avançados, o Dr. Paulo Wilmar, o Dr. Javier, o estudante de doutorado Washington, a meu esposo e estudante de mestrado David e aos estudantes de doutorado Julio Cesar Camilo e Ricky, pela ajuda oferecida, conversas, correções, momentos de descontração e discussões dos resultados.

À visita ao laboratório, discussões e correções feitas dos pesquisadores Dr. Miguel Algueró e Dr. Harvey Amorín do Instituto de Ciências de Materiais de Madrid (ICMM-CSIC).

Aos técnicos do DF-UFSCar pela ajuda oferecida.

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

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

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro a esta pesquisa, por meio do Auxílio Regular à Pesquisa Processo No. 2013/00134-7.

RESUMO

Nos últimos anos, o foco principal de muitos cientistas tem sido a procura de novos materiais piezoelétricos livres de chumbo. A causa principal é a substituição dos materiais baseados em titanato zirconato de chumbo (PZT), os quais são amplamente utilizados em aplicações piezoelétricas, devido à alta toxicidade do elemento chumbo. Cerâmicas baseadas em niobato de sódio e potássio têm mostrado altos coeficientes piezoelétricos e um contorno de fases morfotrópico próximo da composição $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ (KNN), similar ao encontrado no titanato zirconato de chumbo. Porém, a preparação de cerâmicas baseadas em KNN com alta densidade é extremamente difícil. Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais, mecânicas e elétricas de cerâmicas ferroelétricas livres de chumbo com composições $\text{Li}_{0,03}(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,97}\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_3 + x \%P \text{CuO}$ ($x = 0; 2 \text{ e } 3,5$). Todas as cerâmicas sinterizadas a 1050°C durante 2 horas apresentaram altas densidades, sendo aproximadamente 95% da densidade teórica. O refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X mostrou que todas as composições apresentam uma mistura de ambas as fases, ortorrômbica Bmm2 e tetragonal P4mm. Porém, composições com altos teores de CuO apresentam a fase tetragonal como sendo majoritária. As medidas dielétricas e as de análise mecânico dinâmico (DMA) mostraram duas transições de fase polimórficas com o aumento da temperatura. Ambas transições de fase têm caráter difuso e estão relacionadas com a transformação da fração de fase ortorrômbica em tetragonal e com a transformação da fase tetragonal ferroelétrica para cúbica paraelétrica. Foi discutida a origem da diferença observada, nas temperaturas em que ambas as técnicas, dielétrica e mecânica, enxergam a transição de fase difusa. A cerâmica com 2%P de CuO mostrou-se mais mole eletricamente e apresentou um valor maior de coeficiente piezoelétrico d_{31} do que as outras composições estudadas.

Também, neste trabalho foi estudada a possibilidade de usar altos teores de CuO para promover a formação de fase líquida e conseguir a formação e extração de sementes monocristalinas que possam ser utilizadas na textura de cerâmicas baseadas em KNN. A cerâmica de $\text{Li}_{0,03}(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,97}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_3 + x \% P \text{CuO}$ com $x=16$, sinterizada a 1090°C durante 2 horas, mostrou-se a candidata perfeita para a extração de grãos que possam ser utilizados como sementes. Por outro lado, a cerâmica com $x=13$, sinterizada a 1110°C durante 2 horas, apresentou fusão parcial de material, o que promoveu o crescimento dos grãos altamente orientados de forma que esse material já pode ser considerado como sendo praticamente um monocristal e com um procedimento de corte adequado, podem ser obtidas as sementes monocristalinas desejadas. Esse procedimento de obtenção de sementes monocristalinas, proposto neste trabalho, é totalmente simples e inovador.

Palavras chaves: Cerâmicas piezoelétricas, ferroeletricidade, materiais livres de chumbo, propriedades elétricas, propriedades mecânicas, KNN.

ABSTRACT

The search for new lead-free piezoelectric materials has been a major goal of many scientists in recent years. The main cause is the replacement of widely used lead zirconate titanate (PZT) based ceramics due to the highly toxic characteristics of the lead element. Potassium sodium niobate based ceramics have shown high piezoelectric coefficients and a morphotropic phase boundary close to the composition $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN), similar to that found in lead zirconate titanate. However, the preparation of highly dense KNN based ceramics is extremely difficult. In this work, the structural, mechanical and electrical properties of lead free ferroelectric ceramics with compositions $\text{Li}_{0.03}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_3 + x\text{wt}\% \text{CuO}$ ($x = 0; 2$ and 3.5) were studied. All the compositions, sintered at 1050°C for 2 hours had high density, approximately 95% of the theoretical value. Rietveld refinement of the X ray diffraction patterns showed a mixture of both orthorhombic Bmm2 and tetragonal P4mm phases, for all compositions. Nevertheless, compositions with high CuO contents have mainly the tetragonal phase. Dielectric and dynamic mechanical analysis (DMA) measurements showed two polymorphic phase transitions with increasing temperature. Both phase transitions have diffuse character and they can be related with the transformation of the orthorhombic phase fraction in the tetragonal one, and with the transformation of the tetragonal ferroelectric phase to a cubic paraelectric one. The origin of the difference observed between the temperatures where both techniques, dielectric and mechanical, see the diffuse phase transition is discussed. The ceramic with 2wt% of CuO is electrically softer than the other compositions and it has the highest value of the piezoelectric coefficient d_{31} .

Also, in this work we studied the possibility of using high contents of CuO to promote the formation of liquid phase for obtaining and extracting single crystal seeds, which can be used for the texture of KNN-based ceramics. The ceramic $\text{Li}_{0.03}(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3 + x \text{ wt}\% \text{CuO}$ with $x=16$, sintered at 1090°C for 2 hours, is a perfect candidate for extracting grains which may be used as seeds. Furthermore, ceramics with $x=13$, sintered at 1110°C for 2 hours, showed a partial melting of the material, which caused the growth of highly oriented grains. This material can be practically considered as a single crystal and, with a proper cut procedure, the desired single crystal seeds can be obtained. This method to obtain single crystal seeds, as proposed in this work, is very simple and novelty.

Keywords: Piezoelectric ceramics, ferroelectricity, lead free materials, electric properties, mechanical properties, KNN.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Mudanças estruturais da cela unitária do BaTiO₃ em diferentes temperaturas. O vetor P representa o eixo de polarização. (Adaptado de ³)..... 20
- Figura 1.2: Ilustração dos domínios de 180°, num material ferroelétrico, para minimizar a energia livre do material (Adaptado de³)..... 21
- Figura 1.3: Curva de histereses de um material ferroelétrico. Nos quadros é ilustrado esquematicamente o efeito do campo elétrico nos domínios do material (Adaptado de ³). 22
- Figura 1.4: Estrutura do tipo perovskita, em diferentes simetrias a) cúbica (C), b) tetragonal (T) e c) ortorrômbica (O). A flecha indica a direção de polarização (Adaptado de²⁴)..... 23
- Figura 1.5: Esquema das transições de fase observadas em materiais ferroelétricos, mediante a dependência com a temperatura da polarização e da parte real da permissividade elétrica (Adaptado de ²⁵)..... 24
- Figura 1.6: Representação esquemática do efeito piezoelétrico (à esquerda) e efeito piezoelétrico inverso (à direita). 24
- Figura 1.7: Esquema de uma cerâmica ferroelétrica a) não polarizada, b) no processo de polarização e c) polarizada. 25
- Figura 1.8: Diagrama de fase da solução sólida de KNbO₃-NaNbO₃ onde F, A e P indicam ferroelétrica, antiferroelétrica e paraelétrica respectivamente; O, M e C indicam simetria ortorrômbica, monoclinica e cúbica; S e L indicam sólido e líquido. Os subscritos 1, 2 ou 3 indicam diferentes fases para uma mesma simetria (Adaptado de ^{1; 14; 30}). 26
- Figura 1.9: Dependência com a temperatura da parte real da permissividade elétrica (ϵ), e das perdas dielétricas ($\tan \delta$), para a cerâmica com composição K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ (Adaptado de ¹⁴). 27
- Figura 1.10: a) Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica relativa para diferentes concentrações de Ta, na cerâmica K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{1-x}Ta_xO₃ (Adaptado de ¹²)..... 29
- Figura 1.11: a) Dependência com a temperatura da deformação induzida pelo campo elétrico longitudinal para a cerâmica texturada LF4T e sem textura LF4, e o PZT4. Na inserção, as

medidas de deformação induzida pelo campo elétrico para as mesmas composições à temperatura de 25°C. S_{max} e E_{max} denotam a deformação e campo elétrico máximo, respectivamente (Adaptado de ⁸).....	30
Figura 1.12: Perfis de DRX para a) a cerâmica de PMN-35PT sem excesso de PbO, sinterizada na temperatura de 1250°C por 1h, em atmosfera de PbTiO ₃ , e b) monocristais de forma cúbica de PMN-35PT extraídos da cerâmica sinterizada com excesso de PbO. (Adaptado de ²⁰).....	32
Figura 2.1: Fluxograma do procedimento de preparação e caracterização das cerâmicas de LKNNT + x %P de CuO, estudadas neste trabalho.....	33
Figura 2.2: Esquema da fase inicial do processo de sinterização, onde ocorre difusão iônica para a formação de pescoços e engrossamento destes (Adaptado de ⁵).....	35
Figura 2.3: Esquema que representa a lei de Bragg para uma radiação de raios X incidindo sobre os planos A e B de certo material.	36
Figura 2.4: a) digrama do comportamento de um sólido real sob uma tensão oscilante T com deformação S , defasada um ângulo ϕ . b) Diagrama fasorial entre a tensão aplicada T , a deformação S , e o módulo elástico de flexibilidade s (Adaptado de ⁴²).	38
Figura 2.5: Esquema do modo de flexão de três pontos.....	39
Figura 2.6: a) Célula para realizar as medidas de impedância elétrica. b) Circuito equivalente básico que representa o item a) quando a amostra for um material dielétrico, (Adaptado de ⁴⁴).	40
Figura 2.7: Esquema da medida de impedância para caracterização piezoelétrica, para a) um processo de ressonância radial e de espessura, numa amostra polarizada com formato de disco. b) Medida do módulo da admitância $ Y $ e a fase θ , em função da frequência, onde F_R e F_A , são as frequências de ressonância e anti-ressonância, respectivamente, e c) B em função de G para um ressonador piezoelétrico. (Adaptado de ^{23; 45}).....	41
Figura 2.8: Esquema do circuito Sawyer-Tower usado para a caracterização ferroelétrica (Adaptado de ²³).....	43

Figura 3.1: Densidade em função da temperatura de sinterização das cerâmicas A0, A2 e A3,5.	45
Figura 3.2: Micrografias da superfície (como sinterizada) das amostras A0 a), b) c); A2 d), e), f) e A3,5 g) h) i) sinterizadas a 1050°C. As micrografias mostradas nos itens b), e) e h) foram tomadas no modo BEI; todas as outras, no modo SEI.	47
Figura 3.3: Perfis de difração de raios-X das cerâmicas A0, A2 e A3,5 sinterizadas a 1050°C.	48
Figura 3.4: Fator de tetragonalidade (c/a) em função da porcentagem de CuO para ambas as fases, ortorrômbica <i>Bmm2</i> e tetragonal <i>P4mm</i> , coexistentes nas cerâmicas sinterizadas em 1050°C.	50
Figura 3.5: Resultados das medidas realizadas na amostra A0 sinterizada a 1050°C. a) Módulo de armazenamento e atrito interno em função da temperatura e frequência. b) Constante dielétrica real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura e frequência.	52
Figura 3.6: Representação esquemática das fases presentes no material em diferentes temperaturas.....	53
Figura 3.7: Resultados das medidas realizadas na amostra A2 sinterizada a 1050°C. a) Módulo de armazenamento e atrito interno em função da temperatura e frequência. b) Constante dielétrica real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura e frequência.	55
Figura 3.8: Resultados das medidas realizadas na amostra A0 sinterizada a 1050°C. a) Módulo de armazenamento e atrito interno em função da temperatura e frequência. b) Constante dielétrica real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura e frequência.	57
Figura 3.9: Curvas de histerese ferroelétrica (polarização em função do campo elétrico) apresentadas pelas composições A0, A2 e A3,5 sinterizadas a 1050°C, estudadas neste trabalho.	58
Figura 3.10: Campo coercitivo e polarização remanescente em função da composição para as amostras A0, A2 e A3,5 sinterizadas a 1050°C, estudadas neste trabalho.	59

Figura 3.11: Coeficiente piezoelétrico d_{31} e fator de acoplamento eletromecânico k_{31} em função da composição para as amostras A0, A2 e A3,5 sinterizadas a 1050°C, estudadas neste trabalho.	61
Figura 3.12: Medidas da densidade feitas pelo método de Arquimedes para as composições A7, A10, A13 e A16, sinterizadas em diferentes temperaturas.....	62
Figura 3.13: Imagens realizadas por MEV (modo SEI) das cerâmicas A7, A10, A13 e A16, sinterizadas a 1050°C.....	63
Figura 3.14: Imagens realizadas por MEV (modo SEI) das cerâmicas A13 e A16, sinterizadas a 1090°C.	64
Figura 3.15: Imagens realizadas por MEV (modo SEI) das cerâmicas A10 e A13, sinterizadas a 1110°C.	65
Figura 3.16: Medidas de difração de raios-X para as amostras estudadas neste trabalho e sinterizadas nas temperaturas de 1090°C e 1110°C. Somente foram indexados os picos mais relevantes para a análise e discussão. A fase secundária, CuO, foi determinada por comparação com a ficha cristalográfica da ICSD #43179.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Propriedades piezoelétricas para LF4T E PZT4 (Adaptado de ⁸).	30
Tabela 2.1: Especificações das geometrias necessárias para fazer as medidas piezoelétricas mediante o método de ressonância ou Gain-Bandwidth. σ - razão de Poisson, s - compliance, k - coeficiente de acoplamento eletromecânico e d - coeficiente piezoelétrico. A flecha indica a direção de polarização (Adaptado de ⁴⁵).	42
Tabela 3.1: Resultados obtidos do refinamento dos padrões de DRX pelo método de Rietveld ^{39; 40} . O símbolo ρ_T significa densidade teórica calculada a partir da massa da fórmula nominal e dos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento (amostras sinterizadas a 1050°C).	49
Tabela 3.2: Resumo das grandezas físicas extraídas das curvas de histerese ferroelétrica das amostras A0, A2 e A3,5, sinterizadas a 1050°C, estudadas neste trabalho. P_m - Polarização máxima, P_r - Polarização remanescente e E_C - Campo coercitivo.....	60
Tabela 3.3: Resumo das propriedades piezoelétricas das amostras A0, A2 e A3,5 sinterizadas a 1050°C, estudadas neste trabalho.....	61

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	13
INTRODUÇÃO	16
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
1.1 MATERIAIS FERROELÉTRICOS	20
1.2 ESTRUTURA PEROVSKITA.....	22
1.3 TRANSIÇÕES DE FASE EM MATERIAIS FERROELÉTRICOS	23
1.4 MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS	24
1.5 O SISTEMA FERROELÉTRICO KNN	25
1.6 O SISTEMA KNN DOPADO COM LI E TA (LKNNT)	28
TABELA 1.1 PROPRIEDADES PIEZOELÉTRICAS PARA LF4T E PZT4 (ADAPTADO DE ⁸)	30
1.7 PROCESSO DE TEXTURA EM CERÂMICAS FERROELÉTRICAS	31
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	33
2.1.1 <i>Secagem e pesagem dos precursores</i>	33
2.1.2 <i>Mistura dos óxidos</i>	34
2.1.3 <i>Calcinação</i>	34
2.1.4 <i>Compactação</i>	34
2.1.5 <i>Sinterização</i>	34
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	35
2.2.1 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	35
2.2.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	37
2.2.3 <i>Espectroscopia mecânica e DMA</i>	37
2.2.4 <i>Medidas de impedância elétrica</i>	39
2.2.5 <i>Caracterização ferroelétrica</i>	43
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
3.1 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS	45
3.2 CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS E MECÂNICAS	51
3.3 CARACTERIZAÇÕES FERROELÉTRICAS E PIEZOELÉTRICAS	57

3.4 AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE OBTENÇÃO DE SEMENTES MONOCRISTALINAS BASEADAS EM KNN MEDIANTE A ADIÇÃO DE CuO EM EXCESSO.....	61
CONCLUSÕES.....	68
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS	71

INTRODUÇÃO

Os materiais piezoelétricos são muito utilizados em dispositivos eletrônicos, tais como, medidores de tensão mecânica, sonares, microfones, acelerômetros, válvulas de combustível, controles de frequência para equipamentos de comunicação, entre outros¹. A grande aplicabilidade destes materiais faz com que anualmente sejam produzidos em grandes quantidades, chegando a circular bilhões de dólares somente em torno deles^{2; 3; 4}.

Entre os materiais piezoelétricos encontram-se os materiais ferroelétricos, os quais em temperaturas inferiores a certa temperatura, denominada temperatura de Curie (T_c), apresentam polarização espontânea; em esses materiais, a orientação preferencial de seus dipolos elétricos pode ser orientada mediante a aplicação de um campo elétrico externo⁵. O piezoelétrico mais utilizado na atualidade é o titanato zirconato de chumbo, ou PZT, este é formado pela solução sólida de $PbTiO_3$, com comportamento ferroelétrico e $T_c \sim 495^\circ C$, apresentando uma estrutura cristalina tetragonal à temperatura ambiente, e pela solução sólida de $PbZrO_3$, que é antiferroelétrico com estrutura ortorrômbica e $T_c \sim 234^\circ C$. O PZT, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ apresenta estrutura do tipo perovskita e tem excelentes propriedades piezoelétricas para $0,45 \leq x \leq 0,48$, para estas composições apresenta um contorno de fase morfotrópico (CFM), onde coexistem a fase romboédrica e tetragonal, e onde as propriedades piezoelétricas são maximizadas^{3; 6}. Apesar das excelentes propriedades piezoelétricas, e da ampla utilização deste material, há uma grande desvantagem na utilização do mesmo, sua toxicidade, a qual advém do conteúdo de chumbo. O chumbo é um metal pesado e altamente tóxico, que altera diferentes funções fisiológicas do corpo humano, sendo ainda mais nocivo em crianças⁷. No processo de fabricação de cerâmicas que contêm chumbo, grandes quantidades de PbO em forma de vapor são emitidas à atmosfera⁸, o que é altamente nocivo para a espécie humana e para a vida em nosso planeta em geral.

Por causa do exposto anteriormente, em 2006 foram adotadas várias normas governamentais, como a diretiva do Parlamento Europeu, ROHS⁹ (pela sigla em inglês de Restriction of Hazardous Substances) a qual, restringe a utilização de substâncias perigosas como o chumbo, cádmio, mercúrio, cromo hexavalente, PBB (polibromobifenilas) e PBDE (polibromo difeniléteres) em aparelhos tecnológicos. Cita-se também a WEEE¹⁰ (pela sigla em inglês Waste Electrical and Electronics Equipment) e ELV¹¹ (pela sigla em inglês End of Live Vehicles), que são relativas a desperdícios e descarte de aparelhos eletroeletrônicos e automóveis. Todas as normas e diretivas mencionadas anteriormente tem o objetivo de atenuar o impacto ambiental do crescimento tecnológico na natureza, e limitar o uso de

substâncias tóxicas, como chumbo, com um máximo de concentração permitida de 0,1%. No caso dos materiais de PZT, que contêm em torno de 60% de chumbo, foi aberta uma exceção que permite o uso desses materiais enquanto não seja encontrado algum outro material que possa substituí-lo. Assim, no século XXI tem crescido de forma exponencial, o interesse no estudo de novos materiais, "verdes", pouco ou não poluentes, como são os piezocerâmicos livres de chumbo para a substituição do PZT.

Entre os candidatos mais promissores estão^{6; 8; 12}: o KNN (niobato de sódio e potássio), o BNT (titanato de sódio e bismuto), o BKT (titanato de potássio e bismuto), e o BT (titanato de bário). Estes materiais possuem estrutura do tipo perovskita como o PZT. As combinações ternárias e quaternárias destes compostos (com ou sem dopantes) podem apresentar propriedades equivalentes às do PZT, como por exemplo: altos valores de coeficientes piezoelétricos d_{ij} (o qual relaciona a variação da carga elétrica com a força aplicada no material), altos fatores de acoplamento eletromecânico k (o qual proporciona a eficiência do material na conversão de energia elétrica em mecânica), e altas temperaturas de Curie, T_c . Os candidatos à substituição do PZT devem ter baixa toxicidade e custos de fabricação viáveis¹.

O sistema KNN, ou $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$, se encontra na vanguarda dos materiais candidatos para substituição do PZT^{8; 13}, e por isso, está sendo amplamente estudado na atualidade. O KNN é obtido pela solução sólida do niobato de potássio, $KNbO_3$, com comportamento ferroelétrico e do niobato de sódio $NaNbO_3$ com comportamento antiferroelétrico, ambos com estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente¹³. Este material apresenta estrutura do tipo perovskita, e em concentrações com $0,48 < x < 0,52$ apresenta um CFM, como o PZT, que favorece a maximização das propriedades dielétricas e piezoelétricas, com valores de d_{33} entre 80 e 160 pC/N, $K_p \sim 0,35$ e $T_c = 405^\circ C$ ¹. Este sistema, também apresenta transições de fase polimórficas, TFP, ou seja, múltiplas mudanças estruturais com a variação da temperatura. Assim, o sistema KNN é muito versátil, permitindo a obtenção de diferentes composições com propriedades manipuláveis por alterações químicas, mediante dopagens^{1; 6; 14} nos sítios dos íons A (dopando com Li, Ag, Ba, Ca, entre outros) ou nos sítios dos íons B (com Ta, Sb, Zr, entre outros). Estas características fazem do KNN um sistema promissor na substituição do PZT.

Porém, a obtenção do KNN apresenta certo grau de dificuldade devido a problemas de densificação e às altas temperaturas de sinterização necessárias, que favorecem a volatilização dos elementos alcalinos, e promovem o crescimento anormal de grão, fatores que em geral, afetam as propriedades piezoelétricas. Essa dificuldade tem sido contornada mediante a

adição de dopantes como ZnO, V₂O₅, MnO₂ e CuO¹⁵, os quais favorecem a formação de uma fase líquida que ajuda na sinterização, diminuindo assim a temperatura necessária para esse processo e melhoram as propriedades piezoelétricas do material. Outros processos não convencionais têm sido empregados para contornar as dificuldades na obtenção de cerâmicas baseadas em KNN, que envolvem controle da atmosfera e pressão^{16; 17} como, spark plasma ou prensagem a quente.

A textura de cerâmicas baseadas em KNN pode aumentar consideravelmente as propriedades piezoelétricas. O método consiste na orientação de grãos mediante sementes monocristalinas (do inglês templated grain growth - TGG)^{18; 19}, que promove o crescimento dos grãos numa orientação preferencial. *Saito et.al.*⁸ obtiveram valores de $d_{33} \sim 416$ pC/N (valor maior que o apresentado pela cerâmica de PZT4 ~ 410 pC/N) usando a composição (K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O₃, (LKNNT) texturada por TGG com sementes monocristalinas de NaNbO₃. Porém, uma das dificuldades que a técnica de TGG pode apresentar é a obtenção das sementes monocristalinas usadas para a textura das cerâmicas. Os processos de obtenção de monocristais, geralmente são demorados e exigem equipamentos caros e sofisticados que podem chegar a inviabilizar a produção deste tipo de materiais na escala industrial. Porém, *Amorin et.al.*²⁰ propuseram um método relativamente simples para a obtenção destas sementes monocristalinas. Em geral, o método é baseado em promover sinterização convencional com a presença de fase líquida (no caso desse trabalho com uso de excesso de PbO) e usar condições de sinterização que favoreçam o macrocrescimento dos grãos e a baixa densificação. Posteriormente, os grãos são extraídos da cerâmica e usados como sementes monocristalinas. Mais detalhes sobre este método serão fornecidos no próximo capítulo.

Levando-se em consideração todos os aspectos mencionados anteriormente, o objetivo principal deste trabalho foi estudar o efeito da adição de CuO na sinterizabilidade e nas propriedades elétricas e mecânicas de cerâmicas ferroelétricas baseadas em KNN, com a perspectiva de que no futuro, possam ser utilizadas em aplicações tecnológicas. Dessa forma, são listados os objetivos específicos deste trabalho:

- 1- Obtenção de cerâmicas de LKNNT dopadas com CuO que apresentem altas densidades.
- 2- Estudo das propriedades elétricas e mecânicas das cerâmicas de LKNNT dopadas com CuO.

3- Avaliar a possibilidade de obtenção de sementes monocristalinas de LKNNT mediante a adição de CuO em excesso para promover a formação de fase líquida durante o processo de sinterização.

Esta dissertação está dividida em três capítulos, começando no capítulo um, com os fundamentos teóricos, onde se encontra um resumo da revisão bibliográfica que foi empregada na escolha dos materiais, dos procedimentos e na análise dos resultados. O segundo capítulo apresenta a descrição dos métodos experimentais usados no processamento e na obtenção das cerâmicas ferroelétricas, assim como, das diferentes técnicas e equipamentos utilizados neste trabalho. No terceiro capítulo são apresentadas as análises, interpretação fenomenológica e discussões dos resultados obtidos. Finalmente, podem ser encontradas as conclusões gerais deste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros que poderiam complementar os resultados obtidos nesta pesquisa.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Materiais Ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos são amplamente usados em aplicações tecnológicas²¹. Esses materiais apresentam polarização espontânea devido à distorção da cela unitária, que acontece abaixo de certa temperatura chamada temperatura de Curie, T_c , formando assim, dipolos elétricos permanentes que são o resultado do deslocamento entre os centros de carga positiva e negativa dos íons na cela, dando lugar a uma estrutura não centrossimétrica³. A orientação destes dipolos pode ser mudada com a aplicação de um campo elétrico externo. Na temperatura T_c , ocorre uma transição de fase estrutural que leva o material a apresentar estrutura centrossimétrica, chamada de fase paraelétrica, a qual não possui polarização espontânea. De forma geral, a estrutura cristalina dos materiais ferroelétricos é de tipo polar não centrossimétrica, e possuem um único eixo polar, comportamento que é ilustrado na cela unitária do BaTiO_3 na Figura 1.1, que apresenta diferentes transições polimórficas.

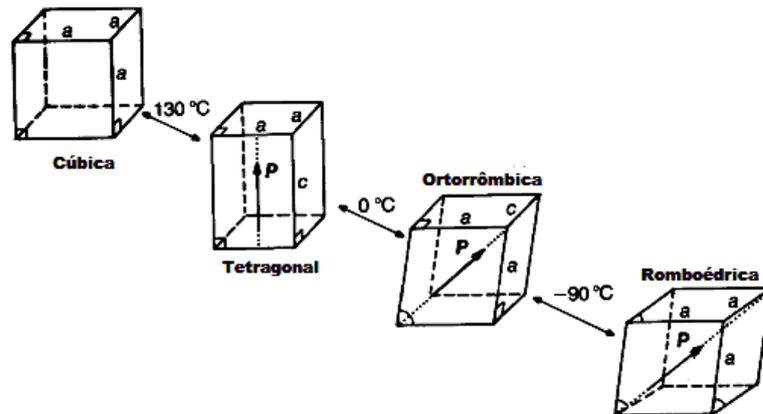


Figura 1.1: Mudanças estruturais da cela unitária do BaTiO_3 em diferentes temperaturas. O vetor P representa o eixo de polarização. (Adaptado de ³).

A energia livre associada com o processo de polarização é minimizada pela formação de muitas regiões com orientação dipolar na mesma direção e sentido dentro de cada região, mas diferente entre uma região e outra, chamadas de domínios ferroelétricos^{3; 22}. A interface entre dois domínios ferroelétricos é chamada de parede de domínio. A Figura 1.2 mostra uma representação esquemática de domínios ferroelétricos de 180° (somente uma direção possível e sentido antiparalelo).

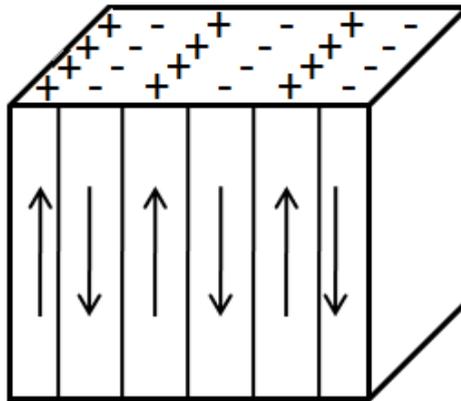


Figura 1.2: Ilustração dos domínios de 180°, num material ferroelétrico, para minimizar a energia livre do material (Adaptado de³).

Um cristal que apresente múltiplos domínios ferroelétricos pode ser levado ao estado de mono-domínio pela aplicação de um campo elétrico externo. Se um campo elétrico suficientemente grande for aplicado, os dipolos elétricos tendem a se alinhar na direção do campo, isso ocorre pela movimentação das paredes de domínio e pela nucleação de novos domínios com polarização no mesmo sentido do campo elétrico. Este comportamento pode ser observado na curva de histerese ferroelétrica^{22; 23}, ou seja, de polarização P , em função do campo elétrico externo E , representada na Figura 1.3. Com o aumento do campo elétrico externo, geram-se novos domínios e eles se movimentam até que o material atinja um estado de mono-domínio, que corresponde ao ponto C da Figura 1.3. A curva OABC, é chamada curva inicial ou fundamental²³. Com a diminuição do campo elétrico até zero, ponto D, o material ainda possui uma polarização residual, chamada polarização remanescente, produzida pelo arranjo dos domínios, ainda, no material. Se o campo aplicado vai aumentando no sentido oposto do inicial, a polarização diminui até um valor nulo (ponto F), este campo é chamado campo coercitivo (E_c). Com o incremento do campo elétrico, a polarização também mudará o sentido e irá aumentando até atingir o valor de saturação no sentido oposto, ponto G²². Se mudarmos o sentido do campo elétrico, o ciclo se repete.

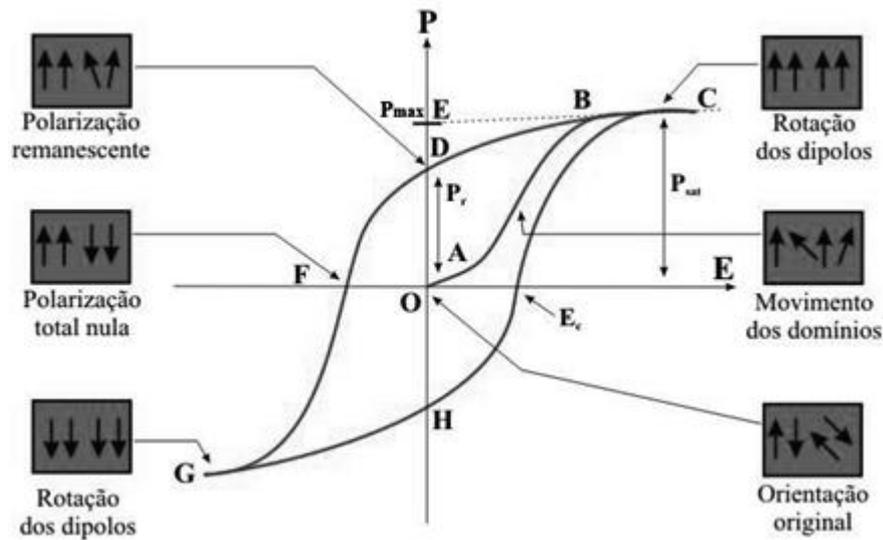


Figura 1.3: Curva de histerese de um material ferroelétrico. Nos quadros é ilustrado esquematicamente o efeito do campo elétrico nos domínios do material (Adaptado de ³).

1.2 Estrutura Perovskita

Muitos materiais ferroelétricos, incluindo o KNN, apresentam estrutura perovskita. Essa estrutura é a do mineral CaTiO_3 na qual, cristalizam muitos dos óxidos do tipo ABO_3 ³. Na forma centrossimétrica a cela unitária é cúbica, como ilustrado na Figura 1.4 a). Nos vértices do cubo encontram-se os íons A de maior raio iônico, $r_A > 0,9\text{Å}$, que são cátions mono, di ou trivalentes. No centro da cela, encontram-se localizados no meio do octaedro formado de oxigênios, os íons B de menor raio, $r_B < 0,51\text{Å}$, sendo cátions de maior carga (valência 3,4,5 ou 6)²¹. A simetria da cela unitária da estrutura perovskita pode mudar segundo distorções na cela causadas pela distorção do octaedro de oxigênio e/ou ocupação dos sítios A ou B por diferentes cátions, entre outros. Como exemplo da mudança de simetria na estrutura tipo perovskita, pode ser observado na Figura 1.4 b) e c), os casos de simetria tetragonal e ortorrômbica respectivamente.

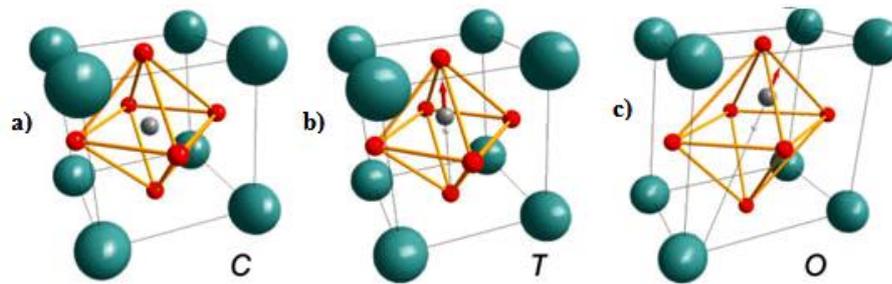


Figura 1.4: Estrutura do tipo perovskita, em diferentes simetrias a) cúbica (C), b) tetragonal (T) e c) ortorrômbica (O). A flecha indica a direção de polarização (Adaptado de²⁴).

1.3 Transições de Fase em Materiais Ferroelétricos

O tamanho iônico efetivo e as forças que governam o arranjo dos íons num cristal são dependentes da temperatura. Isso pode levar o cristal a apresentar diferentes estruturas cristalinas em diferentes temperaturas. As temperaturas onde ocorrem tais transformações estruturais são chamadas de temperaturas de transição de fase³. Como comentado anteriormente, um material ferroelétrico apresenta uma transição de fase onde a estrutura cristalina passa de centrossimétrica (paraelétrica) a não centrossimétrica (ferroelétrica). Esta transição de fase pode ser de primeira ou segunda ordem, ou difusa como ilustrado esquematicamente na Figura 1.5. Nas transições de fase de primeira ordem, as derivadas do potencial termodinâmico são descontínuas, tais como, polarização espontânea, volume, entropia, apresentando uma mudança abrupta, durante o processo de transição²². Nas transições de fase de segunda ordem, a descontinuidade ocorre nas segundas derivadas do potencial termodinâmico, tais como: susceptibilidade dielétrica, permissividade elétrica, calor específico, módulo elástico, entre outros. Ferroelétricos denominados "*normais*" apresentam transição de fase de primeira ou segunda ordem, e em temperaturas acima de T_c , a permissividade dielétrica obedece a lei de Curie-Weiss²² (onde o inverso da permissividade é linear com a temperatura). Por outro lado, os materiais ferroelétricos também podem apresentar transição de fase difusa, como ilustrado na Figura 1.5c), onde a temperatura de transição não está bem definida e a polarização diminui lentamente com o incremento da temperatura.

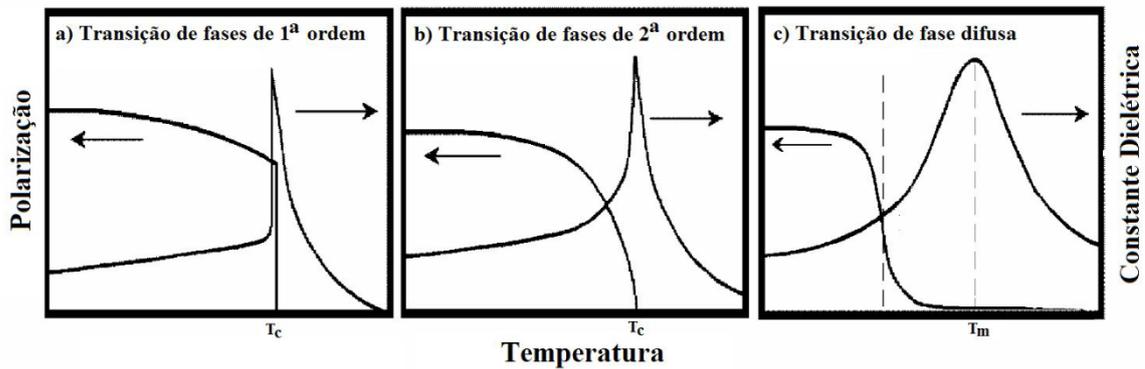


Figura 1.5: Esquema das transições de fase observadas em materiais ferroelétricos, mediante a dependência com a temperatura da polarização e da parte real da permissividade elétrica (Adaptado de ²⁵).

1.4 Materiais piezoelétricos

Os materiais ferroelétricos possuem propriedades piezoelétricas, ou seja, a habilidade de serem polarizados com a aplicação de uma tensão mecânica (efeito piezoelétrico) ou de se deformarem com a aplicação de um campo elétrico externo (efeito piezoelétrico inverso)³. Esse comportamento é ilustrado na Figura 1.6.

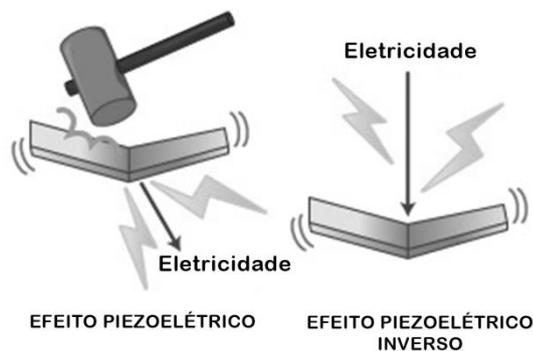


Figura 1.6: Representação esquemática do efeito piezoelétrico (à esquerda) e efeito piezoelétrico inverso (à direita).

Os efeitos piezoelétricos direto e inverso podem ser representados pelas equações (1.1) e (1.2) respectivamente, que expressam tanto a resposta elétrica como a mecânica destes materiais²³. Na equação (1.1) pode-se verificar que o deslocamento elétrico D_i (sob campo elétrico nulo) é proporcional à tensão mecânica aplicada no material T_{jk} . Já a equação (1.2) mostra que, sob tensão mecânica nula, um material piezoelétrico pode ser deformado pela aplicação de um campo elétrico, sendo a deformação, S_{ij} proporcional ao campo elétrico

aplicado, E_k . Em ambos os casos, o coeficiente de proporcionalidade d_{ijk} é precisamente o coeficiente piezoelétrico.

$$D_i^{E=0} = d_{ijk} T_{jk} \quad (1.1)$$

$$S_{ij}^{T=0} = d_{ijk} E_k \quad (1.2)$$

As cerâmicas ferroelétricas são materiais policristalinos, ou seja, estão constituídas de muitos cristais que por sua vez possuem domínios ferroelétricos com dipolos orientados em diferentes direções. Por isso, uma cerâmica ferroelétrica, após o processo de fabricação, apresenta polarização espontânea nula, ou seja, os dipolos estão orientados em direções aleatórias de forma que a soma vetorial deles é zero. Nessas condições, as cerâmicas não são piezoelétricas. Porém, como foi comentado anteriormente, com a aplicação de um campo elétrico externo é possível orientar os momentos de dipolo na direção do campo externo, os quais ficarão parcialmente orientados quando o campo elétrico é retirado (polarização remanescente). Esse processo é chamado de polarização das cerâmicas e sua representação esquemática pode ser observada na Figura 1.7.

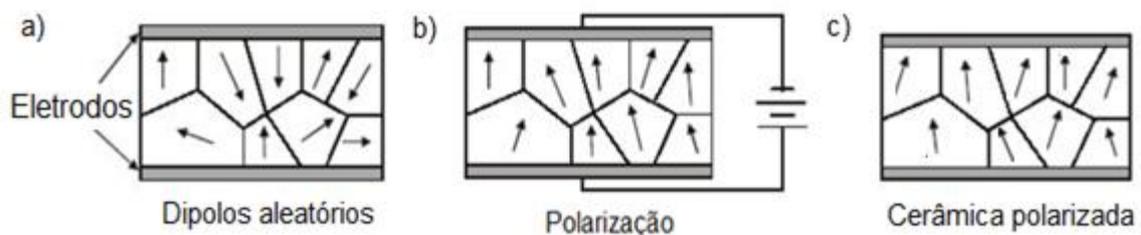


Figura 1.7: Esquema de uma cerâmica ferroelétrica a) não polarizada, b) no processo de polarização e c) polarizada.

1.5 O Sistema Ferroelétrico KNN

As cerâmicas de $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN) têm sido muito estudadas devido às propriedades piezoelétricas que apresentam, que as tornam possíveis candidatas ecológicas (livres de chumbo) para substituir o sistema ferroelétrico mais utilizado na atualidade, que é o PZT¹⁴. O KNN é constituído pela solução sólida do $KNbO_3$ e $NaNbO_3$ e apresenta estrutura do tipo perovskita. A Figura 1.8 ilustra o diagrama de fases deste sistema¹⁴. É possível observar que, à temperatura ambiente, o diagrama apresenta um contorno de fases morfotrópico (CFM) entre duas fases com simetria ortorrômbica, na composição com aproximadamente 50% em mol de $NaNbO_3$ ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$). Essa composição tem sido muito estudada por apresentar as melhores propriedades piezoelétricas^{12; 13; 14; 26}, como consequência da presença do CFM. A

energia livre das fases de ambos os lado do CFM é muito próxima. Isso provoca que o vetor polarização tenha mais estados possíveis, pois qualquer alteração de energia livre possibilita a passagem de uma fase à outra e, conseqüentemente, ocorre um aumento considerável nas propriedades dielétricas e piezoelétricas do material^{27; 28; 29}.

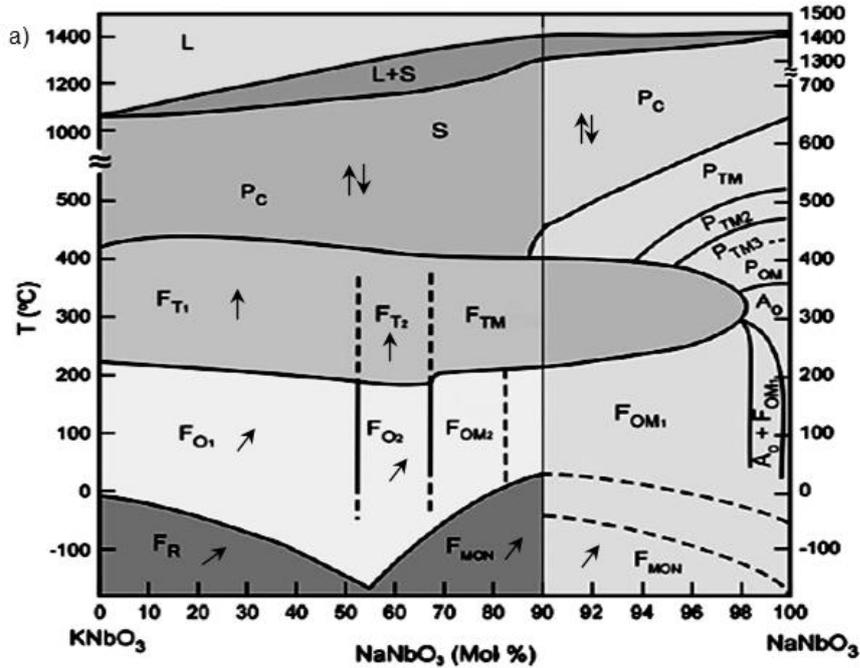


Figura 1.8: Diagrama de fase da solução sólida de $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ onde F, A e P indicam ferroelétrica, antiferroelétrica e paraelétrica respectivamente; O, M e C indicam simetria ortorrômbica, monoclinica e cúbica; S e L indicam sólido e líquido. Os subscritos 1, 2 ou 3 indicam diferentes fases para uma mesma simetria (Adaptado de^{1; 14; 30}).

Também pode ser observado, na Figura 1.8, que com o aumento da temperatura, o sistema KNN experimenta diferentes transições de fase. Em particular, a composição $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ apresenta uma fase ferroelétrica com simetria ortorrômbica $Amm2$ ¹⁴ (também identificada como $Bmm2$)³⁰ à temperatura ambiente, que se transforma em outra fase ferroelétrica com simetria tetragonal $P4mm$ em temperaturas próximas a 200°C, e logo passa à fase paraelétrica cúbica $Pm\bar{3}m$ aproximadamente em 400°C^{14; 29; 30}. A Figura 1.9 ilustra como essas transformações de fase afetam a permissividade dielétrica do material. As temperaturas onde ocorrem as transições de fase descritas anteriormente podem ser modificadas com a adição de elementos dopantes à estrutura do KNN, como por exemplo: Li, Ag, Ba ou Ca que substituem o sódio e o potássio nos sítios A da estrutura perovskita, ou Ta, Sb ou Zr, que se alocam nos sítios B, substituindo o nióbio^{16; 18; 26}.

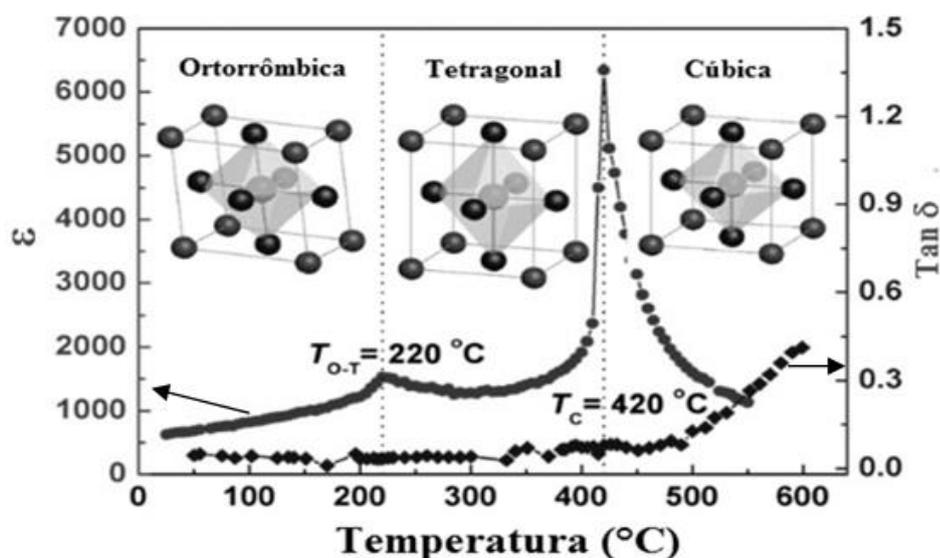


Figura 1.9: Dependência com a temperatura da parte real da permissividade elétrica (ϵ'), e das perdas dielétricas ($\text{Tan } \delta$), para a cerâmica com composição $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (Adaptado de ¹⁴).

A dificuldade maior na obtenção de cerâmicas de KNN se encontra no processo de densificação, devido principalmente à volatilização dos elementos alcalinos (K e Na) pelo uso de altas temperaturas de sinterização^{14; 26; 29}, muito próximas à temperatura de fusão (entorno 1200°C). Tal volatilização leva facilmente à perda da estequiometria e conseqüentemente à degradação das propriedades piezoelétricas. Esse problema tem sido contornado por alguns pesquisadores^{5;16;32} substituindo a sinterização convencional por outros métodos, como por exemplo, prensagem a quente ou spark plasma, os quais envolvem temperaturas de sinterização que podem chegar a ser até 200°C mais baixas e geralmente precisam de tempos de sinterização menores. Mediante o método de sinterização convencional tem se obtido densidades relativas próximas a 92%, com coeficiente piezoelétrico $d_{33} \sim 80 \text{ pC/N}$ ¹⁴. Já com o método de prensagem a quente e spark plasma podem-se obter densidades relativas próximas a 99% e coeficientes piezoelétricos d_{33} de $\sim 127^6$ e 148 pC/N ¹⁴, respectivamente. No entanto, essas técnicas de obtenção exigem equipamentos caros e sofisticados, que não são adequados para a fabricação em escala industrial.

Outra alternativa para contornar o problema de volatilização de elementos alcalinos e a baixa densificação do KNN é o uso de quantidades em excesso dos precursores que se volatilizam. Em alguns estudos^{8; 13; 26; 31}, a adição de potássio em excesso pode compensar a perda por volatilização e suprimir a formação de produtos secundários higroscópicos¹², que levam a degradar a densidade e conseqüentemente as propriedades do material. Também, a adição de elementos dopantes à estrutura do KNN, como CuO, ZnO, MnO₂, ou CeO₂, ajuda a

resolver o problema de densificação^{14; 16}. Particularmente a adição de CuO promove a formação de fase líquida, e portanto, permite a densificação do material em temperaturas inferiores, evitando por sua vez, a volatilização dos elementos alcalinos^{26; 32}. Por outro lado, O elemento Cu não é tóxico e pode ser alocado tanto nos sítios A quanto nos sítios B da estrutura tipo perovskita do KNN^{33; 34; 35}. Também, o Cu apresenta eletronegatividade maior que os elementos Nb, Na e K, fato que pode favorecer a hibridização de covalência nas ligações iônicas, tal e como demonstrado na dopagem com Sb no KNN⁸, o que pode aprimorar as propriedades piezoelétricas do material. De fato, pesquisas recentes têm demonstrado que a adição do Cu, ao KNN, pode melhorar as propriedades piezoelétricas do material^{15; 17; 32; 33; 34; 36}.

1.6 O Sistema KNN dopado com Li e Ta (LKNNT)

A adição de dopantes, além de ajudar na densificação do KNN, também pode modificar a estrutura de forma a melhorar as propriedades piezoelétricas. Por exemplo, os materiais de KNN, quando dopados com Li, Ta ou Sb¹⁸, têm apresentado uma melhora considerável nessas propriedades. *Zhang et al.*⁶, observaram que composições de KNN dopadas com LiSbO₃, apresentam valores de $d_{33} \sim 283$ pC/N e $K_p \sim 0,50$, sendo bem maiores que os de KNN sem dopagem.

Neste trabalho, são utilizados os elementos Li e Ta, que podem se incorporar à estrutura do KNN nos sítios dos íons A e B, respectivamente. Os íons de Ta⁵⁺ podem substituir os íons de Nb⁵⁺ dos sítios B, devido à similaridade entre os raios iônicos de ambos os elementos: 0,68Å e 0,69Å, respectivamente, e o mesmo estado de oxidação. O efeito desta substituição foi estudada por *Matsubara et al.*,²⁶ que observaram uma distorção da rede cristalina que modifica a estrutura ortorrômbica do KNN para tetragonal ferroelétrica. Além disso, com a adição de Ta pode-se modificar as temperaturas das transições de fase apresentadas pelo material, como ilustrado na Figura 1.10, para o caso das medidas de permissividade relativa ϵ_r em função da temperatura. Segundo o observado nessa figura, o aumento do conteúdo de Ta altera as temperaturas de transição, tanto da transição de fase ortorrômbica para tetragonal T_{O-T} como da transição de fase tetragonal para cúbica T_{T-C} para temperaturas inferiores.

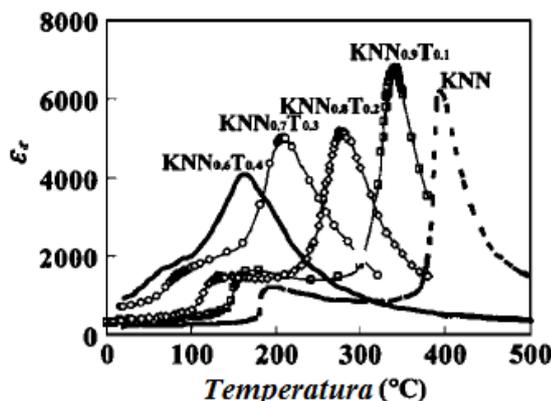


Figura 1.10: a) Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica relativa para diferentes concentrações de Ta, na cerâmica $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ (Adaptado de ¹²).

Por outro lado, o efeito da adição do elemento Li ao KNN foi estudado por *Guo et al.*²⁸, na composição $Li_x(Na_{0,5}K_{0,5})_{1-x}NbO_3$. O Li^+ , com raio iônico de 0,68 Å, substitui os íons de K^+ e Na^+ dos sítios A da cela unitária perovskita, com raios iônicos de 1,33Å e 0,97Å, respectivamente. A diferença de raios iônicos desses íons promove uma grande distorção na cela unitária que leva a uma transformação de simetria da cela, que se transforma de simetria ortorrômbica a tetragonal²⁸ e que, por sua vez, promove a mudança da T_c para temperaturas mais elevadas.

Quando adicionados os elementos Li e Ta simultaneamente a cerâmicas baseadas em KNN, têm-se encontrado uma mudança estrutural no material. *Shen et al.*³⁷, estudaram a mudança dos parâmetros de rede para diferentes teores de Li na composição $(Na_{0,535}K_{0,485})_{1-x}Li_x(Nb_{0,8}Ta_{0,2})O_3$, concluindo que na região com $0,04 < x < 0,05$ ocorre a coexistência da fase ortorrômbica e tetragonal (CFM). Nesta região, o valor do coeficiente d_{33} foi de aproximadamente 243pC/N e o coeficiente eletromecânico planar $K_p \sim 46\%$. Como comentado anteriormente, a melhora nas propriedades dielétricas e piezoelétricas entorno do CFM deve-se aos estados energéticos equivalentes de cada uma das fases³⁷.

Os resultados mais promissores em cerâmicas baseadas em KNN, foram obtidos por *Saito, et al.*⁸, com a composição $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O_3$, denominada pelos autores de LF4. Eles também obtiveram essa mesma composição texturada, ou seja, com os grãos crescendo em uma direção cristalográfica preferencial, fazendo com que a cerâmica se assemelhe a um monocristal. A composição texturada foi denominada como LF4T. A Figura 1.11 ilustra a relação entre a deformação máxima e o campo elétrico máximo aplicado, em função da temperatura para as composições LF4, LF4T e o PZT4 comercial $((Pb_{0,85}Ba_{0,15})_{0,9925}La_{0,005}Zr_{0,52}Ti_{0,48}O_3)$. É possível observar como os valores apresentados

pela composição LF4T são maiores que aqueles do PZT4. Os valores apresentados pela composição LF4 (não texturada), embora menores que os do LF4T, são também bem promissores. A tabela 1.1 ilustra a comparação entre diversas propriedades piezoelétricas do PZT4 e o LF4T. É possível observar, segundo as propriedades apresentadas que, este material (o LF4T) poderia facilmente substituir o PZT4 nas diversas aplicações.

Tabela 1.1 Propriedades piezoelétricas para LF4T E PZT4 (Adaptado de ⁸).

Propriedades Piezoelétricas	LF4T	PZT4
$T(^{\circ}\text{C})$	253	250
k_p	0,61	0,60
$d_{31}(\text{pCN}^{-1})$	152	170
$d_{33}(\text{pCN}^{-1})$	416	410
$g_{31}(10^{-3}\text{VmN}^{-1})$	11,0	8,3
$g_{33}(10^{-3}\text{VmN}^{-1})$	29,9	20,2
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	1570	2300
$S_{\text{max}}/E_{\text{max}}(\text{pmV}^{-1})$	750	700

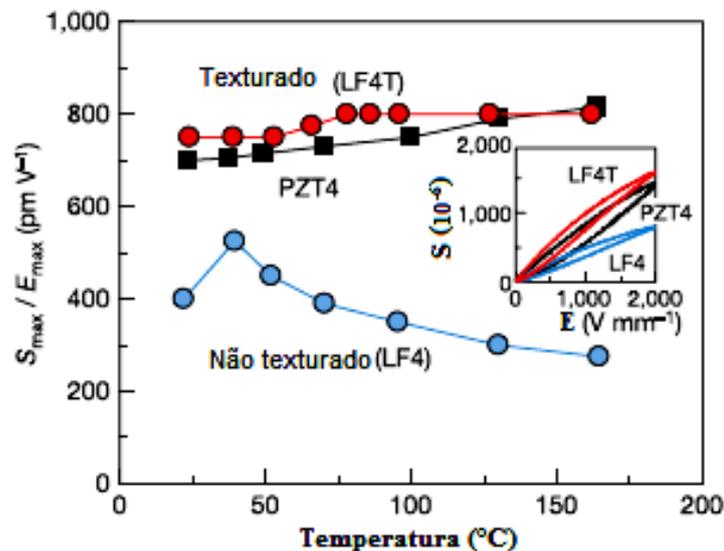


Figura 1.11: a) Dependência com a temperatura da deformação induzida pelo campo elétrico longitudinal para a cerâmica texturada LF4T e sem textura LF4, e o PZT4. Na inserção, as medidas de deformação induzida pelo campo elétrico para as mesmas composições à temperatura de 25°C. S_{max} e E_{max} denotam a deformação e campo elétrico máximo, respectivamente (Adaptado de ⁸).

1.7 Processo de textura em cerâmicas ferroelétricas

A textura é um método que tem sido usado em cerâmicas ferroelétricas para maximizar algumas propriedades numa direção específica da cerâmica, por exemplo, as propriedades piezoelétricas^{18; 19}. Como comentado na seção de "Introdução", a orientação de grãos com sementes monocristalinas (TGG) tem sido a técnica mais utilizada com sucesso na obtenção de cerâmicas baseadas em KNN. Um exemplo é o caso da composição $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT)²⁰, obtida por TGG, onde foram encontradas propriedades piezoelétricas excepcionais, com um valor de $d_{33} \sim 2000\text{pC/N}$ e $K_p \sim 90\%$. Em cerâmicas livres de chumbo, pode-se citar o material LF4T desenvolvido por *Saito et. al.*⁸, cujas propriedades foram apresentadas na seção anterior. Nesse trabalho, foram usadas sementes monocristalinas anisotrópicas de NaNbO_3 , que induziram o crescimento orientado dos grãos na direção [001] durante o processo de sinterização. Porém, a produção das sementes monocristalinas envolve alto custo e longos tempos de crescimento, além da dificuldade que advém do desvio da estequiometria quando usadas sementes de composições diferentes à do material que se deseja fabricar^{18; 19; 38}. No entanto, *Amorin et.al.*²⁰ propuseram um método criativo e relativamente simples para a obtenção de sementes monocristalinas. O método consiste em promover a formação de fase líquida durante a sinterização convencional da cerâmica (neste caso usaram excesso de PbO na obtenção de PMN-PT) e usar condições de sinterização (tempo e temperatura) que resultem no crescimento exagerado dos grãos e baixa densificação. Na seqüência, é aplicado um tratamento adequado para extrair os grãos da cerâmica, os quais são os microcristais desejados para serem usados como sementes monocristalinas (ver Figura 1.12 à direita). A Figura 1.12 ilustra os perfis de difração de raios X (DRX) de cerâmicas da mesma composição obtidas de forma convencional e dos cristais extraídos. É possível observar que os cristais (grãos) só apresentam duas reflexões em (100) e (200), indicando o sucesso na obtenção das sementes monocristalinas.

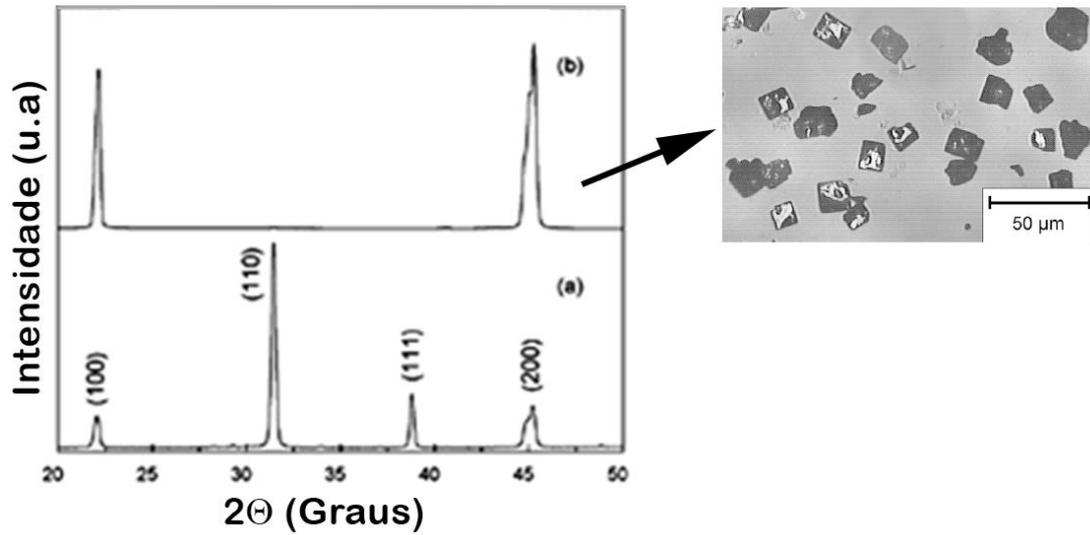
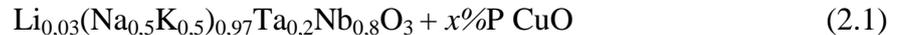


Figura 1.12: Perfis de DRX para a) a cerâmica de PMN-35PT sem excesso de PbO, sinterizada na temperatura de 1250°C por 1h, em atmosfera de PbTiO₃, e b) monocristais de forma cúbica de PMN-35PT extraídos da cerâmica sinterizada com excesso de PbO. (Adaptado de ²⁰).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparação das amostras

A fórmula estequiométrica dos materiais preparados neste trabalho é:



com valores de $x = 0; 2; 3,5; 7; 10; 13; 16$.

É bom destacar que a escolha da composição $\text{Li}_{0,03}(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,97}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_3$ foi realizada com base nos resultados obtidos por *Saito et al*⁸. Por outro lado, as porcentagens de CuO $x= 0, 2$ e $3,5$ foram usadas para o estudo da influência da dopagem com Cu nas propriedades elétricas e mecânicas, enquanto as composições com as altas porcentagens de CuO $x= 7, 10, 13, 16$ foram utilizadas para avaliar a possibilidade de obtenção das sementes monocristalinas.

As cerâmicas foram sintetizadas pelo método de reação de estado sólido e sinterizadas utilizando o método de sinterização convencional. Esses processos são ilustrados no fluxograma da Figura 2.1. Cada uma das etapas do fluxograma foi explicada com mais detalhes nas seções a continuação.

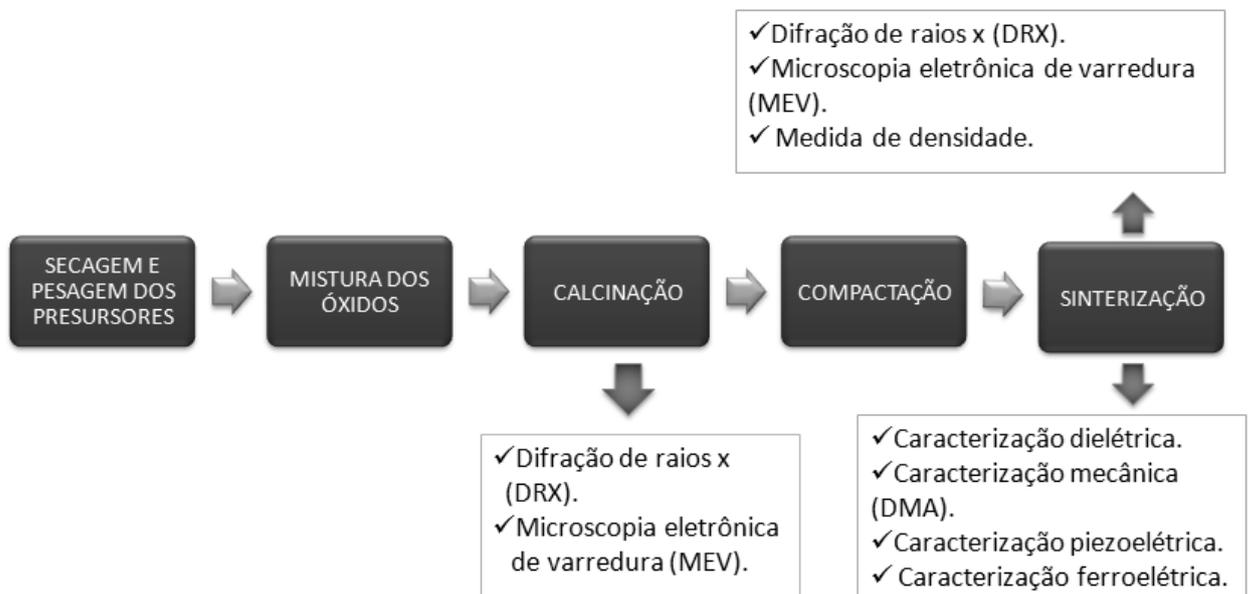


Figura 2.1: Fluxograma do procedimento de preparação e caracterização das cerâmicas de LKNNT + x %P de CuO, estudadas neste trabalho.

2.1.1 Secagem e pesagem dos precursores

Os precursores utilizados foram Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 , Li_2CO_3 , e Ta_2O_5 , todos com grau de pureza analítica. Cada precursor usado para a obtenção dos materiais foi submetido a uma

secagem, durante 4 ou 5 horas numa estufa a 120°C, com o objetivo de eliminar possíveis resíduos de umidade. O K_2CO_3 em particular é altamente higroscópico e por isso, a necessidade da secagem a fim de retirar a água absorvida pelo material. Após essa etapa, os precursores foram pesados seguindo a fórmula estequiométrica dada pela equação (2.1), utilizando-se uma balança analítica Shimadzu AUW220D de precisão 0,01mg.

2.1.2 Mistura dos óxidos

Secos e pesados, os pós foram misturados num moinho de bolas, utilizando-se potes de polipropileno com cilindros de zircônia^{12; 13} imersas em álcool isopropílico durante 24h, com uma velocidade de rotação de 150 rpm, com o objetivo de se obter uma mistura homogênea entre eles. A massa resultante foi seca numa estufa a 90°C durante 24h, para extrair o álcool e assim efetuar a secagem.

2.1.3 Calcinação

Após a secagem, os pós foram macerados num almofariz de ágata, e introduzidos num cadinho refratário de alumina tampado para serem calcinados. O processo de calcinação foi realizado num forno tipo mufla, à temperatura de 850°C durante 5h^{13; 28}. Esta etapa tem como objetivo, reagir termo-quimicamente os óxidos constituintes para a formação da solução sólida esperada, remover a água e dióxido de carbono ou alguma impureza volátil dos pós²⁵. O pó resultante foi moído e seco novamente, como descrito na etapa anterior^{12; 13}, com o objetivo de reduzir e homogeneizar o tamanho das partículas.

2.1.4 Compactação

Para a conformação dos pós cerâmicos, foi adicionado 3% em peso do polímero aglutinante PVB, (Polivinil Butiral), diluído em acetona para evitar defeitos de micro-cisalhamento durante a compactação. Os pós foram compactados em moldes de aço, e prensados uniaxialmente a frio, com uma pressão de 150 MPa²⁸. Após essa etapa, os compactos foram submetidos a prensagem isostática a 300MPa, para corrigir possíveis gradientes criados pelas paredes dos moldes durante a prensagem uniaxial.

2.1.5 Sinterização

As amostras obtidas foram sinterizadas num forno tipo mufla, usando cadinhos de alumina fechados com uma tampa e uma camada de pó calcinado da mesma composição no interior, para gerar uma atmosfera rica nos elementos mais voláteis do material e assim evitar as perdas por volatilização desses elementos. A sinterização foi realizada em temperaturas entre

1050 e 1110°C^{26; 28} por 2h. Nesse processo, o objetivo é unir as partículas do pó compactado, por difusão em estado sólido, e conseguir uma cerâmica densa com tamanho de grão adequado, como se ilustra na Figura 2.2. Na fase inicial do processo de sinterização, os átomos que constituem o material são redistribuídos de forma a minimizar a energia livre do sistema. Para isso, os íons movimentam-se dando lugar à difusão do material de forma a minimizar a área superficial e conseqüentemente à formação dos grãos. Já na fase final do processo de sinterização, ocorre o crescimento dos grãos, eliminando assim a porosidade interconectada, que resulta do processo anterior.

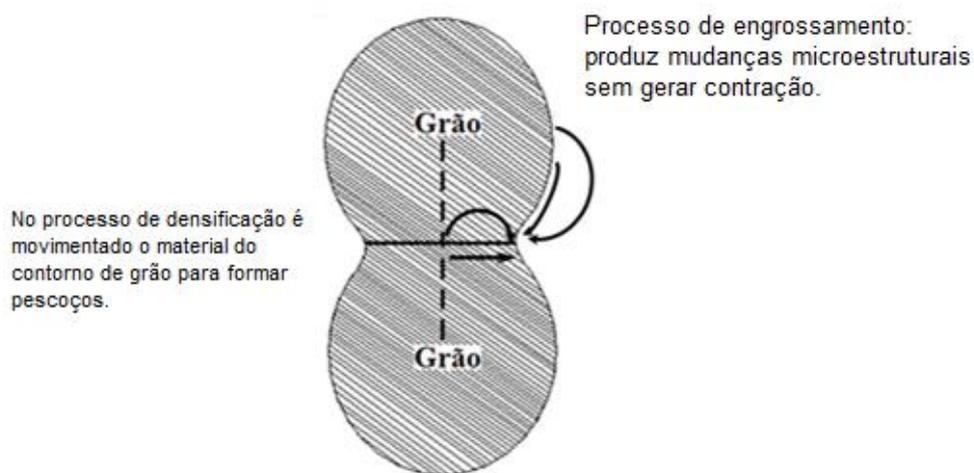


Figura 2.2: Esquema da fase inicial do processo de sinterização, onde ocorre difusão iônica para a formação de pescoços e engrossamento destes (Adaptado de⁵).

2.2 Técnicas de caracterização

Após a obtenção das amostras foram realizados diferentes tipos de caracterizações, entre elas, as estruturais, microestruturais, mecânica, piezoelétrica, dielétrica e ferroelétrica.

2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

É uma técnica não destrutiva para a análise da estrutura cristalina de um material, onde os raios-X empregados incidem sobre o ambiente ordenado do cristal e são espalhados, ocorrendo uma interferência, tanto construtiva como destrutiva, entre estes raios e os centros espalhadores do cristal que são da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação. Este fenômeno é explicado mediante a lei de Bragg, equação (2.2), onde as ondas de raios-X interferem construtivamente sobre as regiões interplanares do material, como ilustrado na Figura 2.3,

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (2.2)$$

onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação, d a distancia entre os planos da amostra e θ o ângulo de varredura do feixe do equipamento, assim a diferença de caminhos óticos $2d\sin\theta$ deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda $n\lambda$, para cumprir a condição de interferência construtiva.

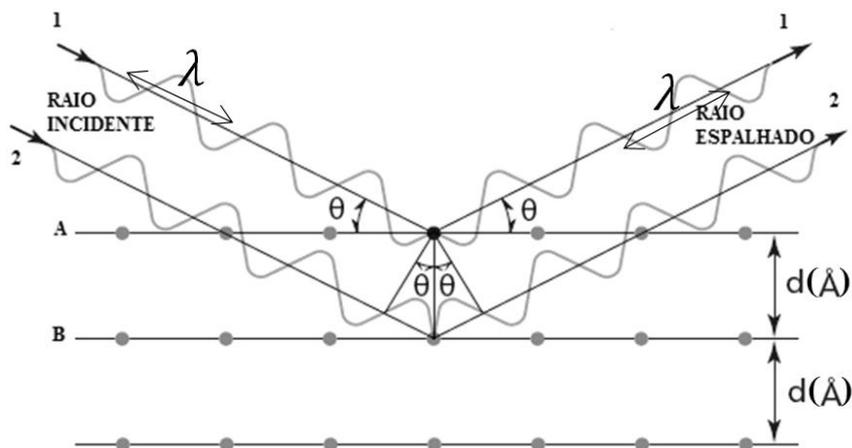


Figura 2.3: Esquema que representa a lei de Bragg para uma radiação de raios X incidindo sobre os planos A e B de certo material.

As medidas de DRX, foram realizadas no departamento de física da UFSCar usando um difratômetro LabX XRD-6000 da Shimadzu. Todos os perfis de DRX foram obtidos utilizando a radiação K_{α} do cobre com 2θ entre 20° e 90° , e passo de $1^{\circ}/\text{min}$. Antes das medidas de DRX das amostras sinterizadas, a superfície a ser medida foi lixada para desbastar pelo menos $100\mu\text{m}$ e logo, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 600°C , com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 1°C por minuto. O objetivo desse procedimento é relaxar possíveis tensões internas produzidas pelo processo de corte e lixagem, e assim, evitar alterações nas intensidades dos picos de DRX por orientações preferenciais na superfície.

Para estudar as características estruturais e as fases presentes nas amostras, foram empregadas as fichas cristalográficas padrões da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Também determinaram-se os parâmetros de rede da fase perovskita de cada composição, através de refinamento pelo método de Rietveld usando o programa GSAS^{39; 40}. Os parâmetros de rede obtidos foram utilizados para o cálculo da densidade teórica das composições estudadas.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização microestrutural, para observar a morfologia do material, que consiste de um feixe de elétrons, acelerados e focalizados por lentes magnéticas sobre a amostra. O feixe interage com os átomos da superfície da amostra e produz elétrons, que são coletados pelo detector para formar as imagens. Na construção das imagens são usados os elétrons secundários e/ou elétrons retro-espalhados⁴¹.

Os elétrons secundários (modo SEI) têm baixa energia ($< 50\text{eV}$) e são gerados pela interação elétron-átomo, podendo gerar imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados (modo BEI), provêm de interações no interior do material, sendo mais energéticos e assim podendo fornecer informação da composição da amostra. Diferentes fases podem ser visualizadas, nas imagens BEI, com diferentes contrastes.

A caracterização por MEV dos materiais estudados foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura JSM-5800 LV, da JEOL, do Departamento de Física da UFSCar. Para a obtenção das imagens, as amostras foram preparadas mediante, um polimento ótico, utilizando pasta de diamante de $0,25\mu\text{m}$, e posteriormente, um ataque térmico para revelar o contorno dos grãos. Os ataques térmicos foram realizados em temperaturas menores que a de sinterização das amostras.

2.2.3 Espectroscopia mecânica e DMA

As propriedades elásticas de um material podem ser estudadas mediante a técnica de espectroscopia mecânica, na qual, é empregada uma força mecânica, para analisar a deformação exibida pelo material. A onda de tensão mecânica aplicada ao material, demora um tempo em atingir o equilíbrio, e portanto, a deformação deste tem dependência temporal, produto da dissipação da energia mecânica no interior do material por processos estruturais e microestruturais, conhecidos como anelasticidade⁴². Esta técnica é muito sensível e permite identificar com precisão transições de fase entre duas fases ferroelétricas diferentes, além de processos de relaxação mecânica que possam ocorrer no intervalo que se esteja medindo²⁵.

Se for aplicada uma tensão periódica temporal $T(\omega)$ com amplitude T_0 , a resposta do material é uma deformação $S(\omega)$ e amplitude S_0 , com a mesma frequência angular ω , mas defasada um ângulo ϕ , que resulta da não instantaneidade do equilíbrio, como se observa na Fig. 2.4 a). A tensão e deformação podem ser representadas como:

$$T(\omega) = T_0 e^{i\omega t} \quad (2.3)$$

$$S(\omega) = S_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad (2.4)$$

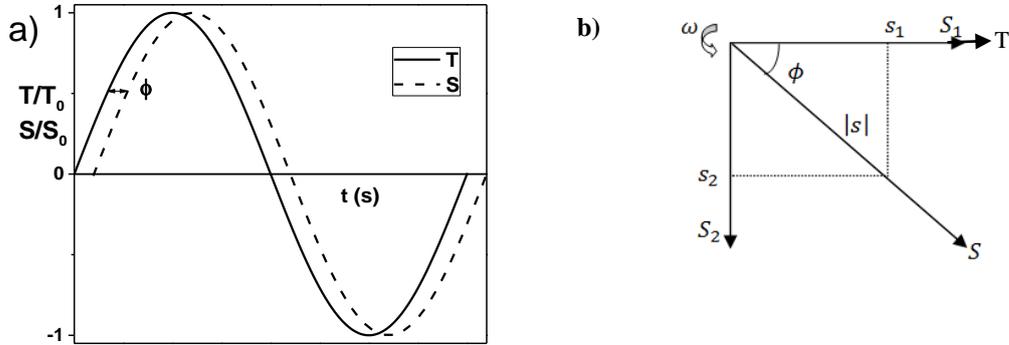


Figura 2.4: a) digrama do comportamento de um sólido real sob uma tensão oscilante T com deformação S , defasada um ângulo ϕ . b) Diagrama fasorial entre a tensão aplicada T , a deformação S , e o módulo elástico de flexibilidade s (Adaptado de ⁴²).

A razão entre a expressão (2.3) e (2.4) é conhecida como módulo elástico de flexibilidade complexo, ou "*compliance*", que é um número complexo $s^*(\omega)$. A deformação então pode ser reescrita como uma expressão complexa⁴²:

$$s^*(\omega) = S/T = |s^*(\omega)| e^{-i\phi(\omega)} \quad (2.5)$$

$$S(\omega) = (S_1 - iS_2)e^{i\omega t} \quad (2.6)$$

onde S_1 é a amplitude de S em fase com a tensão aplicada e S_2 a outra componente defasada 90° , como é observado na Fig. 2.4 b), do diagrama fasorial. O inverso de da expressão (2.5) é conhecido como "*stiffness*" ou módulo elástico de rigidez $M^*(\omega)$:

$$M^*(\omega) = [s^*(\omega)]^{-1} = M_1(\omega) + i M_2(\omega). \quad (2.7)$$

A razão da expressão (2.6) com T leva a:

$$s^*(\omega) = s_1(\omega) - i s_2(\omega) \quad (2.8)$$

sendo

$$s_1(\omega) = S_1/T_0 \quad \text{e} \quad s_2(\omega) = S_2/T_0 \quad (2.9)$$

onde $s_1(\omega)$, define a flexibilidade armazenada, e a parte imaginária $s_2(\omega)$, define a flexibilidade de perda⁴². A fração s_2/s_1 é conhecida como tangente de perda ou atrito interno, e fornece a medida da fração de perda de energia por ciclo.

$$\tan\phi = s_2(\omega)/s_1(\omega) = Q^{-1} \quad (2.10)$$

A caracterização por espectroscopia mecânica do material, foi feita mediante um equipamento DMA (Dynamic Mechanical Analysis) da empresa *PerkinElmer* modelo DMA8000, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica, LMFEM do Departamento de Física da UFSCar. O DMA é um analisador dinâmico mecânico, que permite uma variação de temperatura entre -190°C e 600°C , e uma variação da frequência da tensão mecânica, entre $0,001\text{Hz}$ e 300Hz .

As medidas de atrito interno e módulo elástico de armazenamento, das cerâmicas estudadas, foram feitas numa faixa de temperatura entre temperatura ambiente e 400°C , para diferentes frequências ($0,5; 1; 5; 10$ e 20 Hz), no modo de flexão de três pontos, como ilustrado na Figura 2.5. Nesse modo, foi empregada uma tensão com amplitude em torno de $12\mu\text{m}$, que foi aplicada no meio da amostra, com seus extremos livres. As amostras empregadas para esta medição foram feitas em formato de barra, com uma espessura aproximada de 1mm , largura em torno de 6mm e comprimento aproximado de 25mm .



Figura 2.5: Esquema do modo de flexão de três pontos.

2.2.4 Medidas de impedância elétrica

A espectroscopia de impedância complexa é uma técnica para caracterizar processos de condução elétrica, polarização e relaxação dielétrica na amostra, estudando a dinâmica das cargas na célula de impedância^{3; 43}. A célula de medida é formada por dois eletrodos de um material de alta condutividade, como ilustrado na Figura 2.6 a), onde a amostra, recoberta também com eletrodos, fica no meio deles. Aplica-se então uma tensão alternada ao material e mede-se a impedância deste⁴⁴. Para calcular outras grandezas físicas, como por exemplo capacitância, o sistema inteiro se modela como sendo um circuito RC em paralelo (para materiais dielétricos), como pode ser observado na Figura 2.6 b). A amostra é representada por uma resistência R_b e uma capacitância C_b , que conformam o circuito, as outras capacitâncias C_d , correspondem às capacitâncias entre os eletrodos e a amostra.

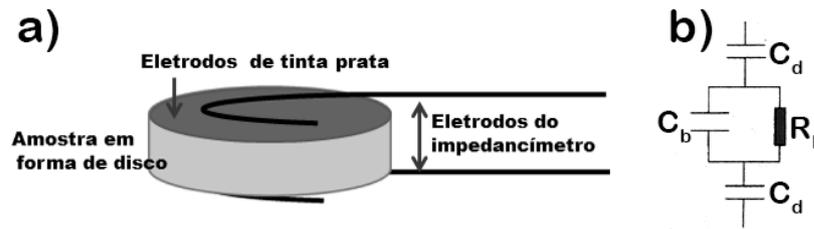


Figura 2.6: a) Célula para realizar as medidas de impedância elétrica. b) Circuito equivalente básico que representa o item a) quando a amostra for um material dielétrico, (Adaptado de ⁴⁴).

Assim, mediante a medida de impedância Z podem-se obter outras grandezas físicas, como o inverso da impedância, chamada admitância Y :

$$Y = G + jB, \quad (2.10)$$

onde G , é a condutância e B a susceptância, estas podem-se expressar em termos de Z' e Z'' :

$$G = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.11)$$

$$B = \frac{-Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.12)$$

ou a permissividade dielétrica real e imaginária e $\tan\delta$, mediante as expressões listadas abaixo⁴⁴:

$$\epsilon'_r = \frac{B}{\omega\epsilon_0} \left(\frac{l}{A}\right), \quad \epsilon''_r = \frac{G}{\omega\epsilon_0} \left(\frac{l}{A}\right) \quad (2.13)$$

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} \quad (2.14)$$

onde A e l são a área e a espessura da amostra, respectivamente, ω é a frequência do sinal elétrico aplicado e ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo.

As medidas da parte real e imaginária da permissividade dielétrica foram realizadas desde temperatura ambiente até 400°C, numa faixa de frequências entre 100 Hz até 1MHz, em amostras com formato de disco com diâmetro aproximado de 6mm e espessura de aproximadamente 1mm. As faces da amostra foram pintadas com tinta prata e submetidas a um tratamento térmico a 590°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto para a difusão da tinta na superfície.

As medidas piezoelétricas foram feitas também mediante a técnica de espectroscopia de impedância, pelo método de ressonância^{23; 45}. A impedância é medida em função da

freqüência em amostras polarizadas, as quais apresentam um comportamento ressonante em certas freqüências específicas. Uma amostra em forma de disco com dimensões próximas às utilizadas neste trabalho, pode apresentar dois tipos de ressonância, uma radial na faixa dos kHz e outra de espessura no faixa dos MHz, como pode ser observado na Figura 2.7 a). Para determinar as grandezas físicas de interesse, são medidos os valores absolutos da admitância Y , ($|Y|$ e θ) em função da freqüência, como ilustrado na Figura 2.7 b), e determinadas as freqüências de ressonância F_R , e antiressonância F_A , sendo estas, as freqüências máxima e mínima da parte real da admitância, respectivamente. Alternativamente, pode ser usada a curva de G vs B para determinar todas as freqüências características, (sendo f_p a freqüência de ressonância em paralelo, f_s a freqüência da serie ressonante, f_m freqüência de máxima admitância e f_n de mínima admitância e $w_{+1/2}$ e $w_{-1/2}$ as freqüências a meia potência) como se ilustra na Figura 2.7 c). Este método é conhecido como método Gain-Bandwidth⁴⁵.

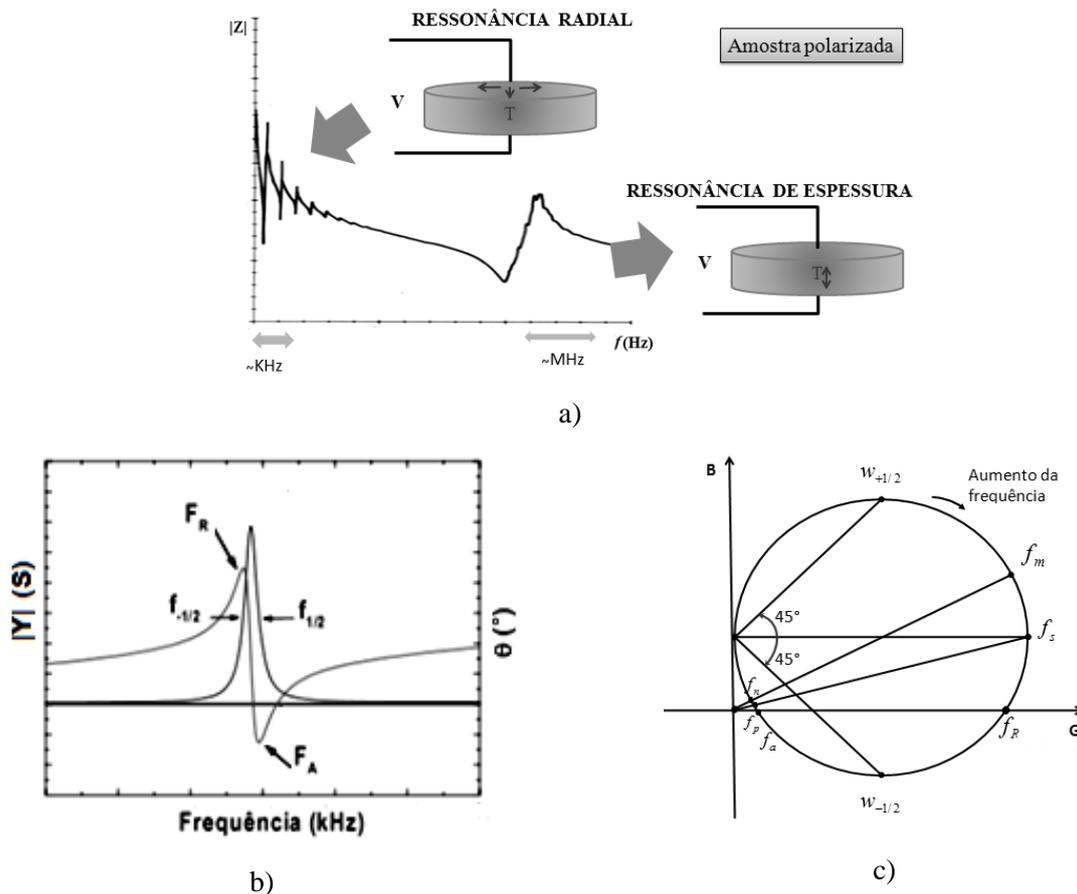
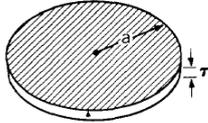
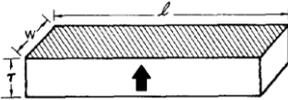
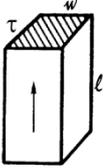


Figura 2.7: Esquema da medida de impedância para caracterização piezoelétrica, para a) um processo de ressonância radial e de espessura, numa amostra polarizada com formato de disco. b) Medida do módulo da admitância $|Y|$ e a fase θ , em função da freqüência, onde F_R e F_A , são as freqüências de ressonância e anti-ressonância, respectivamente, e c) B em função de G para um ressonador piezoelétrico. (Adaptado de^{23; 45}).

Para poder aplicar o método de ressonância (ou Gain-Bandwidth) para o cálculo de diferentes grandezas físicas (incluindo o coeficiente piezoelétrico) é necessário empregar amostras com geometrias específicas para poder isolar cada uma das ressonâncias e assim poder obter corretamente as frequências características. Algumas destas geometrias podem ser encontradas na Tabela 2.1⁴⁵ onde w_p e w_s são as frequências angulares equivalentes a f_p e f_s discutidas anteriormente.

Tabela 2.1: Especificações das geometrias necessárias para fazer as medidas piezoelétricas mediante o método de ressonância ou Gain-Bandwidth. σ - razão de Poisson, s - compliance, k - coeficiente de acoplamento eletromecânico e d - coeficiente piezoelétrico. A flecha indica a direção de polarização (Adaptado de ⁴⁵).

Geometrias	Propriedades
<p>Disco $a \geq 20\tau$</p> 	<p>σ, s_{12}^E, k_p (planar)</p>
<p>Barra $l \geq 5w, 5\tau$</p> 	<p>d_{31}, s_{11}^E, k_{31}</p>
<p>Barra $l \geq 3w, 3\tau$</p> 	<p>d_{33}, s_{33}^E, k_{33}</p>

As equações abaixo podem ser usadas para calcular algumas das grandezas físicas listadas na Tabela 2.1:

$$d_{31} = -k_{31}(\epsilon_{33}^T s_{11}^E)^{-1/2} \quad (2.17)$$

$$s_{11}^E = \pi^2(\rho l^2 w_s^2)^{-1} \quad (2.18)$$

$$\frac{k_{31}^2}{(1 - k_{31}^2)} = \frac{\pi}{2} \frac{w_p}{w_s} \tan \frac{\pi}{2} \frac{\Delta w}{w_s}, \quad \Delta w = w_p - w_s \quad (2.19)$$

Essas grandezas físicas ^{23; 45}, são acopladas. Com o coeficiente d_{31} é possível se ter uma idéia da proporção entre a variação dimensional do material com a diferença de potencial aplicada. Neste caso, os subíndices 31 , denotam que a deformação está sendo medida na direção perpendicular à direção de polarização. k_{31} é o fator de acoplamento eletromecânico e indica a eficiência na conversão da energia mecânica em energia elétrica (ou vice-versa) em cada ciclo no material. ϵ_{33}^T é a permissividade dielétrica a tensão mecânica constante, para baixas frequências. O s_{11}^E é a *compliance elástica* a campo elétrico constante.

As medidas de impedância foram realizadas usando uma ponte LCR de precisão, marca IET Lab modelo 7600 plus, pertencente ao Laboratório de Materiais Funcionais Avançados, (MAFA) do Departamento de Física da UFSCar.

2.2.5 Caracterização ferroelétrica

Neste tipo de caracterização, é possível analisar o comportamento da polarização P sob a influência de um campo elétrico externo E, obtendo como resultado a curva de histerese ferroelétrica, como foi descrito na seção 1.1. As medidas foram feitas usando um circuito Sawyer-Tower ²³ como o ilustrado na Figura 2.8 a).

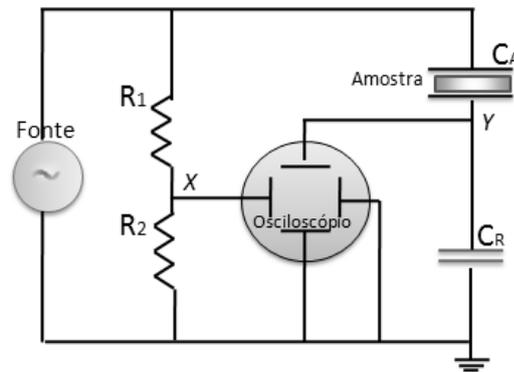


Figura 2.8: Esquema do circuito Sawyer-Tower usado para a caracterização ferroelétrica (Adaptado de ²³).

O circuito consta de um divisor de tensão constituído de duas resistências em série R_1 e R_2 , sendo $R_1 \gg R_2$, que por sua vez, estão em paralelo com dois capacitores em série C_A e C_R , sendo $C_R \gg C_A$, além de uma fonte de alta tensão e um osciloscópio. Neste circuito, a amostra é representada pelo capacitor C_A . Dessa forma, a partir da capacitância de referência C_R , é possível determinar a polarização P da amostra, usando as equações abaixo:

$$Q = V_A C_A = V_R C_R, \quad P = \frac{Q}{A} = \frac{V_R C_R}{A}, \quad (2.20)$$

onde V_R , é a voltagem no capacitor C_R , Q é a carga armazenada por ambos os capacitores e A é a área da amostra. Por outro lado, o campo elétrico aplicado na amostra é:

$$E = \frac{V_1}{d} = \frac{R_1}{R_2} \frac{V_2}{d}, \quad (2.21)$$

onde d é a espessura da amostra, V_1 a voltagem em R_1 , e V_2 a voltagem em R_2 .

Com isto, é obtida a curva de histerese característica de materiais ferroelétricos, mediante a medida do campo elétrico E , e da polarização P , como foi ilustrado na Figura 1.3.

As altas tensões, necessárias para este tipo de caracterização foram geradas usando um gerador de alta tensão marca TREK, modelo 615-10-H-CE, para o qual foi adaptado um gerador de sinais marca da Keysight Technologies modelo 33210A, para medir todas as amostras a 10Hz, e as tensões proporcionais ao campo elétrico e à polarização foram medidas mediante um osciloscópio Tektronix de dois canais, modelo DPO2012B, ambos pertencentes ao Laboratório de Materiais Funcionais Avançados, MAFA, do Departamento de Física da UFSCar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterizações estruturais e microestruturais

Inicialmente, realizou-se um estudo para determinar a temperatura de sinterização adequada para cada uma das composições estudadas neste trabalho (LKNNT + x %P CuO com $x = 0, 2$ e $3,5$), as quais serão denominadas posteriormente como A0, A2 e A3,5, respectivamente. Dessa forma, escolheram-se as temperaturas de 1050°C, 1070°C, 1090°C e 1100°C. Após o processo de sinterização, foram medidas as densidades das cerâmicas mediante o método de Arquimedes, usando um sistema comercial, acoplado a uma balança analítica Shimadzu, modelo AUW220D de precisão 0,01mg. O fluido utilizado nessas análises foi água destilada à temperatura ambiente. A Figura 3.1 ilustra os valores de densidade em função da temperatura de sinterização para cada uma das composições mencionadas acima. De acordo com esta figura, para todas as composições, os valores máximos de densidade foram atingidos para as amostras sinterizadas a 1050°C, alcançando maior valor a composição que possui maior quantidade de CuO, o que era esperado pela influência do Cu na sinterizabilidade do KNN, como comentado na seção de "Fundamentos Teóricos".

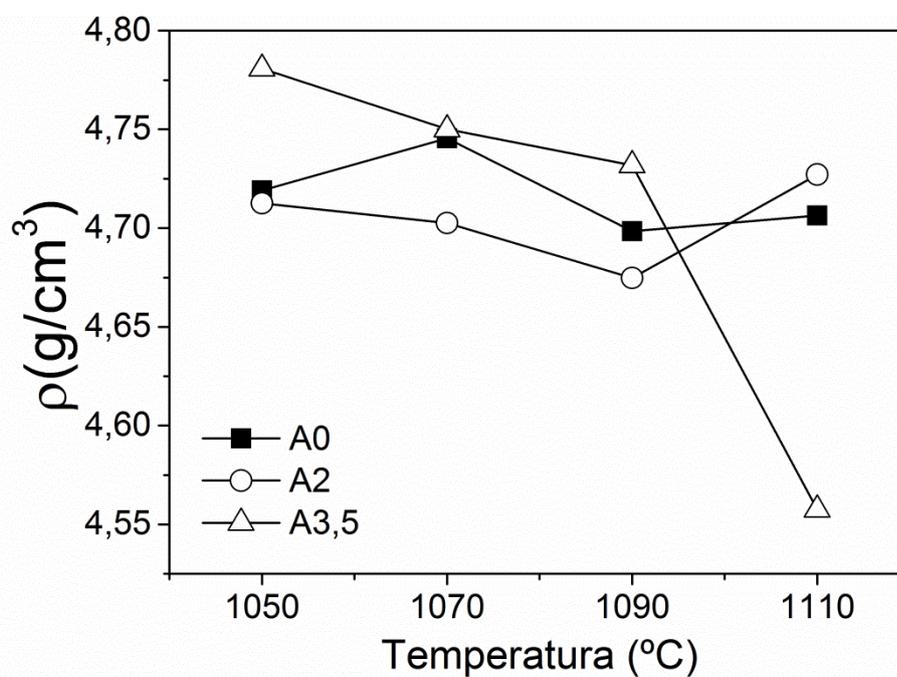


Figura 3.1: Densidade em função da temperatura de sinterização das cerâmicas A0, A2 e A3,5.

Na Figura 3.2, são apresentadas as micrografias da superfície, como sinterizadas, das cerâmicas A0, A2 e A3,5, sinterizadas a 1050°C. Em todos os casos, observam-se cerâmicas compactas e de aspecto denso. O tamanho médio de grão não muda aparentemente entre as composições estudadas, porém, é possível observar para todas as composições, dois tipos de grãos com morfologias diferentes. Uma das morfologias com grãos menores com tamanho aproximado de 1µm e de aparência arredondada, enquanto a outra, apresenta grãos em forma de prismas retangulares cujos comprimentos podem chegar até aproximadamente 5µm. Entre as composições A0 e A2 não é possível perceber diferenças notáveis na morfologia dos grãos, porém, na composição A3,5 é fácil de apreciar que há maior quantidade de grãos com forma de prismas retangulares. Aparentemente o aumento do conteúdo de Cu, favorece esse tipo de morfologia de grãos. Recentemente, *Rubio et al.*⁴⁶ reportaram que a adição de Cu favorece a formação da fase tetragonal na estrutura de cerâmicas de LKNNT; seguindo essa linha, poder-se-ia propor que as duas morfologias de grãos observadas estão relacionadas à presença de duas fases nas cerâmicas estudadas, podendo ser a ortorrômbica e tetragonal características destes materiais. Neste caso, a cerâmica com maior conteúdo de Cu apresenta maior proporção de fase tetragonal, que estaria associada com os grãos em forma de prismas retangulares. As micrografias realizadas no modo BEI (Figura 3.2 b) e h), de forma geral não mostram diferenças de contraste que sugiram diferenças composicionais na microestrutura das cerâmicas estudadas. Portanto, as fases ortorrômbica e tetragonal teriam a mesma (ou muito próxima) composição, sugerindo que as composições, estudadas aqui, se encontram no contorno de fases morfotrópico.

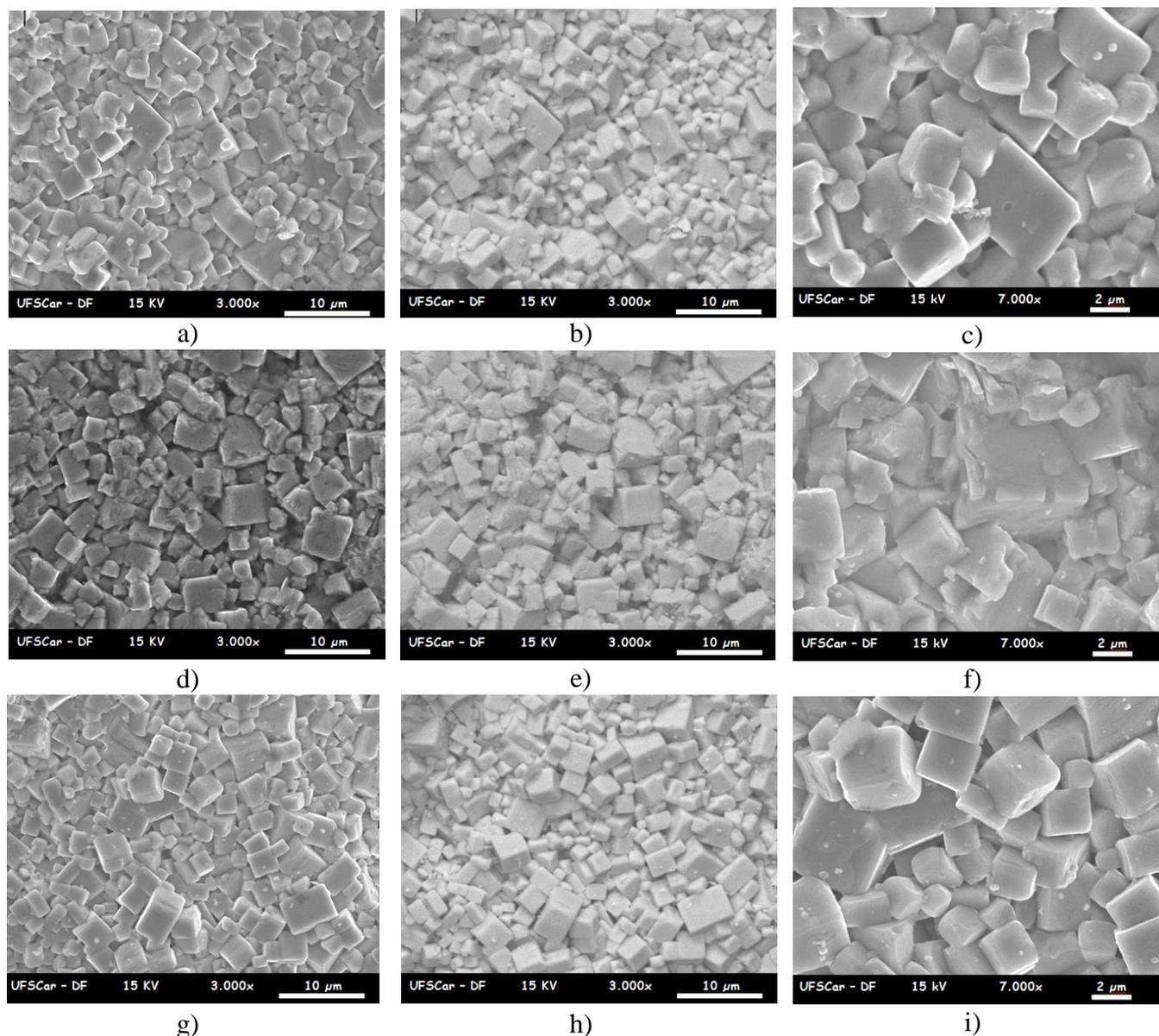


Figura 3.2: Micrografias da superfície (como sinterizada) das amostras A0 a), b) c); A2 d), e), f) e A3,5 g) h) i) sinterizadas a 1050°C. As micrografias mostradas nos itens b), e) e h) foram tomadas no modo BEI; todas as outras, no modo SEI.

Com o intuito de verificar as hipóteses levantadas durante a análise da microestrutura das cerâmicas A0, A2 e A3,5 foram realizadas medidas de DRX, cujos perfis são apresentados na Figura 3.3. É possível observar que as composições A2 e A3,5 apresentaram reflexões perto de 35 e 38°, que podem ser associadas com pequenas proporções de uma fase secundária, identificada como pertencendo ao CuO, de simetria monoclinica e grupo espacial $C12/c1$. Todas as outras reflexões observadas puderam ser indexadas segundo as fichas cristalográficas da composição $K_{0,49}Na_{0,49}Li_{0,02}NbO_3$ com estrutura perovskita e grupo espacial Bmm2 (ortorrômbica - Ficha ICSD185533) ou P4mm (tetragonal - Ficha

ICSD247636). Por causa da proximidade entre as reflexões das fases tetragonal e ortorrômbica não é possível, somente com a análise visual dos perfis de DRX, afirmar a presença de ambas as fases nas cerâmicas. Porém, analisando os picos próximos a 22 e 45° (ver a parte direita da Figura 3.3) pode-se afirmar que as composições A0 e A2 apresentam (de forma absoluta ou majoritária) fase ortorrômbica *Bmm2*, enquanto a composição A3,5 apresenta claramente (de forma absoluta ou majoritária) fase tetragonal.

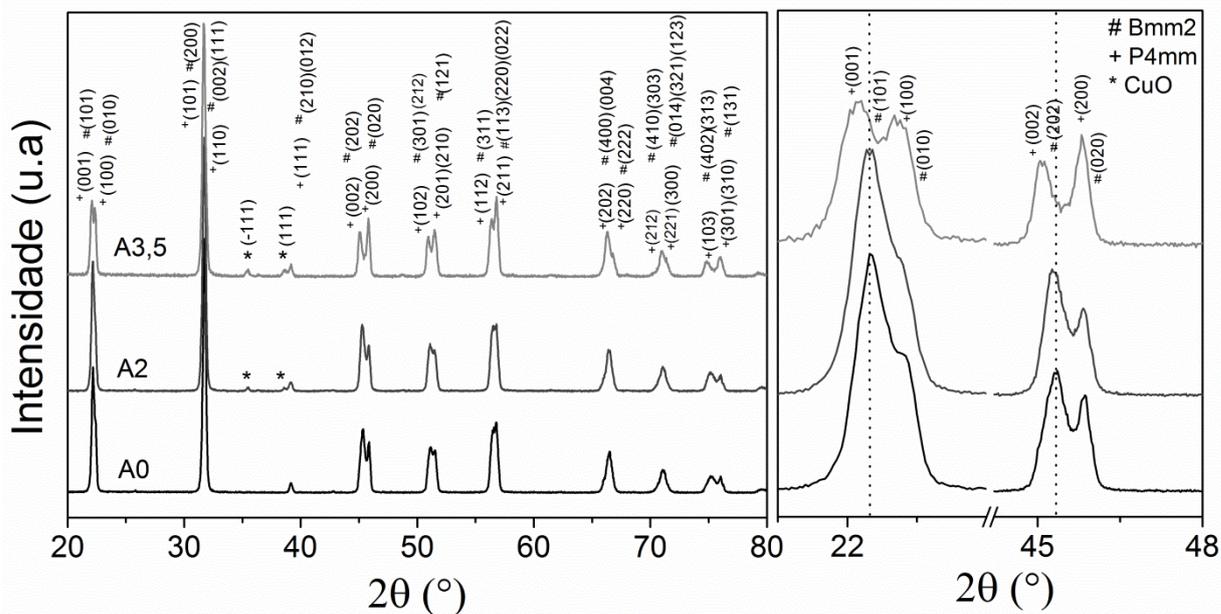


Figura 3.3: Perfis de difração de raios-X das cerâmicas A0, A2 e A3,5 sinterizadas a 1050°C.

Os resultados da análise dos perfis de difração de raios X estão em plena concordância com as hipóteses levantadas na análise da microestrutura. Porém, ainda resta uma incógnita, será que todas as composições apresentam misturas de ambas as fases ortorrômbica e tetragonal, em proporções diferentes, como sugerido na análise da microestrutura, ou simplesmente as composições A0 e A2 apresentam fase ortorrômbica e com o aumento do conteúdo de Cu, na composição A3,5, ocorre uma mudança estrutural para tetragonal?. Para responder essa questão, procedeu-se a realizar uma análise mais aprofundada, usando o método de refinamento de Rietveld. Os resultados obtidos pelo refinamento dos padrões de DRX podem ser observados na Tabela 3.1. De fato, todas as composições estudadas apresentaram a mistura de ambas as fases ortorrômbica *Bmm2* e tetragonal *P4mm*. É possível observar que as composições A0 e A2 apresentam a fase ortorrômbica *Bmm2* como sendo a majoritária e ocorre um ligeiro aumento da fração dessa fase na amostra A2 com respeito à A0. Porém na composição A3,5 a proporção da fase tetragonal aumenta consideravelmente, chegando a ser aproximadamente 76% do material.

Tabela 3.1: Resultados obtidos do refinamento dos padrões de DRX pelo método de Rietveld^{39; 40}. O símbolo ρ_T significa densidade teórica calculada a partir da massa da fórmula nominal e dos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento (amostras sinterizadas a 1050°C).

Amostra	χ^2	Parâmetros de rede (Å)			Grupo Espacial	ρ_T (g/cm ³)	% de cada fase
		A	B	c			
A0	3,114	5,660	3,950	5,630	Bmm2	4,981	61,2
		3,964	3,964	4,015	P4mm	4,970	38,8
A2	2,669	5,658	3,950	5,631	Bmm2	4,982	66,9
		3,959	3,959	4,010	P4mm	4,988	33,1
A3,5	2,335	5,670	3,952	5,627	Bmm2	4,972	23,9
		3,957	3,957	4,018	P4mm	4,983	76,1

Com as densidades teóricas obtidas foram calculadas as densidades relativas das cerâmicas estudadas (calculadas mediante a razão entre a densidade teórica ρ_T e a densidade experimental), sendo estas: 94,9%, 95,9% e 94,7% para as amostras A0, A2 e A3,5, respectivamente. Todas as cerâmicas apresentaram altos valores de densidade, embora se observe um leve aumento na composição contendo 2%P de CuO. A Figura 3.4 ilustra o comportamento do fator de tetragonalidade (c/a) em função da porcentagem em peso de CuO, para ambas as fases ortorrômbica e tetragonal. Entre as composições A0 e A2 não ocorrem mudanças consideráveis na estrutura cristalina, porém na amostra A3,5, ocorreu uma mudança drástica na estrutura do material, observando-se um aumento da tetragonalidade (c/a) da fase tetragonal P4mm e um aumento da diferença entre os parâmetros de rede c e a da fase ortorrômbica *Bmm2*.

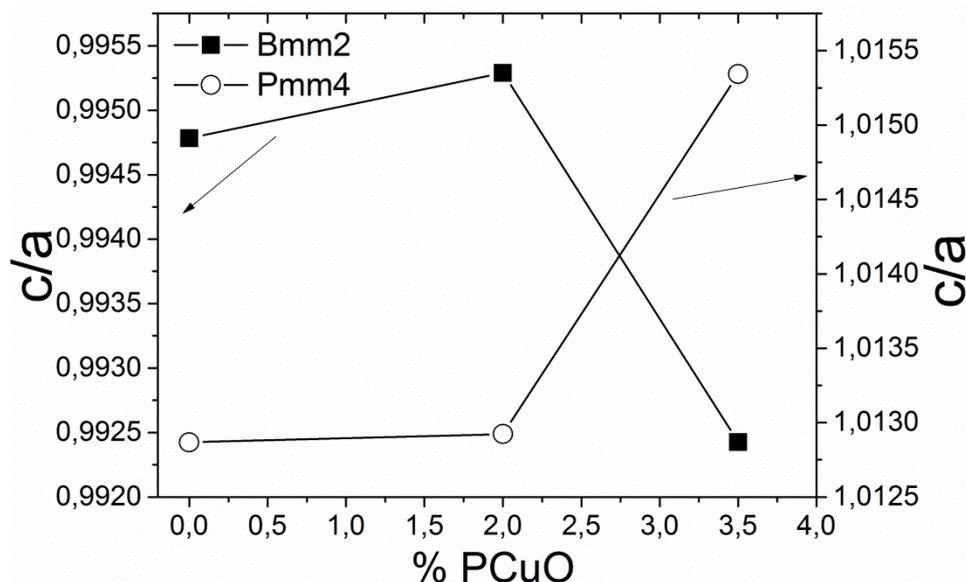


Figura 3.4: Fator de tetragonalidade (c/a) em função da porcentagem de CuO para ambas as fases, ortorrômbica $Bmm2$ e tetragonal $P4mm$, coexistentes nas cerâmicas sinterizadas em 1050°C .

O elemento Cu pode apresentar estados de oxidação +1, +2 ou +3, o que possibilita a entrada, na estrutura do KNN (perovskita), tanto nos sítios A como nos sítios B da cela unitária^{46; 47}. Quando a substituição é feita nos sítios A, a distorção da rede é maior⁴⁶, devido à diferença entre os raios iônicos dos íons de K^+ e Na^+ ($1,33\text{\AA}$ e $0,97\text{\AA}$, respectivamente⁴⁸) e os raios iônicos dos íons $\text{Cu}^+ = 0,74\text{\AA}$, $\text{Cu}^{2+} = 0,72\text{\AA}$ e $\text{Cu}^{3+} = 0,68\text{\AA}$. Por outro lado, quando a substituição ocorre nos sítios B, a diferença entre os raios iônicos é menor, pois o íon Nb^{5+} possui raio iônico de $0,69\text{\AA}$. Porém, devido à diferença maior entre os estados de oxidação desses íons, ocorre a formação de vacâncias de oxigênios para compensar a alteração de carga, o que pode também distorcer a cela unitária e alterar as propriedades elétricas das cerâmicas^{15; 33; 49}. Acredita-se que a mudança brusca que ocorre na estrutura cristalina das cerâmicas estudadas neste trabalho entre as composições (A0, A2) e a A3,5 possa estar relacionada à entrada dos íons Cu em diferentes sítios da estrutura cristalina do KNN. Para baixos teores de Cu, provavelmente o dopante prefere se alocar nos sítios B da estrutura perovskita, pela semelhança entre o raio iônico dele com o do Nb^{5+} ; ou, talvez nem esteja conseguindo entrar na estrutura (será verificado posteriormente nas medidas elétricas e mecânicas). Dessa forma, não há uma diferença estrutural e microestrutural perceptível entre a amostra não dopada (A0) e a que contém 2%P de Cu (A2). Porém, quando o teor de Cu é suficientemente elevado (amostra A3,5) acontece a saturação dos sítios B e ocorre a

substituição dos elementos alcalinos localizados nos sítios A da cela unitária pelos íons de Cu, dando lugar a uma distorção mais pronunciada da cela unitária e modificando assim a estrutura do material.

3.2 Caracterizações elétricas e mecânicas

Devido ao polimorfismo que apresentam as cerâmicas baseadas em KNN, o estudo das possíveis transições de fase, que possam apresentar as cerâmicas estudadas neste trabalho em função da temperatura, é de grande importância. Para isso, foram realizadas medidas dielétricas e de espectroscopia mecânica em função da temperatura e da frequência, as quais serão apresentadas e discutidas a continuação.

A Figura 3.5 a) ilustra a dependência com a temperatura e frequência do módulo de armazenamento e do atrito interno para a amostra A0; já na Figura 3.5 b), pode ser observado o comportamento da parte real e imaginária da permissividade dielétrica, também em função da temperatura e da frequência para essa composição. O módulo de armazenamento mostra 2 anomalias (mínimos locais), uma delas em torno de 60°C e a outra em 305°C. Anomalias desse tipo geralmente são associadas a transições de fase estruturais no material^{25; 50}. Por outro lado, nas medidas de permissividade dielétrica, podem ser observados dois picos, um deles próximo da temperatura de 90°C e o outro em 342°C, que também são geralmente associados com transições de fases. Como foi ilustrado no diagrama de fases da Figura 1.8, o KNN ($K_{0.5}Nb_{0.5}NbO_3$) apresenta 02 transições de fase em temperaturas próximas a 200 e 400°C, as quais estão associadas com a mudança de simetria de ortorrômbica ferroelétrica a tetragonal ferroelétrica (~200°C) e de tetragonal ferroelétrica a cúbica paraelétrica (~400°C). Também foi comentado na seção de "Fundamentos Teóricos" que a adição de Li e Ta, ao KNN, diminui a temperatura dessas transições de fases. De fato, o pico na temperatura de 342°C coincide com o observado por *Chang et al.*²⁷ para a composição $(K_{0.458}Na_{0.542})_{0.96}Li_{0.04}Ta_{0.2}Nb_{0.8}O_3$, podendo ser associado com a transição de fase de tetragonal ferroelétrica a cúbica paraelétrica. O primeiro pico, que ocorre em 90°C, também pode ser associado com a temperatura onde a fração de fase ortorrômbica, presente no material, se converte em tetragonal.

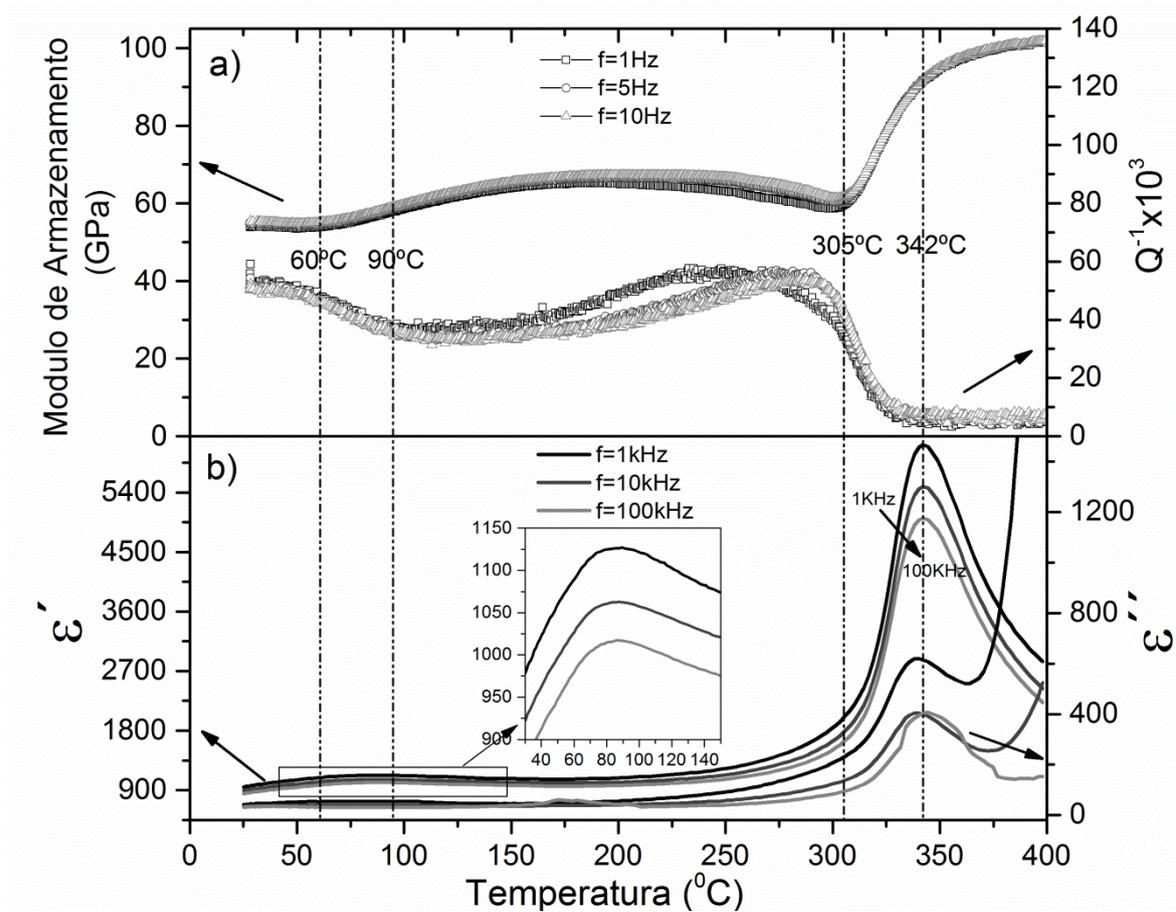


Figura 3.5: Resultados das medidas realizadas na amostra A0 sinterizada a 1050°C. a) Módulo de armazenamento e atrito interno em função da temperatura e frequência. b) Constante dielétrica real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura e frequência.

O resultado mais interessante que advém da análise da Figura 3.5, é a diferença entre as temperaturas de transição de fase, quando obtidas através das medidas de espectroscopia mecânica e pelas medidas dielétricas. Denominaremos ΔT_{O-T} à diferença entre a temperatura de transição *ortorrômbica - tetragonal* obtida pela medida dielétrica (T_{O-T}^{diel}) e pela medida mecânica (T_{O-T}^{mec}), $\Delta T_{O-T} = T_{O-T}^{diel} - T_{O-T}^{mec}$. De forma similar, denominaremos ΔT_{T-C} à diferença entre as temperaturas de transição *tetragonal - cúbica*, obtidas por ambas as medidas. Dessa forma, observou-se um valor de 30°C para ΔT_{O-T} e 37°C para ΔT_{T-C} . Observando as medidas de permissividade dielétrica em função da temperatura, é possível perceber que ambos os picos têm uma aparência alargada. O primeiro pico se estende aproximadamente entre 25°C e 150°C, enquanto o segundo pico acontece entre 250°C e 400°C. Essa característica é típica de materiais com transição de fase difusa (TFD)²⁵, que está relacionada principalmente a flutuações composicionais do material, provenientes da

ocupação do mesmo sítio cristalográfico por vários íons diferentes^{24; 46}. De fato, em ferroelétricos apresentando TFD não é correto denominar uma temperatura como sendo "a temperatura de transição" já que eles apresentam uma região de temperaturas onde a transição ocorre. Cordero *et al.*⁵¹ observaram um comportamento similar no material $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, com caráter relaxor, onde a temperatura de máxima constante elástica s "compliance" é ligeiramente inferior à temperatura de máxima permissividade dielétrica. Nesse sentido, podem-se associar as diferenças de temperatura $\Delta T_{\text{O-T}}$ e $\Delta T_{\text{T-C}}$, a que as duas transições de fases apresentam comportamento difuso. Porém, que acontece realmente em cada uma das temperaturas $T_{\text{O-T mec}}$ e $T_{\text{O-T diel}}$ ou $T_{\text{T-C mec}}$ e $T_{\text{T-C diel}}$? Por simplicidade será analisada inicialmente a transição de fase *tetragonal - cúbica*. Na temperatura de 342°C ($T_{\text{T-C diel}}$), pode-se observar que o atrito interno (Q^{-1}) adota um valor praticamente constante e bem menor que em temperaturas inferiores, sendo essa característica típica de materiais com fase cúbica. Portanto, podemos dizer que a temperatura $T_{\text{T-C diel}}$ demarca a temperatura onde a transição de fase terminou de ocorrer, sendo 100% do material, cúbico. Por outro lado, a anomalia observada no módulo de armazenamento a 305°C é típica de uma transição de fase estrutural, ou seja, aparentemente o módulo de armazenamento, em $T_{\text{T-C mec}}$, enxerga o material como se transformando para cúbico, possivelmente porque, nessa temperatura, é onde a fração maior de material experimenta a transformação de fase. A Figura 3.6 ilustra de forma visual as considerações assumidas anteriormente.

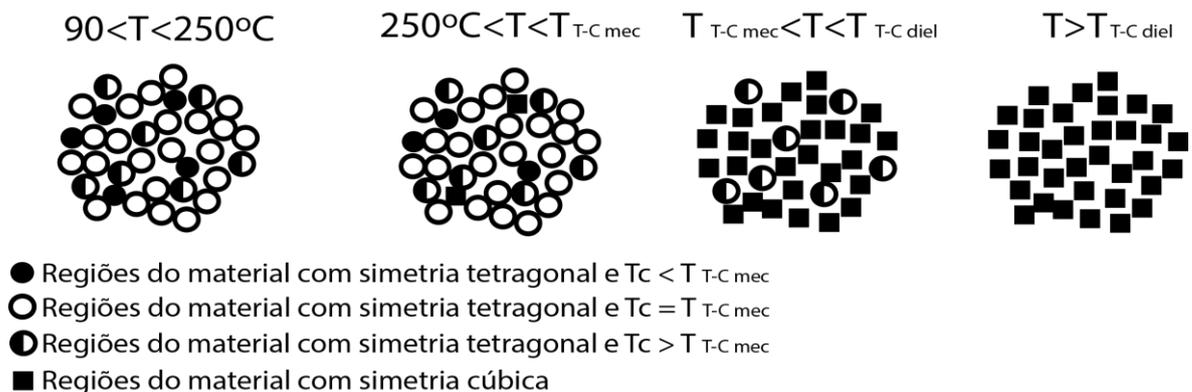


Figura 3.6: Representação esquemática das fases presentes no material em diferentes temperaturas.

De forma análoga pode ser analisada a transição de fase que ocorre entre 60°C e 90°C . Ou seja, na temperatura de 60°C a maior parte da fração ortorrômbica do material se transforma em tetragonal, restando ainda algumas nano (ou micro) regiões embebidas na matriz tetragonal com simetria ortorrômbica. Essas regiões vão se transformando de forma

progressiva para tetragonal com o aumento da temperatura. A partir de 90°C, o material pode ser considerado como sendo 100% tetragonal.

Na Figura 3.7 a) pode ser observado o comportamento em função da temperatura e da frequência do módulo de armazenamento e do atrito interno; e na Figura 3.7 b), as curvas de permissividade dielétrica, real e imaginária, para a amostra A2. Nessa composição, observa-se o aumento das diferenças de temperatura ΔT_{O-T} e ΔT_{T-C} , adotando os valores de ~45°C e 46°C, respectivamente. Também, $T_{O-T\text{ mec}}$ e $T_{O-T\text{ diel}}$ foram deslocadas para temperaturas superiores. Por outro lado, há uma diferença importante no pico de ϵ' , associado com a transição de fase ortorrômbica - tetragonal, com respeito àquele apresentado pela amostra A0. Neste caso, pode ser observada uma dispersão em torno desse pico, ou seja, a temperatura do máximo é dependente da frequência. Todas essas diferenças, observadas entre as medidas da amostra A0 e A2, induzem a pensar que de fato ocorre a incorporação do elemento Cu, na estrutura cristalina do LKNNT com a adição de 2 %P de CuO. Embora, na análise estrutural e microestrutural não foi possível encontrar diferenças perceptíveis entre essas duas composições, as medidas mecânicas e elétricas evidenciam diferenças bem marcadas entre elas. A adição do elemento Cu proporciona maior desordem estrutural e composicional nas amostras dopadas. Seguindo a hipótese proposta anteriormente, provavelmente na amostra A2, o elemento Cu esteja ocupando os sítios B da cela unitária substituindo o Nb, que é o íon ferroativo, ou seja, aquele que contribui mais para o comportamento ferroelétrico do material. Nesse caso, seria razoável pensar que tal substituição possa dar lugar a dipolos permanentes com características diferentes, alterando a configuração de domínios do material e conseqüentemente as energias de estabilidade das fases ferroelétricas. Isso teria um impacto direto nas temperaturas de transição de fase do material e nas características dessas transições, podendo-se esperar um aumento da difusividade das transições, como de fato evidenciado pelos aumentos dos valores de ΔT_{O-T} e ΔT_{T-C} . Também, a dispersão da temperatura de transição com a frequência observada nas curvas de ϵ' , pode estar relacionada diretamente com a presença de dipolos permanentes com características diferentes, os quais podem dar lugar a configurações de domínios com formas, tamanho e energias de ativação diferentes, características que podem resultar na dispersão observada nas curvas de permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência.

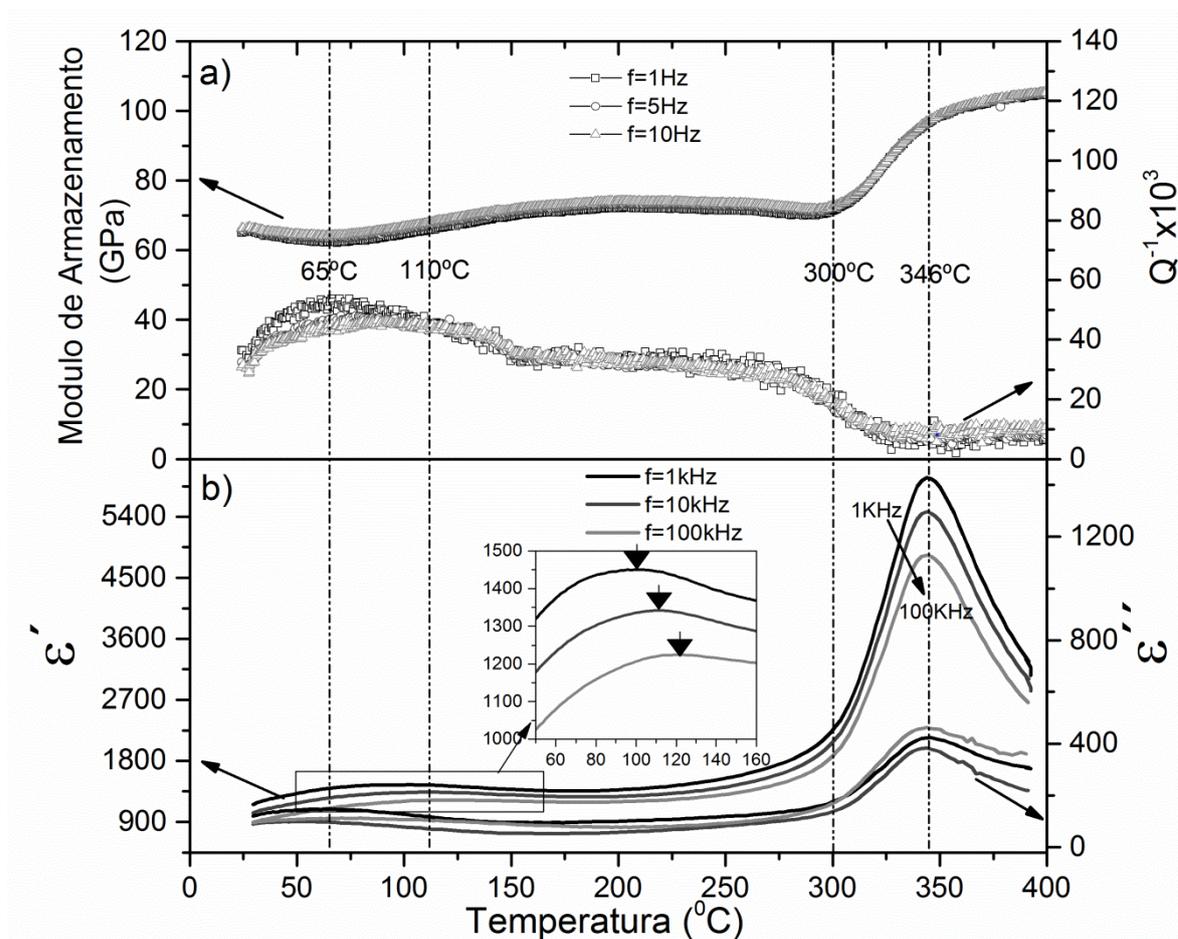


Figura 3.7: Resultados das medidas realizadas na amostra A2 sinterizada a 1050°C. a) Módulo de armazenamento e atrito interno em função da temperatura e frequência. b) Constante dielétrica real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura e frequência.

Na Figura 3.8 são ilustradas as medidas, realizadas na amostra A3,5, de módulo de armazenamento e atrito interno em função da temperatura e frequência (Figura 3.8 a) e de constante dielétrica real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura e frequência (Figura 3.8 b). Podem ser observadas algumas diferenças marcantes com respeito às composições A0 e A2, analisadas anteriormente. Em primeiro lugar, a diferença de temperaturas ΔT_{O-T} cai abruptamente para esta composição, adotando o valor de 18°C. Acredita-se que este resultado esteja diretamente relacionado com a menor fração de fase ortorrômbica presente nessa composição. Apenas 24% do material apresenta fase ortorrômbica na composição A3,5 à temperatura ambiente. Provavelmente, pela fase ortorrômbica estar numa proporção bem menor, as flutuações composicionais sejam menos acentuadas que nas composições A0 e A2, fazendo com que ocorra uma diminuição da difusividade da transição ortorrômbica-tetragonal

e por tanto uma diminuição acentuada no valor de ΔT_{O-T} . Por outro lado, embora seja possível observar picos leves na medida da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura em torno de 90°C , estes apresentam uma intensidade bem menor, o que os torna praticamente imperceptíveis, fato que também pode estar relacionado com a pequena fração de fase ortorrômbica que se está transformando a tetragonal e dando lugar a tais picos. A queda abrupta do módulo de armazenamento, em temperaturas próximas a 70°C , é também uma evidencia a mais que a transição de fase ortorrômbica - tetragonal pode estar ocorrendo numa faixa mais estreita de temperaturas. Com respeito à transição de fase de simetria tetragonal para cúbica, pode-se observar o deslocamento desta transição para temperaturas maiores, isso evidenciado pelos valores de $T_{T-C \text{ mec}}$ e $T_{T-C \text{ diel}}$. Aparentemente, a entrada dos íons de Cu nos sítios A da estrutura cristalina do LKNNT provoca uma distorção pronunciada da cela unitária e transforma a estrutura para uma simetria tetragonal $P4mm$ majoritária. Esse fato pode favorecer a estabilidade dessa fase com simetria tetragonal de forma que seja necessária uma energia maior para transformá-la em cúbica, aumentando assim a temperatura necessária para que ocorra a transição de fase tetragonal - cúbica. Na Figura 3.8 a) também podem ser observadas algumas anomalias entre 150°C e 250°C , indicadas na figura com flechas. Os processos físicos que dão lugar a essas anomalias não serão estudados neste trabalho, ficando esse estudo pendente para trabalhos futuros.

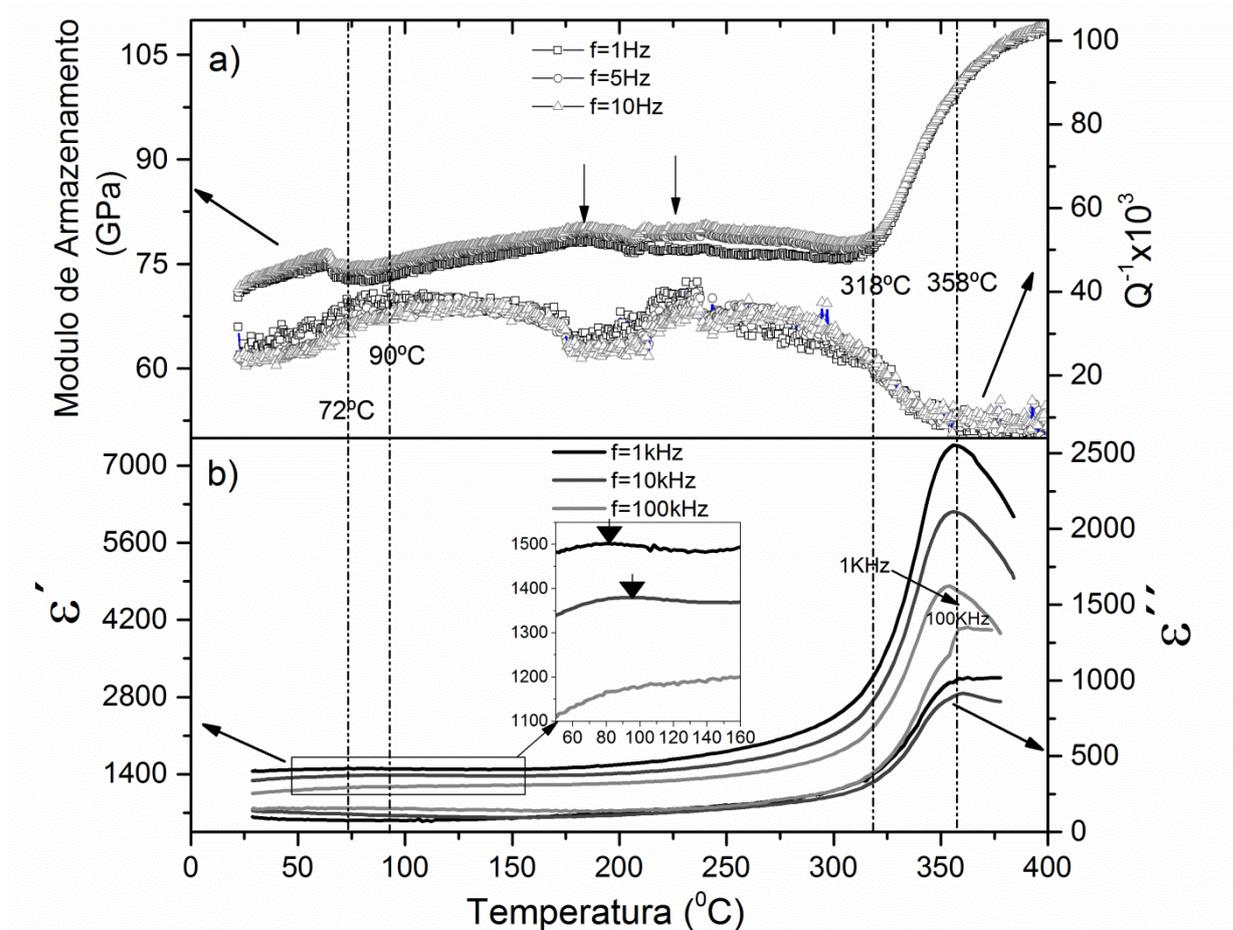


Figura 3.8: Resultados das medidas realizadas na amostra A0 sinterizada a 1050°C. a) Módulo de armazenamento e atrito interno em função da temperatura e frequência. b) Constante dielétrica real ϵ' e imaginária ϵ'' em função da temperatura e frequência.

É importante destacar que segundo nossos conhecimentos, não existem, na literatura científica, estudos de espectroscopia mecânica em materiais baseados em KNN, portanto todos os processos físicos observados, analisados e discutidos nesta seção são inéditos e poderão contribuir significativamente para o entendimento fenomenológico destes materiais.

3.3 Caracterizações ferroelétricas e piezoelétricas

A Figura 3.9 ilustra as curva de histerese ferroelétrica, ou de polarização em função do campo elétrico, das amostras A0, A2 e A3,5, sinterizadas em 1050°C à temperatura ambiente e na frequência de 10Hz. É possível observar que todas as curvas foram realizadas a diferentes intensidades de campo elétrico alternado até se atingir a saturação, a qual pode ser verificada pelo acúmulo das curvas nas bordas externas de cada um dos ciclos de histerese ferroelétrica. Todas as amostras apresentaram ciclos de histerese ferroelétrica típicos,

evidenciando o caráter ferroelétrico de todas as composições estudadas. Pode-se observar que na amostra A2 ocorre um estreitamento da curva de histerese ferroelétrica, com a diminuição do campo coercitivo e o aumento da polarização máxima, em outras palavras, ocorre o amolecimento do material, isto é, a polarização pode ser mudada com a aplicação de um campo elétrico menor. Esta característica é desejada em aplicações piezoelétricas e em compósitos magnetoelétricos, já que pequenas variações de campo elétrico podem levar a grandes mudanças de polarização e altas deformações no material.

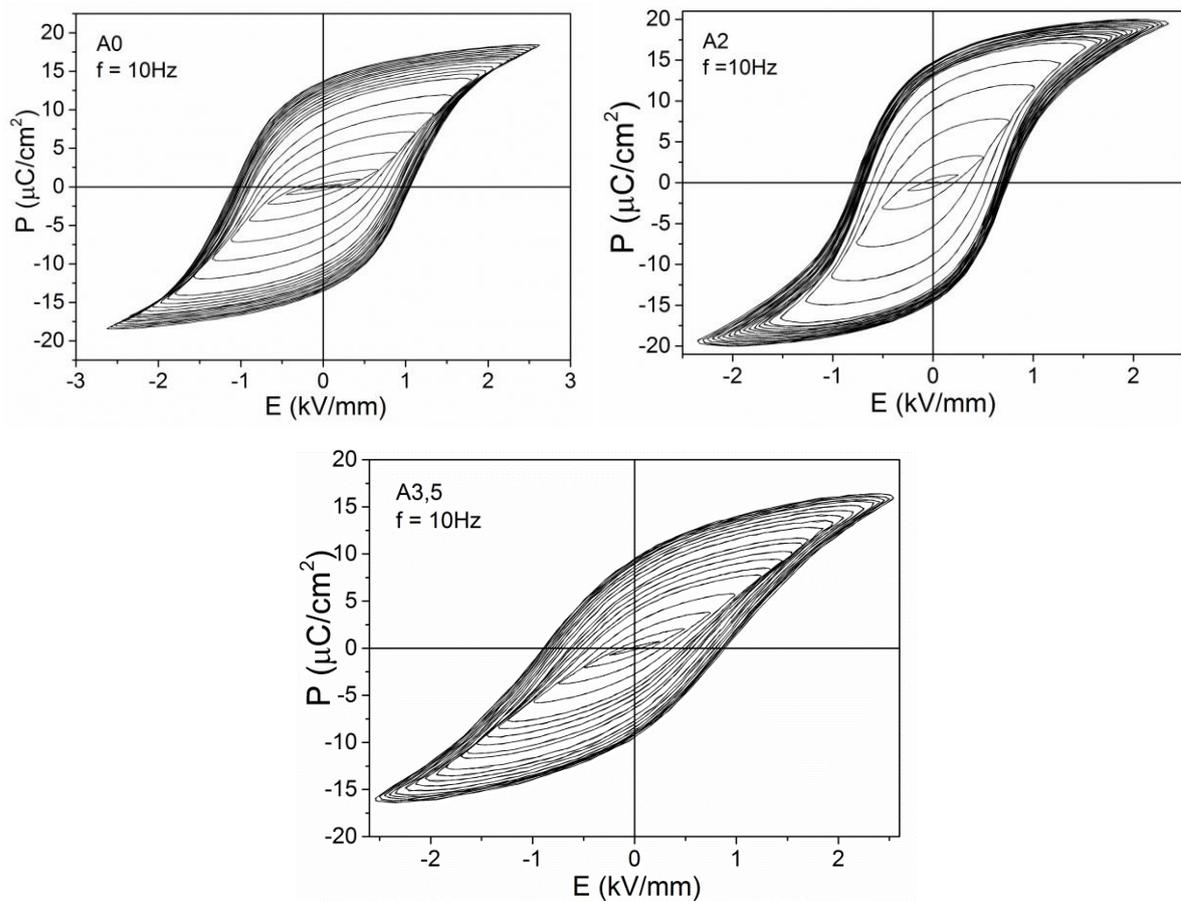


Figura 3.9: Curvas de histerese ferroelétrica (polarização em função do campo elétrico) apresentadas pelas composições A0, A2 e A3,5 sinterizadas a 1050°C, estudadas neste trabalho.

Para analisar melhor as mudanças na polarização e campo coercitivo em função da porcentagem de cobre adicionado foram realizados os gráficos de polarização remanescente e campo coercitivo para cada uma das amostras em estudo, os quais estão ilustrados na Figura 3.10. Como comentado anteriormente, observa-se uma diminuição do campo coercitivo e aumento da polarização remanescente na amostra A2 com respeito à amostra A0. Essa pode

ser uma evidência a mais da incorporação do elemento Cu na estrutura do LKNNT, quando adicionado na forma de CuO com 2 %P. Seguindo a linha de raciocínio adotada anteriormente, a entrada dos íons de Cu nos sítios B da estrutura cristalina (amostra A2), promove a formação de dipolos permanentes com características diferentes de aqueles formados com o íon Nb^{5+} , o que pode alterar o tipo e as características dos domínios ferroelétricos e influenciar diretamente em propriedades como a polarização remanescente e o campo coercitivo³³. Já na amostra A3,5 ocorre o endurecimento do material, que é caracterizado com o aumento do campo coercitivo e a diminuição abrupta da polarização remanescente. Também o ciclo de histerese ferroelétrica apresentado para esta composição (ver Figura 3.9) apresenta uma aparência menos quadrada (do inglês *square loops*) que as amostras A0 e A2. Supõe-se que com a entrada do elemento Cu nos sítios A da cela unitária, na amostra A3,5, ocorre um aumento considerável na desordem estrutural e composicional do material LKNNT. Geralmente, materiais com desordem estrutural elevada tendem a apresentar ciclos de histerese mais finos e com aparência longe dos ciclos quadrados apresentados por materiais menos "desordenados". Como exemplo de caso limite, se têm os materiais relaxores, que apresentam desordem estrutural e composicional elevada e mostram ciclos de histerese muito estreitos, com valores muito baixos de campo coercitivo e polarização remanescente, os quais são comumente chamados de "*slim loops*".

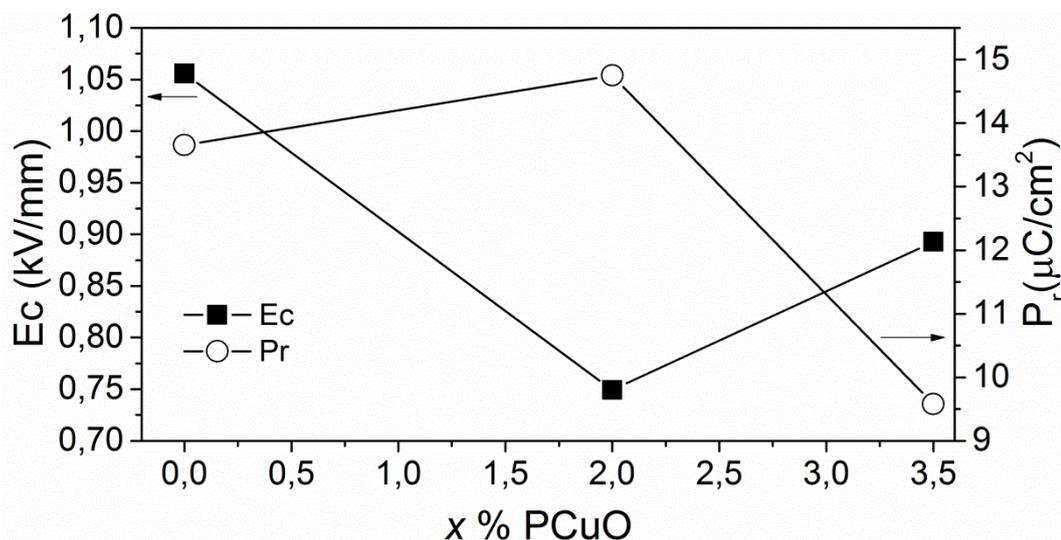


Figura 3.10: Campo coercitivo e polarização remanescente em função da composição para as amostras A0, A2 e A3,5 sinterizadas a 1050°C, estudadas neste trabalho.

Na Tabela 3.2 estão resumidos os valores de polarização máxima (ou de saturação), polarização remanescente e campo coercitivo, extraídos das curvas de histerese ferroelétrica apresentadas pelas amostras estudadas neste trabalho.

Tabela 3.2: Resumo das grandezas físicas extraídas das curvas de histerese ferroelétrica das amostras A0, A2 e A3,5, sinterizadas a 1050°C, estudadas neste trabalho. P_m - Polarização máxima, P_r - Polarização remanescente e E_C - Campo coercitivo.

Amostra	P_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_C (kV/mm)
A0	18,46	14,01	1,05
A2	20,03	14,75	0,75
A3,5	16,35	9,57	0,89

A Figura 3.11 ilustra o comportamento do coeficiente piezoelétrico transversal d_{31} e do coeficiente de acoplamento eletromecânico transversal k_{31} em função da porcentagem em peso de CuO adicionada. Observa-se que a amostra que apresentou o maior coeficiente piezoelétrico foi a amostra com 2 %P de CuO, adotando o valor de -44,58pm/V. De fato, a adição de CuO aprimorou a resposta piezoelétrica da cerâmica de LKNNT. O fator de acoplamento eletromecânico não experimentou mudança entre as composições A0 e A2, apresentando valores de 0,14 para ambas as amostras. Isto significa que aproximadamente 14% da energia elétrica, fornecida ao material, é convertida em mecânica ou vice-versa. Já na composição A3,5 ocorre uma diminuição drástica do valor de coeficiente piezoelétrico e do valor de coeficiente de acoplamento eletromecânico. Isso evidencia que a fase com simetria tetragonal, induzida pela adição de CuO apresenta propriedades piezoelétricas mais fracas que a fase com simetria ortorrômbica, que é majoritária nas composições A0 e A2. Na Tabela 3.3 estão listados os valores de coeficientes piezoelétricos e coeficientes de acoplamento eletromecânico apresentados pelas amostras A0, A2 e A3,5, estudadas neste trabalho.

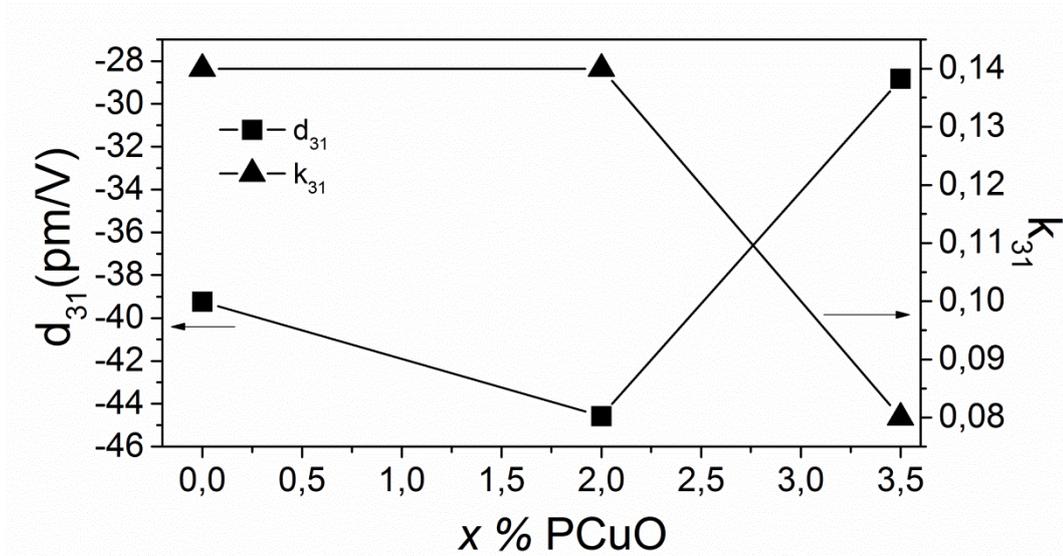


Figura 3.11: Coeficiente piezoelétrico d_{31} e fator de acoplamento eletromecânico k_{31} em função da composição para as amostras A0, A2 e A3,5 sinterizadas a 1050°C, estudadas neste trabalho.

Tabela 3.3: Resumo das propriedades piezoelétricas das amostras A0, A2 e A3,5 sinterizadas a 1050°C, estudadas neste trabalho.

Amostra	d_{31} (pm/V)	k_{31}
A0	-39,24	0,14
A2	-44,58	0,14
A3,5	-28,84	0,08

3.4 Avaliação da possibilidade de obtenção de sementes monocristalinas baseadas em KNN mediante a adição de CuO em excesso.

Como foi comentado nas seções "Introdução" e "Fundamentos Teóricos", neste trabalho foi avaliada a possibilidade de obtenção de sementes monocristalinas baseadas em KNN, para serem usadas na textura de cerâmicas (também baseadas em KNN) pelo método de orientação de grãos com sementes monocristalinas (do inglês templated grain growth - TGG). O procedimento experimental utilizado foi motivado pelo trabalho de *Amorin et.al*²⁰, que propuseram um método relativamente simples para a obtenção dessas sementes. O método consiste na utilização de sinterização convencional com a presença de fase líquida e o uso de condições de sinterização que favoreçam o macrocrescimento dos grãos e baixa densificação,

para possibilitar a remoção posterior de alguns desses grãos, os quais são essencialmente as próprias sementes monocristalinas desejadas. Neste trabalho, foram utilizadas quantidades em excesso de CuO para promover a formação de fase líquida durante o processo de sinterização convencional. Dessa forma, prepararam-se as composições (LKNNT + x % PCuO com $x = 7, 10, 13$ e 16), as quais serão denominadas daqui em diante como A7, A10, A13 e A16, respectivamente. Cada uma dessas composições foi sinterizada em diferentes temperaturas por 2h para avaliar o efeito, desse parâmetro de sinterização, na estrutura e microestrutura das cerâmicas.

A Figura 3.12 ilustra os valores absolutos de densidade em função da temperatura de sinterização para cada uma das amostras preparadas. As amostras sinterizadas a 1050°C apresentaram, em geral, altos valores de densidade, sendo menores para as amostras A7 e A16. É importante destacar que para a remoção dos grãos é preciso de cerâmicas com baixa densidade. Com o aumento da temperatura de sinterização pode ser observada, de forma geral, a diminuição da densidade das amostras.

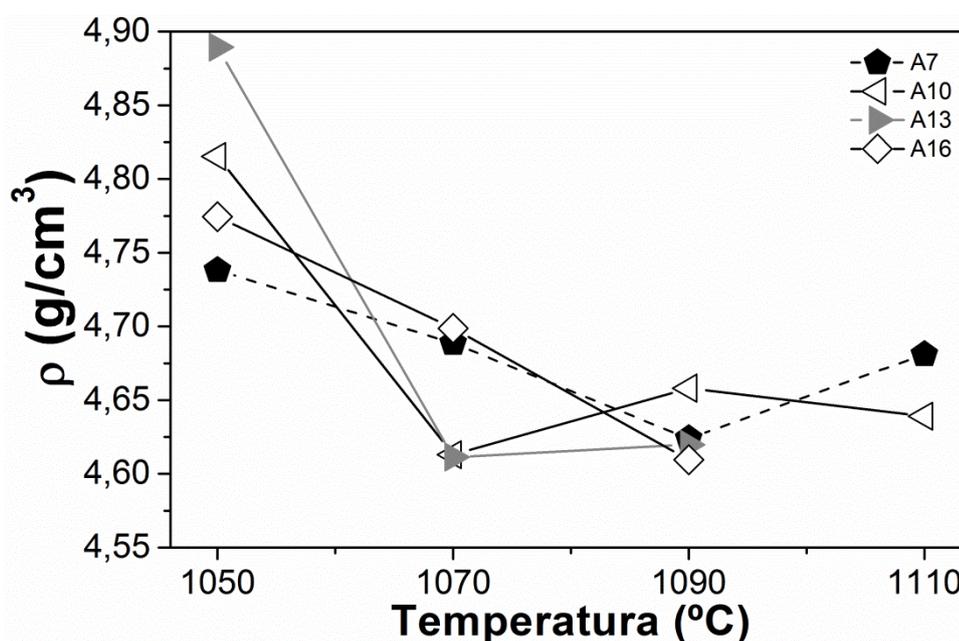


Figura 3.12: Medidas da densidade feitas pelo método de Arquimedes para as composições A7, A10, A13 e A16, sinterizadas em diferentes temperaturas.

Com o objetivo de visualizar a microestrutura apresentada pelas cerâmicas procedeu-se à caracterização por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 3.13 ilustra a microestrutura das cerâmicas A7, A10, A13 e A16, sinterizadas a 1050°C, obtidas pelo método de elétrons secundários (SEI). Em todas as composições observam-se grãos com forma de prismas

retangulares, os quais caracterizam a presença de fase com simetria tetragonal, segundo as análises realizadas anteriormente. Também, pode-se perceber o macrocrescimento de alguns grãos, que chegam a atingir comprimentos próximos a $7\mu\text{m}$, característica desejada, como comentado anteriormente. Porém, todas as composições mostraram-se altamente densas, com baixa densidade de poros. Resultado que está em concordância com as medidas de densidades apresentadas na Figura 3.12 e que dificultaria, ou impossibilitaria, a remoção dos grãos do material.

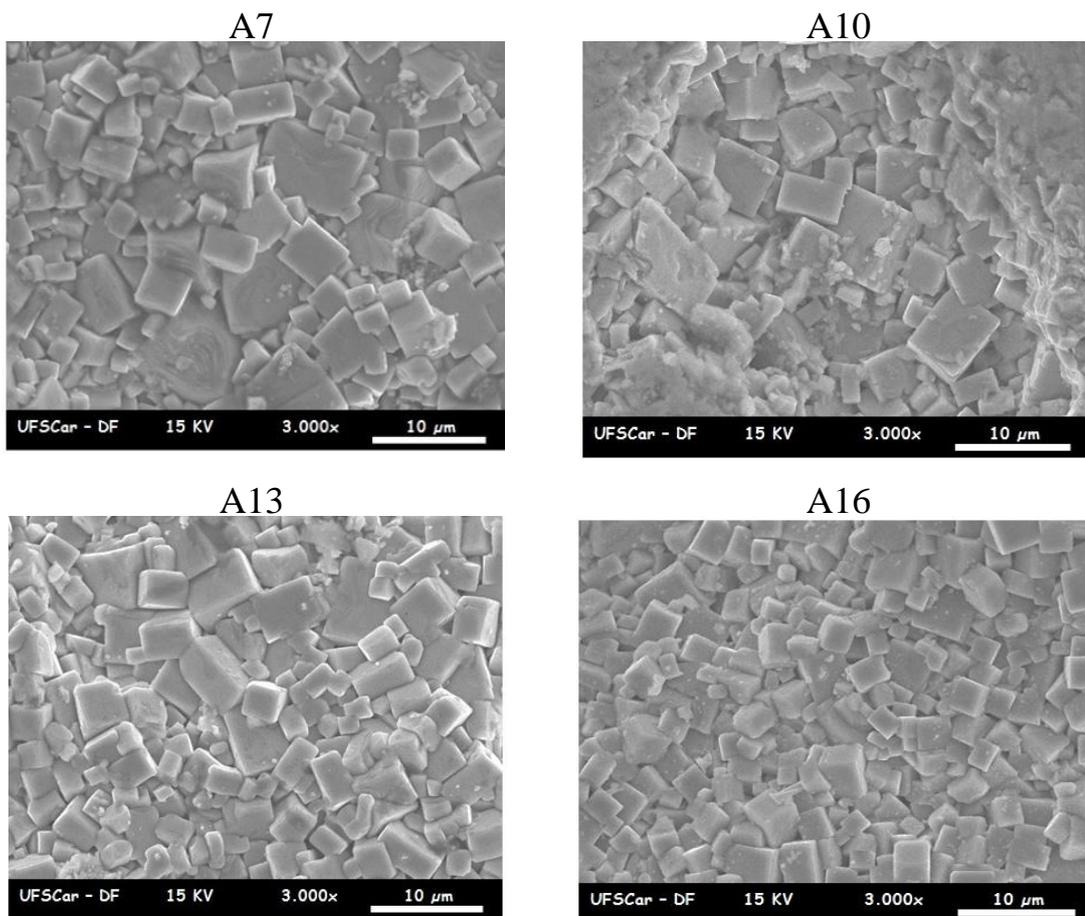


Figura 3.13: Imagens realizadas por MEV (modo SEI) das cerâmicas A7, A10, A13 e A16, sinterizadas a 1050°C .

Serão analisadas a seguir as microestruturas das cerâmicas sinterizadas em altas temperaturas para maiores teores de CuO , as quais apresentaram menores valores de densidade e presença de fase líquida aparente. A Figura 3.14 ilustra as imagens, obtidas no modo SEI, da microestrutura das cerâmicas A13 e A16 sinterizadas a 1090°C . A presença de fase líquida destas cerâmicas foi evidenciada pela leve aderência das amostras no cadinho

usado como suporte após o processo de sinterização. Pode-se observar que essas amostras apresentam a aparência desejada. Os grãos apresentam morfologia de prismas retangulares com o comprimento maior que a largura e a espessura. Essa característica é desejável para o alinhamento das sementes monocristalinas durante o processo de textura por TGG. Alguns grãos chegam a apresentar comprimentos de até $10\mu\text{m}$, evidenciando o macrocrescimento destes, e observa-se uma densidade alta de poros, principalmente na amostra A16, o que facilitaria a remoção posterior de alguns desses grãos.

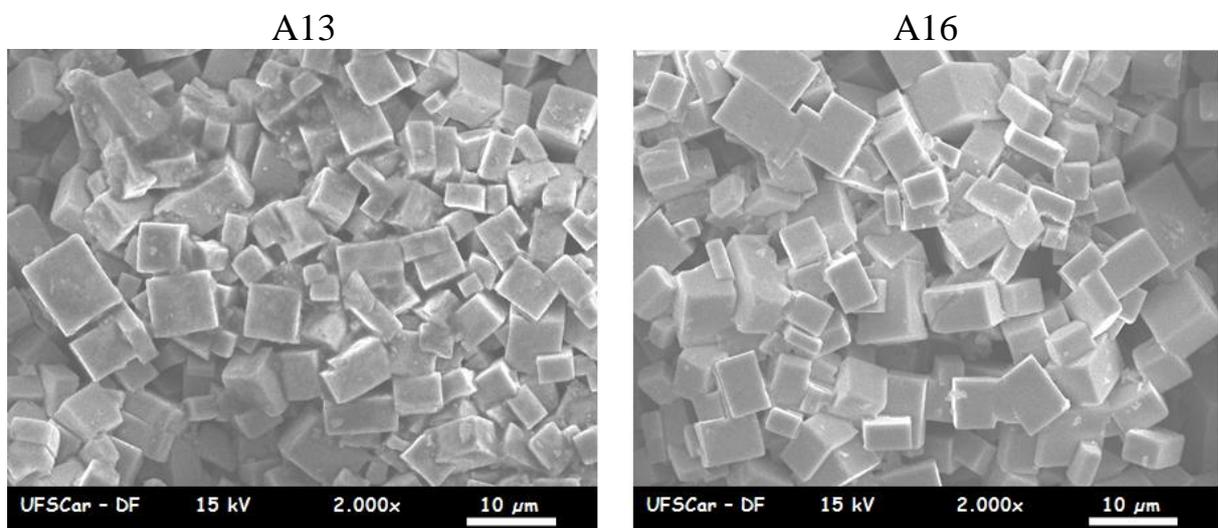


Figura 3.14: Imagens realizadas por MEV (modo SEI) das cerâmicas A13 e A16, sinterizadas a 1090°C .

Na Figura 3.15 são mostradas as imagens realizadas por MEV (modo SEI) das cerâmicas A10 e A13, sinterizadas a 1110°C . Na amostra A16 ocorreu a fusão total do material e por isso, a imagem dessa amostra não está sendo apresentada. É possível observar a fusão parcial das duas composições, resultando em alguns grãos embebidos num "rio" solidificado de material. Segundo o método que se está estudando para a obtenção de sementes monocristalinas, seria inviável usar estas composições devido à impossibilidade de extrair os grãos desses materiais.

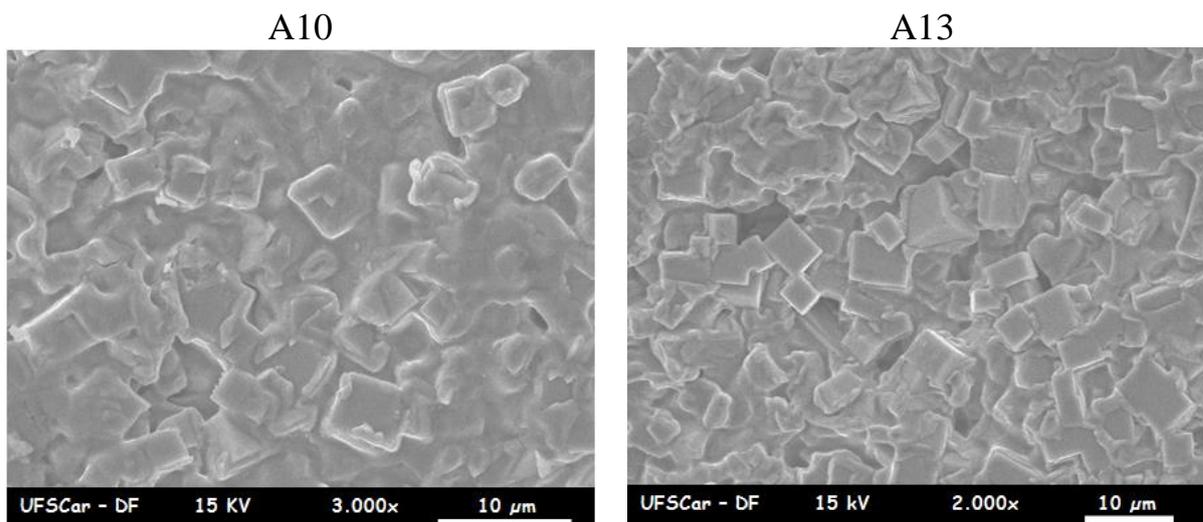


Figura 3.15: Imagens realizadas por MEV (modo SEI) das cerâmicas A10 e A13, sinterizadas a 1110°C.

Com o objetivo de verificar a formação da fase perovskita desejada nas cerâmicas A7, A10, A13 e A16 foram realizadas medidas de difração de raios-X. A Figura 3.16 ilustra os perfis de difração de raios-X das amostras estudadas neste trabalho e sinterizadas nas temperaturas de 1090°C e 1110°C. Somente foram indexados os picos mais relevantes para a análise e discussão. É possível observar a presença de uma fase secundária, CuO, de estrutura cristalina monoclinica e grupo espacial $C1\ 2/c1$ para todas as amostras. Todos os outros picos podem ser identificados como pertencendo principalmente à fase $P4mm$, indexada segundo a ficha ICSD #247636. Como foi discutido anteriormente, a adição em excesso de CuO promove a formação da fase tetragonal nas cerâmicas estudadas. Um aspecto muito interessante, que deve ser destacado na análise da Figura 3.16, é o fato de que algumas composições, principalmente aquelas onde ocorreu formação de fase líquida, apresentaram alto grau de textura. As amostras A16 sinterizada a 1090°C e A13 sinterizada a 1110°C mostram um aumento considerável da intensidade das reflexões pertencentes à família de planos $\{100\}$. Isso pode ser observado, quando é comparada a intensidade desses picos com a intensidade do pico pertencente ao plano $\{110\}$ que é o pico que apresenta maior intensidade (100%) nas cerâmicas não texturadas. Especialmente a cerâmica A13, sinterizada a 1110°C, apresenta um perfil de difração de raios X que indica um alto grau de textura, onde aparecem os picos dos planos $\{100\}$ e $\{200\}$ com intensidades muito maiores do que o pico pertencente ao plano $\{110\}$. O perfil desta cerâmica é praticamente o de um cristal crescido na direção $[100]$. A fusão parcial (ver Figura 3.15) contribui à textura da cerâmica com os planos $\{100\}$ paralelos à fase da amostra. Aparentemente, a fase líquida facilita a movimentação dos grãos

e promove o ordenamento destes durante o processo de sinterização. De fato, comparando a Figura 3.14 com a 3.15, é possível observar que os grãos mostrados na Figura 3.15 aparentam ter a fase com dimensões menores, paralela ao plano da folha. Esse ordenamento dos grãos resulta na alta textura observada nos perfis de DRX.

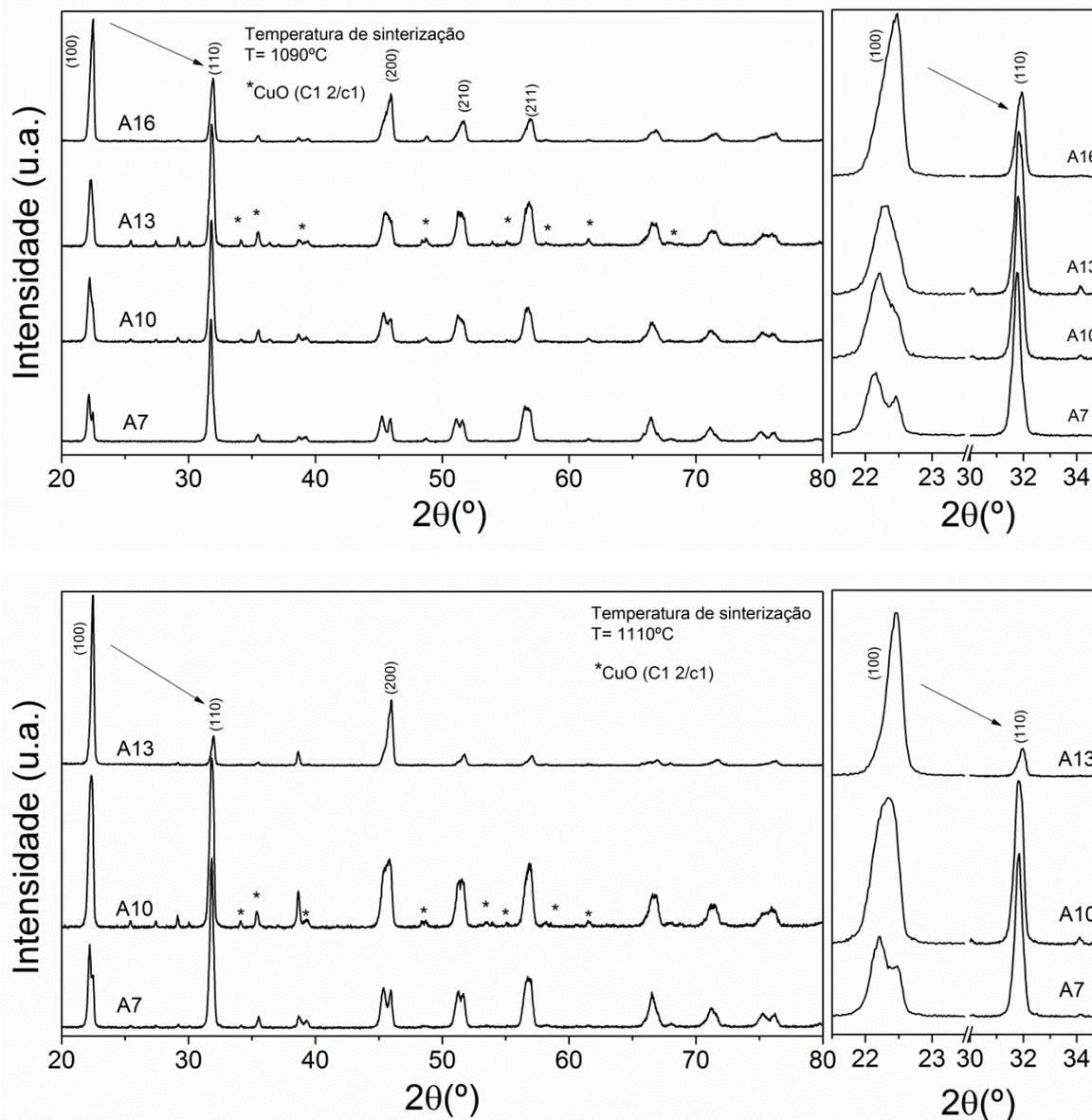


Figura 3.16: Medidas de difração de raios-X para as amostras estudadas neste trabalho e sinterizadas nas temperaturas de 1090°C e 1110°C. Somente foram indexados os picos mais relevantes para a análise e discussão. A fase secundária, CuO, foi determinada por comparação com a ficha cristalográfica da ICSD #43179.

Entre os materiais estudados nesta seção, a cerâmica A16, sinterizada a 1090°C apresenta as características desejadas para a possível extração dos grãos para serem usados como sementes

monocristalinas em processos de textura pelo método de TGG. Por outro lado, a cerâmica A13, sinterizada a 1110°C, já é praticamente um monocristal. Portanto, um processo de corte adequado dessa cerâmica poderia prover as sementes monocristalinas desejadas. Embora este último procedimento não fosse o que se procurava no estudo inicial, representa um método ainda mais simples para a obtenção de sementes monocristalinas e que segundo nossos conhecimentos não está reportado na literatura.

CONCLUSÕES

Cerâmicas de $\text{Li}_{0,03}(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,97}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_3 + x \text{ wt\% CuO}$, com valores de $x = 0, 2$ e $3,5$ podem ser sinterizadas na temperatura de 1050°C durante 2h. Essas condições de sinterização fornecem cerâmicas com altas densidades, apresentando densidades relativas de aproximadamente 95% da densidade teórica, em todos os casos. A microestrutura dessas cerâmicas apresenta duas morfologias de grãos diferentes, uma delas com grãos de tamanho aproximado de $1\mu\text{m}$ e aparência arredondada enquanto a outra, com grãos em forma de prismas retangulares e comprimentos que podem chegar até $5\mu\text{m}$. Concluiu-se que a presença dessas duas morfologias de grãos, nas cerâmicas, está relacionada com a coexistência de uma fase ferroelétrica com simetria ortorrômbica e grupo espacial Bmm2, associada à primeira morfologia, e uma fase ferroelétrica com simetria tetragonal e grupo espacial P4mm, associada com a morfologia que apresenta grãos em forma de prismas retangulares. As composições com $x=0$ e $x=2$ apresentam aproximadamente 65% de fase ortorrômbica. Quando o CuO é adicionado em pequenas proporções, $x=2$, não há mudanças aparentes na microestrutura e estrutura da cerâmica com respeito à composição sem CuO ($x=0$), o que acredita-se, que esteja relacionado com a entrada do elemento Cu nos sítios B da cela unitária. A substituição de Nb por Cu não gera distorções pronunciadas na estrutura cristalina pela semelhança dos raios iônicos desses dois íons. Porém, quando o elemento Cu é adicionado em quantidades maiores (composição com $x=3,5$) entra nos sítios A da estrutura cristalina, gerando uma distorção pronunciada na cela unitária. Isso promove a formação de fase com simetria tetragonal, a qual se encontra numa proporção majoritária, de aproximadamente 75%, na composição com $x=3,5$.

Todas as composições estudadas apresentaram duas transições de fase polimórficas com o aumento da temperatura. Ambas as transições de fase mostram caráter difuso, ou seja, acontecem numa faixa ampla de temperatura. A primeira transição, que ocorre entre a temperatura ambiente e aproximadamente 100°C , está relacionada com a fração de fase ortorrômbica se transformando para tetragonal. Já a segunda transição de fase, observada entre 250°C e 350°C aproximadamente, pode ser relacionada com a transformação da fase tetragonal ferroelétrica para cúbica paraelétrica. As medidas de permissividade dielétrica e módulo de armazenamento, em função da temperatura, aparentemente enxergam essas transições de fase de forma diferente. Enquanto o módulo de armazenamento acusa a transição de fase na temperatura onde ocorre a transformação de fase da fração maior de material, a permissividade dielétrica mostra um máximo na temperatura onde todo o material

experimentou tal transformação. Essa diferença entre as temperaturas de transição de fase, medidas pelas técnicas de espectroscopia mecânica e de permissividade dielétrica pode ser uma impressão digital de materiais apresentando transição de fase difusa e pode ser relevante para o melhor entendimento dos processos físicos que ocorrem em materiais ferroelétricos.

A cerâmica com 2%P de CuO mostrou o maior valor de polarização remanescente e o menor valor de campo coercitivo, o que caracteriza o amolecimento elétrico do material. Essa característica, em conjunto com o maior valor de coeficiente piezoelétrico, entre as cerâmicas estudadas, pode ser desejada para aplicações piezoelétricas e para a fabricação de compósitos magnetoelétricos.

A cerâmica de $\text{Li}_{0,03}(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,97}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_3 + x \text{ \%P CuO}$ com $x = 16$, sinterizada a 1090°C durante 2 horas, apresenta baixa densidade e grãos anisotrópicos, com comprimentos que podem chegar até $10\mu\text{m}$. Essas características podem permitir a remoção de alguns grãos dessa cerâmica para serem utilizados como sementes monocristalinas na textura de cerâmicas ferroelétricas baseadas em KNN pelo método de crescimento de grãos orientados por sementes. Por outro lado, a cerâmica com $x=13$, sinterizada a 1110°C durante 02 horas, mostrou uma fusão parcial de material, o que provocou o crescimento dos grãos orientados de forma que os planos $\{100\}$ acomodaram-se paralelos às fases da amostra em forma de disco. A caracterização por difração de raios X, dessa cerâmica, mostrou um perfil similar ao de um monocristal. Dessa forma, esse material já pode ser considerado como sendo praticamente um monocristal e mediante o uso de um procedimento de corte adequado, podem ser obtidas as sementes monocristalinas desejadas. Este procedimento de obtenção de sementes monocristalinas é totalmente simples e, segundo nossos conhecimentos, não está reportado na literatura.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o propósito, de complementar os resultados obtidos neste trabalho e dar continuidade a este projeto, propõe-se a realização dos seguintes procedimentos:

- Estudar o efeito da adição de CuO em teores inferiores a 2% em peso, para analisar se é possível encontrar um máximo local das propriedades piezoelétricas, como coeficientes piezoelétricos e coeficientes de acoplamento eletromecânico.
- Usar técnicas de caracterização estrutural em função da temperatura, como DRX ou espectroscopia Raman, para verificar a veracidade das propostas realizadas neste trabalho, referentes às transições de fase observadas pelas medidas de permissividade dielétrica e módulo de armazenamento em função da temperatura.
- Estabelecer um procedimento para extrair grãos da cerâmica A16, sinterizada a 1090°C durante 2 horas e cortar de forma adequada a cerâmica A13 sinterizada a 1110°C durante 2 horas. Depois de realizadas essas etapas, caracterizar estruturalmente as sementes monocristalinas e utilizá-las na textura de cerâmicas ferroelétricas baseadas em KNN.

REFERÊNCIAS

- [1] RÖDEL, J. et al. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, p. 1153-1177, 2009. ISSN 0002782015512916.
- [2] BERARD, J. T. J. A. M. F. **CERAMICS Industrial Processing and Testing**. 2. IOWA STATE UNIVERSITY, 1993. 304 ISBN 0-8138-0291-1.
- [3] HERBERT, A. J. M. A. J. M. **Electroceramics**. 2. England: 7WILEY, 2008. 547 ISBN 13:978-0-471-49747-9 (HB).
- [4] INTELLIGENCE, A. M. **World Piezoelectric Device Market**. Europa, p.536. 2011
- [5] RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing**. Taylor & Francis, 2007. 473 ISBN 0-8493-7285-2.
- [6] ZHANG, S.; XIA, R.; SHROUT, T. R. Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT? **Journal of Electroceramics**, v. 19, n. 4, p. 251-257, 2007. ISSN 1385-34491573-8663.
- [7] ASAMI, A. S.-A. D. M. I. Chumbo e Toxicidade Disponível em: < <http://www.asami.com.br/artigos/10-medicina-integrada/12-chumbo-e-toxicidade-.html> >.
- [8] SAITO, Y. et al. Lead-free piezoceramics. **Nature**, v. 432, n. 7013, p. 84-87, 11/04/print 2004. ISSN 0028-0836. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nature03028> >.
- [9] EUROPEA, P. E. Y. D. C. U. **DIRECTIVA 2011/65/UE sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos (refundición) (Texto pertinente a efectos del EEE)**. Diario Oficial de la Unión Europea: 88-110 p. 2011.
- [10] COUNCIL, T. E. P. A. O. T. **DIRECTIVE 2002/96/EC on waste electrical and electronic equipment (WEEE)**. Official Journal of the European Union: 24-38 p. 2003.
- [11] EUROPEA, P. E. Y. C. D. L. U. **DIRECTIVA 2000|53|CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO**. EUROPEAS, D. O. D. L. C.: 34-69 p. 2000.
- [12] MATSUBARA, M.; KIKUTA, K.; HIRANO, S. Piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3-K_{5.4}CuTa_{10}O_{29}$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 11, p. 114105-7, 2005. Disponível em: < <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/97/11/10.1063/1.1926396> >.
- [13] GUO, Y.; KAKIMOTO, K.-I.; OHSATO, H. $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-LiTaO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. **Materials Letters**, v. 59, n. 2-3, p. 241-244, 2005. ISSN 0167577X.

- [14] LI, J.-F. et al. (K, Na)NbO₃-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 12, p. 3677-3696, 2013. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12715> >.
- [15] AZOUGH, F. et al. Microstructure and piezoelectric properties of CuO added (K, Na, Li)NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 4, p. 569-576, 4// 2011. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221910005017> >.
- [16] LÓPEZ-JUÁREZ, R. et al. Piezoelectric properties of Li-Ta co-doped potassium–sodium niobate ceramics prepared by spark plasma and conventional sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 9, p. 3837-3842, 2011. ISSN 09258388.
- [17] PARK, B. C. et al. Highly enhanced mechanical quality factor in lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ piezoelectric ceramics by co-doping with K_{5.4}Cu_{1.3}Ta₁₀O₂₉ and CuO. **Materials Letters**, v. 64, n. 14, p. 1577-1579, 2010. ISSN 0167577X.
- [18] PRIYA, S.; NAHM, S. **Lead-Free Piezoelectrics**. Springer, 2011. ISBN 9781441995988. Disponível em: < http://books.google.com.au/books?id=Yj6jQZ7_TB8C >.
- [19] ZHANG, Z. et al. Evolution of textured microstructure of Li-doped (K,Na)NbO₃ ceramics prepared by reactive templated grain growth. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 624, n. 0, p. 158-164, 3/5/ 2015. ISSN 0925-8388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838814027145> >.
- [20] AMORÍN, H. et al. Homogeneous templated grain growth of 0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃ from nanocrystalline powders obtained by mechanochemical activation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 14, p. 2755-2763, 2008. ISSN 09552219.
- [21] N. SETTER, E. L. C. **Ferroelectric Ceramics**. Berlín: Monte Verità, 1993. 380 ISBN 3-7643-2838-X.
- [22] G. A. SMOLENSKII, V. A. B., V. A. ISUPOV, N. N. KRAINIK. R. E. PASYNKOV E A. I. SOKOLOV. **Ferroelectrics and related materials**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1984. 763 ISBN 2-88124-107-7.
- [23] BERNARD JAFFE, W. R. C., JR. AND HANS JAFFE. **Piezoelectric ceramics**. New York: Academic Press INC. (Lndon) LTD., 1971. 317 ISBN 0-12-379550-8.
- [24] SHVARTSMAN, V. V.; LUPASCU, D. C. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 1, p. 1-26, 2012. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04952.x> >.

- [25] JUNIOR, P. S. D. S. **Estudo das transições de fase em cerâmicas ferroelétricas PZT e PLZT através de espectroscopia mecânica**. 2008. 132 Doutorado (Doutor). Pós-graduação de física, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, Brasil.
- [26] MATSUBARA, M. et al. Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free (K,Na) (Nb,Ta) O₃ Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 5, p. 1190-1196, 2005. ISSN 0002-7820/1551-2916.
- [27] CHANG, Y. et al. Phase transitional behavior, microstructure, and electrical properties in Ta-modified [(K_{0.458}Na_{0.542})_{0.96}Li_{0.04}]NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 024109-024109-8, 2008. ISSN 0021-8979.
- [28] GUO, Y.; KAKIMOTO, K.-I.; OHSATO, H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃–LiNbO₃ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 18, p. 4121, 2004. ISSN 00036951.
- [29] ZHOU, J.-J. et al. Phase structure and electrical properties of (Li,Ta)-doped (K,Na)NbO₃ lead-free piezoceramics in the vicinity of Na/K = 50/50. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 15, p. 5111-5116, 2011. ISSN 0022-2461/1573-4803.
- [30] ISHIZAWA, N. et al. Structural evolution of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ at high temperatures. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 11, p. 2731-2738, 2010. ISSN 00224596.
- [31] TELLIER, J. et al. Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 2, p. 320-324, 2009. ISSN 12932558.
- [32] LI, E. et al. Enhancement of Q(m) by co-doping of Li and Cu to potassium sodium niobate lead-free ceramics. **IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control**, v. 55, n. 5, p. 980-987, 2008/05// 2008. ISSN 0885-3010. Disponível em: < <http://europepmc.org/abstract/MED/18519199> <http://dx.doi.org/10.1109/TUFFC.2008.743> >.
- [33] LI, E. et al. Influence of CuO on the Structure and Piezoelectric Properties of the Alkaline Niobate-Based Lead-Free Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 6, p. 1787-1791, 2007. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01465.x> >.
- [34] SHEN, Z.-Y.; XU, Y.; LI, J.-F. Enhancement of Q_m in CuO-doped compositionally optimized Li/Ta-modified (Na,K)NbO₃ lead-free piezoceramics. **Ceramics International**, v. 38, p. S331-S334, 2012. ISSN 02728842.

- [35] KORBEL, S. **Atomistic modeling of Cu doping in the lead-free ferroelectric potassium sodium niobate**. 2012. 101 Doutoral (Doktorgrades). Fakultät für Mathematik und Physik der Albert-Ludwigs, Universität Freiburg im Breisgau
- [36] SHAO, B. et al. Influence of sintering temperature on microstructure and electric properties of CuO doped alkaline niobate-based lead-free ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, n. 8, p. 1455-1461, 2012. ISSN 0957-4522/1573-482X.
- [37] SHEN, Z.-Y. et al. Electrical and Mechanical Properties of Fine-Grained Li/Ta-Modified (Na,K)NbO₃-Based Piezoceramics Prepared by Spark Plasma Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, 2010. ISSN 00027820/15512916.
- [38] TANI, T. et al. Reactive-templated grain growth processing for lead free piezoelectric ceramics. **Adv. Appl. Ceram.**, v. 105, n. 1, p. 55-63, 2006. ISSN 1743-6753.
- [39] LARSON, A. C. A. V. D., R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory, p.86-748. 2004
- [40] VOGEL, S. C. gsaslanguage: aGSASscript language for automated Rietveld refinements of diffraction data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 4, p. 873-877, 2011. ISSN 0021-8898.
- [41] BERENICE ANINA DEDAVID, C. I. G., GIOVANNA; MACHADO. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. ISBN 978-85-7430-70 -2.
- [42] NOWICK, A. S. A. B., B. S. . Anelastic Relaxation in Crystalline Solids. In: (Ed.), 1972. cap. 1, p.1-15.
- [43] MAZUERA, A. M. **ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y ELÉCTRICO EN NANOCOMPOSITAS POLIMÉRICAS BASADAS EN ÓXIDOS DE NIOBIO NANOMETRICO CON POLI(ALCOHOL DE VINILO), CON COMPOSICIÓN (1-X) [PVOH + H₃PO₂+H₂O]-X(Nb₂O₅)**. 2012. 70 Grado (Pregrado). Física, Universidad del Valle
- [44] ALBINSSON, I. **Dielectric and Conductivity Studies of Polymer Electrolytes**. Sweden: Bibliotekets Repro Service Goteborg, 1994. ISBN 91 7032-957-5.
- [45] STANDARDS COMMITTEE OF THE IEEE ULTRASONICS, F., AND FREQUENCY CONTROL SOCIETY. IEEE Standard on Piezoelectricity(1987). p. 1-66, 1987.
- [46] RUBIO-MARCOS, F. et al. Structure, microstructure and electrical properties of Cu²⁺ doped (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ piezoelectric ceramics. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 4139-

- 4149, 5// 2013. ISSN 0272-8842. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212012333> >.
- [47] KÖRBEL, S.; ELSÄSSER, C. Ab initio and atomistic study of ferroelectricity in copper-doped potassium niobate. **Physical Review B**, v. 84, n. 1, 2011. ISSN 1098-01211550-235X.
- [48] AHRENS, L. H. The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 2, n. 3, p. 155-169, // 1952. ISSN 0016-7037. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703752900045> >.
- [49] EICHEL, R.-A. et al. Interactions of defect complexes and domain walls in CuO-doped ferroelectric (K,Na)NbO₃. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 24, p. 242908, 2013. ISSN 0003-69511077-3118.
- [50] WU, C.; WANG, X.; YAO, X. Comparative study on the phase transitions in PZT-based ceramics by mechanical and dielectric analyses. **Ceramics International**, v. 38, p. S13-S16, 2012. ISSN 02728842.
- [51] CORDERO, F.; CRACIUN, F.; VERARDI, P. Dielectric and Anelastic Relaxation in PMN-PT Relaxors. **Ferroelectrics**, v. 290, n. 1, p. 141-149, 2003. ISSN 0015-01931563-5112.